

ISSN 0424-8570

Том 59, Номер 1

Январь 2023



ЭЛЕКТРОХИМИЯ



www.sciencejournals.ru

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



СОДЕРЖАНИЕ

Том 59, номер 1, 2023

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

XVI Международное Совещание “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела”

Н. Г. Букун, Б. М. Графов, Ю. А. Добровольский, А. В. Писарева 3

Ионика твердого тела 2011–2021 гг.: тренды и перспективы

А. К. Иванов-Шиц 4

Влияние массового содержания платины в катализаторе и состояния поверхности носителя на путь реакции восстановления кислорода в щелочном электролите

И. Е. Вернигор, В. А. Богдановская, М. В. Радина, В. Н. Андреев 16

Саморазряд суперконденсаторов (обзор)

Ю. М. Вольфович 29

Структура, подвижность кислорода и электрохимические характеристики материалов $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$

В. А. Садыков, Е. М. Садовская, Н. Ф. Еремеев, Т. Ю. Максимчук, С. М. Пикалов, Е. А. Филонова, Н. С. Пикалова, А. Р. Гилев, Е. Ю. Пикалова 43

Многочargedные коллоиды на границе металл/электролит

Ю. Шикина, В. Шикин 56

Протонная проводимость в редкоземельных фторсодержащих молибдатах $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$

Е. Д. Балдин, Т. А. Сорокин, Е. И. Орлова, Н. В. Горшков, Е. П. Харитонова, Н. В. Лысков, В. Г. Гоффман, В. И. Воронкова 61

Особенности фазообразования и свойств соединений $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0; 0.11–0.22$)

А. В. Шляхтина, Н. В. Лысков, И. В. Колбанев, Г. А. Воробьева, А. Н. Щеголихин, В. И. Воронкова 68

XVI МЕЖДУНАРОДНОЕ СОВЕЩАНИЕ “ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ИОНИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА”

DOI: 10.31857/S042485702301019X, EDN: JXSRUZ

XVI Международное Собрание “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела” (16th International Meeting on Fundamental Problems of Solid State Ionics) – (далее – ФПИТТ-2022) состоялось с 27 июня по 3 июля 2022 г. на базе Института проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН) в г. Черноголовка (Московская область, Россия).

Собрание ФПИТТ-2022 было посвящено памяти профессора Укше Евгения Александровича. Проф. Е.А. Укше – инициатор организации серии региональных семинаров “Ионика твердого тела” в 80-е годы прошлого века, продолжающейся в формате международных конференций. Собрание объединяет ученых в области электрохимии, кристаллохимии, физики и химии твердого тела и содействует расширению научных исследований и контактов во многих смежных областях, в том числе – в области прикладной электрохимии.

Работа Собрания ФПИТТ-2022 была организована по четырем научным секциям:

Секция 1. Ионные проводники: синтез, структура, свойства и механизмы переноса;

Секция 2. Электродные процессы и электрокатализ на межфазных границах;

Секция 3. Экспериментальные и теоретические методы исследования процессов в твердотельных ионных и смешанных проводниках;

Секция 4. Практическое использование твердотельных электрохимических устройств: топливные элементы, Li-ионные аккумуляторы, ионисторы, сенсоры и др.

В работе Собрания ФПИТТ-2022 приняло участие 185 научных сотрудников, преподавателей высшей школы, студентов и аспирантов, инженеров, технологов, представителей промышленности и бизнеса, из них 15 иностранцев, 115 иногородних. Собрание проходило в очно-заочном формате. Около 110 человек участвовали в работе конференции очно. Было заслушано 93 доклада, из них 24 были представлены приглашенными докладчиками. Пять докладов были сделаны на английском языке: Philippe Colombeau (Sorbonne University, Paris, France), Pawel J. Kulesza (University of Warsaw, Poland), Ilan Riess (Technion, Haifa, Israel), Igor Lubomirsky (Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel), Sang-Cheol Nam

(Research Institute of Industrial Science and Technology, Incheon, South Korea). Стендовая сессия проводилась с представлением содержания стенда в виде 3-минутных докладов на специальном круглом столе.

В рамках Собрания ФПИТТ-2022 проходила V Школа для молодых ученых “Водородная и электрохимическая энергетика”. Ведущими учеными и практиками прочитано 6 лекций. Были организованы круглые столы: “Водородные технологии. Водородная энергетика” и “Электро-транспорт” с участием представителей Минпромторга России, промышленности и бизнеса.

Участники ФПИТТ-2022 представляли научные и образовательные организации из 20 городов России: Апатиты, Воронеж, Долгопрудный, Екатеринбург, Казань, Киров, Краснодар, Махачкала, Москва, Новосибирск, Новочеркасск, Ростов-на-Дону, Рязань, Санкт-Петербург, Самара, Саратов, Стерлитамак, Уфа, Черноголовка, Южно-Сахалинск.

Международный статус ФПИТТ-2022 подтвержден работой международного организационного комитета и участием в работе Собрания представителей 12 стран: Азербайджана, Белоруссии, Германии, Израиля, Китая, Латвии, Польши, Португалии, России, Франции, ЮАР, Южной Кореи.

Материалы докладов изданы в виде сборника расширенных тезисов в РИНЦ.

По материалам докладов участниками Собрания ФПИТТ-2022 подготовлены 28 статей для тематических выпусков журнала “Электрохимия”.

Оргкомитет выражает благодарность за информационную и финансовую поддержку ИПХФ РАН, Научному Совету по электрохимии РАН, Центру компетенции НТИ ИПХФ РАН по новым и мобильным источникам энергии, научно-производственной компании Electrochemical Instruments (торговая марка SmartStat, Черноголовка).

Особую благодарность Оргкомитет выражает всем участникам конференции и авторам статей тематического выпуска журнала “Электрохимия”.

От имени Оргкомитета ФПИТТ-2022

*Н. Г. Букун, Б. М. Графов,
Ю. А. Добровольский, А. В. Писарева*

ИОНИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА 2011–2021 гг.: ТРЕНДЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ¹

© 2023 г. А. К. Иванов-Шиц^{a, b, *}

^aИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

^bМГИМО МИД РФ, Москва, Россия

*e-mail: alexey.k.ivanov@gmail.com

Поступила в редакцию 18.07.2022 г.

После доработки 26.08.2022 г.

Принята к публикации 30.08.2022 г.

На основании анализа публикационной активности с использованием единой библиографической и реферативной базы данных рецензируемой научной литературы Scopus установлены тенденции развития основных разделов ионики твердого тела. Указаны перспективные области исследований, связанные с *in situ* и *operando* экспериментами, искусственным интеллектом (машинным обучением) и конструированием новых устройств с использованием суперионных материалов.

Ключевые слова: ионика твердого тела, твердые электролиты, суперионные проводники, Scopus

DOI: 10.31857/S0424857023010188, **EDN:** JXPPJA

ВВЕДЕНИЕ

Ионика твердого тела (ИТТ) изучает явления быстрого ионного переноса в твердых телах, таких как твердые электролиты (суперионные проводники) и смешанные ионно-электронные проводники (СИЭП) [1]. Рассматриваемая область науки лежит на пересечении физики и химии твердого тела, электроники и электрохимии, кристаллографии и неорганической химии, материаловедения и энергетики. Будучи междисциплинарной наукой, ИТТ тесно связана с разнообразными прикладными направлениями, такими как конструирование и создание металл-ионных аккумуляторов, топливных элементов, электролизеров, химических датчиков (сенсоров) и других разнообразных электрохимических устройств.

Термин “Solid State Ionics” (ионика твердого тела) для обозначения новой области твердых электролитов был введен Т. Такахаша (Япония) в 60-е годы прошлого века [2]. Однако общеупотребительным выражение ИТТ стало примерно через двадцать лет, после появления соответствующего нового научного журнала “Solid State Ionics”.

ИТТ охватывает широкий круг тем как в фундаментальной науке, так и в приложениях.

Основной предмет изучения ИТТ — материалы с быстрым ионным переносом, осуществляемым как катионами, так и анионами. Такие материалы и называют твердыми электролитами. Кро-

ме того, большое внимание уделяется и СИЭП, в которых наряду с высокой ионной проводимостью существует и значительная электронная составляющая. Материалы могут быть получены в различном виде — монокристаллы, поликристаллы, керамика, пленки. Сюда же следует отнести композиты и полимеры.

Исследования в области фундаментальной науки связаны, прежде всего, с изучением особенностей ионного транспорта в разупорядоченных фазах. Для этого используется широкий спектр современных экспериментальных методов — исследование особенностей кристаллической структуры суперионной фазы с помощью рентгеновского, нейтронного и синхротронного излучений; ИК- и электронная спектроскопия в УФ, разнообразные методики электронной и атомно-силовой микроскопии, ЯМР и измерения диффузии методом меченых атомов, импедансная спектроскопия и т.п.

Широко используются методы компьютерного моделирования — подход Монте-Карло, квантовохимические расчеты, классическая и *ab initio* молекулярная динамика.

В последние годы все больше внимания уделяется исследованию явлений и процессов, протекающих на границах. Во-первых, широкое использование композитных твердых электролитов заставляет ученых специально заниматься изучением межфазных и межзеренных границ. С другой стороны, при конструировании, например, литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) или твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) явления,

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

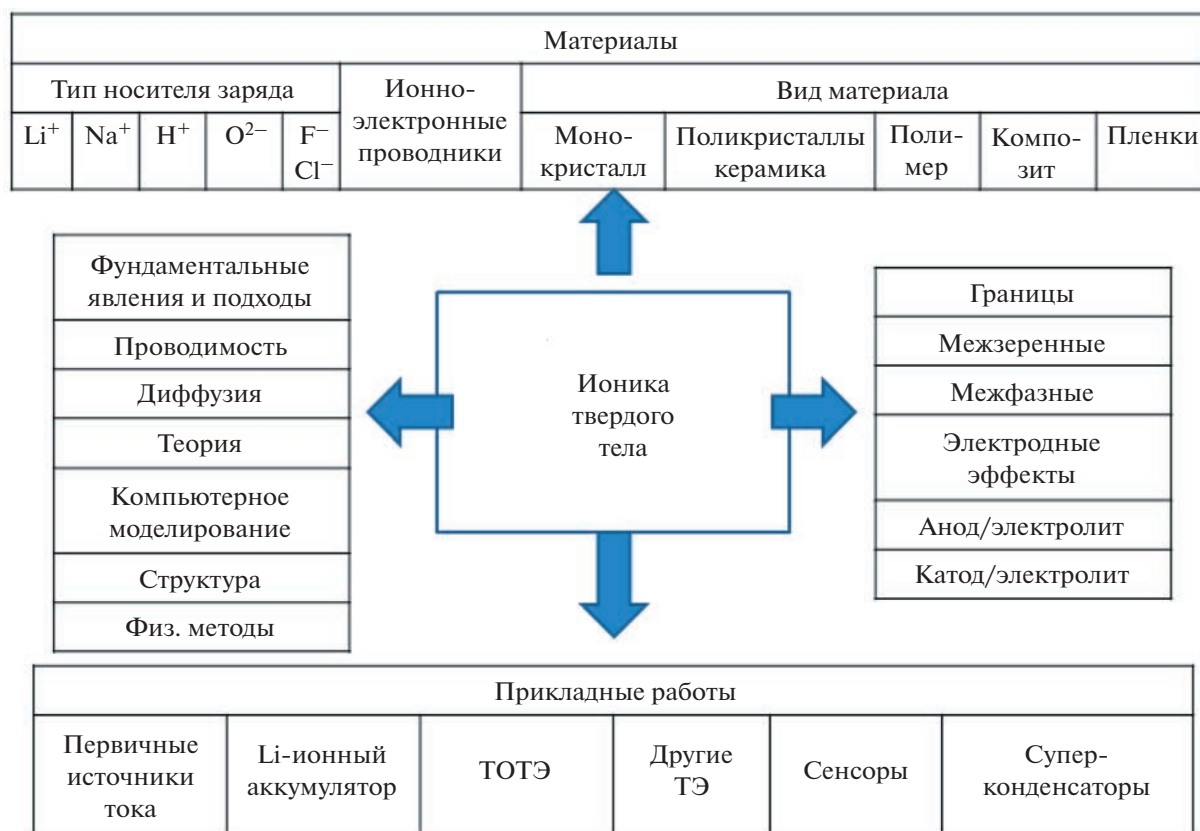


Рис. 1. Основные разделы ионики твердого тела.

протекающие на электродных интерфейсах, могут играть определяющую роль в работе таких (и многих других) электрохимических устройств.

Результаты фундаментальных работ открывают новые возможности как для поиска и синтеза новых материалов ИТТ с суперионной и/или смешанной ионно-электронной проводимостью, так и создания и усовершенствования различного рода устройств для прикладных работ. В частности, для разработки новых металл-ионных аккумуляторов (МИА), различного типа топливных элементов, химических сенсоров, сверхъёмких суперконденсаторов.

Основные направления и области ИТТ представлены на объединяющей схеме (рис. 1).

В литературе можно найти обзорные работы, в которых обсуждается как состояние ионик твердого тела в различные годы, так и перспективы ее развития [3–7]. Достаточно детальный анализ числа публикаций по разным аспектам ИТТ был сделан более 10 лет назад [8], поэтому вполне логичным представляется описать состояние рассматриваемой научной дисциплины за последние 11 лет – с 2011 по 2021 г.

МЕТОДИКА РАБОТЫ

Большая часть работы основана на анализе публикационной активности с использованием единой библиографической и реферативной базы данных рецензируемой научной литературы Scopus [9]. В 2021 г. БД Scopus включала более 82 млн записей из 24600 периодических изданий, 101 000 конференций и 231 000 книг из 105 стран, а полный текст публикаций может быть на любом из 40 языков. Ежедневно БД пополняют около 10 000 статей различной тематики. Следует отметить, что поиск ведется только по реферативной части базы, однако глубина базы данных не ограничена.

Помимо поиска публикаций по ключевым словам (подробнее о возможности поиска см., например, [10]), обсуждаемая БД Scopus позволяет провести расширенный поиск материалов с применением более 40 полей отбора. Для предварительного анализа полученной научно-исследовательской информации также можно использовать встроенные инструменты в БД Scopus в аналитической панели с опцией выбора объекта. Здесь предусмотрена возможность распределения документов по источникам, по годам и странам и т.п.

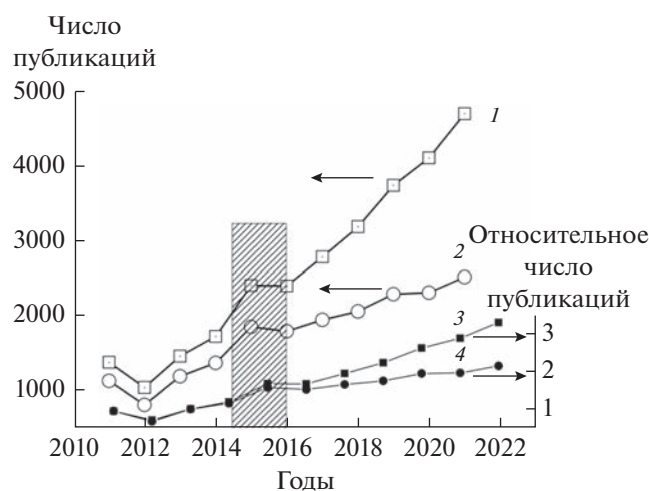


Рис. 2. Распределение общего числа публикаций по годам: 1, 3 — публикации всех стран, 2, 4 — публикации всех стран, за исключением КНР.

Для изучения ситуации в России автором статьи был проведен опрос ведущих исследователей (посредством анкетирования). Результаты этого опроса также использованы в публикации.

При обсуждения вопроса о распределении научных исследований между фундаментальными поисковыми направлениями и прикладными задачами в работе была использована информация, основанная на “ручном” анализе публикаций в журнале *Solid State Ionics*. Такой анализ, базирующийся на прочтении и осмыслении информации, изложенной в аннотациях статей (в случае необходимости осуществлялся и просмотр полной версии публикации), был проведен автором. Критерием отнесения исследования к прикладным задачам служила информация о наличии в статье результатов тестовых испытаний электрохимических устройств (первичных источников тока, аккумуляторов, топливных элементов, датчиков, суперконденсаторов и т.п.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Общие данные

В основной запрос по БД Scopus были внесены такие ключевые слова, как “solid state ionics”, “superionic conductors”, “solid electrolytes”, “fast ion transport”, “proton solid electrolytes” и “proton conductors”. Важно отметить, что для включения в поиск протонных проводников оказалось необходимым отдельное указание на эти ключевые слова. Всего было найдено 29119 документов разного типа, включая статьи, доклады на конференциях, патенты. В дальнейшем анализе использовали все найденные публикации.

На рис. 2 показано распределение публикаций по годам, при этом число публикаций за 11 лет возросло почти в 3.4 раза.

В последние годы существенно увеличилось число публикаций из Китая — из общего числа 29 тыс. документов почти треть (9642) — из КНР. Из приведенных на рис. 2 данных после нормировки на число публикаций в 2011 г. хорошо видно, что китайские ученые начали активно публиковаться после 2015 г. Отметим, что общее число публикаций китайских ученых (по всем научным направлениям) возросло за 1989–2013 гг. более чем в 50 раз, причем максимальный рост наблюдался именно в физических и химических науках. По данным Scopus, к 2014 г. Китай вышел на второе место (после США) по количеству научных работ [11]. Такой рост связан со специальной политикой властей КНР — например, расходы на НИОКР в Китае с 2014 г. превышают 2% ВВП, а инвестиции в НИОКР со стороны предприятий с 1995 по 2016 г. увеличились в 40 раз [12].

Посмотрим, какие страны (помимо Китая и США) являются лидерами в ИТТ. Из данных, представленных на рис. 3а, видно, что в десятку лучших входят наиболее экономически развитые страны, а также Индия. Кроме того, наблюдается значительный разрыв между сильнейшими странами (КНР, США) и остальными.

Очевидно, что общее количество публикаций не очень информативная величина, поэтому рассмотрим нормированные величины. На рис. 3б показаны данные по числу статей, приходящихся на одного исследователя (брали число исследователей в стране, занятых в области естественных наук в 2016 г. [13, 14]). Условная “стоимость” одной статьи (рис. 3в) рассчитывалась как частное от внутренних затрат на исследования и разработки на одного ученого, деленное на число публикаций [13]. Из рис. 3б видно, что происходит “выравнивание” публикационной активности стран, однако РФ значительно отстает от большинства стран по этому показателю.

Почти четверть научных статей по ИТТ относится к области материаловедения, более 20% — к области химии, затем следуют такие разделы, как инженерное дело, энергетика, физика, химическая технология, экология (рис. 4).

Раздел “Материалы”

В табл. 1 приведены цифры, характеризующие число публикаций как по типу носителя заряда, так и по виду материала. Напомним, что отбор публикаций проводился в Scopus по ключевым словам или заголовкам статей, поэтому относительно небольшое число статей, относящихся к керамическим материалам означает, что авторы статей не отметили в ключевых словах или в на-

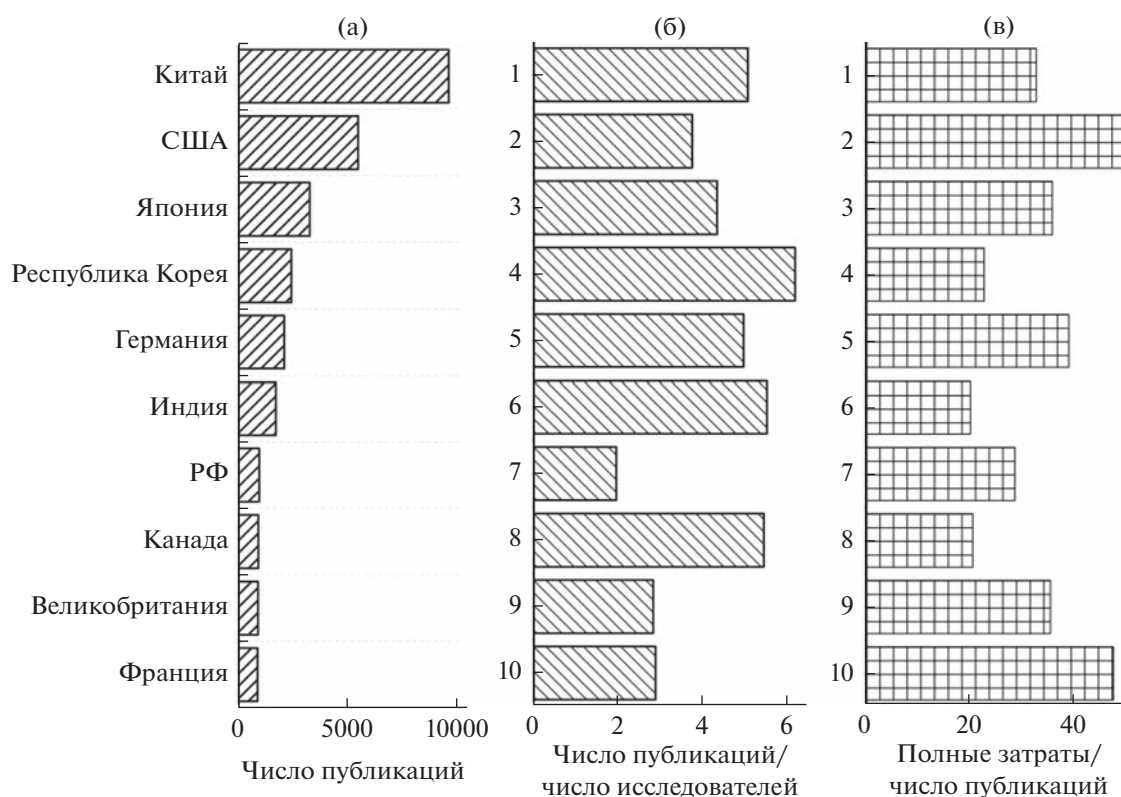


Рис. 3. Страны-лидеры в области ИТТ: а – общее число публикаций, б – число публикаций на одного исследователя, в – “стоимость” одной публикации.

званиях вид исследуемого или используемого материала (хотя в статье речь могла идти об исследованиях на керамических образцах).

Анализ зависимостей, приведенных на рис. 5а, указывает, что число исследований по Li-проводящим материалам растет экспоненциально, в то время как число работ по кислород-ионным и протонным проводникам, начиная с 2015 г., практически остается неизменным.

Среди стран по всем показателям лидируют КНР и США, однако интересно отметить, что Китай основное внимание уделяет исследованиям композитных материалов, а США – полимеров, в Индии полимерные и композитные материалы изучаются в одинаковой пропорции (см. табл. 2).

Исследования фундаментальных явлений в объеме и на межфазных границах

В табл. 3 приведено число публикаций по исследованию фундаментальных явлений, наблюдающихся в объеме материала и на межфазных границах. Конечно, наибольшее число статей связано с изучением наиболее важных характеристик, связанных с процессами ионного переноса, прежде всего ионной проводимости и диффузии.

Для более глубокого понимания микроскопии этих процессов необходимо знать особенности кристаллической структуры соединений и использовать данные теоретических подходов, базирующихся на проведении компьютерных экспериментов. Применение современной техники физического эксперимента, особенно при прове-

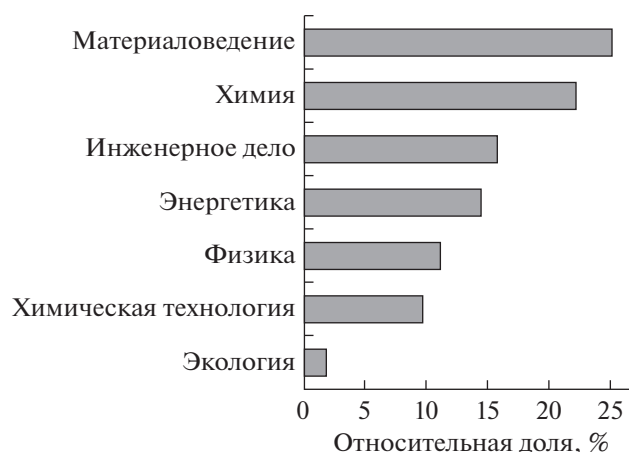


Рис. 4. Распределение публикаций по научным областям.

Таблица 1. Число публикаций в области материаловедения

Материалы			
вид носителя заряда в материале	число публикаций	вид материала	число публикаций
Литий	10856	Керамика	916
Натрий	1064	Полимеры	1816
Протон	5907	Композиты	1668
Кислород	7734	Пленки	910
Фтор, хлор	1495		
СИЭП	712		

дении работ в режимах *in situ* и *operando*, безусловно, существенно повышает уровень наших знаний об изучаемых объектах.

На рис. 6 показаны годовые изменения числа публикаций анализируемых областей ИТТ. Несколько странным выглядит очень слабый рост числа публикаций по изучению межзеренных явлений. Как отмечалось выше, во всем мире наблюдается развитие исследований композитных материалов (см. рис. 5б), а в этих материалах, как известно [15], существенную роль играют границы зерен. Кажется, логично было бы ожидать и увеличение числа работ в этом направлении. Наблюдаемая ситуация, возможно, связана с тем, что в композиционных материалах чаще используют термин межфазные границы (*interfaces*), а не межзеренные границы (*grain boundaries*). В этом случае подчеркивается, что речь идет о границах, разделяющих зерна различных фаз, входящих в композит. Однако выделить публикации, относящиеся к исследованию только межфазных границ в композитах, по ключевым словам не удастся.

Прикладные работы

Число публикаций по прикладным работам разделилось следующим образом:

- Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) – 5980.
- Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – 4746.
- Сенсоры – 1096.
- Суперконденсаторы – 1224.

Годовые распределения прикладных работ, представленные на рис. 7, свидетельствуют о взрывном характере роста публикаций по ЛИА после 2014 г., что связано, главным образом, с включением Китая в эту гонку (см. также табл. 2). Наша страна в области работ по ЛИА существенно отстает, как это видно из табл. 2.

Обращает на себя внимание снижение, начиная с 2015 г., числа публикаций по ТОТЭ. По мнению С. Сомова [16], это связано с двумя факторами: во-первых, большая часть фундаментальных вопросов уже решена, а во-вторых, и это, наверное, самое основное, работы в области ТОТЭ перешли к стадии внедрения ОКР, и технологиче-

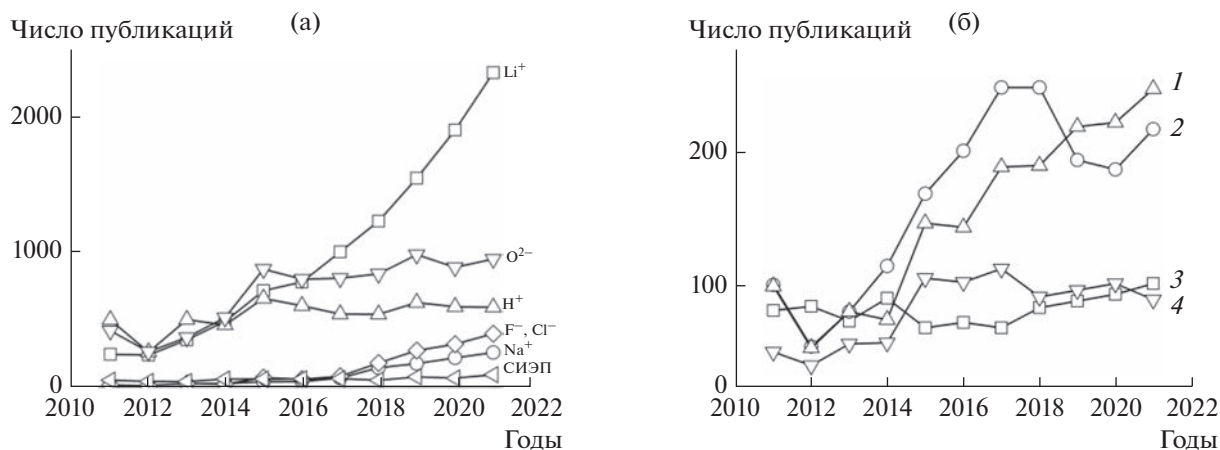


Рис. 5. Распределение публикаций: а – по типу носителя заряда и смешанные ионно-электронные проводники (СИЭП); б – по виду материала (1 – композиты, 2 – полимеры, 3 – керамика, 4 – пленки).

Таблица 2. Число публикаций для 10 ведущих стран мира по разным направлениям ИТТ

	КНР	США	Япония	Республика Корея	Германия	Индия	РФ	Канада	Великобритания	Франция
Общее число публикаций										
	9642	5511	3295	2457	2124	1753	977	947	933	903
Тип носителя заряда										
Li ⁺	4508	2692	1172	847	917	353	147	365	251	327
Na ⁺	433	210	84	83	83	91	31	37	36	39
H ⁺	1328	964	1000	599	460	353	162	345	238	173
O ²⁻	2257	1162	973	698	480	512	358	286	348	236
F ⁻ , Cl ⁻	582	247	105	117	110	158	45	42	41	44
Смешанные ионно-электронные проводники										
	152	167	47	54	72	40	38	15	64	47
Вид материала										
Керамика	227	98	100	48	78	35	84	22	29	47
Полимер	407	278	129	167	79	303	28	44	23	47
Композит	668	210	79	158	32	250	42	43	37	21
Пленки	161	206	144	120	87	50	37	19	23	41
Исследование объемных и межфазных явлений										
Ионный транспорт	2577	1209	732	530	476	710	290	227	227	222
Структура, компьютерное моделирование	551	521	287	106	142	83	85	42	100	87
Спец. физические методы	1319	858	387	349	376	503	94	121	120	160
Межзеренные границы	770	448	225	217	311	241	156	87	122	127
Интерфейс анод/электролит	2469	1271	480	480	364	120	68	165	133	111
Интерфейс катод/электролит	3063	1811	728	675	639	188	161	258	238	278
Прикладные работы										
ЛИА	2625	1424	611	515	540	174	52	228	170	179
ТОТЭ	1269	583	565	488	269	354	206	176	234	154
Сенсоры	375	228	173	76	114	44	40	25	42	29
Супер конденсаторы	591	166	35	145	24	50	11	33	36	24

Таблица 3. Число публикаций в области фундаментальных исследований в объеме и на межфазных границах

Объемные свойства	Число публикаций	Явления на границах	Число публикаций
Ионный транспорт	7374	Межзеренные границы	3052
Структура, компьютерное моделирование	1895	Интерфейс анод/электролит	5185
Спец. физические методы	4531	Интерфейс катод/электролит	7561

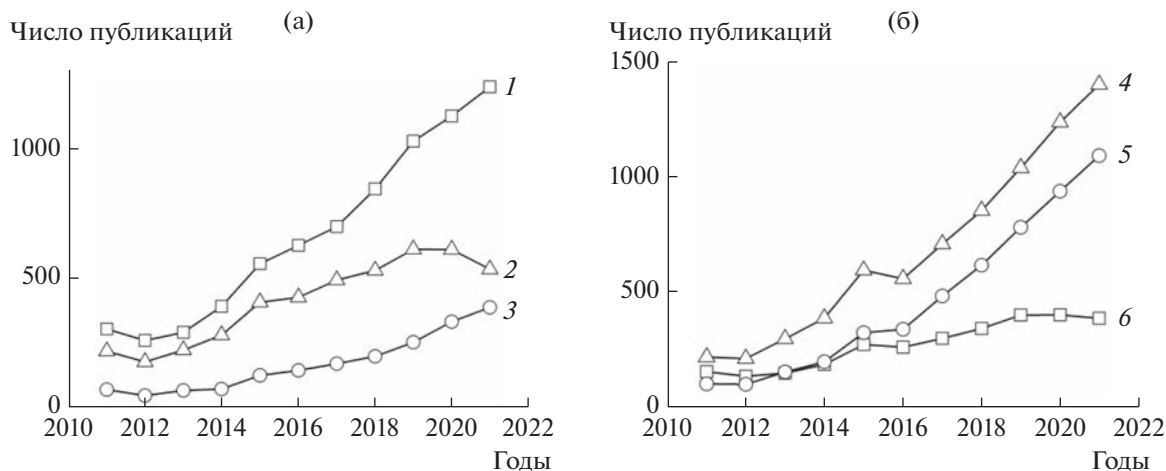


Рис. 6. Распределение публикаций по годам по исследованию объемных (а) и межфазных (б) явлений в ИТТ: 1 – транспортные характеристики, 2 – кристаллическая структура, компьютерное моделирование, 3 – физметоды, 4 – катодный интерфейс, 5 – анодный интерфейс, 6 – межзеренные границы.

ские разработки не публикуются. Тем не менее, в Японии и Южной Корее число статей по ЛИА и ТОТЭ примерно одинаковое, а в Индии, Великобритании и России преобладают работы в области ТОТЭ (подробнее см. табл. 2).

В аналитической обзорной работе Функе (2013 г.) [5] указывалось, что в настоящее время основной задачей Solid State Ionics является налаживание путей и “строительство мостов”, ведущих от фундаментальной науки, с одной стороны, к технологиям “чистой энергетики”, с другой. Оценим, насколько оправдалось это предположение. На рис. 8 показано относительное число статей прикладного характера, определенное как по данным Scopus, так и на основании собственного анализа

статей ведущего журнала “Solid State Ionics”. Действительно, если в 2011–2014 гг. работ прикладного и фундаментального характера было примерно поровну, то, начиная с 2015 г., число прикладных работ значительно увеличилось и в 2021 г. составляло 72%, по данным Scopus, и 63%, по результатам собственного анализа.

Состояние работ по ИТТ в России

Несколько слов о состоянии дел в области ионики твердого тела в России. В десятку наиболее продвинутых стран в области ИТТ Россия входит на 7-м месте (табл. 2). Кроме того, как видно из рис. 9, число работ за анализируемый пери-

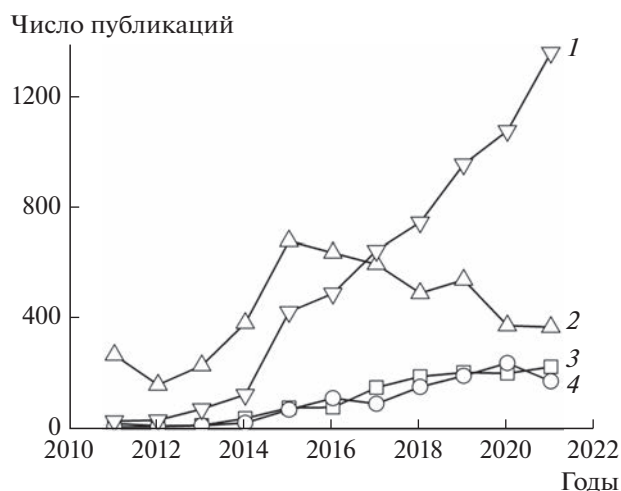


Рис. 7. Распределение публикаций по годам для прикладных работ в ИТТ: 1 – Li-ионные аккумуляторы, 2 – ТОТЭ, 3 – суперконденсаторы, 4 – сенсоры.



Рис. 8. Доля прикладных работ в общем числе публикации по ИТТ: 1 – по данным Scopus, 2 – собственный анализ статей журнала Solid State Ionics.

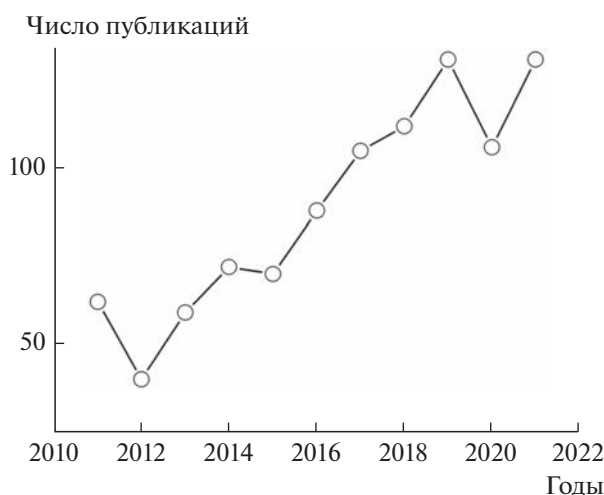


Рис. 9. Число публикаций по годам в России.

од выросло более чем в 3 раза, но общее число статей российских ученых почти в 10 раз уступает публикациям из Китая и в 5 раз — из США.

Говоря о направлениях ИТТ, которые развиваются в РФ, следует отметить большое внимание, которое уделяется работам с композитными твердыми электролитами, на что особенно указывают данные проведенного анкетирования (рис. 10).

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ИОНИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Экспериментальные методики *in situ* и *operando*

Для характеристики ионпроводящих материалов и изучения физико-химических процессов, протекающих в устройствах ИТТ, необходимо привлекать новые экспериментальные методики, например такие, как подходы *in situ* и *operando*.

Режим *in situ* подразумевает рассмотрение явления (например, изучение характеристик материала или исследование процесса) именно в том месте и в то время, где и когда это явление происходит, без перемещения объекта изучения в специальную измерительную ячейку. Следует отметить, что в практике научных исследований в области ИТТ методы *in situ* применяются в последние 15 лет. Однако широкое внедрение данного подхода тормозится тем, что переход от *ex situ* к режиму *in situ* требует использования сложной экспериментальной техники и конструирования специальных, зачастую уникальных измерительных ячеек.

Основные экспериментальные физические и электрохимические методы исследования *in situ* можно разделить на несколько групп:

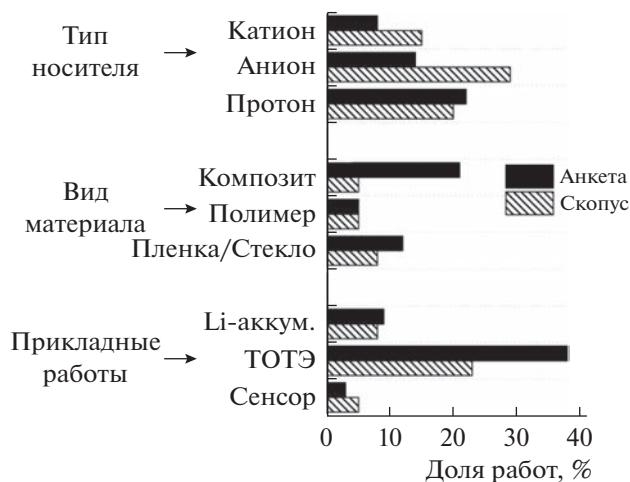


Рис. 10. Основные направления работ по ИТТ в России.

1. Микроскопические методы — просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, сканирующая зондовая микроскопия, атомно-силовая микроскопия и т.п.

2. Магнитные методы — ЯМР, измерения магнитной восприимчивости, Мессбауэр.

3. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные методы — рентгеновская, нейтронная и синхротронная дифракция, EXAFS, XANES и т.п.

4. Спектральные методы — ИК-спектроскопия (в том числе FTIRS — ИК-спектроскопия с фурье-преобразованием; EMIRS — с модуляцией потенциала), комбинационное рассеяние (особенно SERS — усиленное поверхностью рамановское рассеяние), электронная спектроскопия в УФ и видимом диапазоне, импедансная спектроскопия и т.п.

Понятно, что *in situ* измерения предоставляют гораздо более глубокую информацию, позволяющую, например, напрямую связать структурные и химические изменения материала в условиях, близких к рабочим, с электрохимическим откликом системы. Более подробно ознакомиться с использованием отдельных методов в режиме *in situ* при изучении материалов и устройств ИТТ можно в обзорах [17–20] и экспериментальных работах [21, 22].

В то время как в режиме *in situ* часто ограничиваются рассмотрением отдельного компонента ячейки (например, изучением анодного или катодного интерфейса), режим *operando* предназначен для исследований во время работы всего устройства, а не его отдельных компонентов. Это технически еще более непростая задача (по сравнению с режимом *in situ*), поскольку она требует сложной конструкции измерительной ячейки с учетом проведения экспериментов при повышенных температурах, с использованием различ-

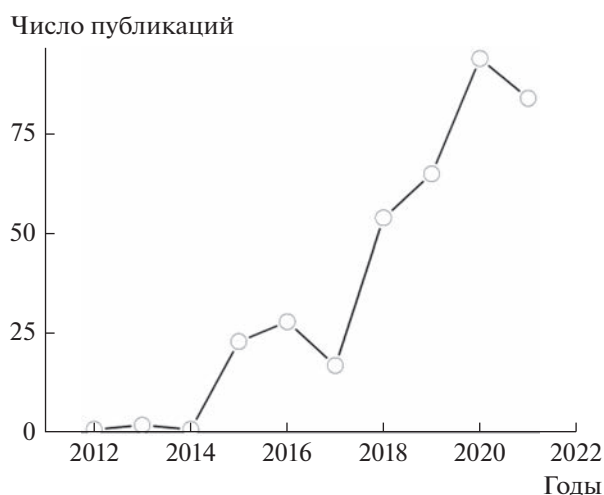


Рис. 11. Применение режима *operando* при проведении экспериментальных работ.

ных газовых сред, герметичной изоляции отдельных узлов и т.д. Тем не менее, *operando*-режим все чаще находит применение в экспериментальных работах в области ИТТ, как это показано на рис. 11. За более подробным знакомством с методом можно обратиться к работам [17–19, 23, 24].

Искусственный интеллект — применение методов машинного обучения

Машинное обучение (machine learning, ML) — одно из перспективных направлений искусственного интеллекта. Машинное обучение (МО) — это набор алгоритмов и методов, который “обучает” компьютерные модели и позволяет выявить в наборе данных общие тенденции и закономерности. Иными словами, на основе большого количества примеров (данных) модели машинного обучения самостоятельно учатся различать полученную информацию и использовать ее для решения поставленных задач. МО принципиальным образом отличается от обычных детерминированных алгоритмов со строго определенным набором действий.

В последние годы МО стало намного доступнее из-за развития инструментов (прикладных программ) и наборов данных для обучения; для моделирования материалов необходимые ресурсы можно найти в Интернете по адресу <https://github.com/atomisticnet/tools-and-data>.

Из данных, представленных на рис. 12, видно, что число публикаций по МО в области ИТТ за последние годы стремительно растет. В обзорных работах [25–30] дано описание состояния дел в этой области.

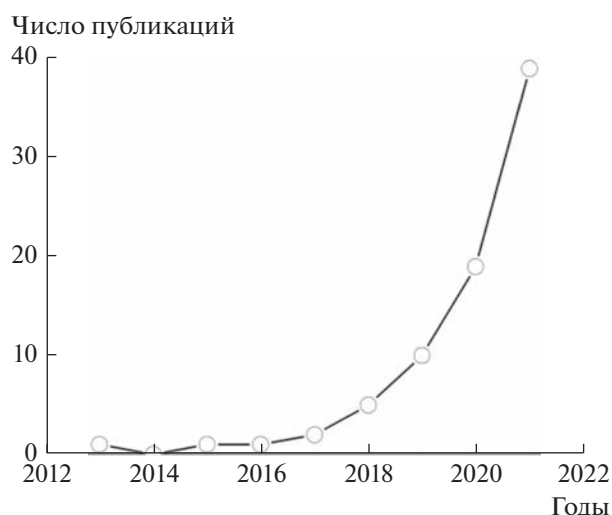


Рис. 12. Годовое распределение публикаций по использованию методов машинного обучения.

Большинство подходов МО для моделирования материалов (в том числе твердых электролитов и материалов со смешанной ионно-электронной проводимостью) на атомном уровне можно разделить на три основных группы:

1. Нахождение атомных потенциалов, не уступающих по точности потенциальным функциям, определенным из квантовомеханических расчетов (например, используя DFT методы).
2. Модели МО для прогнозирования свойств материалов, предсказанных на основе *ab initio* расчетов для данной атомной структуры.
3. Подходы обратного проектирования МО, которые предсказывают атомную структуру для заданного набора свойств материалов.

В [31–38] можно найти конкретные примеры поиска новых твердых электролитов разного типа — кристаллических и полимерных.

Машинное обучение может оказаться весьма полезным для разработки и изучения работоспособности устройств ионники твердого тела. Например, удается предсказать выбор электродных материалов [39] или изучить особенности поведения электродных интерфейсов (образование промежуточных фаз и/или рост дендритов) [40]. Более того, с помощью рекуррентной нейронной сети с поддержкой глубокого обучения возможно осуществить прогнозирование деградации литий-ионного аккумулятора [41].

Очевидно, что использование как реального физического, так и компьютерного эксперимента (включая применение искусственного интеллекта) является наиболее перспективным направлением в ИИТ.

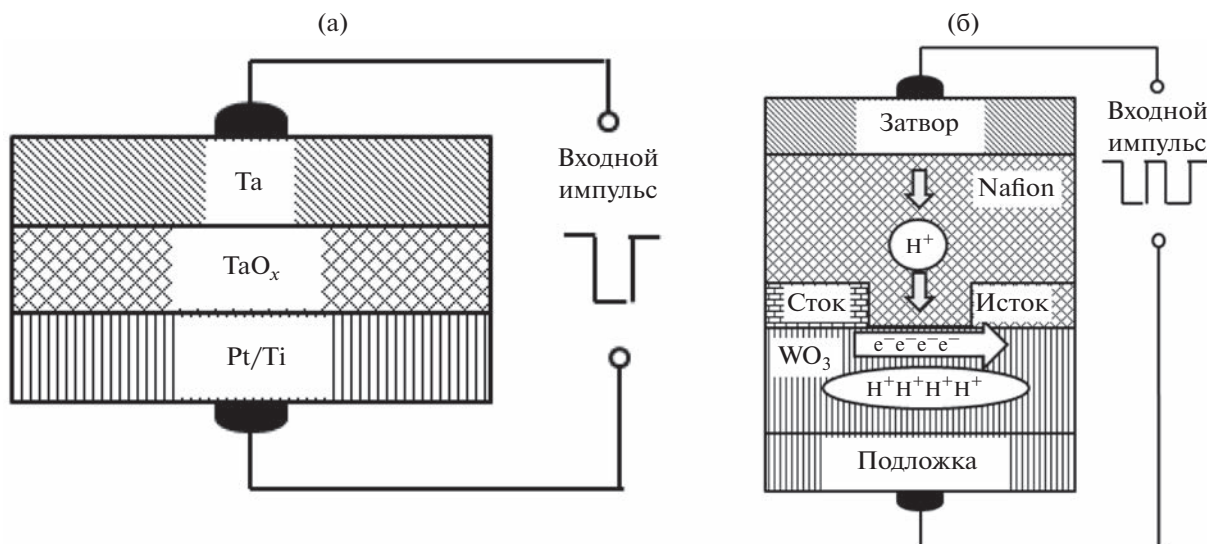


Рис. 13. а – Мемристор на основе оксида тантала; б – нейроморфный транзистор.

Новые области применения устройств ионики твердого тела

Нейроморфные сети и компьютеры. Нейроморфные системы – системы, функционирующие по принципам работы человеческого мозга. В человеческом мозге базовым элементом является нейрон (нервная клетка); сигнал от одного нейрона к другому передается через специальное соединение между двумя клетками, называемое синапсом. Синаптическое поведение, такое как обучение и забывание, связано с кратковременной памятью (STM). С другой стороны, запоминание связано с долговременной памятью (LTM). Одним из подходов к развитию нейроморфных вычислений может служить реализация синаптических функций с помощью электронных устройств, например с использованием устройств ИТТ.

Эмуляция биологического синаптического поведения возможна с помощью новых устройств – мемристоров (рис. 13а), которые изменяют свое электрическое сопротивление при протекании через него электрического тока (точнее, суммарного электрического заряда). Проводимость мемристора может модулироваться электрическими импульсами, подаваемыми на электроды, а модуляция проводимости используется для имитации функции обучения, забывания и запоминания [42].

Хотя обычный нейроморфный мемристор имеет простую и удобную многослойную структуру, для работы устройства необходимо использовать достаточно большие токи переключения. Для устранения недостатков функционирования мемристора было предложено вместо диодной конфигурации (с двумя электродами) использовать транзисторную (рис. 13б). Поведение типа

STM или LTM было продемонстрировано [43] в нейроморфном транзисторе с ионным проводником путем подачи напряжения на затвор.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Цель настоящего обзора состояла в том, чтобы обозначить основные тенденции развития ионики твердого тела в целом. Возможно, это позволит молодым ученым определиться со своими научными предпочтениями, а сложившимся исследователям взглянуть на актуальность своих работ. Конечно, говоря о перспективных направлениях, автор основывался, в том числе, и на своем видении и восприятии ионики твердого тела. Безусловно, ИТТ продолжает активно развиваться, постоянно внедряются новые исследовательские стратегии, возникают и новые прикладные задачи.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит д. х. н. С.И. Сомова и д. х. н. Н.Ф. Уварова за стимулирующие дискуссии по тематике статьи.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Госзаданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Конфликта интересов нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Иванов-Шиц, А.К., Мурин, И.В. *Ионика твердого тела*. Т. 1. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2000. 616 с. [Ivanov-Schitz, A.K. and Murin, I.V., *Solid State Ionics*, V.1 (in Russian), S.-Petersburg: S.-Petersburg Univ. Press, 2000. 616 p.]
- Takahashi, T., Yamamoto, O., Tsukuba, K., and Baba, A., Electrical Conductivity of Solid Electrolyte (Part VI). Electrical Conductivity in a Ag_2S – HgI_2 System, *Denki Kagaku*, 1967, vol. 35, p. 32.
- Knauth, Ph. and Tuller, H.L., Solid-State Ionics: Roots, Status, and Future Prospects, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2002, vol. 85, p. 1654.
- Kim, S., Yamaguchi, S., and Elliott, J.A., Solid-State Ionics in the 21st Century: Current Status and Future Prospects, *MRS Bull.*, 2009, vol. 34, p. 900.
- Funke, K., Solid State Ionics: from Michael Faraday to green energy—the European dimension, *Sci. and Technol. Adv. Mater.*, 2013, vol. 14, p. 043502. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/14/4/043502>
- Terabe, K., Tsuchiya, T., Tsuruoka, T., Kim, S.-J., and Aono, M., Current Progress of Solid State Ionics on Information and Communication Device Technology, *Ext. Abs. the 17th Int. Workshop on Junction Technology*, 2017, p. S4-1.
- Yamamoto, O., Solid state ionics: a Japan perspective, *Sci. and Technol. Adv. Mater.*, 2017, vol. 18, p. 504. <https://doi.org/10.1080/14686996.2017.1328955>
- Иванов-Шиц, А.К., Мурин, И.В. *Ионика твердого тела*. Т. 2. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2010. 1000 с. [Ivanov-Schitz, A.K. and Murin, I.V., *Solid State Ionics*, V. 2 (in Russian), S.-Petersburg: S.-Petersburg Univ. Press, 2010. 1000 p.]
- <https://www.scopus.com/>.
- <https://www.elsevier.com/solutions/scopus/how-scopus-works>.
- Син, В., Ковалев, М. Китай строит экономику знаний. *Вестник ассоциации белорусских банков*. 2015. № 7. С. 3.
- Беляков, Г.П., Беляков, С.А., Шпак, А.С. Опыт КНР по реформированию системы стратегического планирования и управления научно-технологическим развитием. *Экономические отношения*. 2019. Т. 9. С. 1575. DOI
- Рейтинг ведущих стран мира по затратам на науку. Институт статистических исследований и экономики знаний, Дата выпуска 24.07.2018, <https://issek.hse.ru/mirror/pubs/share/221869863>.
- Наука России в 10 цифрах. Институт статистических исследований и экономики знаний, Новости, Февраль 2021, <https://issek.hse.ru/news/442044357.html>.
- Уваров, Н.Ф. *Композиционные твердые электролиты*, Новосибирск, Изд. СО РАН, 2008. 258 с.
- Сомов, С.И. Частное сообщение.
- Stangl, A., Muñoz-Rojas, D., and Burriel, M., *In situ* and *operando* characterisation techniques for solid oxide electrochemical cells: recent advances, *J. Phys. Energy*, 2021, vol. 3, p. 012001.
- Li, X., Wang, H.-Y., Yang, H., Cai, W., Liu, S., and Liu, B., *In situ/operando* characterization techniques to probe the electrochemical reactions for energy conversion, *Small Methods*, 2018, vol. 2, p. 1700395.
- Meyer, Q., Zeng, Y., and Zhao, C., *In situ* and *operando* characterization of proton exchange membrane fuel cells, *Adv. Mater.*, 2019, vol. 31, p. 1.
- Abakumov, A.M., Fedotov, S.S., Antipov, E.V., and Tarascon, J.-M., Solid state chemistry for developing better metal-ion batteries, *Nature Commun.*, 2020, vol. 11, p. 4976. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18736-7>
- Yamada, T., Morita, K., Kume, K., Yoshikawa, H., and Awaga, K., The solid-state electrochemical reduction process of magnetite in Li batteries: *in situ* magnetic measurements toward electrochemical magnets, *J. Mater. Chem. C*, 2014, vol. 2, p. 5183.
- Agarkov, D.A., Burmistrov, I.N., Eliseeva, G.M., Ionov, I.V., Rabotkin, S.V., Semenov, V.A., Solov'ev, A.A., Tartakovskii, I.I., and Bredikhin, S.I., Comparison of *in situ* Raman Studies of SOFC with Thick Single-crystal and Thin-film Magnetron Sputtered Membranes, *Solid State Ionics*, 2020, vol. 344, p. 115091. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115091>
- Gershinsky, G., Bar, E., Monconduit, L., & Zitoun, D., *Operando* electron magnetic measurements of Li-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, p. 1012.
- Drozhzhin, O.A., Tereshchenko, I.V., Emerich, H., Antipov, E.V., Abakumov, A.M., and Chernyshov, D., An electrochemical cell with sapphire windows for *operando* synchrotron X-ray powder diffraction and spectroscopy studies of high-power and high-voltage electrodes for metal-ion batteries, *J. Synchrotron Rad.*, 2018, vol. 25, p. 468. <https://doi.org/10.1107/S1600577517017489>
- Guo, H., Wang, Q., Stuke, A., Urban, A., and Artrith, N., Accelerated Atomistic Modeling of Solid-State Battery Materials With Machine Learning, *Front. Energy Res.*, 2021. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.695902>
- Terabe, K., Tsuchiya, T., and Tsuruoka, T., Solid state ionics for the development of artificial intelligence components, *Japan J. Appl. Phys.*, 2022, vol. 61, p. SM0803. <https://doi.org/10.35848/1347-4065/ac64e5>
- Liu, Y., Guo, B., Zou, X., Li, Y., and Shi, S., Machine Learning Assisted Materials Design and Discovery for Rechargeable Batteries, *Energy Storage Mater.*, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.06.033>
- Le, C., Zhou, X., Zhong, L., Yan, C., Srinivasan, M., Lv, Z.W., Liu, C., Pan, H., Li, S., Wen, Y., and Yan, Q., Machine Learning: An Advanced Platform for Materials Development and State Prediction in Lithium-Ion Batteries, *Adv. Mater.*, 2021, N.2101474. <https://doi.org/10.1002/adma.202101474>
- Gao, T. and Lu, W., Machine learning toward advanced energy storage devices and systems, *iScience*, 2021, vol. 24, p. 101936. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101936>
- Ling, C., A review of the recent progress in battery informatics, *npj Computational Materials*, 2022, vol. 8, p. 33. <https://doi.org/10.1038>

31. Miwa, K. and Asahi, R., Molecular dynamics simulations of lithium superionic conductor $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ using a machine learning potential, *Solid State Ionics*, 2021, vol. 361, p. 115567.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115567>
32. Kahle, L., Marcolongo, A., and Marzari, N., High-throughput computational screening for solid-state Li-ion conductors, *Energy & Environmental Science*, 2020, vol. 13.
<https://doi.org/10.1039/C9EE02457C>
33. Chen, Y.-T., Duquesnoy, M., Tan, D.H.S., Doux, J.-M., Yang, H., Deysher, G., Ridley, P., Franco, A.A., Meng, Y.S., and Chen, Z., Fabrication of High-Quality Thin Solid-State Electrolyte Films Assisted by Machine Learning, *ACS Energy Lett.*, 2021, vol. 6, p. 1639.
<https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c00332>
34. Sendek, A.D., Cubuk, E.D., Antoniuk, E.R., Cheon, G., Cui, Y., and Reed, E.J., Machine Learning-Assisted Discovery of Solid Li-Ion Conducting Materials, *Chem. Mater.*, 2019, vol. 31, p. 342.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03272>
35. Zhao, Y., Schiffmann, N., Koeppe, A., Brandt, N., Bucharsky, E.C., Schell, K.G., Selzer, M., and Nessler, B., Machine Learning Assisted Design of Experiments for Solid State Electrolyte Lithium Aluminum Titanium Phosphate, *Front. Mater.*, 2022, vol. 9, p. 821817.
<https://doi.org/10.3389/fmats.2022.821817>
36. Watanabe, S., Li, W., Jeong, W., Lee, D., Shimizu, K., Mimanitani, E., Ando, Y., and Han, S., High-dimensional neural network atomic potentials for examining energy materials: some recent simulations, *J. Phys. Energy*, 2021, vol. 3, p. 012003.
37. Zhang, X., Tang, B., and Zhou, Z., Unsupervised machine learning accelerates solid electrolyte discovery, *Green Energy & Environment*, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.gee.2019.12.003>
38. Zhang, Y., He, X., Chen, Z., Bai, Q., Nolan, A.M., Roberts, C.A., Banerjee, D., Matsunaga, T., Mo, Y., and Ling, C., Unsupervised discovery of solid-state lithium ion conductors, *Nature Commun.*, 2019, vol. 10, Article number: 5260.
39. Louis, S.-Y., Siriwardane, E.M.D., Joshi, R.P., Omee, S.S., Kumar N., and Hu, J., Accurate Prediction of Voltage of Battery Electrode Materials Using Attention-Based Graph Neural Networks, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, vol. 14, p. 26587.
<https://doi.org/10.1021/acsami.2c00029>
40. Bhowmik, A., Castelli, I.E., Garcia-Lastra, J.M., Jørgensen, P.B., Winther, O., and Vegge, T., A perspective on inverse design of battery interphases using multi-scale modelling, experiments and generative deep learning, *Energy Storage Mater.*, 2019, vol. 21, p. 446.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.06.011>
41. Lu, J., Xiong, R., Tian, J., Wang, C., Hsu, C.-W., Tsou, N.-T., Sun, F., and Li, J., Battery degradation prediction against uncertain future conditions with recurrent neural network enabled deep learning, *Energy Storage Mater.*, 2022, vol. 50, p. 139.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.05.007>
42. Shao, Z.-Y., Huang, H.-M., and Guo, X., Optimizing linearity of weight updating in TaO_x -based memristors by depression pulse scheme for neuromorphic computing, *Solid State Ionics*, 2021, vol. 370, p. 115746.
43. Manikandan, J., Tsuchiya, T., Takayanagi, M., Kawamura, K., Higuchi, T., Terabe, K., and Jayavel, R., Substrate effect on the neuromorphic function of nano-ionics-based transistors fabricated using WO_3 thin film, *Solid State Ionics*, 2021, vol. 364, p. 115638.

УДК 541.138

ВЛИЯНИЕ МАССОВОГО СОДЕРЖАНИЯ ПЛАТИНЫ В КАТАЛИЗАТОРЕ И СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НОСИТЕЛЯ НА ПУТЬ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ¹

© 2023 г. И. Е. Вернигор^{a, *}, В. А. Богдановская^{a, **}, М. В. Радина^a, В. Н. Андреев^a

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

*e-mail: msnoviinna@gmail.com

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

Поступила в редакцию 11.07.2022 г.

После доработки 04.08.2022 г.

Принята к публикации 30.08.2022 г.

Исследовано влияние природы носителя и массы платины на стабильность и электрохимические характеристики моноплатиновых катализаторов и путь реакции электровосстановления кислорода (РВК) в щелочном электролите. Катализаторы с массовым содержанием Pt 10, 20, 40, 60 мас. % были синтезированы полиольным методом на углеродных нанотрубках (УНТ), функционализированных в NaOH и допированных азотом. Активность, процент образовавшегося пероксида водорода и число электронов, участвующих в РВК, определяли по данным, полученным методом вращающегося дискового электрода с кольцом. Наибольшая селективность в РВК до воды наблюдается для катализаторов, синтезированных на УНТ, допированных азотом, и возрастает с увеличением поверхности Pt на электроде, поскольку уменьшается вклад поверхности носителя в суммарную РВК. Наличие пероксида водорода и снижение стабильности наблюдается при снижении содержания платины в составе катализатора.

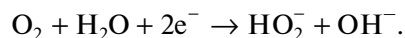
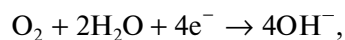
Ключевые слова: углеродные нанотрубки, функционализация, допирование азотом, платиновый катализатор, реакция восстановления кислорода, метод вращающегося дискового электрода с кольцом, константы скорости реакции, щелочной электролит

DOI: 10.31857/S0424857023010255, EDN: JZHBWY

ВВЕДЕНИЕ

Реакция восстановления кислорода (РВК) по-прежнему остается в центре внимания исследователей, поскольку является скоростью определяющей в катодном процессе в топливных элементах (ТЭ) и металл-воздушных батареях. Наиболее изученными и используемыми на практике являются низкотемпературные водородно-воздушные ТЭ с кислым или щелочным электролитом [1]. Элементы со щелочным электролитом имеют определенные преимущества, поскольку кинетика катодной реакции восстановления кислорода является более благоприятной по сравнению с кислым электролитом. Кроме того, относительно низкая коррозионная активность щелочного электролита позволяет расширить круг конструкционных материалов и материалов, пригодных для создания электрокатализаторов [2].

РВК является многостадийной и протекает со значительным перенапряжением, достигающим нескольких сотен милливольт. В водных растворах электролитов она протекает в основном по двум возможным путям. Первый — это прямое восстановление кислорода до воды, с переносом четырех электронов. Второй путь включает восстановление O₂ через промежуточное образование H₂O₂ с переносом двух электронов. Пероксид водорода может выходить в объем раствора или каталитически разлагаться с образованием воды. В щелочном электролите эти процессы представлены следующими реакциями [3]:



Платина на углеродных носителях является наиболее эффективным и распространенным катализатором анодного и катодного процессов в водородно-воздушных ТЭ в широком диапазоне рН. Однако высокая стоимость и низкая стабильность моноплатиновых систем в условиях работы

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

ТЭ стимулируют проведение многочисленных исследований, направленных на снижение содержания платины и уменьшение деградации металла и носителя, при сохранении эффективности в течение длительного времени эксплуатации [4–6]. В работе [7] были изготовлены высокодисперсные катализаторы с равномерным распределением наночастиц металлической Pt (2–5 нм) на саже. Однако в этом случае катализатор характеризовался меньшей стабильностью [8]. Было предложено несколько механизмов деградации катализаторов Pt/C [5, 9]. Во-первых, это разрушение углеродного носителя, которое непосредственно инициирует осыпание наночастиц Pt. Во-вторых, это растворение мелких частиц Pt при высоких потенциалах электрода. В-третьих, это рост частиц Pt вследствие агломерации и созревания по Оствальду. Данный механизм снижения электрохимически активной поверхности включает повторное осаждение частиц Pt на более крупные частицы и агломерацию наночастиц Pt посредством миграции на поверхности углеродного носителя [9].

Разработка материала носителя является одной из первоочередных задач, стоящих на пути коммерциализации ТЭ, т. к. они в значительной степени влияют на стоимость и ресурс работы катализатора, а значит, и всей системы в целом [10–12]. К материалам, носителям катализатора, предъявляются следующие требования: высокая удельная поверхность, мезопористая структура, которая обеспечивает транспорт реагентов, стабильность в щелочных и кислых средах в условиях работы ТЭ, электронная проводимость, прочная связь между наночастицами металла и материалом носителя, которая повышает стабильность катализатора. Тип носителя и состав его поверхности влияют на такие параметры катализатора, как дисперсность металлических наночастиц и снижение степени их агрегации. Исследования носителей, в основном, сосредоточены на углеродных материалах, благодаря ряду химических, механических и структурных свойств, которые делают их перспективными носителями по сравнению с неуглеродными материалами [13–15]. Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют значительный интерес для использования в электрокатализе, так как они отвечают основным предъявляемым требованиям [16]. Кроме того, существует возможность целенаправленно изменять их электронную структуру посредством модификации поверхности различными гетероатомами [17–19]. Так, при допировании азотом, значительная разница в электроотрицательности между N (3.0) и C (2.55) вызывает смещение электронной плотности от атомов C к соседним атомам N, а наличие неподеленной пары электронов на атоме N способствует повышению электронодонорной способности УНТ. Такое изменение

электронной плотности на атомах C, соседних с N, обеспечивает хемосорбцию O_2 в ориентации, благоприятной для ослабления (разрыва) связи O–O [20].

Значительные успехи в установлении пути РВК были достигнуты при использовании метода вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК) [21]. Gloaguen с соавторами [22] одни из первых предложили использовать метод ВДЭК для изучения активности дисперсных катализаторов в РВК. Однако при наличии толстого слоя катализатора на электроде и высокой концентрации нафiona в активном слое наблюдалось высокое сопротивление диффузии, что мешало установить кинетику протекающего процесса. В более поздних работах [23, 24] показано, что метод ВДЭК можно успешно применять для определения электрокаталитической активности нанесенных на электрод дисперсных катализаторов с большой площадью поверхности при соблюдении ряда требований. В первую очередь, это нанесение на дисковый электрод предельно тонкого активного слоя. Кроме того, в этих условиях можно непосредственно определить плотность кинетического тока из экспериментальных измерений.

Метод ВДЭК позволяет количественно определить промежуточный продукт РВК — пероксид водорода (HO_2^- в щелочном электролите) [21], поскольку позволяет одновременно измерять токи на дисковом и кольцевом электродах в зависимости от потенциала на диске. При восстановлении кислорода на дисковом электроде образующийся в ходе реакции пероксид водорода вынужденной конвекцией (вращение электрода) переносится на кольцевой электрод и окисляется при заданном потенциале.

Целью данного исследования является определение влияния состава поверхности УНТ и количества платины в составе катализатора на стабильность и активность платиновых катализаторов и определение пути реакции восстановления кислорода в щелочном электролите.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и материалы

В работе использовали углеродные нанотрубки Таунит производства “НаноТехЦентр, ООО”, (Тамбов, Россия), $S_{уд} = 260–270 \text{ м}^2/\text{г}$ и реактивы: меламин ($C_3H_6N_6$, >99.0%) производства Alfa Aesar (Ward Hill, USA); калия гидроксид (KOH, 99.0%) и натрия гидроксид (NaOH, 99.0%) производства ООО Химмед (Москва, Россия).

Электрохимические измерения

Эксперименты проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке с разделенными электродными пространствами. Исследования методом ВДЭК проводили при использовании дискового электрода, выполненного из углеситалла ($S_{\text{геом диска}} = 0.196 \text{ см}^2$) и кольцевого электрода из платины ($S_{\text{геом кольца}} = 0.110 \text{ см}^2$). В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку. Измерения проводили в 0.1 М КОН, рН которого составляло 13. Измерения рН проводили на лабораторном рН-метре (НПП ЭКОНИКС, ЭКОТЕСТ-120). Электрод сравнения Hg/HgO помещали в рабочий электролит. Для пересчета потенциала используемого электрода сравнения относительно о.в.э. вводили поправку в величину $E_{\text{с.в.э.}}^0$, равную 0.098 В [25], на рН электролита. Величина потенциала электрода сравнения относительно о.в.э. в рабочем электролите, рассчитанная по уравнению $E_{\text{о.в.э.}} = E^0 + 0.059 \times 13$, составляет 0.865 В.

Все значения потенциалов приведены относительно обратимого водородного электрода (о.в.э.). Измерения выполнены на установке Pine Instrument Company Bipotentiostat Model AFCBP1.

Перед началом проведения измерений методом ВДЭК проводили платинирование кольцевого электрода в 2–3% $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в растворе 0.5 H_2SO_4 в гальваностатическом режиме (1 мА/см^2) [18]. Затем рассчитывали величину поверхности платины кольцевого электрода по области десорбции водорода на ЦВА, записанной в области потенциалов 0.02–1.22 В в 0.5 М H_2SO_4 . Фактор шероховатости платинированного кольца рассчитывали как отношение истинной площади поверхности к геометрической. Величина фактора шероховатости составляла 80–90.

Дисковый и кольцевой электроды (раздельно) перед каждым экспериментом активировали путем циклирования потенциала в диапазоне 0.03–1.23 В в деаэрированном аргоном электролите. Как правило, после 15 циклов со скоростью 0.05 В/с достигалась типичная вольтамперограмма, характеризующая состояние поверхности электродов: углеситалла (диск) и платины (кольцо). Для исследования дисперсных материалов, готовили каталитические чернила: 2.2 мг материала (модифицированные УНТ, либо платиновый катализатор) диспергировали в 500 мкл воды. Суспензию наносили на поверхность дискового электрода с помощью микропипетки в объеме 5 мкл ($\sim 100 \text{ мкг/см}^2$). Электрод сушили на воздухе при комнатной температуре.

Электрохимически активную поверхность ($S_{\text{ЭАП}}$) Pt в исследуемых дисперсных катализаторах, нанесенных на дисковый электрод, определя-

ли путем интегрирования заряда на ЦВА, записанных в 0.1 М КОН, пошедшего на десорбцию водорода (0.03–0.45 В). Принимая, что 0.210 мКл/см^2 необходимо для монослойного заполнения водородом 1 см^2 поверхности Pt, рассчитывали $S_{\text{ЭАП}}$ платины. ЦВА для модифицированных УНТ записывали в 0.1 М КОН в диапазоне 0.03–1.23 В. Величины $S_{\text{ЭАП}}$ УНТ оценивали по величине заряда ЦВА, как $1/2Q$, где Q – количество электричества, пошедшее на заряджение поверхности исследуемого материала, рассчитанное по формуле:

$$Q = \int IdE/v, \quad (1)$$

где I – ток (мА), E – потенциал (В), v – скорость развертки (В/с). Так как ЦВА включает сумму катодного и анодного хода, которые эквивалентны между собой, то именно $1/2Q$ характеризует поверхность, участвующую в реакции. По величине заряда на ЦВА проводили сравнение характеристик УНТ после различных обработок. Чем больше величина $1/2Q$, тем большая поверхность участвует в электрохимической реакции.

Определение коэффициента эффективности переноса промежуточного продукта реакции с дискового на кольцевой электрод. Для обоснования возможности применения метода ВДЭК и определения влияния толщины слоя исследуемого катализатора на величину коэффициента эффективности переноса (N) использовали модифицированную методику, описанную в работе [23]. Исследование проводили с использованием обратимой системы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ в концентрации 0.01 М $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ в 1 М КОН. Потенциал кольцевого электрода поддерживали равным 1.45 В. Записывали поляризационные кривые на диске в диапазоне 1.4–0.4 В, со скоростью развертки 0.01 В/с, при различных скоростях вращения электрода. На дисковый электрод наносили катализаторы в количестве 20, 100, 200 и 400 мкг/см^2 . Установлено, что 100 мкг/см^2 является оптимальной массой, обеспечивающей равнодоступность поверхности, т.е. предельно тонкий слой катализатора на дисковом электроде. Экспериментально определенная величина N составила 0.286 ± 0.005 , что согласуется с табличными данными [21]. Расчеты проводили по методике, описанной в дополнительных материалах (представлены в английской и русской on-line версиях журнала).

Определение активности в РВК методом ВДЭК. Для определения активности исследуемых материалов в РВК записывали поляризационные кривые в электролите, насыщенном кислородом. Скорость наложения потенциала составляла 5 мВ/с при скорости вращения электрода от 650 до 2800 об./мин. Потенциал кольцевого электрода составлял 1.2 В. Каталитическую активность

катализатора (дисковый электрод) в РВК определяли по потенциалу полуволны ($E_{1/2}$, В) и плотности тока в кинетической области потенциалов (i_{kin} , А/см²) при 0.90 В. Кроме того, были рассчитаны величины числа переноса электронов (n) и выход пероксида водорода (% HO_2^-) по формулам (2), (3) [26]:

$$n = \frac{4I_d \times N}{I_d N + I_k}, \quad (2)$$

$$\% \text{HO}_2^- = 100 \times \frac{2I_k}{I_d N + I_k}, \quad (3)$$

где I_d — ток на дисковом электроде, I_k — ток на кольцевом электроде, N — коэффициент эффективности переноса.

Определение стабильности. Для определения коррозионной устойчивости каталитических систем использовали метод ускоренного коррозионного тестирования. Метод заключается в циклировании потенциала электрода в интервале 0.6–1.3 В (о. в. э.) при отсутствии деполяризатора (кислорода) в растворе электролита (0.1 М КОН), со скоростью 100 мВ/с в течение 1000 циклов. После 100, 500 и 1000 циклов определяли $S_{\text{ЭАП}}$ по ЦВА в атмосфере аргона и активность в РВК по поляризационным кривым, измеренным в растворе, насыщенном кислородом.

Определение содержания платины в исходных катализаторах. Метод основан на измерении оптической плотности раствора комплекса Pt с хлоридом двухвалентного олова (SnCl_2) в широком диапазоне концентраций. Измерение оптической плотности исследуемого раствора проводили на спектрофотометре SPECORD M40. Более подробная методика измерений представлена в работе [27].

Структурные методы исследования

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). РФЭС получали на оже-спектрометре (Vacuum Generators, Великобритания) с приставкой CLAM2 для измерения спектров XPS. Вакуум в камере анализатора достигал 10^{-8} Торр. Источником монохроматического излучения служила рентгеновская трубка с анодом из алюминия при мощности излучения 200 Вт. Положение пиков стандартизировано относительно положения $\text{Cl}1s$ пика с энергией 285.0 эВ. Для количественных соотношений использовали коэффициенты чувствительности, указанные в программе обработки спектров VG1000. Состав поверхностного слоя определяли до глубины 10 нм.

Метод эталонной контактной порометрии (МЭКП). Для исследования пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств УНТ ис-

пользовали метод контактной эталонной порометрии [28]. Этот метод позволяет изучать не только пористую структуру любого материала в максимально широком диапазоне радиусов пор от 1 до 3×10^5 нм, но и их гидрофобно-гидрофильные свойства. При использовании в качестве измерительной жидкости октана получаемые зависимости включают все поры образца, при использовании воды в качестве измерительной жидкости измеряются только гидрофильные поры.

Методы модификации УНТ

Обработка УНТ щелочью. Навеску исходных УНТ (400 мг) помещали в колбу с обратным холодильником и приливали 200 мл 1 М NaOH. Затем, при непрерывном перемешивании (магнитная мешалка) суспензию УНТ выдерживали в течение часа при температуре 100°C. Далее отмывали деионизованной водой до нейтрального значения рН. Осадок сушили в вакуумном шкафу при 90°C до полного удаления влаги.

Допирование азотом. Функционализированные УНТ смешивали с меламином ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$) в качестве прекурсора азота в соотношении 1 : 0.7 и размалывали на шаровой мельнице в течение 1 ч при 800 об./мин. Полученную порошкообразную смесь помещали в кварцевую трубку и подвергали термической обработке в атмосфере Ar при 600°C в течение 1 ч.

Полиольный метод синтеза Pt-катализаторов. Навеску УНТ после обработки помещали в этиленгликоль (“ос. ч.”, ЗАО “ЭКОС-1”, Россия) и подвергали ультразвуковому диспергированию в течение 1 ч. Затем суспензию УМ в этиленгликоле помещали в трехгорлую круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой, обратным холодильником и капилляром для барботирования аргона. Колбу устанавливали в лабораторную баню, заполненную глицерином. Через капельную воронку добавляли в этиленгликоль раствор, содержащий $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (фирма “Аурат”). Баню нагревали до 110–130°C. Температурную обработку продолжали в течение 1.5 ч при барботировании аргоном. Полученную смесь отстаивали, промывали водой, твердый осадок отделяли на центрифуге и помещали в сушильный шкаф. Были синтезированы катализаторы с содержанием Pt 10, 20, 40, 60 мас. % на двух типах модифицированных УНТ: УНТ_{NaOH} и УНТ_{NaOH + N}. Отклонение содержания Pt в образцах составляет не более 2 мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки влияния состава поверхности носителя на свойства платиновых катализаторов в качестве носителей выбраны два типа УНТ —

Таблица 1. Состав поверхности и пористая структура носителей и катализаторов с содержанием 20 мас. % Pt

Носитель	Элемент, ат. %	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}, \text{нм}$	Катализатор	Элемент, ат. %	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}, \text{нм}$
УНТ _{NaOH}	O/2.18	1.21	21.5	20Pt/УНТ _{NaOH}	O/2.8 Pt ⁰ /1.21 PtO/0.78 PtO ₂ /0.18	1.18	21.3
УНТ _{NaOH + N}	O/10.08 N/1.15	0.86	14.25	20Pt/УНТ _{NaOH + N}	O/2.97 N/1.58 Pt ⁰ /1.6 Pt(OH) ₂ /0.74 PtO/0.33 PtO ₂ /0.24	0.73	14.3

Таблица 2. Характеристики поверхности ($S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$, измеренная по октану/воде), заряд поверхности (в виде $1/2Q$, Кл/г, определенный по ЦВА) и электрохимические параметры носителей

Материал	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$ октан//вода	$1/2Q$, Кл/г исходная	$E_{1/2}$, В	n	% HO_2^-	$1/2Q$, Кл/г после 1000 циклов
УНТ _{NaOH}	333.5//49.2	21.5	0.64	1.7	81.2	20.8
УНТ _{NaOH + N}	268.8//154.2	60	0.81	3.2	42	58.1

функционализированные в щелочи и функционализированные с последующим допированием азотом. Функционализация раствором NaOH приводит к мягкому окислению поверхности, в результате чего образуется один тип кислородсодержащих групп — гидроксильные (табл. 1). В результате последующего допирования азотом на поверхности УНТ наблюдаются пиридиновые и пиррольные формы азота (табл. 1).

Согласно данным РФЭС (рис. 1в—1д; табл. 1), при использовании в качестве носителя УНТ_{NaOH + N}, при одинаковом массовом содержании платины на поверхности катализатора наблюдается больше платины, которая в основном находится в металлическом состоянии — Pt⁰ (71.3 эВ).

Полиольный метод синтеза является одним из наиболее распространенных и простых методов, используемых для синтеза электрокатализатора на основе Pt. Данный метод позволяет сохранить мезопористую структуру носителей — объем ($V_{\text{пор}}$) и диаметр ($D_{\text{пор}}$) пор (табл. 1), которая обеспечивает высокую удельную площадь поверхности и эффективную диффузию реагентов к каталитическим центрам.

Как было показано в предыдущих исследованиях [29, 30], в результате обработки УНТ в NaOH незначительно изменяются электрохими-

ческие характеристики исходных УНТ. Однако, последующее допирование атомами N приводит к росту площади гидрофильной поверхности ($S_{\text{уд}}$, определенная при использовании воды), обеспечивает более высокую $S_{\text{ЭАП}}$ и способствует увеличению активности в РВК.

На рис. 2 представлены поляризационные кривые восстановления O_2 на дисковом электроде с нанесенными на него модифицированными УНТ и соответствующие им кривые окисления HO_2^- на кольцевом электроде. Видно, что на исследуемых УНТ увеличение тока окисления пероксида водорода происходит пропорционально току восстановления кислорода, т.е. наблюдаемый процесс протекает с образованием HO_2^- по двухэлектронному пути. На УНТ_{NaOH + N} наблюдается смещение потенциала полуволны ($E_{1/2}$) в положительную сторону на 0.17 В по сравнению с УНТ_{NaOH}. При этом число электронов, участвующих в реакции, составляет 3.2, а процент образовавшейся перекиси снижается в 2 раза (табл. 2). Таким образом, на УНТ_{NaOH + N} увеличивается вклад четырехэлектронного процесса восстановления кислорода.

Исследование стабильности УНТ, подвергнутых обработке в NaOH и допированию азотом

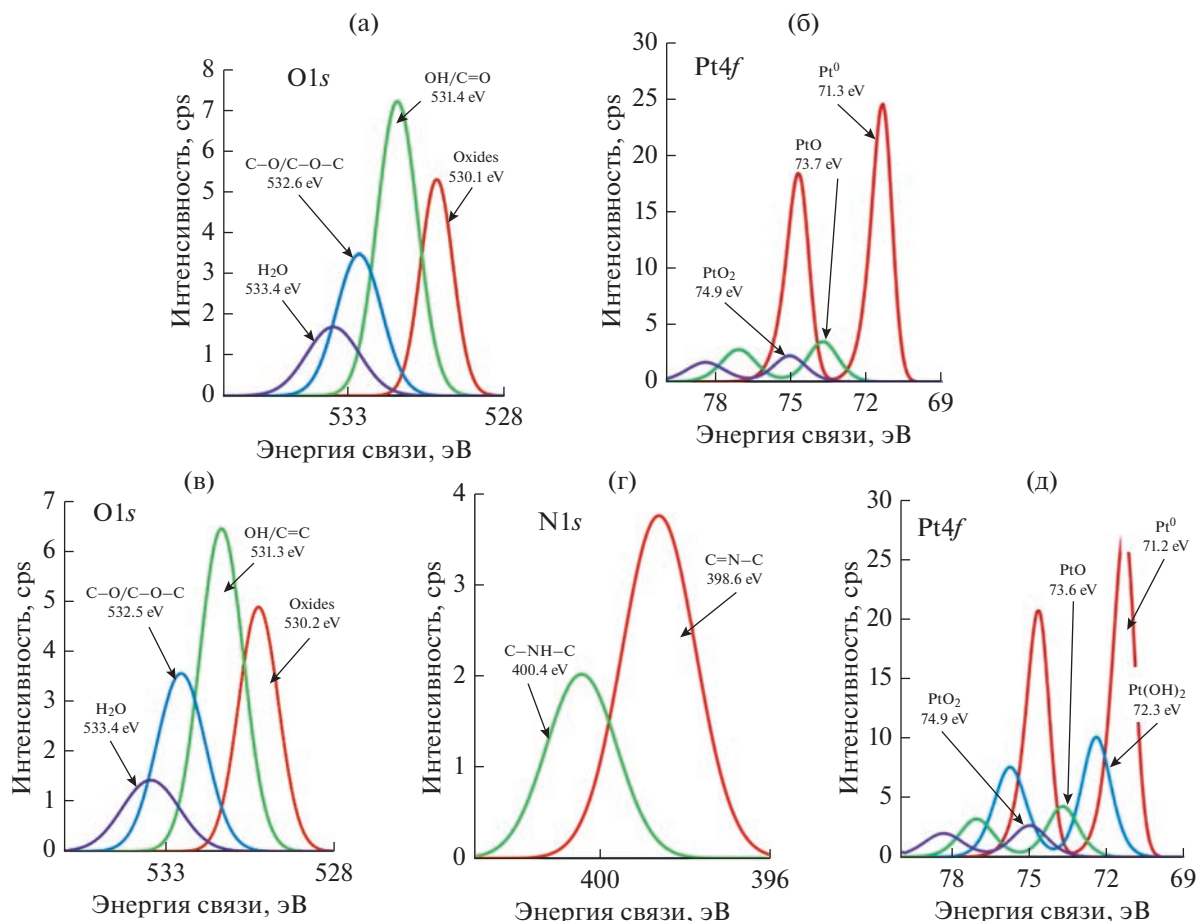


Рис. 1. РФЭ спектры O1s (а) и Pt4f(б) на Pt/УНТ_{NaOH} и O1s (в), N1s (г) и Pt4f(д) на 20Pt/УНТ_{NaOH} + N.

(табл. 2), показало, что снижение $S_{\text{ЭАП}}$ после 1000 циклов не превышает 3%.

Электрохимические характеристики Pt-содержащих катализаторов. Ранее было показано в [31], что использование допированных УНТ позволяет синтезировать катализаторы с увеличенной поверхностью платины. Это связано с тем, что допирование азотом приводит к образованию большого числа активных центров, по которым происходит формирование частиц Pt. Таким образом, при одинаковом массовом содержании Pt большое число активных центров на поверхности УНТ_{NaOH} + N позволяет синтезировать большее число частиц Pt с меньшими размерами, это приводит к росту поверхности Pt (рис. 3, табл. 3).

При содержании 60 мас. % удельная поверхность Pt снижается за счет укрупнения частиц Pt, т.е. зарождение новых частиц не происходит, так как недостаточно активных центров, а осаждение платины происходит на имеющихся частицах.

На основании ЦВА рассчитана поверхность Pt на рабочем электроде. Ее величина возрастает с увеличением массового содержания Pt. Предпо-

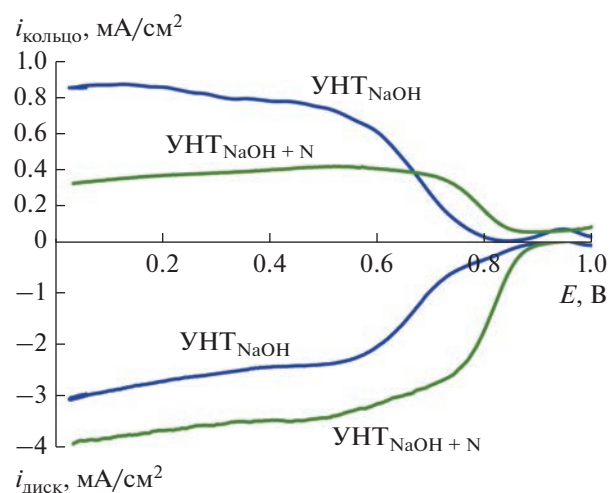


Рис. 2. Поляризационные кривые восстановления O_2 на дисковом электроде и соответствующие им кривые окисления NO_2^- на кольцевом электроде для УНТ_{NaOH} и УНТ_{NaOH} + N, 0.1 М КОН, 100 мкг/см², 5 мВ/с, 1500 об./мин, $E_{\text{кольцо}} = 1.2$ В.

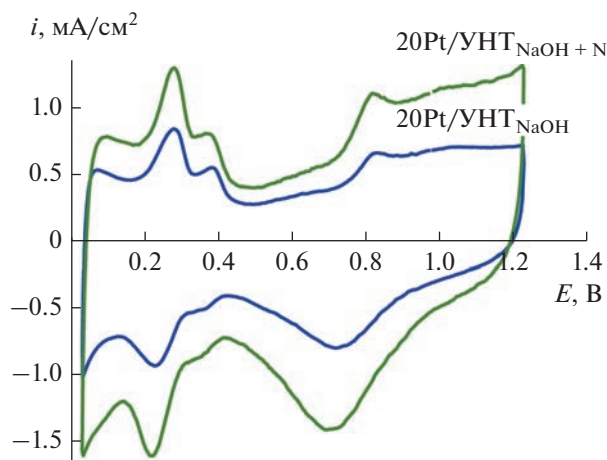


Рис. 3. ЦВА, записанные на катализаторах с содержанием 20 мас. % Pt, 0.1 М КОН, 50 мВ/с, 100 мкг/см².

лагая, что величина поверхности одного типа носителя постоянна для ряда катализаторов, то при увеличении Pt, мас. %, отношение поверхности носителя к поверхности Pt на электроде падает, т.е. уменьшается доля поверхности свободной от платины.

Важнейшей характеристикой электрокатализаторов является их стабильность. На рис. 4 пред-

ставлена диаграмма относительного снижения S_{Pt} в процессе циклирования для Pt/УНТ_{NaOH} и Pt/УНТ_{NaOH + N} с различным массовым содержанием Pt. По полученным результатам можно сделать вывод, что на стабильность оказывают влияние несколько факторов: во-первых, это поверхность носителя. Согласно литературным данным [32], азот в составе поверхности увеличивает прочность связи металла с носителем за счет изменения электронной структуры УНТ. Таким образом, катализаторы на допированных УНТ проявляют более высокую стабильность по сравнению с катализаторами на УНТ_{NaOH}. Во-вторых, размер частиц платины. Видно, что при большем содержании платины, где частички крупнее, деградация ее поверхности происходит медленнее.

Согласно полученным данным (табл. 3, рис. 4), наибольшая скорость деградации платины наблюдается в течение первых 500 циклов, когда происходит растворение и переосаждение мелких наночастиц Pt. Другими словами, прежде всего растворяются мелкие частицы Pt, которые могут осажаться на более крупных за счет разницы в поверхностной свободной энергии [33]. Более крупные частицы менее подвержены деградации, в результате снижение поверхности Pt замедляется.

Таблица 3. Величина поверхности Pt/УНТ катализаторов до и после коррозионного тестирования

Катализатор	Pt, мас. %	S_{Pt} на электроде, см ²	S_{Pt} , м ² /г	S_{Pt} , м ² /г после 500 циклов	S_{Pt} , м ² /г после 1000 циклов
Pt/УНТ _{NaOH}	10	1.0	52.2	31.8	19.3
	20	2.3	58.7	36.4	22
	40	4.6	57.3	58.0	25.7
	60	5.4	45	32.1	23.4
Pt/УНТ _{NaOH + N}	10	1.6	80	52.8	34.4
	20	3.3	81.9	51.6	36.8
	40	6.3	78.6	57.8	41.6
	60	7.0	58.5	40.2	33.9

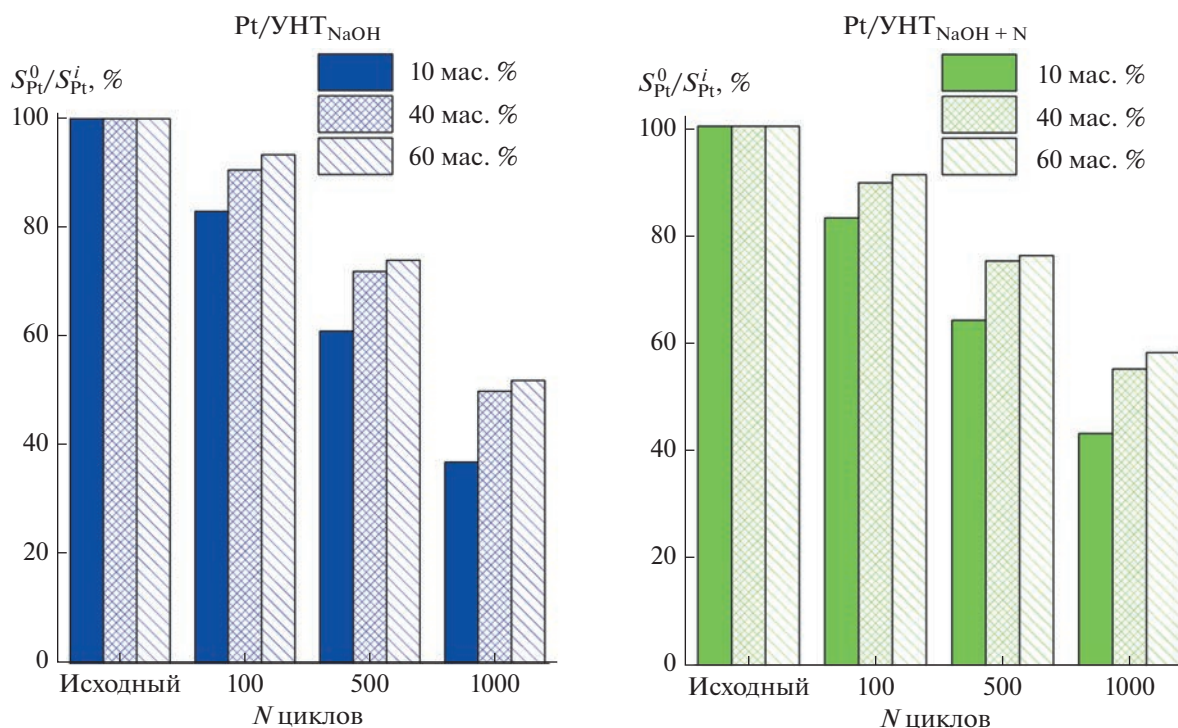


Рис. 4. Диаграммы изменения относительной величины поверхности платины в ходе ускоренного коррозионного тестирования для 10, 40 и 60 мас. % Pt, 0.1 М КОН, 50 мВ/с, 100 мкг/см².

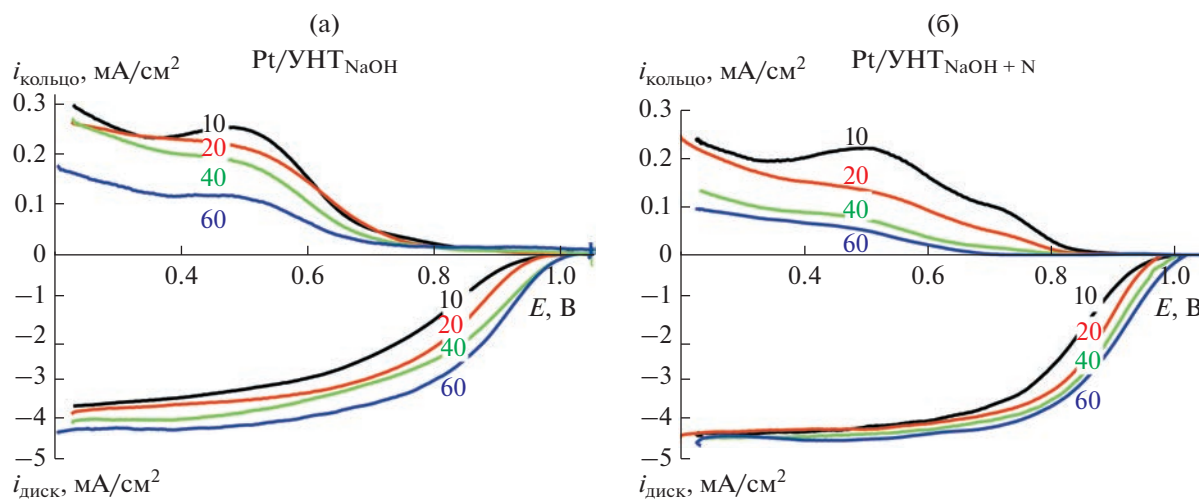


Рис. 5. Поляризационные кривые восстановления O_2 на дисковом электроде и соответствующие им кривые окисления HO_2^- на кольцевом электроде на: Pt/UHT_{NaOH} (а) и Pt/UHT_{NaOH + N} (б), с различным содержанием Pt (указано на рисунке), 0.1 М КОН, 100 мкг/см², 5 мВ/с, 1500 об./мин, $E_{\text{кольцо}} = 1.2$ В.

Активность исследуемых катализаторов в РВК в щелочном электролите. На рис. 5 представлены поляризационные кривые восстановления кислорода на дисковом и окисления пероксида водорода на кольцевом электродах. Видно, что окис-

ление перекиси происходит при значительно менее положительных потенциалах, чем начало восстановления кислорода. Таким образом, в кинетической области потенциалов (1.0–0.75 В) восстановление происходит напрямую до воды

Таблица 4. Электрохимические характеристики Pt-катализаторов

Катализатор	Pt, мас. %	$E_{1/2}$, В	$i_{\text{кин}}$, мА/см ² , при 0.90 В	n при 0.4 В	HO_2^- , %, при 0.4 В	k_1/k_2 при 0.7 В
Pt/УНТ _{NaOH}	10	0.81	0.41	3.4	30.0	5.2
	20	0.84	0.80	3.44	29.0	6.8
	40	0.87	1.40	3.66	15.4	11
	60	0.88	1.75	3.75	12.1	20
Pt/УНТ _{NaOH + N}	10	0.81	0.80	3.62	18.6	7
	20	0.87	1.45	3.72	14.2	9.8
	40	0.89	1.85	3.80	8.5	29
	60	0.90	2.18	3.86	6.8	41

по 4-электронному пути. При достижении ~ 0.7 В наблюдается рост тока на кольце. Образование пероксида водорода при этом потенциале, вероятно, связано с увеличением вклада тока восстановления кислорода на поверхности носителя, свободной от платины, в общий ток РВК. При этом, так как на УНТ_{NaOH + N} токи окисления пероксида водорода ниже, чем на УНТ_{NaOH} (рис. 2), то и на катализаторах Pt/УНТ_{NaOH + N} образуется меньше перекиси, что свидетельствует о значительной роли поверхности носителя в процессе восстановления кислорода.

Катализаторы на допированных УНТ характеризуются большими значениями потенциала полуволны и числом электронов, участвующих в реакции, а также меньшим выходом пероксида водорода (табл. 4), что говорит об их большей селективности в отношении прямого восстановления кислорода до воды. Наибольший ток в кинетической области ($i_{\text{кин}}$) соответствует высокому содержанию платины, 40 и 60 мас. %. Таким образом, чем выше активность носителя, тем меньше выход пероксида водорода. При этом с увеличением содержания платины увеличивается и потенциал полуволны, и число электронов, участвующих в реакции. Соответственно, выход пероксида водорода снижается, т.к. уменьшается доля поверхности, свободной от платины.

Для дальнейших исследований влияния массы платины на электрокаталитические характеристики была выбрана система на допированных УНТ. Для катализаторов с содержанием 10, 20, 40 и 60 мас. % Pt, синтезированных на УНТ_{NaOH + N}, были записаны поляризационные кривые при различных скоростях вращения электрода

(рис. 6). Основные различия для исследуемых катализаторов состоят в величине токов окисления пероксида водорода на кольцевом электроде. В ряду увеличения Pt, мас. %, величина токов на кольцевом электроде снижается, как и выход пероксида водорода (табл. 4).

На рис. 7 представлена зависимость числа электронов (n) и выхода пероксида водорода от потенциала электрода. Видно, что с увеличением поляризации снижается число электронов, участвующих в реакции (кривые I' – $4'$) и возрастает выход пероксида водорода (кривые I – 4). Это указывает на то, что при потенциалах ниже 0.7 В, суммарный ток восстановления кислорода включает ток 2-электронного восстановления O_2 на поверхности носителя, свободной от платины.

Были рассчитаны константы реакций прямого восстановления кислорода до воды k_1 , и через промежуточное образование пероксида водорода k_2 .

На первом этапе строили зависимость $I_{\text{д}}^{\text{теор}} - I_{\text{д}}^* N / I_{\text{к}}$ от $w^{0.5}$, где $I_{\text{д}}^{\text{теор}}$ – теоретический предельный диффузионный ток на дисковом электроде, рассчитанный при определенной скорости вращения электрода w . В этих координатах наклон прямой ($\text{tg} \alpha$) равен

$$\text{tg} \alpha = \frac{2 \times Z_{\text{O}_2}}{k_2}, \quad (4)$$

где $Z_{\text{O}_2} = 0.62 D_{\text{O}_2}^{2/3} v^{-1/6}$, D_{O_2} – коэффициент диффузии кислорода в растворе электролита (2×10^{-5} см²/с), v – кинематическая вязкость раствора (0.905×10^{-2} см²/с) [34].

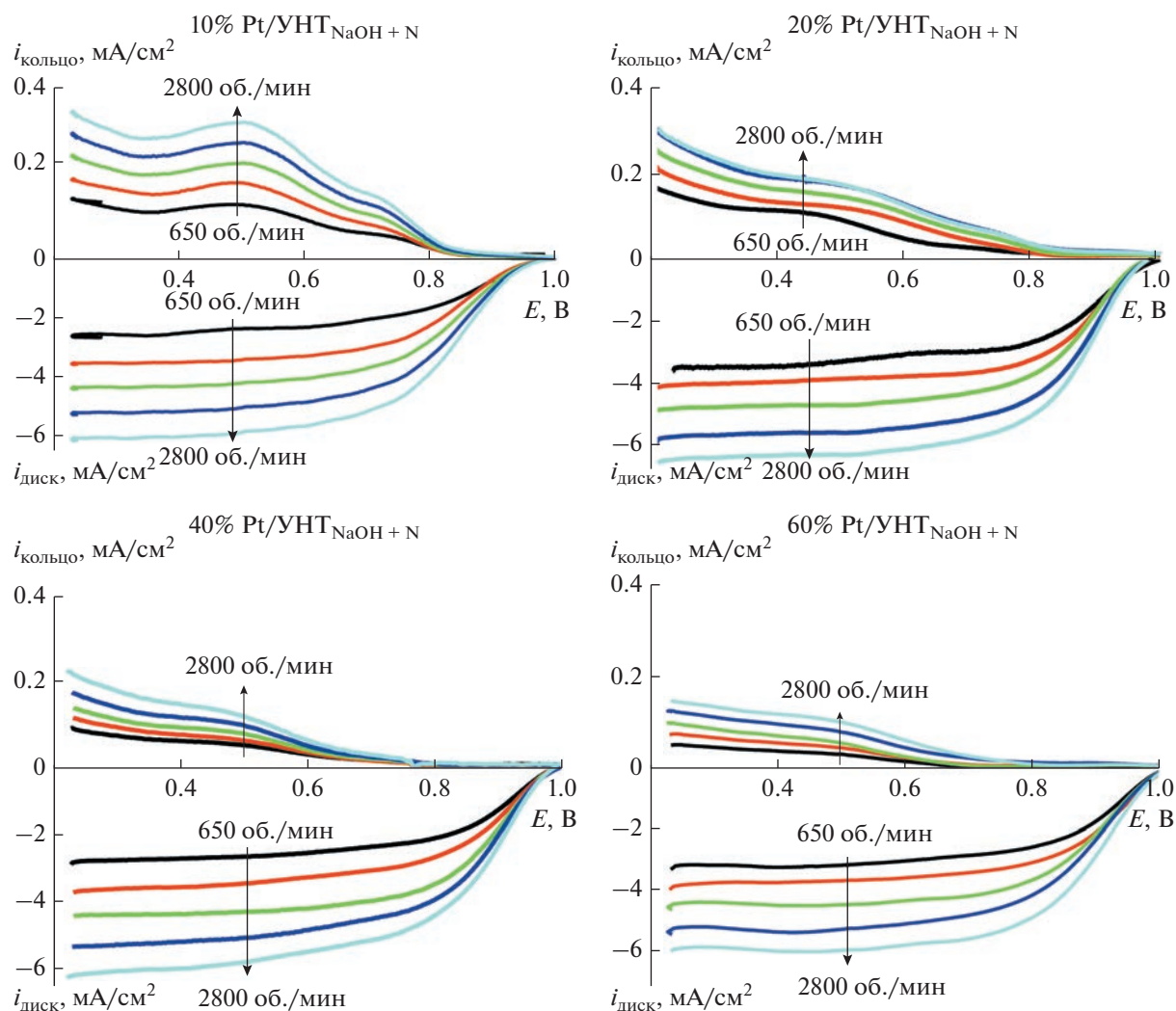


Рис. 6. Поляризационные кривые восстановления O_2 на дисковом электроде и соответствующие им кривые окисления NO_2^- на кольцевом электроде для катализаторов на $УНТ_{NaOH + N}$ с различным содержанием Pt (указано на рисунке), 0,1 М КОН, 100 мкг/см², 5 мВ/с, $E_{кольцо} = 1.2$ В.

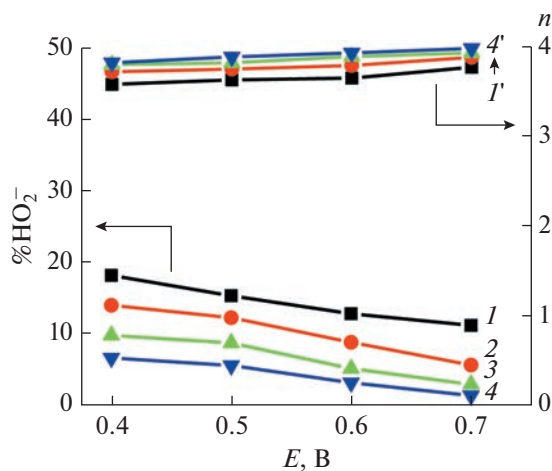


Рис. 7. Зависимость числа электронов (n), участвующих в реакции ($1'$, $2'$, $3'$, $4'$) и выхода пероксида водорода (1 , 2 , 3 , 4) от потенциала электрода для $Pt/УНТ_{NaOH + N}$ с содержанием Pt 1 , $1'$ – 10 мас. %, 2 , $2'$ – 20 мас. %, 3 , $3'$ – 40 мас. %, 4 , $4'$ – 60 мас. %, 0,1 М КОН, 1500 об./мин, 100 мкг/см².

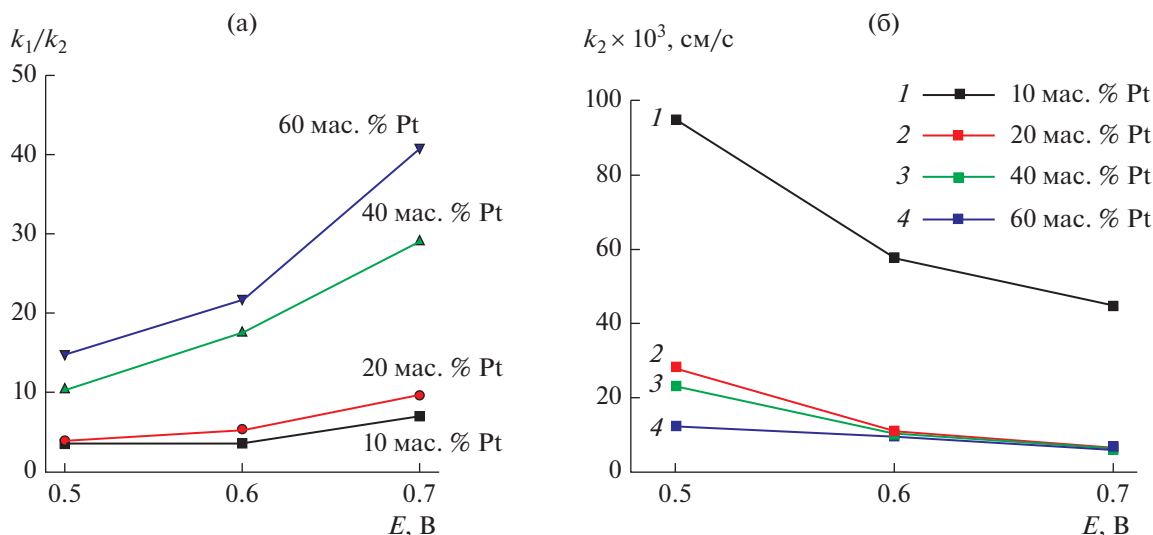


Рис. 8. (а) Зависимость отношения каталитических констант k_1/k_2 от потенциала электрода для Pt/УНТ_{NaOH+N} с различным массовым содержанием Pt. (б) Зависимость каталитической константы реакции с образованием пероксида водорода (k_2) от потенциала электрода для Pt/УНТ_{NaOH+N} с различным содержанием платины (указано на рисунке).

Затем строили зависимости в координатах $I_d^* N / I_k$ от $w^{-0.5}$. Прямые в этих координатах отсекают на оси ординат отрезок, равный $1 + 2k_1/k_2$, что позволяет определить отношение констант k_1/k_2 . Зная величину константы k_2 , константу k_1 определяли из их отношения [21].

Наибольшее отношение k_1/k_2 (табл. 4) наблюдается для катализатора 60Pt/УНТ_{NaOH+N} и снижается при уменьшении Pt, мас. %. Это происходит за счет увеличения константы k_2 , которая отвечает за образование пероксида водорода. При смещении потенциала электрода в сторону меньших значений отношение констант снижается (рис. 8а), т.е. возрастает скорость реакции восстановления кислорода до пероксида водорода. При этом наибольшее значение k_2 соответствует наименьшему содержанию платины — 10 мас. %, и составляет 44.9×10^{-3} см/с при 0.7 В.

Таким образом, в ряду увеличения массового содержания платины константа k_2 и выход перекиси снижаются. И это является еще одним фактором увеличения стабильности рассматриваемых систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы Pt-катализаторы с различным массовым содержанием Pt: 10, 20, 40, 60 мас. %, на двух типах модифицированных УНТ: функционализированных NaOH и допированных атомами N.

На УНТ, допированных атомами азота, число электронов, участвующих в РВК, возрастает до 3.2, это свидетельствует об увеличении селектив-

ности в реакции, протекающей непосредственно до воды на этом типе нанотрубок.

Показано влияние типа модификации поверхности носителя — при одинаковом количестве нанесенной Pt, чем больше активных центров на поверхности носителя, тем больше поверхность платины за счет осаждения большего числа частиц Pt с меньшими размерами.

Чем больше отношение поверхности Pt к поверхности носителя, тем меньше пероксида водорода образуется в ходе реакции. Наибольшая селективность в РВК при непосредственном восстановлении кислорода до воды наблюдается для катализаторов с высоким содержанием платины 40 и 60 Pt/УНТ_{NaOH+N}, при этом величина n близка к 4. Для этих катализаторов отношение поверхности платины к поверхности носителя наибольшее.

Таким образом, по совокупности результатов настоящего исследования катализаторы с 60 и 40 мас. % Pt/УНТ_{NaOH+N} являются наиболее перспективными для щелочных топливных элементов. Однако, с целью уменьшения стоимости катодных электрокатализаторов дальнейшие исследования должны быть направлены на разработку методов модификации углеродных материалов, в том числе увеличение степени допирования азотом УНТ, что позволит значительно увеличить долю прямой реакции электровосстановления кислорода до воды.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Конфликта интересов нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thandavarayan, S. and Viswanathan, S., *Electrocatalysts for Low Temperature Fuel Cells. Fundamentals and Recent Trends*, Weinheim, Germany: Wiley VCH, 2017. 616 p.
2. Ramaswamy, N. and Mukerjee, S., Alkaline Anion-Exchange Membrane Fuel Cells: Challenges in Electrocatalysis and Interfacial Charge Transfer, *Chem. Rev.*, 2019, vol. 119, p. 11945.
3. Xing, W., Yin, G., and Zhang, J., *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, 1st ed, Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 2014. p. 322.
4. Shinozak, K., Zack, J.W., Richards, R.M., Pivovar, B.S., and Kocha, S.S., Oxygen Reduction Reaction Measurements on Platinum Electrocatalysts Utilizing Rotating Disk Electrode Technique: I. Impact of Impurities, Measurement Protocols and Applied Corrections, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, no.10, p. 162.
5. Li, L., Hu, L., Li, J., and We, Z., Enhanced stability of Pt nanoparticles electrocatalysts for fuel cells, *Nano Res.*, 2015, vol. 3, p. 418.
6. Capelo, A., Esteves, M.A., de Sa, A.I., Silva, R.A., Canguero, L., Almeida, A., Vilar, R., and Rangel, C.M., Stability and durability under potential cycling of Pt/C catalyst with new surface-functionalized carbon support, *Internat. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, p. 12962.
7. Su, L., Jia, W.Z., Li, C.M., and Lei, Y., Mechanisms for enhanced performance of platinum-based electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells, *ChemSusChem.*, 2014, vol. 7, p. 361.
8. Timperman, L., Feng, Y.J., Vogel, W., and Alonso-Vant, N., Substrate effect on oxygen reduction electrocatalysis, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 7558.
9. Dubau, L., Castanheira, L., Maillard, F., Chatenet, M., Lottin, O., Maranzana, G., Dillet, J., Lamibrac, A., Perrin, J.C., and Moukheiber, E., A review of PEM fuel cell durability: Materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies, *WIREs: Energy Environ*, 2014, vol. 3, p. 540.
10. Wang, Y.-J., Fang, B., Li, H., Bi, X.T., and Wang, H., Progress in modified carbon support materials for Pt and Pt-alloy cathode catalysts in polymer electrolyte membrane fuel cells, *Progress in Mater. Science*, 2016, vol. 82, p. 445.
11. Kang, S., Kim, H., and Chung, Y.H., Recent developments of nano-structured materials as the catalysts for oxygen reduction reaction, *Nano Conver*, 2018, vol. 5, no. 13.
12. Molina-García, M.A. and Rees, N.V., Effect of catalyst carbon supports on the oxygen reduction reaction in alkaline media: a comparative study, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 94669.
13. Samad, S., Loh, K.S., Wong, W.Y., Lee, T.K., Sunarso, J., Chong, S.T., and Wan Dau, W.R., Carbon and non-carbon support materials for platinum-based catalysts in fuel cells, *Internat. J. Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, p. 7823.
14. Ramli, Z.A.C. and Kamarudin, S.K., Platinum-Based Catalysts on Various Carbon Supports and Conducting Polymers for Direct Methanol Fuel Cell Applications: a Review, *Nanoscale Res Lett*, 2018, vol. 13, no. 410.
15. Ortiz-Herrera, J.C., Tellez-Cruz, M.M., Solorza-Feria, O., and Medina, D.I., Effect of Different Carbon Supports on the Activity of PtNi Bimetallic Catalysts toward the Oxygen Reduction, *Catalysts*, 2022, vol. 12, p. 477.
16. Zhang, Q., Huang, J.-Q., Qian, W.-Z., Zhang, Y.-Y., and Wei, F., The Road for Nanomaterials Industry: A Review of Carbon Nanotube Production, Post Treatment, and Bulk Applications for Composites and Energy Storage, *Small*, 2013, vol. 9, p. 1237.
17. Paraknowitsch, J.P. and Thomas, A., Doping carbons beyond nitrogen: an overview of advanced heteroatom doped carbons with boron, sulphur and phosphorus for energy applications, *Energy Environ. Sci.*, 2013, vol. 6, p. 2839.
18. Hu, C. and Dai, L., Doping of carbon materials for metal-free electrocatalysis, *Adv. Mater.*, 2019, vol. 31, p. 1804672.
19. Singh, S.K., Takeyasu, K., and Nakamura, J., Active sites and mechanism of oxygen reduction reaction electrocatalysis on nitrogen-doped carbon materials, *Adv. Mater.*, 2019, vol. 31, p. 1804297.
20. Zhang, X., Zhang, X., Zhao, S., Wang, Y.Q., Lin, X., Tian, Z.Q., Shen, P.K., and Jiang, S.P., Precursor modulated active sites of nitrogen doped graphene-based carbon catalysts via one-step pyrolysis method for the enhanced oxygen reduction reaction, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 370, p. 137712.
21. Тарасевич, М.Р., Хрущева, Е.И. Филиновский, В.Ю., *Вращающийся дисковый электрод с кольцом*, М.: Наука, 1987. 248 с.
22. Gloaguen, F., Andolfatto, F., Durand, R., and Ozil, P., Kinetic study of electrochemical reactions at catalyst-recast ionomer interfaces from thin active layer modelling, *J. Appl. Electrochem.*, 1994, vol. 24, p. 863.
23. Paulus, U.A., Schmidt, T.J., Gasteiger, H.A., and Behm, R.J., Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, vol. 495, p. 134.
24. Cardoso, E.S.F., Fortunato, G.V., and Gilberto, M., Use of Rotating Ring-Disk Electrodes to Investigate Graphene Nanoribbon Loadings for the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Medium, *ChemElectroChem.*, 2018, vol. 5, p. 1691.
25. Мищенко, К.П., Равдель, А.А., ред. *Краткий справочник физико-химических величин*. Л.: Химия, 1974. С. 134. [Mishchenko, K.P. and Ravdel, A.A., eds. *Kratkiy spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin*. (in Russian). Leningrad: Khimiya, 1974, p. 134.]
26. Jiaa, Z., Yina, G., and Zhang, J., *Rotating ring-disk electrode method*, in *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*. Xing, W., Yin, G., and Zhang, J., Eds, Amsterdam: Elsevier Science Ltd., 2014, p. 199.
27. Богдановская, В.А., Кузов, А.В., Радина, М.В., Филимонов, В.Я., Сударев, Г.М., Осина, М.А. Устойчивость к деградации и активность катализаторов с различным содержанием платины, синтезированных на углеродных нанотрубках. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 1083. [Bogdanovskaya, V.A., Kuzov, A.V., Radina, M.V., Filimonov, V.Ya, Su-

- darev, G.M., and Osina, M.A., Stability against Degradation and Activity of Catalysts with Different Platinum Load Synthesized at Carbon Nanotubes, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 969.]
28. Volfkovich, Y.M., Sakars, A.V., and Volinsky, A.A., Application of the standard porosimetry method for nanomaterials, *Internat. J. Nanotechnol.*, 2005, vol. 2, p. 292.
29. Bogdanovskaya, V.A., Vernigor, I.E., Radina, M.V., Sobolev, V.D., Andreev, V.N., and Nikolskaya, N.F., Modified Carbon Nanotubes: Surface Properties and Activity in Oxygen Reduction Reaction, *Catalysts*, 2021, vol. 11, p. 1354.
30. Bogdanovskaya, V.A., Vernigor, I.E., Radina, M.V., Andreev, V.N., Korchagin, O.V., and Novikov, V.T., Carbon Nanotube Modified by (O, N, P) Atoms as Effective Catalysts for Electroreduction of Oxygen in Alkaline Media, *Catalysts*, 2020, vol. 10, p. 892.
31. Богдановская, В.А., Вернигор, И.Е., Радина, М.В., Панченко, Н.В., Андреев, В.Н. Реакция электровосстановления кислорода на модифицированных углеродных нанотрубках в щелочном электролите. *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С. 523. [Bogdanovskaya, V.A., Vernigor, I.E., Radina, M.V., Panchenko, N.V., and Andreev, V.N., Oxygen electroreduction reaction on modified carbon nanotubes in an alkaline electrolyte, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 755.]
32. Perazzolo, V., Brandiele, R., Durante, C., Zerbetto, M., Causin, V., Rizzi, G.A., Cerri, I., Granozzi, G., and Gennaro, A., Density Functional Theory (DFT) and experimental evidences of metalesupport interaction in platinum nanoparticles supported on nitrogen- and sulfur-doped mesoporous carbons: synthesis, activity, and stability, *ACS Catal*, 2018, vol. 8, p. 1122.
33. Hansen, T.W., DeLaRiva, A.T., Challa, S.R., and Datye, A.K., Sintering of catalytic nanoparticles: Particle migration or Ostwald ripening? *Acc. Chem. Res.*, 2013, vol. 46, p. 1720.
34. Кнастер, М.Б., Апельбаум, Л.А. Растворимость водорода и кислорода в концентрированных растворах едкого кали. *Журн. физ. химии*. 1964. № 8. С. 223. [Knaster, M.B. and Apelbaum, L.A., Solubility of hydrogen and oxygen in concentrated solutions of caustic potash, *J. Phys. Chem.* (in Russian), 1964, no. 8, p. 223.]

УДК 544.6;621.35

САМОРАЗРЯД СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ (ОБЗОР)¹

© 2023 г. Ю. М. Вольфкович*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, 119991 Россия*

**e-mail: yuvolf40@mail.ru*

Поступила в редакцию 04.06.2022 г.

После доработки 09.07.2022 г.

Принята к публикации 30.08.2022 г.

Была рассмотрена литература по следующим вопросам: преимущества электрохимических суперконденсаторов (ЭХСК) перед аккумуляторами. Показано, что основным недостатком ЭХСК является быстрый саморазряд. Проведено исследование саморазряда ЭХСК; были описаны методы исследования саморазряда, влияние на саморазряд функциональных углеродных групп (ФГ), механизмы саморазряда и математическое моделирование саморазряда. Была описана разработка новых устройств суперконденсаторов для минимизации саморазряда, а именно добавки в электролит, твердотельные суперконденсаторы, ЭХСК с ионообменными мембранами, использование беспримесных электролитов, методы химической модификации электродов для замедления саморазряда. Было проведено исследование саморазряда ЭХСК с электродами на основе активированной углеродной (АУ) ткани CN 900 компании Kugaгау с водным электролитом 1 М MgSO_4 . Установлено, что скорость саморазряда через ~70 мин после его начала пропорциональна напряжению заряда. Зависимость же скорости саморазряда через 2000 мин после его начала от напряжения имеет минимум. Этот минимум объясняется, во-первых, существенным вкладом в емкость псевдоемкости фарадеевских редокс-реакций ФГ, а во-вторых, само наличие этих групп увеличивает скорость саморазряда. В области низких напряжений доминирует первый фактор, а в области высоких напряжений — второй фактор.

Ключевые слова: саморазряд, суперконденсатор, функциональная группа, активированный уголь, двойной электрический слой

DOI: 10.31857/S0424857023010267, EDN: JZJCCN

1. ВВЕДЕНИЕ

Согласно общепринятому определению, впервые сформулированному Конвеем, электрохимическими суперконденсаторами (ЭХСК) называются электрохимические устройства, в которых протекают квазиобратимые электрохимические зарядно-разрядные процессы, и форма гальваностатических зарядных и разрядных кривых которых близка к линейной, т.е. близка к виду соответствующих зависимостей для обычных электростатических конденсаторов [1]. ЭХСК имеют ряд существенных преимуществ перед аккумуляторами: практически бесконечная циклируемость, намного более высокая удельная мощность, принципиальная возможность получения энергетического КПД, приближающегося к 100%. В противоположность этому, энергетический КПД у аккумуляторов существенно ограничен поляризацией электродных реакций [2].

2. ПРЕИМУЩЕСТВА СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ ПЕРЕД АККУМУЛЯТОРАМИ

Промышленность ЭХСК в настоящее время испытывает бурный рост, что стимулирует исследования и внедрение их в новые области практического применения [1, 2]. ЭХСК имеют много преимуществ перед аккумуляторами: намного более длительное время работы, практически бесконечная циклируемость (от сотен тысяч до миллиона циклов, в то время как у аккумуляторов — только несколько сотен или тысяч циклов), намного более высокая удельная мощность, сравнительная дешевизна, возможность функционирования в широком диапазоне времен заряда-разряда и температур, экологичность и др. Очень важным преимуществом ЭХСК перед аккумуляторами является принципиальная возможность получения КПД по энергии (отношение энергии разряда к энергии заряда), приближающегося к 100%. Это может быть достигнуто в случае практического доминирования вклада емкости двойного электрического слоя (ДЭС) в полную ем-

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

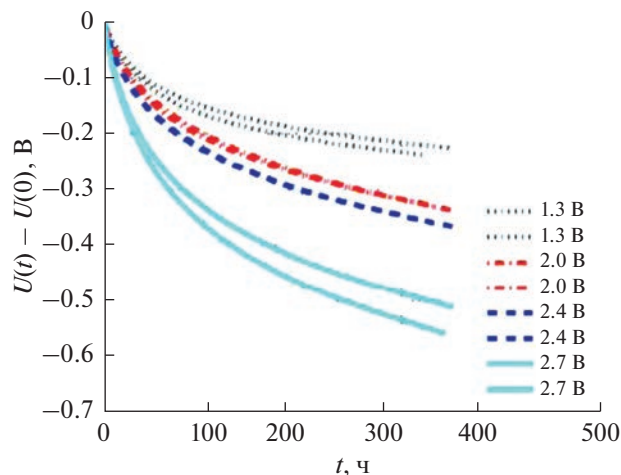


Рис. 1. Зависимости $U(t) - U(0)$ от времени, где $U(0)$ — начальное напряжение, $U(t)$ — текущее напряжение для коммерческого ЭХСК марки Supercap с ацетонитрильным электролитом [9].

кость ЭХСК, что имеет место в двойнослойных суперконденсаторах (ДСК) [3]. В противоположность этому, величина КПД по энергии у аккумуляторов очень ограничена поляризацией электродных реакций. Возможность получения энергетического КПД, приближающегося к 100%, создает перспективу применения ЭХСК для сглаживания пиковых нагрузок электрических сетей.

Еще одним преимуществом ЭХСК является использование их для опреснения воды методом емкостной деионизации воды (ЕДВ), в котором используются такие же электрохимические ячейки с двумя электродами на основе высокодисперсных углеродных материалов (ВДУМ) с высокой площадью удельной поверхности $500\text{--}2500\text{ м}^2\text{ г}^{-1}$, использующиеся также в ЭХСК [4, 5]. Метод ЕДВ требует минимальных энергетических затрат по сравнению со всеми другими опреснительными методами, в том числе и перед наиболее распространенным в промышленности методом обратного осмоса.

3. ОСНОВНОЙ НЕДОСТАТОК ЭХСК — БЫСТРЫЙ САМОРАЗРЯД

Существенным недостатком суперконденсаторов является их быстрый саморазряд, выражающийся в снижении напряжения и запасенной энергии после заряжения и размыкания внешней электрической цепи [4, 5]. В подавляющем большинстве публикаций, посвященных ЭХСК (а их уже многие тысячи), в рекламных целях отсутствует упоминание о саморазряде, поэтому очень важным является систематическое исследование этого вредного явления и выработка мер, снижающих скорость саморазряда, а значит, способ-

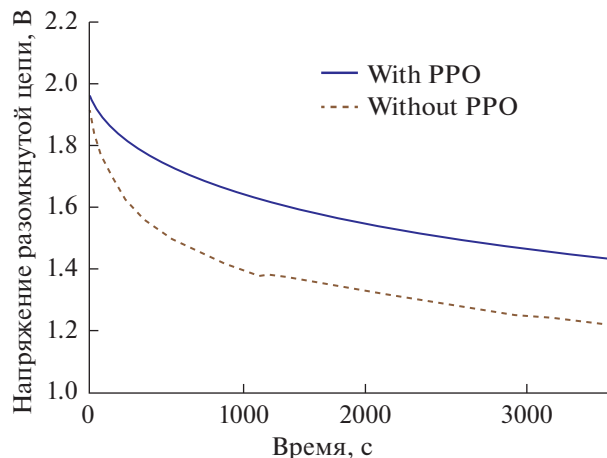


Рис. 2. Профиль саморазряда в двух ЭХСК с блокировкой (with PPO) и без нее (without PPO). Оба суперконденсатора заряжались до 2.0 В в течение 18 ч до напряжения холостого хода [10].

ствующим расширению применения ЭХСК в различных областях народного хозяйства и обороны.

В [6, 7] предположено, что явление саморазряда свидетельствует о том, что ЭХСК находится в неравновесном состоянии и стремится к термодинамическому равновесию. Был сделан вывод о том, что саморазряд — это неизбежная проблема для ЭХСК с углеродными электродами. В работах [8, 9] было установлено, что потери напряжения в диапазоне 5–60% происходят в течение двух недель и что скорость саморазряда зависит от таких факторов, как начальное напряжение, температура, продолжительность заряда и предыстория.

4. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ САМОРАЗРЯДА

4.1. Измерение профилей напряжения

На рис. 1 приведены кривые профилей саморазряда, т.е. зависимости изменения напряжения от времени для разных начальных напряжений для коммерческих ЭХСК марки Supercap с ацетонитрильным, т.е. неводным, электролитом [9].

Из этого рисунка видно, скорость уменьшения напряжения со временем после размыкания электрической цепи, характеризующая саморазряд, возрастает с увеличением начального напряжения $U(0)$. В работе [9] была разработана простая математическая модель, объясняющая механизмы спада напряжения и токи утечки. Было также показано, что саморазряд увеличивается при повышении температуры.

На рис. 2 приведены типичные профили саморазряда для двух ЭХСК с блокировкой электродов и без нее. Оба конденсатора потенциостатически заряжались до 2.0 В в течение 18 ч до напряжения холостого хода [9]. В этой работе было

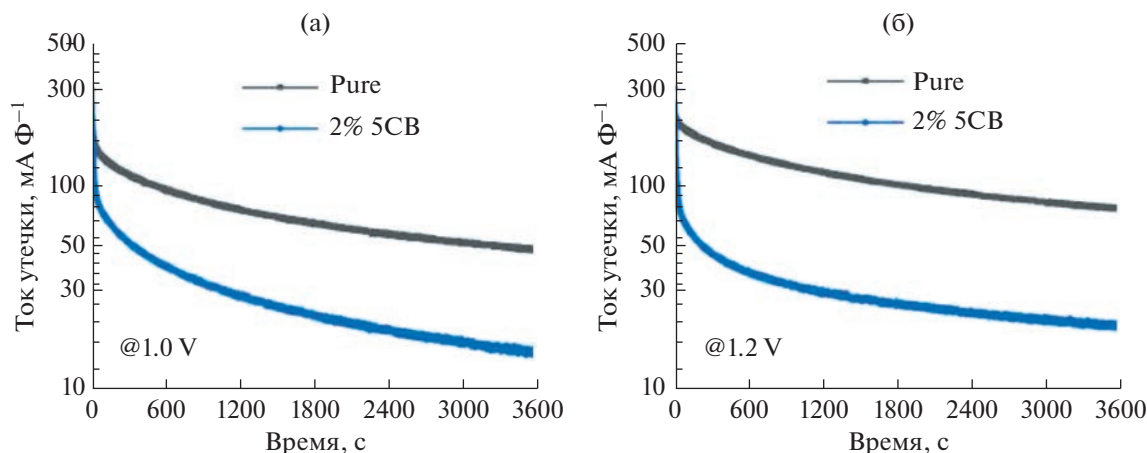


Рис. 3. Токи утечки при различных напряжениях с течением времени: (а) 1 В, (б) 1.2 В [11]. (Обозначения: Pure — чистый образец, т.е. без добавок.)

также исследовано применение ультратонкого слоя электроосажденного поли (п-фениленоксида) (PPO) в качестве блокирующего слоя для уменьшения тока утечки, т.е. саморазряда. Полимер сначала осаждали на стеклоуглеродный электрод. Из этого рисунка видно, что цель уменьшения саморазряда была таким образом достигнута.

4.2. Измерение токов утечки

Измерение тока утечки заключается в задании определенного напряжения ЭХСК и измерении изменения тока во времени. Обычно через какое-то, часто длительное время эта падающая зависимость выходит на плато, которое характеризует ток утечки. Чем больше величина тока утечки, тем больше саморазряд. На рис. 3 приведены зависимости токов утечки при различных напряжениях с течением времени: (а) 1 и (б) 1.2 В [11].

В [11] было проведено сравнительное электрохимическое исследование ЭХСК, содержащего водный электролит 1 М Li_2SO_4 и ЭХСК с жидкокристаллической (ЖК) добавкой 2% 4-*n*-пентил-4'-цианобифенил (5CB). В результате было показано, что ЭХСК, содержащий ЖК-добавку 5CB, проявляет пониженный саморазряд и меньший ток утечки без ущерба для емкостных характеристик при различных исходных напряжениях по сравнению с поведением устройства без 5CB. Объяснение этих различий в саморазряде заключалось в более медленной диффузии ионов, которая затрудняет саморазряд и снижает ток утечки. Ток утечки пропорционален скорости фарадеевской реакции. Скорость переноса электрона зависит от потенциала редокс-реакции. Согласно уравнению Тафеля, скорость фарадеевской реакции экспоненциально связана с перенапряжением и приводит к тому, что ток утечки увеличивается экспоненциально с увеличением напряже-

ния. В идеале, при отсутствии фарадеевских реакций ток утечки равен нулю. При этом емкость равна емкости ДЭС.

4.3. Измерение импеданса

В целом ряде работ саморазряд исследовался методом электрохимического импеданса [12–19]. На рис. 4 приведены измеренные и вычисленные частотные зависимости импеданса для ЭХСК с применением ультратонкого блокирующего слоя электроосажденного поли (п-фениленоксида) (PPO) для уменьшения саморазряда [13].

Эти зависимости рассчитывались путем использования эквивалентной электрической схемы, изображенной на рис. 5.

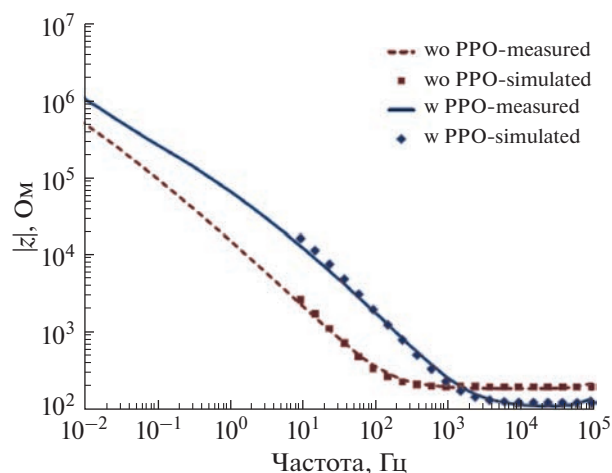


Рис. 4. Измеренные (measured) и вычисленные (simulated) частотные характеристики импеданса СК с PPO (w) и без PPO (wo) [13].

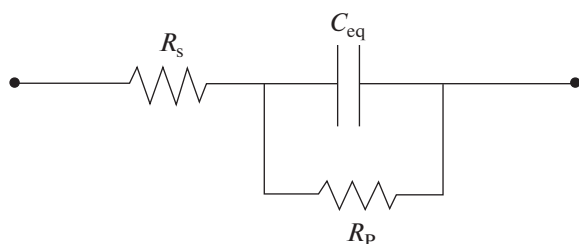


Рис. 5. Электрическая эквивалентная схема для ЭХСК, где C_{eq} — емкость ДЭС, R_s — последовательное сопротивление, R_p — параллельное сопротивление [13].

Из рис. 4 видно, что применение блокирующего слоя приводит к увеличению импеданса в диапазоне частот от 10^{-2} до 10^3 Гц.

5. МЕХАНИЗМЫ САМОРАЗРЯДА

На основании исследования ЭХСК с различными углеродными материалами были установлены следующие механизмы саморазряда.

5.1. Перераспределение катионов и анионов в пористом электроде по толщине и по порам разных размеров [20–22]

Длительное заряджение позволяет ионам равномерно распределяться по порам разных размеров и по толщине электродов, и поэтому падение напряжения в период покоя (холостого хода) после заряджения существенно снижается. Данная модель способна предсказывать влияние продолжительности заряджения, начального напряжения и температуры на спад напряжения холостого хода [20–22]. Перераспределение заряда обусловлено разницей в доступности ионов к внутренней поверхности электрода. При более высоком начальном напряжении ЭХСК демонстрируют больший саморазряд, однако при достаточно длительном времени предварительного удержания заряда скорость саморазряда мала. Восстановление напряжения было обнаружено в ЭХСК с графеновыми электродами даже после полного разряда за счет механизма перераспределения заряда [24].

5.2. Окисление углерода

В работах [25, 26] было установлено, что окисление углерода и перераспределение заряда — это процессы, направленные на снижение градиентов потенциала в электродах, и они являются основными механизмами, связанными с саморазрядом в кислотно-водных электролитах. Различить эти механизмы оказывается сложной задачей, поскольку оба процесса характеризуются аналогичными профилями саморазряда. Для того чтобы

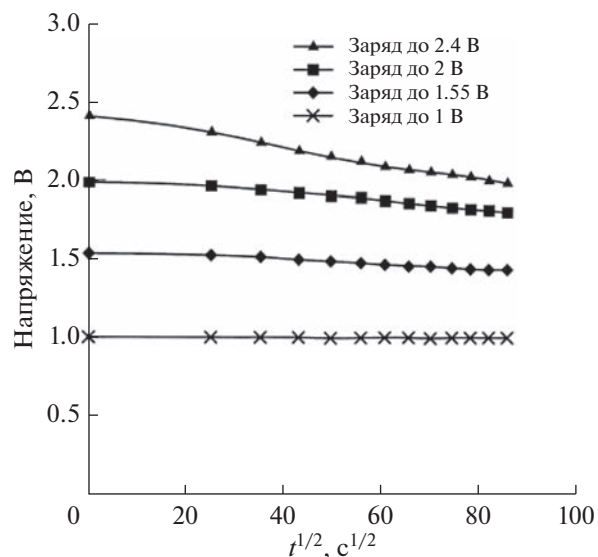


Рис. 6. Кривые зависимостей напряжения от $t^{1/2}$ для ЭХСК SCA272 в течение 120 мин саморазряда для четырех начальных напряжений [22].

решить эту проблему, была разработана новая экспериментальная методика. Было установлено, что перераспределение заряда является основным механизмом саморазряда с меньшим вкладом (17% от исходного саморазряда) процесса окисления углерода в графеновых электродах [24]. Была установлена корреляция между саморазрядом и скоростью окисления углерода. В процессе окисления активированной углеродной (АУ) ткани Spectracarb 2225 углерод окисляется до CO_2 и развивает функциональность поверхности со связями $C-O$ и $C=O$. Очевидно, что при больших величинах зарядного напряжения положительный электрод больше окисляется и это приводит к ускорению саморазряда. Это видно из рис. 6, на котором показаны зависимости напряжения от корня квадратного от времени ($t^{1/2}$) для углеродного ЭХСК SCA272 с органическим электролитом для четырех начальных напряжений [22].

Первоначально функциональные группы (ФГ) $C-O$ образуются преимущественно во время заряджения электрода; при саморазряде в основном образуются ФГ $C=O$. При повторных циклах заряда/разряда происходит истощение активных центров окисления углерода. Следовательно, удаление этих активных участков поверхности посредством электрохимического окисления существенно снижает саморазряд положительных углеродных электродов в ЭХСК с водными электролитами [26]. Следует отметить, что указанное влияние ФГ на саморазряд в данном случае имеет место для ЭХСК с неводным электролитом.

5.3. Челночный перенос ионов – продуктов редокс-реакций с одного электрода на другой и обратно [1, 22, 28–31]

Распространенным случаем такого челночного переноса является процесс, обусловленный наличием в электролите примесей ионов железа. Ионы Fe^{+3} вследствие электромиграции переносятся на отрицательный электрод, на котором они восстанавливаются до Fe^{+2} ; затем они мигрируют на положительный электрод, на котором окисляются до Fe^{+3} , и т.д. Источником ионов железа в электролите в основном является зола или коррозия корпуса ЭХСК. В [32] было исследовано влияние на саморазряд аналогичного челночного механизма, обусловленного многовалентными ионами марганца и титана. Ионы переменной валентности могут содержаться не только в виде примесей в электролите, но также в виде противоионов ФГ в АУ. Челночный перенос ионов может ограничиваться на разных стадиях [21, 23, 26, 27, 32]:

За – на стадии поляризации электродных реакций, зависящей от каталитической активности этих реакций;

Зб – на стадии барьера в виде ДЭС;

Зв – на стадиях диффузионного и электрического переноса ионов между электродами. В работах [26] было показано, что диффузионно-контролируемый механизм за счет примесей наблюдался при $E > 1.4$ В для положительного электрода и при $E < 1.2$ В для отрицательного электрода.

Согласно Конвею [1], скорости саморазряда определяются следующими механизмами процессов:

(а) Если саморазряд контролируется диффузией ионов, являющихся продуктами перезарядки, или редокс-реакций примесей, например, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, или других ионов элементов с переменной валентностью, то зависимость падения напряжения U от логарифма времени ($\lg t$) будет линейной:

$$U = U_1 - A \lg(t + \theta), \quad (1)$$

где A – энергия, t – время, θ – константа интегрирования.

(б) Если саморазряд контролируется полубесконечной диффузией в пористом электроде с участием примесей, то падение потенциала во времени определяется зависимостью от квадратного корня:

$$U_t = U_1 - \frac{2zFSD^{1/2}\pi^{1/2}ct^{1/2}}{c}, \quad (2)$$

где D – коэффициент диффузии, c – концентрация ионов, U_t – текущее напряжение, U_1 – исходное напряжение, S – удельная площадь поверхности пористого электрода.

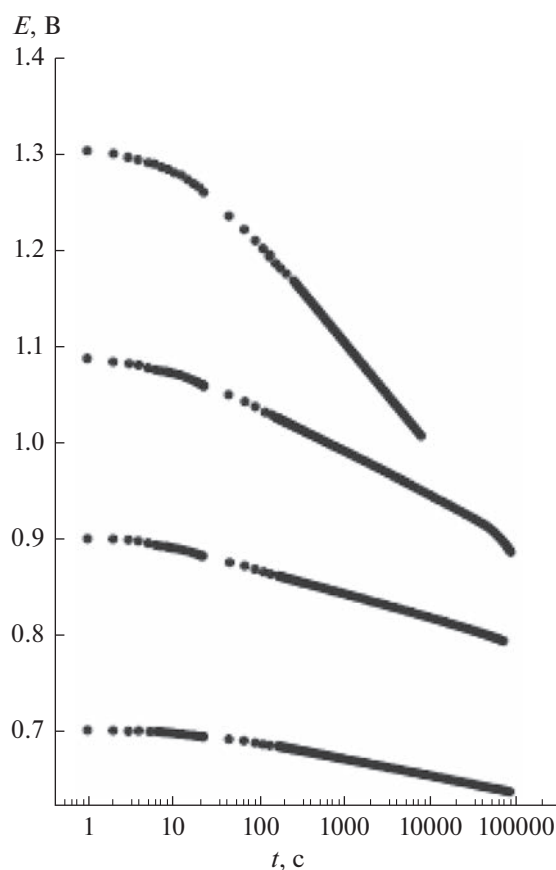


Рис. 7. Снижение напряжения вследствие саморазряда на электроде из углеродной ткани относительно с.в.э. от следующих исходных потенциалов: +0.7, +0.9, +1.1, +1.3 и +1.35 В в электролите 5.0 М H_2SO_4 , после длительного заряжения током 10 мА [1].

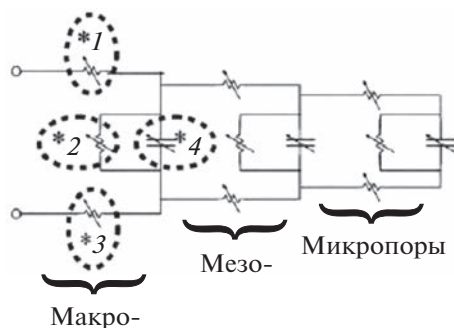
(в) Если саморазряд обусловлен током утечки “короткого замыкания” между двумя электродами, например вследствие погрешностей в сборке батареи биполярных суперконденсаторов, то зависимость $\ln U_t$ от t будет линейной:

$$U_t = \ln U_i - \frac{t}{RC}, \quad (3)$$

где R – омическое сопротивление току утечки.

Здесь следует отметить, что механизм саморазряда вследствие челночного переноса ионов переменной валентности с одного электрода на другой и обратно в неводных электролитах играет существенно меньшую роль по сравнению с водными электролитами вследствие существенно меньшей растворимости ионов в неводных электролитах.

На рис. 7 изображено снижение напряжения вследствие саморазряда на электроде из углеродной ткани СН900 относительно стандартного водородного электрода (с. в. э.) от следующих исход-



- (*1) Сопротивление электролита: $R_{lyt}(T)$
 (*2) Сопротивление саморазряда: $R_{leak}(T, V)$
 (*3) Сопротивление углерода: $R_c(T)$
 (*4) Емкость: $C(T, V)$

Рис. 8. Электрическая эквивалентная схема саморазряда ДСК [41].

ных потенциалов: +0.7, +0.9, +1.1, +1.3 и +1.35 В в электролите 5.0 М H_2SO_4 , после зарядки током 10 мА [1]. Из рисунка видно, что в этом случае саморазряд соответствует уравнению (1), т.е. механизму (а).

5.4. Перенос ионов из мест с высокой концентрацией в места с более низкой концентрацией [32]

Было установлено, что для углеродных электродов с большой концентрацией ФГ процесс саморазряда протекает быстрее [9, 22, 33, 34]. В работах [35, 36] были описаны новые методы химической модификации электродов для снижения саморазряда, обусловленного наличием определенных ФГ. В [33] был исследован саморазряд для однослойных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) с большим количеством ФГ и было установлено, что саморазряд с исходного напряжения 1 В протекает быстрее в первые 0.5 ч и еще 4.15 ч до 0.5 В, т.е. до “периода полусаморазряда”.

В [35] саморазряд исследовали с помощью электродов, состоящих из многослойных углеродных нанотрубок (МСУНТ) трех диаметров: 20, 30 и 50 нм. Характеристики диффузии, полученные на основе разработанной модели, согласуются с измеренными скоростями саморазряда, которые повышаются с увеличением диаметра МСУНТ. Было также установлено, что процессы саморазряда зависят от распределения пор по размерам. Показано также, что процесс саморазряда существенно связан с площадью удельной поверхности электродов [36]. Удаление активных участков поверхности в результате электрохимического циклирования значительно уменьшает саморазряд, испытываемый за счет положительных углеродных электродов ЭХСК с водными

электролитами. Это показано в [25] для ЭХСК с электродами из восстановленного оксида графена (ВОГ).

Поскольку выводы о механизмах саморазряда и, в основном, о его количественных характеристиках существенно зависят от вида электродных материалов, то во многих публикациях было проведено исследование саморазряда ЭХСК с электродами на основе различных углеродных материалов.

6. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ САМОРАЗРЯДА

В ряде публикаций математическое моделирование саморазряда было основано на разработке адекватной эквивалентной электрической схемы. Метод электрохимического импеданса является очень информативным для исследования процесса саморазряда ЭХСК [37, 38]. Обычные эквивалентные электрические схемы конденсаторов имеют основное последовательное сопротивление (RC-ветвь) и параллельное сопротивление тока утечки [37]. Параллельное сопротивление R_p отвечает за время саморазряда конденсатора [37–39]. В работе [40] были предложены модели с тремя параллельными ветвями, причем одна из этих ветвей содержит элемент постоянного сдвига фаз (CPE).

В [41] на основании исследования ЭХСК марки A600 F компании Nesscar было установлено, что процесс саморазряда определяется рядом параметров, таких как исходное напряжение, температура и продолжительность заряда. В зависимости от этих параметров наблюдали небольшое падение напряжения на 5–15% в течение 48 ч после начала саморазряда. Была разработана сложная электрическая модель для учета эффектов перераспределения ионов, происходящих в ЭХСК. Длительный заряд позволяет ионам более равномерно распределяться по толщине электродов и по порам разных радиусов. Вследствие этого падение напряжения в период покоя после зарядки значительно уменьшается. Модель дает возможность предсказывать влияние продолжительности заряда, начального напряжения и температуры на снижение напряжения холостого хода. На рис. 8 показана разработанная в данной работе эквивалентная электрическая схема саморазряда двойнослойного суперконденсатора (ДСК), которая учитывает сопротивление и емкость микропор, мезопор и макропор а также сопротивление электролита, углерода и емкость ДЭС [41].

На рис. 9 продемонстрировано влияние времени зарядки на спад напряжения холостого хода при продолжительности заряда 15 мин, 2 ч и 5 дней. Как видим, при продолжительности зарядки 2 ч и 5 дней падение напряжения через 50 ч

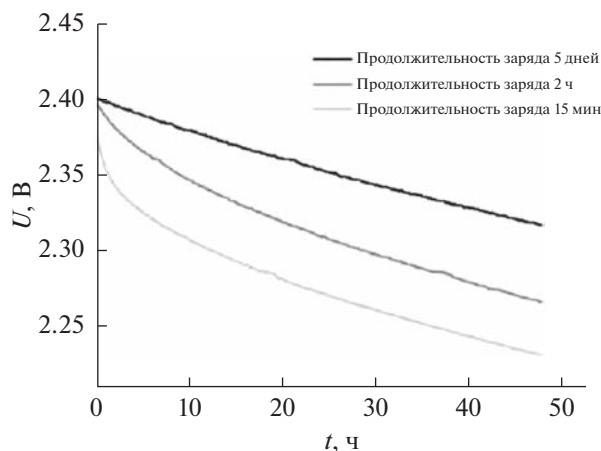


Рис. 9. Влияние времени заряжения на спад напряжения холостого хода при продолжительности заряда 15 мин, 2 ч и 5 дней [41].

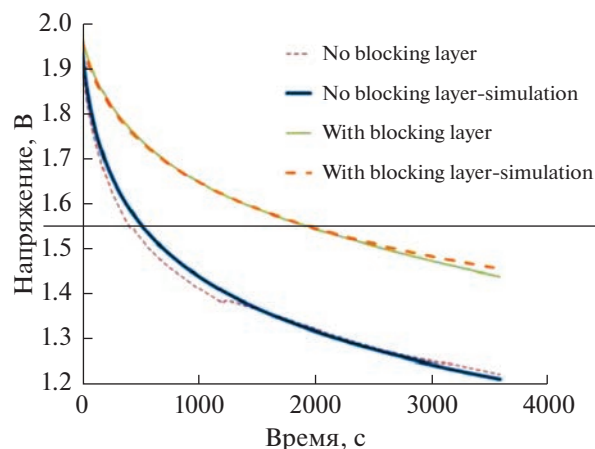


Рис. 10. Экспериментальные (сплошные линии) и рассчитанные (Simulation – пунктир) кривые профиля саморазряда с блокирующим слоем (With blocking layer – красный цвет) и без него (No blocking layer – синий цвет) [42].

соответственно равны 6 и 3%. Это очень незначительный саморазряд [41].

Другой подход к моделированию процесса саморазряда ЭХСК был разработан в [42], а именно аналитический подход. Была получена система уравнений, учитывающих зарядку ДЭС, уравнение для саморазряда с учетом уравнения Тафеля. На рис. 10 показаны экспериментальные и расчетные кривые профиля саморазряда с блокирующим слоем и без него. В качестве блокирующего слоя для снижения саморазряда использовался ультратонкий электроосажденный слой поли (п-фениленоксида) (РРО).

Из этого рисунка можно сделать следующие выводы: 1) применение блокирующего слоя существенно снижает саморазряд; 2) рассчитанные кривые практически идеально совпадают с соответствующими экспериментальными кривыми, что свидетельствует о корректности разработанной математической модели для описания саморазряда.

7. РАЗРАБОТКА НОВЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИХ ХАРАКТЕРИСТИК И МИНИМИЗАЦИИ САМОРАЗРЯДА

7.1. Введение специальных добавок в электролит

Специальные добавки вводились в электролит для увеличения вязкости, которое приводит к увеличению сопротивления и снижает саморазряд. В [32] в электролит вводили жидкие кристаллы 4-*n*-пентил-4'-цианобифенил (5CB) для подавления саморазряда ДСК. Когда ДСК заряжен, то электрическое поле в ДЭС вблизи поверхности электрода индуцирует выравнивание молекул 5CB, вызывая значительно повышенную вяз-

кость жидкости с помощью так называемого электрореологического эффекта. В результате диффузия ионов затрудняется и скорость саморазряда уменьшается. Было показано, что при добавлении 2% 5CB в неводный электролит ТЕМABF₄/ацетонитрил скорость снижения напряжения разомкнутой цепи и ток утечки уменьшались более чем на 80%. В [43] жидкокристаллическую добавку 5CB вводили в ЭХСК с водным электролитом 1 М Li₂SO₄. Полученные результаты показали, что ЭХСК, содержащий добавку 5CB, проявлял пониженный саморазряд и ток утечки без ущерба для емкостных характеристик при различных исходных напряжениях по сравнению с поведением без 5CB. Объяснение влияния этой добавки на саморазряд заключалось в изменении эффективной проводимости композитного электролита при приложенных напряжениях. В результате ЭХСК продемонстрировал более медленную диффузию ионов, которая привела к уменьшению саморазряда и тока утечки.

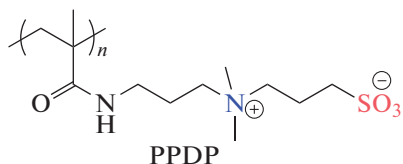
В работе [44] в качестве добавки к электролиту был использован лиотропный жидкий кристалл (LLC) для подавления саморазряда суперконденсаторов за счет электрореологического эффекта LLC. Этот жидкий кристалл, образованный триблок-сополимером Pluronic L64 в ионной жидкости [Bmim] BF₄, проявляет диэлектрическую анизотропию и может переориентировать ионы в электрическом поле, вызывая повышенную вязкость и более медленную диффузию ионов. Было показано, что добавление 5 об. % LLC в неводный электролит ТЕМABF₄/ацетонитрил позволяет снизить скорость саморазряда при комнатной температуре на 32% по сравнению с ЭХСК без LLC. Жидкий кристалл LLC также может снизить

скорость саморазряда суперконденсаторов даже при 50°C из-за его стабильности в относительно широком диапазоне температур.

В [45] добавка на основе изоцианата 2-изоцианатоэтилметакрилат (ICEMA) полимеризовалась двумя методами: электрополимеризацией *in situ* (EP) и радикальной полимеризацией (RP) на электроде из активированного угля (АУ) для уменьшения диффузии и саморазряда. Хотя радикально-полимеризационный метод (RP) продемонстрировал существенное подавление саморазряда, однако он показал резкое увеличение всех параметров импеданса и ухудшенные возможности заряда/разряда. Метод же EP не имеет этот недостаток и продемонстрировал сохраненную емкость и подавление саморазряда.

7.2. Твердотельные суперконденсаторы

Другими новыми типами ЭХСК для существенной минимизации саморазряда являются твердотельные суперконденсаторы. Существует ряд вариантов создания твердотельных ЭХСК. В [46] был разработан твердотельный ЭХСК с использованием цвиттерионного гелевого электролита. Этот электролит наделяет твердотельные ЭХСК низким саморазрядом во время работы при разомкнутой цепи, сохраняя при этом высокие электрические характеристики во время работы в замкнутой цепи. В данной работе был использован поли(пропилсульфонат диметиламмоний пропилметакриламид) (PPDP) для изготовления полицвиттерионного гелевого электролита со структурной формулой



При этом использовались электроды на основе графена. Симметричный суперконденсатор (ССК) заряжался до 1.0 В при постоянной плотности тока 100 мкА см⁻¹, а затем выдерживался при этом напряжении в течение 1.33 ч, чтобы гарантировать, что ССК полностью заряжен. После этого измерялся спад напряжения в условиях холостого хода. Время саморазряда при снижении напряжения наполовину было 12 ч для ССК на основе PPDP и почти в 2 раза дольше, чем у ССК на основе поливинилового спирта. Было установлено, что цвиттерионный гелевый электролит может применяться на практике для подавления диффузии ионов в условиях разомкнутой цепи. Это уменьшение обусловлено сильной гидратации полицвиттер-иона. Диффузия ионов подавляется из-за их электростатического взаимодействия с

цвиттерионными группами. Этот механизм действует для всех цвиттерионных гелевых электролитов, поскольку подобные механизмы, рассмотренные в работе [46], могут быть обобщены на цвиттерионный гелевый электролит, применяемый в других ЭХСК для решения проблемы удовлетворения противоположных требований: минимизации саморазряда при сохранении электрохимических характеристик.

В работе [20] редокс-медиатор метиленовый синий (МВ) был введен в смесь поливинилового спирта и поливинилпирролидона (ПВС/РВП), чтобы приготовить гелевый полимерный электролит (ПВС-РВП-H₂SO₄-МВ) для квазитвердотельного ЭХСК. Электрохимические свойства такого суперконденсатора с гелевым полимерным электролитом оценивали методами циклической вольтамперометрии, гальваностатического метода, спектроскопии электрохимического импеданса и измерений саморазряда. При добавлении медиатора МВ удельная емкость электрода ЭХСК с электролитом ПВС-РВП-H₂SO₄-МВ составляла в H₂SO₄ 328 Ф г⁻¹, увеличиваясь на 164% по сравнению с таковой у нелегированной системы МВ при той же плотности тока 1 А г⁻¹. Плотность энергии ЭХСК увеличивалась с 3.2 до 10.3 Вт ч кг⁻¹. Квазитвердотельный ЭХСК показал отличную циклируемость в течение 2000 циклов заряда/разряда. В работе [47] сообщалось об электрохимических свойствах, таких как саморазряд, ток утечки, и результатах испытаний по поддержанию напряжения твердотельных симметричных ЭХСК на основе восстановленного оксида графена (ВОГ), сепаратора на основе фильтра марки Whatman и гелевого электролита (поливиниловый спирт/Na₂SO₄). Испытания симметричных ЭХСК продемонстрировали широкое окно потенциалов (1.2 В), достаточно высокую удельную емкость 110.3 мА ч г⁻¹ при плотности тока 1 А г⁻¹, высокую плотность энергии 22.1 Вт ч кг⁻¹ и очень высокую плотность мощности 7304.5 Вт кг⁻¹. Кроме того, этот ЭХСК показал высокую стабильность 89.4% после 10000 циклов гальваностатического заряда/разряда и 82.3% емкости после 20 ч саморазряда. Этот суперконденсатор показал также небольшой ток утечки 0.029 мА.

В [36] сообщалось о создании твердотельных батарей на основе гибких микро-суперконденсаторов (МСК) с электродами, состоящими из узорчатого многослойного графена (МГ), функционализированных многослойных углеродных нанотрубок (МСУНТ) и гелевого электролита из поливинилового спирта (ПВС)-H₃PO₄. Такой МСК показал поверхностную емкость 2.54 мФ см⁻² при скорости сканирования 10 мВ с⁻², что в 150 раз выше, чем у МСК с электродами из МГ.

Поверхностная энергия и плотность мощности также были значительно увеличены за счет использования электродов МГ/МСУНТ. Кроме того, не наблюдалось ухудшения электрохимических характеристик при повторяющейся выпуклой и вогнутой формах изгиба МСК с радиусом изгиба 2.3 мм. Кроме того, как выходное напряжение, так и суммарная емкость МСК могут контролироваться через последовательное или параллельное соединение нескольких МСК планарного типа для работы высоковольтных светодиодов. Эти МСК продемонстрировали сниженный саморазряд.

7.3. Суперконденсаторы с ионообменными мембранами

В последние годы были начаты исследования по использованию ионообменных мембран (ИОМ) в ЭХСК [48–51]. Это обусловлено удобной для практики твердотельной конструкцией таких ЭХСК, а также уменьшением саморазряда. В [47] были исследованы твердотельные гибридные суперконденсаторы (ГСК) Au/MnO_2 с электродами, нанесенными на углеродную нановолокнистую тканевую основу. Они показали стабильную производительность в водной среде для диапазона напряжений 0–1.6 В, низкий саморазряд и хорошие емкостные характеристики 138 и 134 Ф г^{-1} с пористой бумагой и мембраной Нафийон соответственно. Твердотельный ГСК показал очень низкий саморазряд даже после длительных испытаний на долговечность в течение 270 ч. Другим важным заключением этой работы явилось стабильное рабочее напряжение 1.6 В, т.е. выше потенциала разложения воды (1.23 В), без заметного выделения кислорода и процессов деградации электродов.

В [49] было исследовано электрохимическое поведение мембран Нафийон в твердотельных ЭХСК с композитами: восстановленный оксид графена (ВОГ)–мембрана Нафийон–УН–полипиррол. Мембраны Нафийон 117 были применены в качестве сепараторов при приготовлении твердотельных симметричных ЭХСК в 1 М LiCl. Была получена удельная емкость 258.3 Ф г^{-1} при скорости развертки напряжения 10 мВ с^{-1} . Также были получены величины плотности энергии и плотности мощности 10 Вт кг^{-1} и 6031 Вт кг^{-1} соответственно. В [49] было описано изготовление неводного механически прочного протонопроводящего гель-полимерного электролита. Этот электролит был основан на мономере 2-гидроксиметил-метакрилат, смешанном с двумя различными растворителями (пропиленкарбонат и N,N-диметилформамид). Композитный углеродный электрод был изготовлен путем смешивания AU YP80-F с AU Kuraray Chemical Co., LTD и с

5 вес. % связующего полиливилиден фторида – гексафторпропилена. В результате было показано, что электрохимические характеристики изменяются в зависимости от состава гелевого электролита. В результате была получена удельная емкость 90 Ф г^{-1} при 20°C. Эти исследования проводились в широком диапазоне температур от –40 до 80°C.

Хотя в большинстве работ по ЭХСК с ИОМ применялись протонообменные мембраны, однако в ряде работ были исследованы ЭХСК с анионообменными мембранами в среде OH^- . В [50] были исследованы ЭХСК в щелочной среде с проводимостью по анионам OH^- в полимерной матрице, а также установлены несколько интересных взаимосвязей между свойствами полимерного электролита и характеристиками твердотельного ЭХСК. Полимерные электролиты с ионной проводимостью по OH^- были подразделены на два типа: анионообменные мембраны и щелочные полимерные электролиты. ЭХСК, использующие щелочные электролиты, обычно содержали пористые сепараторы, такие как полипропилен (PP), полиэтилен (PE) или полиамид, которые впитывали электролит в поры, являясь электрическим изолятором между электродами. В результате исследования были установлены несколько важных свойств ИОМ, которые повлияли на производительность ЭХСК, химическую стабильность и поглощение электролита. Снижение производительности во времени было следствием испарения воды, и был предложен способ уменьшения этого эффекта. Чтобы создать экономически обоснованный, легкий, тонкий и гибкий твердый ЭХСК с анионообменной мембраной, полимерные электролиты должны удовлетворять следующим требованиям: большая ионная проводимость; широкое окно напряжения; способность достигать надежных контактов электрод/электролит; механическая прочность, химическая стабильность при длительном циклировании [51].

7.4. Использование беспримесных электролитов

Как следует из вышеизложенного, одним из основных механизмов саморазряда является челночный перенос ионов – продуктов окислительно-восстановительных реакций, с одного электрода на другой и обратно. Типичным случаем такого челночного переноса ионов является процесс, вызванный присутствием в растворе электролита примесей ионов железа. Поэтому важнейшей мерой для существенного уменьшения скорости саморазряда является достижение беспримесной чистоты электролита. Основным источником примесей в электролите ЭХСК с AU-электродами является зола, состоящая из неорганических компонентов, содержащаяся в прекурсорах из расти-

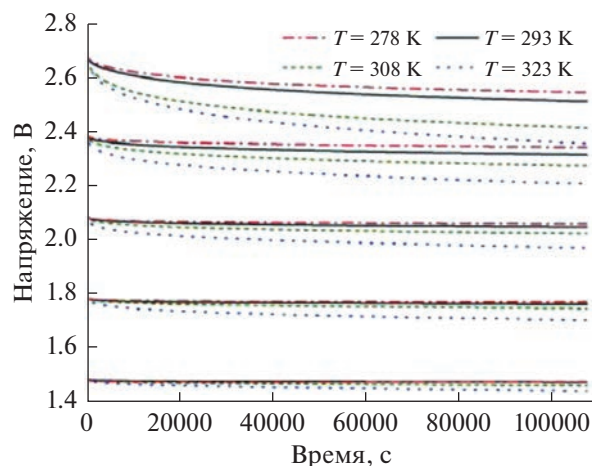


Рис. 11. Профили саморазряда ЭХСК Maxwell BCAP 3000 при разных температурах и начальных напряжениях [52].

тельных материалов: древесины, скорлупы орехов, кокосов и т.п. Для удаления золы ее растворяют в концентрированных кислотах. Кардинальным решением этой проблемы является применение прекурсоров из синтетических полимеров, например полиэтилена, полиакрилонитрила и т.п. Другим способом получения беспримесных электролитов является использование в качестве электродов карбидных углей.

Производители коммерческих ЭХСК принимают необходимые меры, чтобы практически исключить наличие примесей в электролитах с целью минимизации саморазряда. Например, в [52] проводились измерения саморазряда для коммерческого ЭХСК Maxwell BCAP 3000 с номинальной емкостью 3000 Ф и напряжением 2.7 В. Исследования осуществлялись при следующих температурах: 278, 293, 308 и 323 К и при начальных напряжениях: 2.7, 2.4, 2.1, 1.8 и 1.5 В. На рис. 11 показаны результаты измерений саморазряда такого ЭХСК. Из этого рисунка следует, что для не очень высоких температур (278, 293 и 308 К) саморазряд был ничтожен на протяжении более 100 000 с. Следует отметить, что столь низкий саморазряд был получен для ЭХСК с неводным электролитом.

Из этого рисунка видно, что падение напряжения на клеммах увеличивается с увеличением исходного напряжения и температуры. Аналогичные результаты получены в [53]. Ничтожный саморазряд был достигнут также для коммерческих ЭХСК A600 F компании Nesscap.

7.5. Методы химической модификации электродов для снижения саморазряда

В [25] было показано, что устранение активных центров поверхности посредством электро-

химического или химического окисления существенно снижает скорость саморазряда положительных углеродных электродов в водных ЭХСК. Для суперконденсаторов с электродами на основе ВОГ было показано, что вольт-амперное циклирование в определенном диапазоне потенциалов очищает поверхность электродов от ФГ и существенно снижает саморазряд. Было также установлено, что этот метод применим к СК с другими ВДУМ.

8. САМОРАЗРЯД СУПЕРКОНДЕНСАТОРА С ЭЛЕКТРОДАМИ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОЙ УГЛЕРОДНОЙ ТКАНИ

В работе [54] было проведено исследование саморазряда ЭХСК с электродами на основе активированной углеродной (АУ) ткани CN 900 компании Kuraray с водным электролитом 1 М MgSO_4 . Элементный состав положительных и отрицательных электродов после электрохимической обработки до 1.6 В стал радикально различаться между собой. Это было установлено методом элементного анализа. На положительном электроде возникла очень большая концентрация водорода и кислорода, что объясняется образованием функциональных поверхностных групп (ФГ). Установлено, что логарифм скорости саморазряда через ~70 мин после его начала пропорционален напряжению заряда. Зависимость же скорости саморазряда через 2000 мин после его начала от напряжения имеет минимум. Этот минимум объясняется действием двух противоположных механизмов. Во-первых, существенный вклад в емкость вносит псевдоемкость фарадеевских редокс-реакций ФГ, а во-вторых, само наличие этих групп увеличивает скорость саморазряда. В области низких напряжений доминирует первый фактор, а в области высоких напряжений – второй фактор.

На основании импедансных измерений для области малых времен саморазряда разработана эквивалентная электрическая схема ячейки ЭХСК. Показано, что сопротивление тока утечки уменьшается при увеличении напряжения, что согласуется с измерениями скорости саморазряда. Показано, что скорость саморазряда ЭХСК после 2000 заряд-разрядных циклов меньше по сравнению с соответствующей для исходного состояния ячейки, что объясняется наличием ФГ. На рис. 12 приведены кривые падения напряжения ячейки ЭХСК во времени за первые 2 ч саморазряда после 3-часового заряжения при разных напряжениях: 1 – 1000; 2 – 1200; 3 – 1400; 4 – 1600 мВ. На вкладке приведена зависимость логарифма скорости саморазряда от напряжения заряда через 4000 с. Из рис. 12 следует, что логарифм скорости саморазряда пропорционален напряжению заряда.

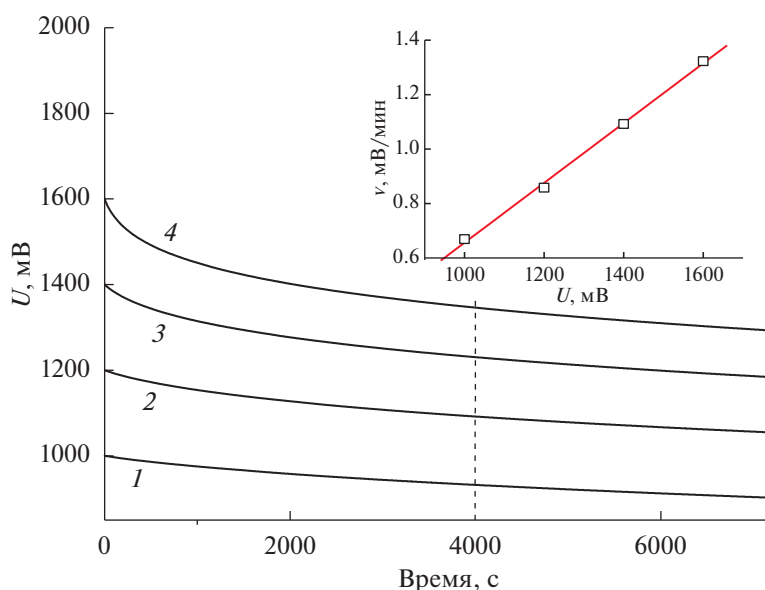


Рис. 12. Снижение напряжения ячейки ЭХСК во времени за первые 2 ч саморазряда после 3-часового заряжения при разных напряжениях: 1 – 1000; 2 – 1200; 3 – 1400; 4 – 1600 мВ. На вкладке приведена зависимость скорости саморазряда через 4000 с, от напряжения заряда [54].

На рис.13 продемонстрировано снижение напряжения ячейки ЭХСК во времени до напряжения, соответствующего половине напряжения заряда, при напряжениях заряда: 1 – 1000; 2 – 1200; 3 – 1400; 4 – 1600 мВ. На вкладке приведена зависимость скорости саморазряда через 2000 мин от напряжения заряда. Интересно, что кривая на вкладке имеет минимум (при напряжении 1.4 В) в отличие от соответствующей кривой на рис. 12, имеющей возрастающий характер. Различие условий измерений этих кривых заключается в том, что кривые на рис. 12 измерены через 66.7 мин (4000 с) после заряда, а кривые на рис. 13 измерены через 2000 мин после заряда.

Следовательно, механизм саморазряда резко изменяется во времени. Как показано в работе [54], при малых временах (до 66.7 мин) важной составляющей саморазряда является двойной электрический слой. При больших же временах саморазряда химический состав поверхности существенно изменяется вследствие генерации большого количества ФГ. Наличие минимума на вкладке рис. 13 свидетельствует о действии двух противоположенных механизмов. Во-первых, согласно [55, 56], в ЭХСК с АУ-электродами существенный вклад в емкость вносит псевдоемкость фарадеевских редокс-реакций функциональных поверхностных групп, а во-вторых, само наличие этих групп увеличивает скорость саморазряда (см. Введение). Следовательно, в интервале напряжений от 1.0 до 1.4 В доминирует влияние первого фактора, а в интервале напряжений от 1.4 до 1.6 В доминирует влияние второго фактора.

На рис. 14 приведено сравнение динамики спада напряжения после 3-часового заряжения ячейки ЭХСК при напряжении 1000 мВ для: 1 – исходного состояния ячейки; 2 – после 2000 заряд-разрядных циклов в интервале 1600–500 мВ. На вкладке дано сравнение ЦВА в этих условиях. Как видим, скорость спада напряжения после 2000 заряд-разрядных циклов в интервале 1600–500 мВ (кривая 2 на основном рисунке) меньше по сравнению со скоростью спада напряжения

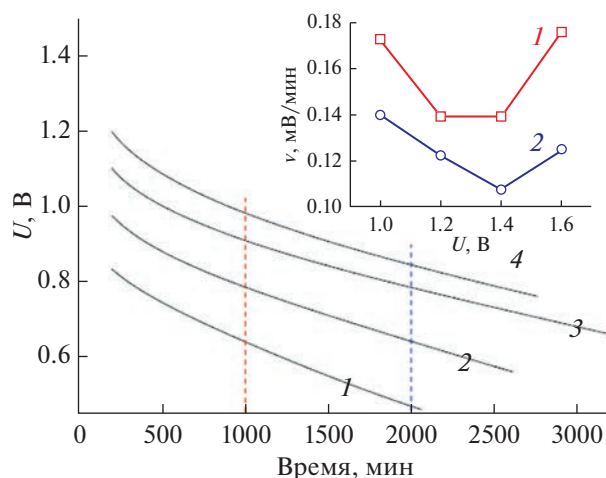


Рис. 13. Снижение напряжения ячейки ЭХСК во времени до напряжения, соответствующего половине напряжения заряда. Напряжение заряда: 1 – 1000; 2 – 1200; 3 – 1400; 4 – 1600 мВ. На вкладке зависимость скорости саморазряда через 2000 мин, от напряжения заряда [54].

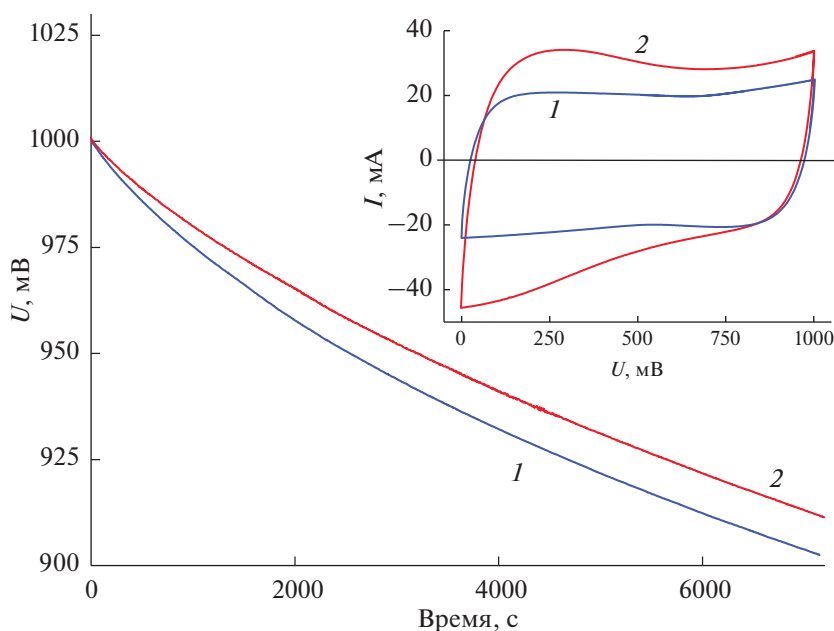


Рис. 14. Сравнение динамики спада напряжения после 3-часового заряжения ячейки ЭХСК при напряжении 1000 мВ для: 1 – исходного состояния ячейки; 2 – после 2000 заряд-разрядных циклов в интервале 1600–500 мВ. На вкладке сравнение ЦВА в этих условиях [54].

для исходного состояния ячейки (кривая 1 на основном рисунке). Это можно объяснить, во-первых, тем, что в процессе циклирования возрастает концентрация ФГ, и, во-вторых, тем, что влияние этих групп в основном сводится к повышению емкости вследствие фарадеевских редокс-реакций этих групп. Это согласуется с рисунком на вкладке, согласно которому форма ЦВА-кривой после 2000 заряд-разрядных циклов в интервале 1600–500 мВ (кривая 2) свидетельствует о существенном вкладе фарадеевской емкости, в то время как форма ЦВА-кривой для исходного состояния (кривая 1) имеет классический вид для ДЭС [1, 2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Была рассмотрена литература по следующим вопросам:

- Преимущества ЭХСК перед аккумуляторами. Показано, что основным недостатком ЭХСК является быстрый саморазряд.

- Проведено исследование саморазряда ЭХСК; были описаны методы исследования саморазряда, влияние на саморазряд функциональных углеродных групп (ФГ), механизмы саморазряда и математическое моделирование саморазряда.

- Была описана разработка новых устройств суперконденсаторов для минимизации саморазряда, а именно добавки в электролит, твердотельные суперконденсаторы, ЭХСК с ионообменными мембранами, использование беспримесных

электролитов, методы химической модификации электродов для замедления саморазряда.

- Было проведено исследование саморазряда суперконденсатора (ЭХСК) с электродами на основе активированной углеродной (АУ) ткани СН 900 компании Kugaгау с водным электролитом 1 М MgSO_4 . Элементный состав положительного и отрицательного электродов после электрохимической обработки до 1.6 В стал радикально различаться между собой.

- Установлено, что скорость саморазряда через ~70 мин после его начала пропорционален напряжению заряда. Зависимость же скорости саморазряда через 2000 мин после его начала от напряжения имеет минимум. Этот минимум объясняется действием двух противоположных механизмов. Во-первых, существенный вклад в емкость вносит псевдоемкость фарадеевских редокс-реакций ФГ, а во-вторых, само наличие этих групп увеличивает скорость саморазряда. В области низких напряжений доминирует первый фактор, а в области высоких напряжений – второй фактор.

Следует отметить сходства и различия между саморазрядом ЭХСК с водными и неводными электролитами. Ряд механизмов саморазряда в той или иной степени присущ ЭХСК с обоими этими типами электролитов, однако, один из основных механизмов – саморазряд, вследствие челночного переноса ионов переменной валентности с одного электрода на другой и обратно в неводных электролитах играет намного меньшую

роль по сравнению с водными электролитами вследствие существенно меньшей растворимости ионов в неводных электролитах. Это проявляется, в частности, в очень малом саморазряде для ряда коммерческих ЭХСК с неводными электролитами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Conway, B., *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Berlin: Springer Science & Business Media, 2013.
- Bagotsky, V.S., Skundin, A.M., and Volfkovich, Yu.M., *Electrochemical Power Sources. Batteries, Fuel Cells, Supercapacitors*, N.J.: Jhon Wiely & Sons Inc. Publisher, 2015.
- Volfkovich, Yu.M., Bograchev, D.A., Rychagov, A.Yu., Sosenkin, V.E., and Chaika, M.Yu., Supercapacitor carbon electrodes with high capacitance, *J. Solid State Electrochem.*, 2015, vol. 19, p. 1.
- Oren, Y., Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment—past, present and future (a Review), *Desalination*, 2008, vol. 228, p. 10.
- Вольфкович, Ю.М., Электрохимические суперконденсаторы (обзор). *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 197. [Volfkovich, Yu. M., Electrochemical Supercapacitors (a Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 311.]
- Вольфкович, Ю.М., Сердюк, Т.М. Электрохимические конденсаторы. *Электрохимия*. 2002. Т. 38. С. 1043. [Volfkovich, Yu.M. and Serdyuk, T.M., Electrochemical capacitors, *Russ. J. Electrochem.*, 2002, vol. 38, p. 935.]
- Fic, K., Meller, M., Menzel, J., and Frackowiak, E., Specific carbon/iodide interactions in electrochemical capacitors monitored by EQCM technique, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 206, p. 496.
- Yang, X., Fei, B., Ma, J., Liu, L., Liu, X., Yang, S., Tian, G., Jiang, Z., Yang, S., Tian, G., and Jiang, Z., Porous nanoplatelets wrapped carbon aerogels by pyrolysis of regenerated bamboo cellulose aerogels as supercapacitor electrodes, *Carbohydrate Polymers*, 2018, vol. 180, p. 385.
- Kowal, J., Avaroglu, E., Chamekh, F., and Šenfelds, A., Detailed analysis of the self-discharge of supercapacitors, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 573.
- Diab, Y., Venet, P., Gualous, H., and Rojat, G., Self-discharge characterization and modeling of electrochemical capacitor used for power electronics, *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2008, vol. 24, p. 510.
- Kurzweil, P. and Shamonin, M., State-of-charge monitoring by impedance spectroscopy during long-term self-discharge of supercapacitors and Lithium-Ion batteries, *Batteries*, 2018, vol. 4, p. 35.
- Liu, K., Yu, C., Guo, W., Ni, L., Yu, J., Xie, Y., and Wang, Z., Recent research advances of self-discharge in supercapacitors: Mechanisms and suppressing strategies, *J. Energy*, 2021, vol. 58, p. 94.
- Tevi, T., Yaghoubi, H., Wang, J., and Takshi, A., Understanding performance limitation and suppression of leakage current or self-discharge in electrochemical capacitors: a review, *J. Power Sources*, 2013, vol. 241, p. 586.
- Shen, J.F., He, Y.J., and Ma, Z.F., A systematical evaluation of polynomial based equivalent circuit model for charge redistribution dominated self-discharge process in supercapacitors, *J. Power Sources*, 2016, vol. 303, p. 294.
- Saha, P. and Khanra, M., Equivalent circuit model of supercapacitor for self-discharge analysis. comparative study. 2016. *Internat. Conf. on Signal*, India. <https://doi.org/10.1109/SCOPES.2016.7955667>
- Brouji, H.E., Vinassa, J.M., and Briat, O., Ultracapacitors self discharge modelling using a physical description of porous electrode impedance. IEEE 2008, *Vehicle Power and Propulsion Conf. IEEE*. Harbin, China. <https://doi.org/10.1109/VPPC.2008.4677493>
- Bamgbopa, M.O., Belaineh, D., Mengistie, D.A., Edberg, J., Engquist, I., Berggren, M., and Tybrandt, K., Modelling of heterogeneous ion transport in conducting polymer supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*, 2021, vol. 9, p. 2184.
- Rizoug, N. and Bartholomeus, P., Modeling and characterizing supercapacitors using an online method, *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2010, vol. 57, p. 3980.
- Huang, M., Wu, M., Qiu, Z., Fan, L., Lin, J., and Lin, Y., A redox-mediator-doped gel polymer electrolyte applied in quasi-solid-state supercapacitors, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014, vol. 131, p. 39784.
- Wang, H., Zhou, Q., Yao, D., and Ma, H., Suppressing the Self-Discharge of Supercapacitors by Modifying Separators with an Ionic Polyelectrolyte, *Adv. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 5, p. 1701547.
- Ricketts, B.W. and Ton-That, C., Self-discharge of carbon-based supercapacitors with organic electrolytes, *J. Power Sources*, 2000, vol. 89, p. 64.
- Ceraolo, M. and Lutzemberger, G., State-of-charge evaluation of supercapacitors, *J. Energy Storage*, 2017, vol. 11, p. 211.
- Yang, H. and Zhang, Y., Ammonia and related chemicals as potential indirect hydrogen storage materials, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 8173.
- Davis, M.A. and Andreas, H.A., Identification and isolation of carbon oxidation and charge redistribution as self-discharge mechanisms in reduced graphene oxide electrochemical capacitor, *Carbon*, 2018, vol. 139, p. 299.
- Oickle, A.M., Tom, J., and Andreas, H.A., Carbon oxidation and its influence on self-discharge in aqueous electrochemical capacitors, *Carbon*, 2016, vol. 110, p. 232.
- Okhay, O., Tkach, A., Staiti, P., and Lufrano, F., Long term durability of solid-state supercapacitor based on reduced graphene oxide aerogel and carbon nanotubes composite electrodes, *Electrochim. Acta*, 2020, vol. 353, p. 136540.
- Andreas, H.A., Black, J.M., and Oickle, A.A., Self-discharge in manganese oxide electrochemical capacitor

- electrodes in aqueous electrolytes with comparisons to faradaic and charge redistribution models, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 140, p. 116.
28. Yumak, T., Bragg, D., and Sabolsky, E.M., Cost-effective synthesis of NiCo_2O_4 @nitrogen-doped carbon nanocomposite using waste PET plastics for high-performance supercapacitor, *Appl. Surface Sci.*, 2019, vol. 469, p. 983.
 29. Rafik, F., Gualous, H., Gallay, R., and Crausaz, A., Frequency, thermal and voltage supercapacitor characterization and modeling, *J. Power Sources*, 2007, vol. 165, p. 928.
 30. Kazaryan, S.A., Litvinenko, S.V., and Kharisov, G.G., Self-discharge of heterogeneous electrochemical supercapacitor of $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{C}$ related to manganese and titanium ions, *J. Electrochem. Soc.*, 2008, vol. 155, p. A464.
 31. Xia, M., Nie, J., Zhang, Z., Lu, X., and Wang, Z.L., Facile and fast synthesis of SnO_2 quantum dots for high performance solid-state asymmetric supercapacitor, *J. Power Sources*, 2018, vol. 47, p. 43.
 32. Zhang, Q., Cai, C., Qin, J., and Wei, B., Tunable self-discharge process of carbon nanotube based supercapacitors, *Nano Energy*, 2014, vol. 4, p. 14.
 33. Miniguano, H., Barrado, A., Fernández, C., Zumel, P., and Lázaro, A., A general parameter identification procedure used for the comparative study of supercapacitors models, *Energies*, 2019, vol. 12, p. 1.
 34. Subramanian, S., Johnny, M.A., Neelanchery, M.M., and Ansari, S., Self-discharge and voltage recovery in graphene supercapacitors, *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2018, vol. 33, p. 10410.
 35. Yun, J., Kim, D., Lee, G., and Ha, J.S., All-solid-state flexible micro-supercapacitor arrays with patterned graphene/MWNT electrodes, *Carbon*, 2014, vol. 79, p. 156.
 36. Satpathy, S., Dhar, M., and Bhattacharyya, B.K., Why supercapacitor follows complex time-dependent power law and does not obey normal exponential ($e^{-t/(RC)}$) rule? *J. Energy Storage*, 2020, vol. 31, p. 101606.
 37. Schneuwly, A. and Gallay, R., Properties and applications of supercapacitors from the state-of-the-art to future trends, *Proceeding PCIM*, 2000, vol. 2, p. 1.
 38. Ghanbari, T., Moshksar, E., Hamed, S., Rezaei, F., and Hosseini, Z., Self-discharge modeling of supercapacitors using an optimal time-domain based approach, *J. Power Sources*, 2021, vol. 495, p. 229787.
 39. Musolino, V., Piegari, L., Tironi, E., A comparative study of a PEMFC, Battery, Super-capacitor based energy source owing to hybrid vehicle, *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2012, vol. 60, p. 112.
 40. Kaus, M., Kowal, J., and Sauer, D.U., Modelling the effects of charge redistribution during self-discharge of supercapacitors, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 7516.
 41. Tevi, T. and Takshi, A., Modeling and simulation study of the self-discharge in supercapacitors in presence of a blocking layer, *J. Power Sources*, 2015, vol. 273, p. 857.
 42. Haque, M., Li, Q., Smith, A.D., and Kuzmenko, V., Self-discharge and leakage current mitigation of neutral aqueous-based supercapacitor by means of liquid crystal additive, *J. Power Sources*, 2020, vol. 453, p. 227897.
 43. Liu, M., Xia, M., Qi, R., Ma, Q., Zhao, M., and Zhang, Z., Lyotropic Liquid Crystal as an Electrolyte Additive for Suppressing Self-Discharge of Supercapacitors, *ChemElectrochem.*, 2019, vol. 6, p. 2531.
 44. Chung, J., Park, H., and Jung, C., Electropolymerizable isocyanate-based electrolytic additive to mitigate diffusion-controlled self-discharge for highly stable and capacitive activated carbon supercapacitors, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 369, p. 137698.
 45. Ge, K. and Liu, G., Suppression of self-discharge in solid-state supercapacitors using a zwitterionic gel electrolyte, *Chem. Commun.*, 2019, vol. 55, p. 7167.
 46. Mishra, R.K., Choi, G.J., Sohn, Y., Lee, S.H., and Gwag, J.S., Reduced graphene oxide based supercapacitors: Study of self-discharge mechanisms, leakage current and stability via voltage holding tests, *Mater. Letters*, 2019, vol. 253, p. 250.
 47. Paleo, A.J., Stait, P., Brigandi, A., Ferreira, F.N., Rocha, A.M., and Lufano, F., Supercapacitors based on AC/MnO₂ deposited onto dip-coated carbon nanofiber cotton fabric electrodes, *Energy Storage Materials*, 2018, vol. 12, p. 204.
 48. Hosseini, M.G., Rasouli, H., Shahryari, E., and Naji, L., Electrochemical behavior of a Nafion-membrane-based solid-state supercapacitor with a graphene oxide—multi-walled carbon nanotube—polypyrrole, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2017, vol. 13, p. 44926.
 49. Łatoszyska, A.A., Taberna, P. Simon, P., and Wic-zorek, W., Plasticized polymer blend electrolyte based on chitosan for energy storage application: Structural, circuit modeling, morphological and electrochemical properties, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 242, p. 31.
 50. Li, J. Qiao, J., and Lian, K., Hydroxide ion conducting polymer electrolytes and their applications in solid supercapacitors: a review, *Energy Storage Materials*, 2020, vol. 24, p. 6.
 51. Liu, K., Yu, C., Guo, W., Ni, L., Yu, J., Xie, Y., and Wang, Z., Recent research advances of self-discharge in supercapacitors: Mechanisms and suppressing strategies, *J. Energy Chemistry*, 2021, vol. 58, p. 94.
 52. Shen, J.F., He, Y.J., and Ma, Z.F., A systematical evaluation of polynomial based equivalent circuit model for charge redistribution dominated self-discharge process in supercapacitors, *J. Power Sources*, 2016, vol. 303, p. 294.
 53. Zhongxue, L.I. and Fu, W., Diagnostic identification of self-discharge mechanisms for carbon-based supercapacitors with high energy density. IEEE 2011. *Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conf. (APPEEC)*. <https://doi.org/10.1109/APPEEC.2011.5748403>
 54. Volkovich, Yu.M., Rychagov, A.Yu., Mikhailin, A.A., Sosenkin, V.E., Kabachkov, E.N., Shulga, Yu.M., and Michtchenko, A., Self-discharge of a supercapacitor with electrodes based on activated carbon cloth, *J. Electroanal. Chem.*, 2022, vol. 910, p. 116198.
 55. Shulga, Yu.M., Baskakov, S.A., Baskakova, Yu.V., Lobach, A.S., Kabachkov, E.N., Volkovich, Yu.M., Sosenkin, V.E., Shulga, N.Yu., Nefedkin, S.I., Kumar, Y., and Michtchenko, A., *J. Alloys and Compounds*, 2018, vol. 730, p. 88.
 56. Shulga, Yu.M., Baskakov, S.A., Baskakova, Yu.V., Lobach, A.S., Volkovich, Yu.M., Sosenkin, V.E., Shulga, N.Yu., Parkhomenko, Y.N., Michtchenko, A., and Kumar, Y., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, vol. 245, p. 24.

УДК 544.6.076.32

СТРУКТУРА, ПОДВИЖНОСТЬ КИСЛОРОДА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРИАЛОВ $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ ¹

© 2023 г. В. А. Садыков^{a, *}, Е. М. Садовская^a, Н. Ф. Еремеев^a, Т. Ю. Максимчук^{b, c}, С. М. Пикалов^d, Е. А. Филонова^c, Н. С. Пикалова^{c, d}, А. Р. Гилев^c, Е. Ю. Пикалова^{b, c, **}

^aФедеральный исследовательский центр Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

^bИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^cУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

^dИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: sadykov@catalysis.ru

**e-mail: e.pikalova@list.ru

Поступила в редакцию 09.07.2022 г.

После доработки 15.08.2022 г.

Принята к публикации 30.08.2022 г.

Фазы Раддлсдена–Поппера являются одними из наиболее многообещающих материалов со смешанной ионной–электронной проводимостью, предназначенных для таких устройств, как кислородпроводящие мембраны, твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) и электролизеры (ТОЭ), работающих в области средних температур. Перспективность этих материалов в данных применениях обеспечивается их высокими значениями общей проводимости и подвижности кислорода. В настоящей работе было проведено исследование структурных свойств, подвижности кислорода и электрохимических характеристик перспективных материалов $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x = 0–0.4$). По данным прецизионного РФА, все полученные материалы являются однофазными и обладают тетрагональной структурой. Параметр элементарной ячейки c и объем ячейки увеличиваются при допировании медью. Содержание сверхстехиометрического междоузельного кислорода уменьшается при допировании, составы с высоким содержанием меди становятся дефицитными по кислороду. Для образцов характерна неоднородность подвижности кислорода. В целом наблюдается тенденция уменьшения кислородной подвижности в серии образцов $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ при увеличении содержания Cu. Исследование электродов с $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ функциональными слоями методом импедансной спектроскопии показало значительное увеличение электрохимической активности электродов с содержанием меди $x > 0.2$. Проведен анализ факторов, влияющих на производительность электродов. Результаты, полученные в исследовании, демонстрируют, что материал $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ является перспективным для применения в качестве воздушных электродов в электрохимических устройствах.

Ключевые слова: твердооксидный топливный элемент, катод, кислородпроводящая мембрана, фазы Раддлсдена–Поппера, La_2NiO_4 , допирование, поляризационное сопротивление

DOI: 10.31857/S0424857023010206, EDN: JXVFCN

ВВЕДЕНИЕ

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – это электрохимические устройства прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую энергию [1]. В настоящее время внимание исследований в технологии ТОТЭ с перспективой их коммерциализации акцентировано на снижении их рабочей температуры с целью уменьшения высокотемпературной деградации, снижения времени запуска устройств и возможного расширения выбора более дешевых функци-

ональных материалов для уменьшения общей стоимости устройств [2, 3]. Твердооксидные топливные элементы с рабочими температурами 500–750°C получили название среднетемпературных (СТ-ТОТЭ) и ориентированы на использование в переносных устройствах и автомобилях, а также обеспечение теплом и электроэнергией удаленных хозяйств [1]. Однако, снижение рабочей температуры приводит к увеличению омического сопротивления электролита и поляризации электродов, особенно катода, из-за сложного механизма электрохимической реакции восстановления кислорода. Решением проблемы высокого поляризационного сопротивления катодного материала ТОТЭ при снижении рабочей температу-

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

ры будет являться использование материалов, которые являются проводниками смешанного типа, обладающими как высокой электронной, так и значительной кислород-ионной проводимостью, включая такие как перовскитоподобной структурой [2–6].

Высокую электронную проводимость, значительную подвижность ионов кислорода и требуемую устойчивость для использования в среднетемпературных ТОТЭ имеют сложнооксидные фазы со структурой Раддлслена–Поппера: $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ (Ln – редкоземельный элемент (РЗЭ), $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [6, 7]. При рабочей температуре СТ-ТОТЭ (700°C) в базовом составе $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ содержание междоузельного сверхстехиометрического кислорода δ в зависимости от метода синтеза может достигать 0.17, при этом материал демонстрирует высокие значения коэффициента кислородной диффузии ($D^* = 2 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$) и константы поверхностного обмена ($k^* = 2 \times 10^{-6} \text{ см}/\text{с}$) [7]. Содопирование $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ в позициях лантана и никеля влияет на физические и химические свойства, в том числе может приводить к увеличению электронной проводимости, снижению коэффициента термического расширения (КТР) и, в ряде случаев, приводит к улучшению электрохимических свойств [6, 8–10].

В среднетемпературном диапазоне кальций является лучшим допантом среди щелочноземельных металлов с точки зрения увеличения электронной проводимости базового состава $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [9, 10]. С другой стороны, известно, что замещение кальцием снижает ионную проводимость и электрохимические свойства материала [11]. Поэтому актуальными становятся исследования по поиску частично замещенных на переходные металлы в В-позиции оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, что может

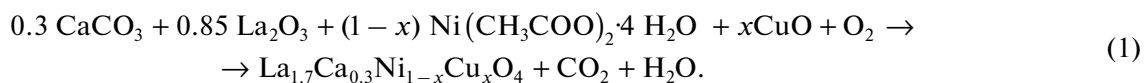
улучшить их ионную проводимость за счет появления вакансий в перовскитных слоях [12–17] и, соответственно, улучшить электрохимические свойства.

В связи с высокой функциональностью оксидов $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ в качестве катодных материалов перед настоящим исследованием была поставлена цель по изучению возможности Cu-допирования в Ni-позиции оксида $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ и выявлению факторов, влияющих на функциональные свойства данных материалов и электрохимическую активность электродов в симметричных ячейках в контакте с $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC), перспективным твердым электролитом для СТ-ТОТЭ [3, 18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика исходных материалов и приготовление керамических подложек электролита

Образцы $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ были синтезированы методом твердофазной реакции. Исходные реактивы La_2O_3 (чистота 99.999%), CaCO_3 (чистота 99.4%), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и CuO (чистота 99.0%) смешивали и прокаливали при 1000°C в течение 10 ч с последующим измельчением в планетарной мельнице Retsch Pulverizette 7 (Германия) со скоростью 250 об./мин в изопропиловом спирте в течение 1 ч в агатовом барабане с измельчающими шарами из нержавеющей стали, взятыми к массе порошка в соотношении 5 : 1. Необходимые количества исходных веществ рассчитывали по уравнению реакции (1) с образованием сложного оксида, углекислого газа CO_2 и воды H_2O :



Финальный отжиг проводили при 1200°C в течение 10 ч для порошков с $x = 0.0–0.2$ и при 1150°C в течение 10 ч для порошков с $x = 0.3–0.4$. Снижение температуры синтеза обусловлено более высокой спекающей способностью материалов с большим содержанием меди. Удельная площадь поверхности порошков, определенная после окончательного измельчения в мельнице в течение 1 ч и сушки с помощью анализатора META SORBI N.4.1 (Россия), находилась в диапазоне 0.94–1.16 $\text{м}^2/\text{г}$. Содержание примесей в порошках, полученных в результате измельчения, определяли с помощью оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой OPTIMA 4300 DV (Perkin Elmer, США). Содержание примесей после помола составило приблизительно 0.3 (Fe) и 0.4 (Si) мас. %.

Электролит состава $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC) синтезировали по керамической технологии из CeO_2 марки “CeO-Л” и Sm_2O_3 марки “СмО-Л” с двухстадийным отжигом при температурах 950 и 1050°C с механоактивацией исходных и промежуточных продуктов в планетарной мельнице в течение 1 ч. Полученные таким образом порошки SDC прессовали под давлением 200 МПа в диски диаметром 15 мм. Спекание образцов проводили при 1620°C в течение 3 ч, скорость нагрева/охлаждения печи составляла $100^\circ\text{C}/\text{ч}$. Полученные подложки шлифовали на алмазном диске до толщины 1 мм, разрезали на 4 части для дальнейшего использования в качестве основы симметричных ячеек. Размеры измеряли с помощью электронного микрометра, разброс по толщине подложки

составил не более 3 мкм. Для измерения слоевой проводимости аналогичным способом были изготовлены образцы с размерами $5 \times 25 \times 1$ мм.

Методика рентгеновских исследований

Рентгеновские данные, необходимые для определения фазового состава образцов $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$, получали на воздухе при $T = 25^\circ\text{C}$ на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (Япония) CuK_α -излучении (плоский графитовый монохроматор). Съемку рентгенограмм проводили в интервале углов $23^\circ < 2\theta < 83^\circ$ с шагом 0.02° и выдержкой 5 с в точке.

Идентификацию фаз осуществляли при помощи программного пакета *fppeak*. Уточнение параметров кристаллической структуры однофазных образцов $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x = 0.0\text{--}0.4$) проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда [19] в модели Ле-Бейля при помощи программы *FullProf* [20].

Методика измерения содержания кислорода в образцах

Определение содержания кислорода в образцах $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0.0\text{--}0.4$) проводили методом термогравиметрии с помощью термоанализатора NETZSCH STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Германия) в смеси 50% H_2 /50% Ar .

Метод определения содержания кислорода в образцах состоит в измерении относительного изменения массы образца как функции внешних условий (от температуры). Величина $\Delta\delta$ (изменение нестехиометрии) связана с регистрируемым изменением массы при переходе от начальных условий к текущим, по уравнению:

$$\Delta\delta = \frac{\Delta g M}{g_0 M_{\text{O}}}, \quad (2)$$

где g_0 — масса оксида при начальных условиях, Δg — изменение массы при переходе от начальных условий к текущим, M — молекулярная масса оксида исследуемого оксида, M_{O} — атомная масса кислорода.

Методика изучения подвижности кислорода в образцах

Подвижность кислорода была изучена методом термопрограммированного изотопного обмена кислорода с C^{18}O_2 в проточном реакторе. Образцы (фракция 0.25–0.5 мм) загружали в кварцевый реактор с внутренним диаметром 3 мм, который помещали в ток подаваемой газовой смеси (скорость подачи 25 мл/мин). Тренировку проводили в потоке 1% O_2 в He при 700°C в течение 30 мин. Эксперимент проводили в потоке 1% C^{18}O_2 в He при нагреве от 50 до 800°C со ско-

ростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Состав газовой смеси на выходе из реактора анализировали с помощью масс-спектрометра SRS UGA-200 (США). По полученным данным рассчитывали экспериментальные зависимости доли атомов ^{18}O (α) и молекул $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (f_{16-18}) в газовой фазе от времени, по которым с использованием математического моделирования вычисляли коэффициент самодиффузии кислорода (D^*) и его кажущуюся энергию активации (E_D). Погрешность оценки определяемых величин составляла примерно $\pm 10\%$.

Сканирующая электронная микроскопия

Микроструктуру и химический состав электродов $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$, контактирующих с подложкой электролита SDC, исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 (Tescan, Чехия), оснащенного детектором Ultim Max 40 (Oxford Instruments, Великобритания). Обработку полученных снимков осуществляли в программе ImageJ.

Методика измерения поляризационных характеристик и слоевой проводимости

Для исследования электрохимических характеристик электродов изготавливали ячейки с электролитом SDC толщиной около 1 мм с нанесенными с обеих сторон симметрично электродами. Функциональные слои составов $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x = 0.0\text{--}0.4$) наносили толщиной 30 мкм. Припекание слоев проводили при температуре 1000°C в течение 2 ч.

Поляризационное сопротивление электродов измеряли методом импедансной спектроскопии с помощью потенциостата SI 1260 и электрохимического интерфейса SI 1287 (Solartron Industries Inc.) в частотном диапазоне 0.01–500 кГц при амплитуде возмущающего переменного напряжения 30 мВ. Исследования проводили в температурном диапазоне $500\text{--}850^\circ\text{C}$ в воздушной среде. За каждым измерением следовала запись общего сопротивления ячейки постоянного тока (R_{dc}). Функции распределения времен релаксации (DFRTs) были получены с помощью регуляризации Тихонова (TR) в версии MATLAB программного обеспечения DRTtools [21, 22]. Расчеты проводили с использованием функции гауссовского типа с параметром регуляризации (RP), равным 0.001.

Для измерения слоевой проводимости на электролит нанесли электроды $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ $x = 0.0, 0.2$ и 0.4 толщиной 100 мкм и припекали при температуре 1000°C . Измерения проводили четырехзондовым методом на постоянном токе с использованием контроллера Zirconia M (Россия) в интервале температур от 550 до 850°C на воздухе. Для организации электродов использовали платиновую проволоку с подмазкой со сто-

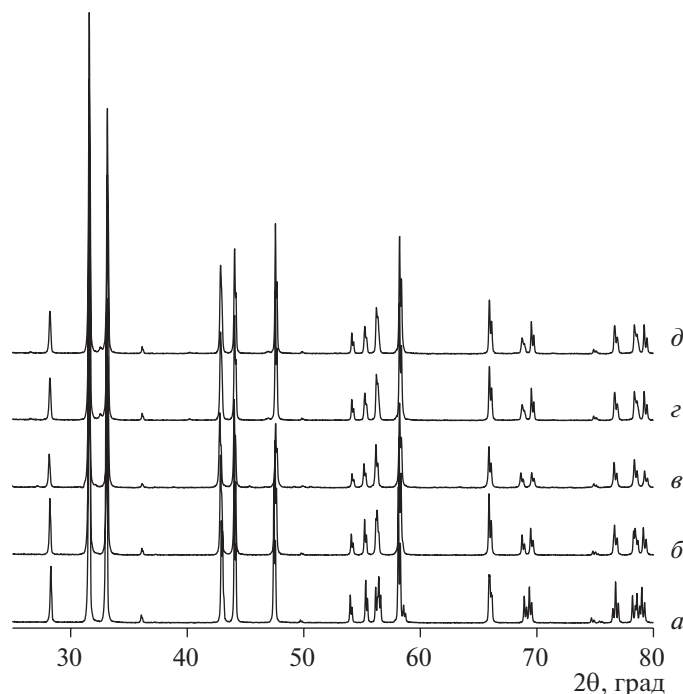


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$, $x = 0.0$ (а), 0.1 (б), 0.2 (в), 0.3 (г), 0.4 (д).

роны электродного слоя платиновой пастой с ее последующим припеканием при 900°C , 2 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовая и структурная аттестация и определение содержания кислорода в $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$

Анализ данных рентгеновской дифракции прецизионного РФА образцов $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ (рис. 1) свидетельствует об образовании гомогенных оксидных материалов в интервале составов $x = 0.0\text{--}0.4$. Установлено, что на воздухе при 25°C оксиды обладают тетрагональной кристаллической решеткой (пространственная группа $I4/mmm$). Результаты структурного уточнения, полученные методом полнопрофильного анализа

Ритвелда, представлены в табл. 1. Анализ концентрационной зависимости объема элементарной ячейки в исследуемом ряду демонстрирует увеличение объема ячейки с увеличением содержания меди вследствие замещения части ионов Ni на ионы Cu большего размера [23]. При этом следует отметить, что изменения параметров элементарной ячейки с увеличением допирования проявляют антибатный характер: параметр a немного уменьшился, а параметр c увеличился, что можно объяснить образованием удлинённых октаэдров $\text{Ni}(\text{Cu})\text{O}_6$ вместо октаэдров NiO_6 [24, 25]. Образование более деформированных октаэдров $\text{Ni}(\text{Cu})\text{O}_6$ подтверждается данными расчетов межатомных расстояний в ряду $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$. Длина связи $\text{Ni}/\text{Cu}\text{--}\text{O}1$, соответствующая параметру a , уменьшилась, тогда как увеличение длин связей

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки, выбранные длины связей и значения абсолютной кислородной нестехиометрии для образцов $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x = 0.0\text{--}0.4$)

x	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4
a , Å	3.8288(1)	3.8236(1)	3.8200(1)	3.8104(1)	3.8033(1)
c , Å	12.5984(2)	12.6443(2)	12.6761(3)	12.7583(4)	12.8036(3)
V , Å ³	184.69(1)	184.86(1)	184.97(1)	185.23(1)	185.21(1)
L , Å					
La/Ca—La/Ca	3.480(2)	3.491(2)	3.502(2)	3.519(2)	3.534(2)
Ni/Cu—O1 $\times 4$	1.9144(1)	1.9118(1)	1.9100(1)	1.9052(1)	1.9017(1)
Ni/Cu—O2 $\times 2$	2.20(1)	2.21(1)	2.23(1)	2.25(1)	2.26(1)
La/Ca—O2 $\times 1$	2.35(1)	2.36(1)	2.36(1)	2.37(1)	2.37(1)
χ^2	6.01	5.55	5.79	3.53	3.56
δ_{TGA}	0.06(1)	0.00(1)	0.01(1)	−0.01(1)	0.02(1)

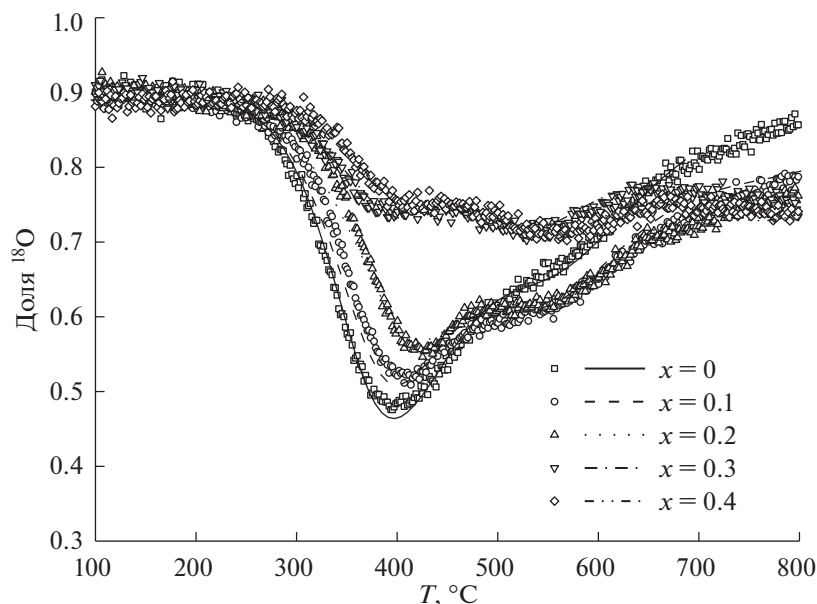


Рис. 2. Кривые термопрограммированного изотопного обмена кислорода с $C^{18}O_2$ для образцов $La_{1.7}Ca_{0.3}Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$.

La/Ca—La/Ca и Ni/Cu—O₂ в сумме с небольшим уменьшением длины $(La/Ca—O_2) \times 1$ привело к общему увеличению параметра c .

Из данных полного восстановления образцов $La_{1.7}Ca_{0.3}Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ были рассчитаны значения δ , которые приведены в табл. 1, из которой можно сделать вывод, что допирование образцов медью приводит к снижению δ по сравнению с недопированным образцом. Снижение абсолютного содержания кислорода в образцах $La_{1.7}Ca_{0.3}Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ с увеличением Cu-допирования можно объяснить акцепторным действием катионов меди, что приводит к снижению средней степени окисления катионов никеля [26] и, соответственно, к снижению содержания междоузельного кислорода, компенсирующего напряжения в решетке, возникающие между перовскитными слоями и слоями каменной соли [27].

Подвижность кислорода в $La_{1.7}Ca_{0.3}Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$

На рис. 2 показаны кривые, полученные методом термопрограммированного изотопного обмена с $C^{18}O_2$ в проточном реакторе. Как видно из данных, процесс изотопного обмена кислорода начинается в области низких температур (200–300°C) для всех образцов, что говорит о высокой подвижности кислорода. Для образцов характерна неоднородность подвижности кислорода, что проявляется наличием нескольких пиков на кривых, полученных методом изотопного обмена (двух для $x = 0.0$ и трех для $x = 0.1–0.4$). Пик, расположенный при более низких температурах (около 400°C), соответствует изотопному замещению формы кислорода с большей подвижно-

стью, в то время как пики, расположенные при более высоких температурах (более 500°C), соответствует изотопному замещению форм кислорода с меньшей подвижностью. При увеличении допирования Cu возрастает площадь высокотемпературных пиков на кривых изотопного обмена, что говорит о возрастании вклада форм кислорода с меньшей подвижностью. Для всех образцов, за исключением $x = 0.3$ и 0.4 , наблюдается почти полное замещение кислорода объема образцов в течение эксперимента; для образцов с $x = 0.3$ и 0.4 в ходе эксперимента замещается около 70 и 60% кислорода объема, соответственно.

Для сопоставления с ранее исследованными образцами допированных кальцием никелатов лантана [11] была выбрана аналогичная модель, включающая один быстрый канал диффузии, в котором участвует наиболее слабосвязанный кислород и последующий обмен с близлежащими более прочно связанными атомами кислорода из решетки оксида (уравнения (3), рис. 3).

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha_g}{\partial t} + \frac{1}{\tau} \frac{\partial \alpha_g}{\partial \xi} &= \frac{N_s}{N_g} R(\alpha_s - \alpha_g), \\ \frac{\partial \alpha_s}{\partial t} &= (\alpha_g - \alpha_s) - \frac{N_s}{N_{\theta_1}} \frac{D}{h^2} \frac{\partial \alpha_{\theta_1}}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0}, \\ \frac{\partial \alpha_{\theta_1}}{\partial t} &= \frac{D}{h^2} \frac{\partial^2 \alpha_{\theta_1}}{\partial \eta^2} - \sum_{i=1}^n \frac{N_{\theta_{i+1}}}{N_{\theta_1}} \beta_i (\alpha_{\theta_1} - \alpha_{\theta_{i+1}}), \\ \frac{\partial \alpha_{\theta_{i+1}}}{\partial t} &= \beta_i (\alpha_{\theta_1} - \alpha_{\theta_{i+1}}) \quad i = 1, \dots, n, \\ t = 0 \quad \alpha_i &= 0, \\ \xi = 0 \quad \alpha_g &= \alpha_g^{\text{input}}, \end{aligned} \quad (3)$$

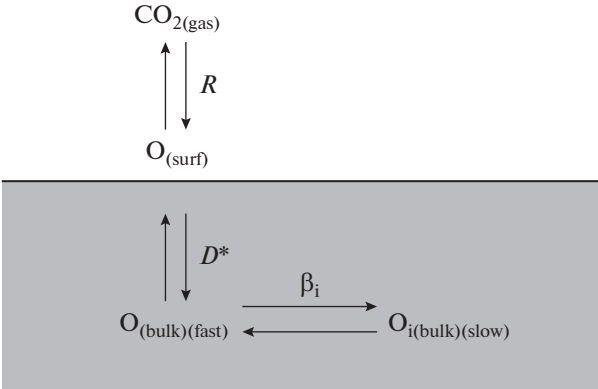


Рис. 3. Модель переноса кислорода для образцов $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$.

где α_i – мольная доля атомов ^{18}O , t – время, N_i – число атомов кислорода, ξ – безразмерная координата по слою образца в реакторе, R – скорость гетерообмена кислорода, D^* – коэффициент самодиффузии кислорода, h – характерный размер частиц, η – безразмерная координата вглубь объема образца, β_i – коэффициент обмена между различными формами кислорода в объеме образца; нижние индексы “g”, “s” и “θ” обозначают принадлежность к газовой фазе, поверхности образца и части кислорода объема образца с мольной долей θ_i соответственно.

На образце без Cu ($\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$) четко выделяются две формы кислорода, различные по скорости замещения. На образцах с Cu как минимум три формы кислорода. Поэтому модель на образцах с Cu включала два типа обмена, характеризуемые различными коэффициентами обмена β_1 и β_2 . Параметры обмена указаны в табл. 2. Результаты моделирования представлены на рис. 4. Из таблицы видно, что процентное содержание наиболее подвижной части кислорода (θ_1) падает с увеличением концентрации Cu, и на соответствующую величину увеличивается доля наименее подвижной части кислорода θ_3 , в то время как до-

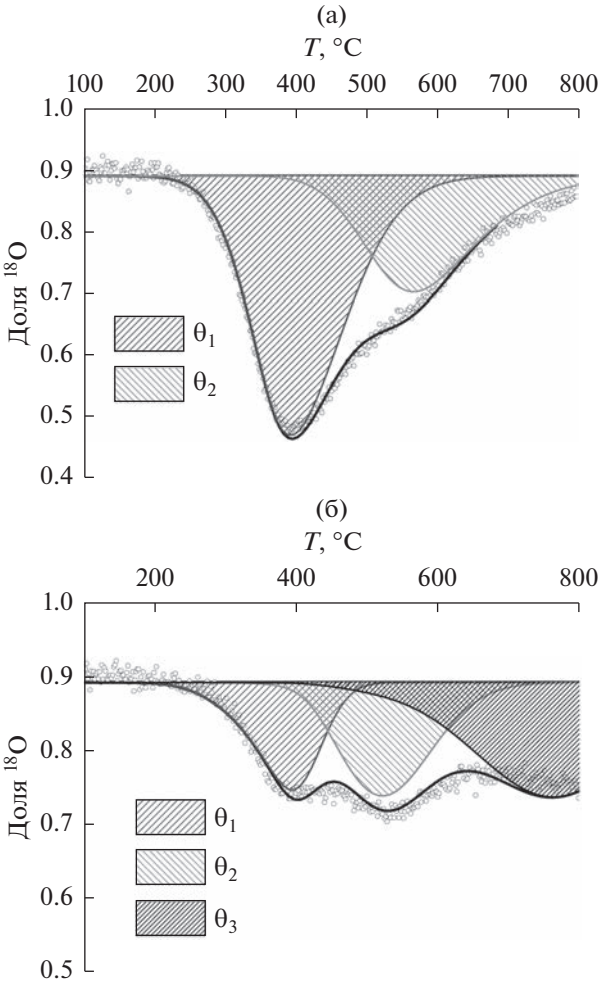


Рис. 4. Кривые термопрограммированного изотопного обмена кислорода с C^{18}O_2 для образцов $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$, $x = 0.0$ (а), 0.3 (б). Площади заштрихованных областей соответствуют долям различных по подвижности форм кислорода.

ля средней по подвижности части кислорода θ_2 изменяется незначительно (рис. 4). Коэффициенты обмена практически не изменяются (рис. 5).

Таблица 2. Значения коэффициентов самодиффузии кислорода (D^*) и коэффициентов обмена (β_i) при 700°C , их кажущихся энергий активаций (E) и доля каждой формы кислорода (θ_i) для образцов $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x = 0.0\text{--}0.4$)

x	Формы кислорода			Диффузия θ_1		Обмен $\theta_1 \leftrightarrow \theta_2$		Обмен $\theta_1 \leftrightarrow \theta_3$	
	θ_1 , %	θ_2 , %	θ_3 , %	$D^* \times 10^9$, $\text{см}^2/\text{с}$	E_D , кДж/моль	$\beta_1 \times 10^2$, $1/\text{с}$	E_{β_1} , кДж/моль	$\beta_2 \times 10^2$, $1/\text{с}$	E_{β_2} , кДж/моль
0.0	65	35	—	1.4	100	1.1	80	—	80
0.1	53	32	15	1.1		1.2		0.57	
0.2	43	32	25	0.75		1.2		0.57	
0.3	20	28	52	0.62		1.2		0.47	
0.4	17	30	53	0.50		0.95		0.47	

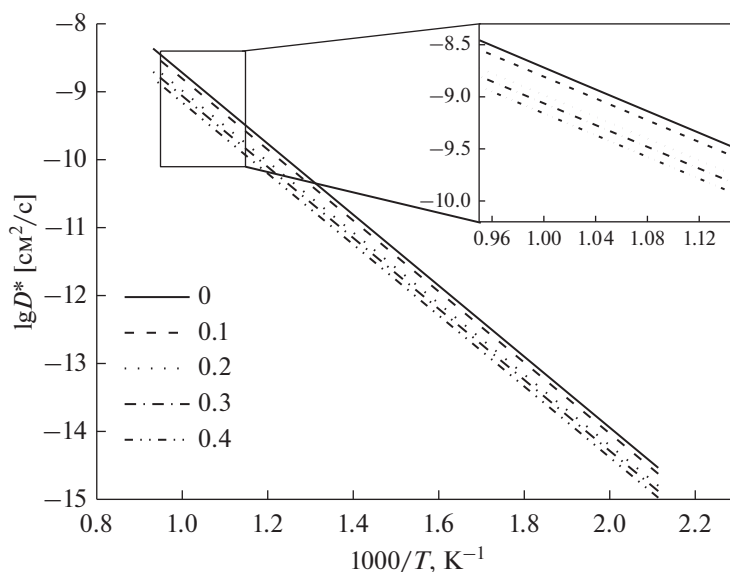


Рис. 5. Зависимость коэффициентов самодиффузии кислорода для образцов $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$.

Высокая подвижность кислорода в оксидных образцах, имеющих структуру Раддлсдена–Поппера, обеспечивается кооперативным механизмом переноса кислорода, охватывающим решеточные и высокоподвижные междоузельные анионы кислорода [7, 28–30]. Коэффициент диффузии несколько уменьшается при увеличении содержания Cu. Аналогичная тенденция наблюдалась в серии образцов $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ [30]. Возможно, это связано с частичным нарушением кооперативного переноса, которое предположительно связано с уменьшением содержания высокоподвижного междоузельного кислорода, что согласуется с данными ТГА и литературными данными [30, 31], а также с тем, что с уменьшением количества наиболее подвижных атомов кислорода в решетке оксида увеличивается среднее расстояние между ними. Тем не менее, для всех образцов значения коэффициента самодиффузии кислорода остаются достаточно высокими (рис. 5).

По-видимому, наиболее подвижная часть кислорода с процентным содержанием θ_1 , характеризующая коэффициентом диффузии D^* , переносится согласно кооперативному механизму. Перенос менее подвижной части кислорода с процентным содержанием θ_2 и θ_3 , описываемый коэффициентами обмена β_1 и β_2 соответственно, связан с обменом между наиболее подвижной частью кислорода и соседними более прочно связанными анионами кислорода, который, по-видимому, происходит в слоях со структурой перовскита [11, 32]. Наличие двух менее подвижных форм кислорода при этом может быть связано с влиянием локальных искажений перовскитоподобной структуры вблизи катионов меди, кото-

рые, в свою очередь, влияют на энергию связи кислорода. Однако, для выяснения природы данных форм кислорода необходимы дополнительные исследования.

Исследование свойств электродов с функциональными слоями $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$

Микроструктура электродов. На рис. 6 показаны СЭМ-изображения симметричных ячеек $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x = 0.0–0.4$)/SDC, спеченных при 1000°C.

Из рис. 6а видно, что полученные электродные слои демонстрируют высокую пористость без явных дефектов или отслоения от электролита, что указывает, вероятно, на хорошую термическую совместимость материала катода и электролита. Как нами было показано ранее, допирование медью приводит к снижению КТР в системе $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$, что увеличивает их совместимость с SDC и другими твердыми электролитами [33]. Прочность сцепления катодного слоя с электролитом важна, поскольку она приводит к меньшему контактному сопротивлению и способствует переносу заряда на границе раздела катода и электролита.

Ввиду того, что образцы были синтезированы при достаточно высокой температуре и в последующем диспергированы с использованием шаровой мельницы, микроструктура электродов представлена не только сравнительно маленькими частицами (<1 мкм), но и значительно более крупными не размолотыми зернами (>3–4 мкм). В особенности это выражено для электродов с со-

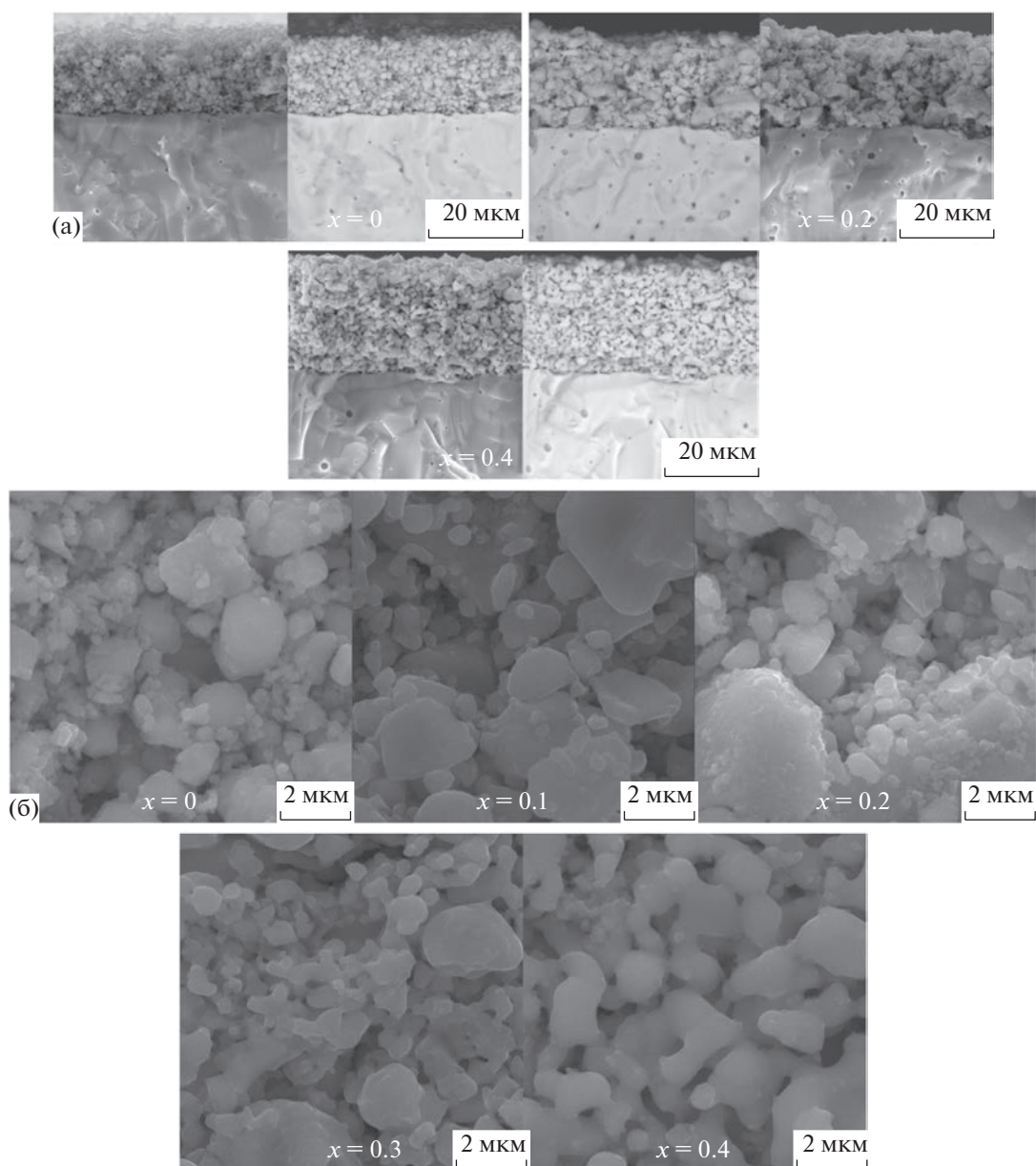


Рис. 6. Микрофотографии поперечного сечения симметричных ячеек $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}/\text{SDC}$ (а) и поверхности исследованных электродов (б).

держанием меди $x = 0.1$ и 0.2 , размер частиц в которых может быть существенно больше 3–4 μm (см. рис. 6). При большем содержании меди ($x = 0.3$ и 0.4) различие в размерах зерен становится менее выраженным, что приводит к более однородной микроструктуре электродов. Несмотря на это, количество мелких зерен существенно превышает число крупных зерен, и средний размер частиц составляет 0.4, 0.5, 0.5, 0.9 и 1.1 μm при содержании меди (x) 0, 0.1, 0.2, 0.3 и 0.4 соответственно. Однако, следует отметить, что выявленная неоднородность микроструктуры электродов может иметь отрицательный эффект на общее по-

ляризационное сопротивление данных материалов. Следует также упомянуть, что постепенное увеличение среднего размера зерен с ростом x свидетельствует об улучшении спекаемости $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ при допировании медью.

Изучение электрохимических свойств. На рис. 7а представлены результаты измерений поляризационного сопротивления симметричных ячеек $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}/\text{SDC}$ в виде спектра и его фитинга (электроды припечены при 1000°C , без коллектора). Сравнение графиков импеданса, измеренных при 600°C , показывает, что поляризационное сопротивление исследуемых ячеек

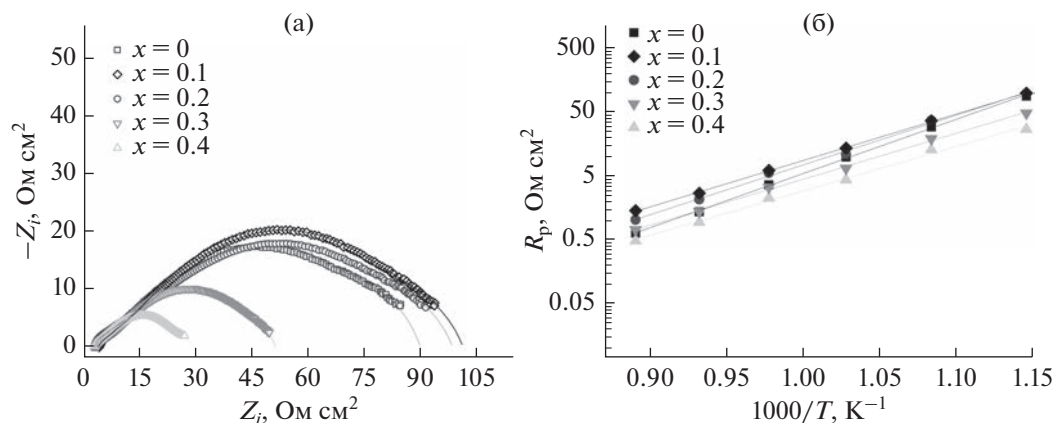


Рис. 7. Спектры импеданса (а), полученные при 600°C, и температурные зависимости поляризационного сопротивления (б) электродов $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$, припеченных на SDC подложках при 1000°C.

при небольших содержаниях меди незначительно увеличивается, а затем начинает заметно уменьшаться при $x \geq 0.3$. Принимая во внимание полученные выше результаты, первоначальное увеличение поляризационного сопротивления электродов при допировании можно объяснить уменьшением содержания междоузельного кислорода, определяющего ионную проводимость материала и, следовательно, влияющего на его электрохимические свойства [7]. С другой стороны, наблюдаемое увеличение может быть также связано с неоднородной микроструктурой полученных электродов ($x = 0.1$ и 0.2). Присутствие крупных зерен ($>3-4$ мкм) в электроде будет уменьшать общую площадь поверхности доступную для адсорбции кислорода, а также ограничивать подвод газообразного кислорода к зоне электрохимической реакции.

При дальнейшем увеличении содержания меди происходит улучшение спекаемости материала и, как следствие, улучшается адгезия к электроду. Это способствует улучшению переноса заряда на границе электрод/электролит и, следовательно, может повышать активность электрода в целом. Температурные зависимости поляризационного сопротивления R_p показаны на рис. 7б. Для состава $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ наблюдаются наименьшие значения поляризационного сопротивления во всем температурном интервале. При 850°C R_p равно 0.15 Ом cm^2 , что в 4 раза ниже, чем для базового состава $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ (0.60 Ом cm^2), энергия активации электродного процесса снижается с 1.68 до 1.38 эВ.

Для выяснения возможного влияния на электрохимические свойства проводимости слоя электрода, была измерена слоевая проводимость тонких слоев $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ (100 нм), припеченных на электролите $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ при 1000°C. Обнаружено, что минимальное значение

сопротивления соответствует образцу с $x = 0.2$ (рис. 8), таким образом влияние проводимости слоя на поляризационные характеристики в данном случае не является определяющим. Более того, в ряде работ отмечается уменьшение общей проводимости материалов при допировании медью [24, 26] и прямой корреляции с электрохимическими свойствами электродов также не наблюдается.

Для дальнейшего выяснения факторов, приводящих к улучшению электрохимических свойств $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ электродов, было проведено выделение парциальных вкладов различных электродных процессов с помощью анализа функции распределения времен релаксации (DFRT). Выделенный высокочастотный процесс R_{high} (рис. 9а) с характеристической емкостью 10^{-6} Ф/см 2 , согласно имеющимся в литературе данным [34, 35], характеризует перенос заряда на

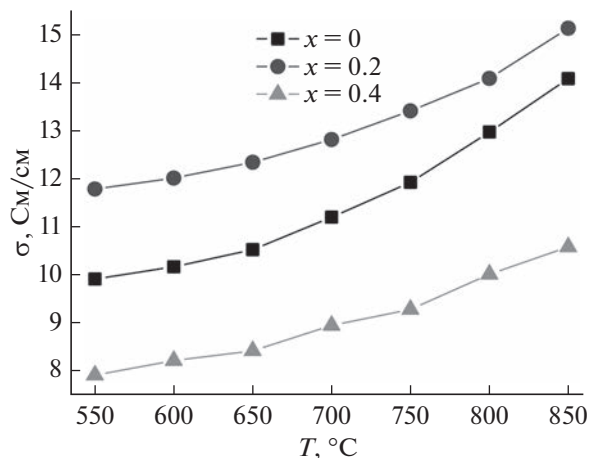


Рис. 8. Слойная проводимость $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ -электродов в зависимости от температуры.

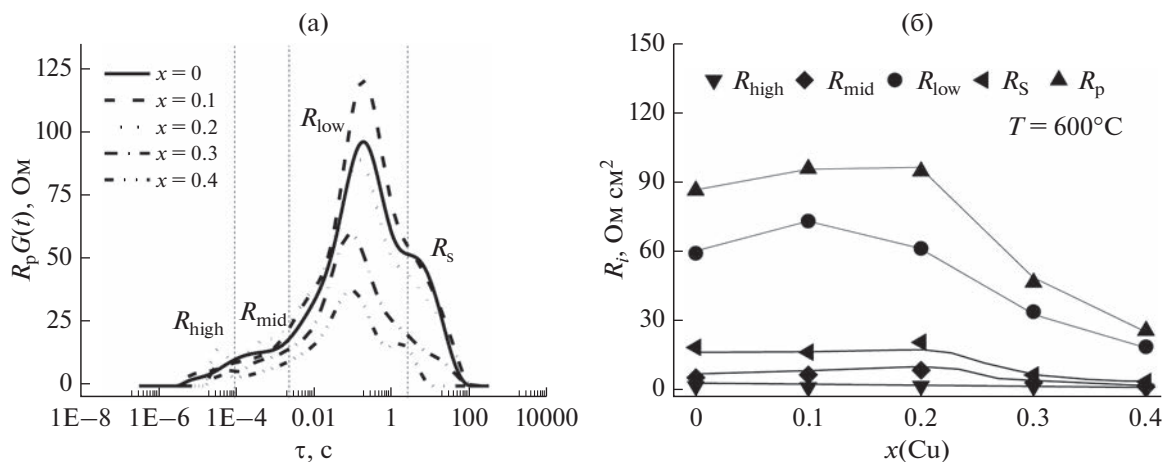


Рис. 9. Функции распределения времени релаксации электродов $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$, припеченных при 1100°C , 2 ч (а) и зависимости парциальных электродных вкладов от содержания Cu при 600°C (б).

границе раздела электрод/электролит. Среднечастотный процесс (R_{mid}) с емкостью 10^{-4} Ф/см² может соответствовать переносу заряда в активной зоне МИЕС-электрода. Энергия активации данного процесса ~ 1 эВ. Процесс с характеристической емкостью 10^{-3} – 10^{-4} Ф/см² (R_{low}) связан с диффузионными процессами, характерными для электродов на основе МИЕС, — твердотельной диффузией и поверхностным обменом кислорода. Энергия активации низкочастотного процесса порядка 1.8 эВ. В диапазоне температур 500 – 750°C диффузионные процессы вносят наиболее существенный вклад в суммарное поляризационное сопротивление, относительный вклад процессов переноса заряда заметно возрастает при более высоких температурах. Процесс с емкостью порядка 1 Ф/см² (R_s) может быть связан с газофазной диффузией кислорода в порах электродов [35]. Высокая энергия активации данного процесса порядка 2 эВ позволяет предположить, что вклад R_s характеризует более сложный процесс, включающий не только газофазную диффузию кислорода, но и кислородный обмен на границе раздела электрод/газовая фаза. Увеличение содержания меди до $x = 0.2$ мало влияет на поляризационное сопротивление исследуемых образцов (рис. 9б), при $x \geq 0.3$ значения R_{low} и R_s значительно уменьшаются. Такой результат свидетельствует о том, что замещение медью может способствовать поверхностному кислородному обмену в $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$, вероятно, за счет уменьшения междоузельного кислорода и образования кислородных вакансий. Согласно [36], адсорбированный кислород в структуре слоистого никелата сначала перемещается в апикальную кислородную вакансию и только после этого перемещается в

междоузлие. В рамках этой концепции образование кислородных вакансий в $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ при замещении медью должно способствовать поверхностному обмену, что хорошо согласуется с результатами настоящей работы по электрохимическим характеристикам электродов. Следует отметить, что суммарное поляризационное сопротивление оптимизированного однослойного $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ электрода при 700°C составляет 1.96 Ом см², что существенно ниже, чем таковое для электродов состава $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta} + x$ мас. % CuO, где $x = 1$ –3 с токовым коллектором $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (6.5 – 11.5 Ом см² в зависимости от содержания меди и температуры припекания [37]). Таким образом, рассмотренный в данной работе метод введения меди в качестве допанта можно считать более предпочтительным по сравнению с введением оксида меди в материал электрода непосредственно перед его изготовлением. Более того, данный метод при достаточно высоком содержании допанта позволяет добиться низкого поляризационного сопротивления электродов без применения коллектора. Таким образом, в целом технология изготовления электрода упрощается, что дает определенные преимущества при дальнейшем масштабировании технологии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе сложные оксиды состава $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x = 0.0$ – 0.4) были синтезированы твердофазным методом. Для полученных материалов было установлено, что:

- оксиды на воздухе при комнатной температуре обладают тетрагональной структурой с пространственной группой $I4/mmm$;

- с увеличением содержания меди параметр элементарной ячейки c и объем ячейки увеличиваются, а абсолютное содержание кислорода в образцах уменьшается;

- выявлено несколько форм кислорода, различных по подвижности, при этом с увеличением содержания меди коэффициенты самодиффузии кислорода немного уменьшаются, но остаются достаточно высокими для всех образцов;

- в ряду $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x = 0.0-0.4$) допирование медью снижает поляризационное сопротивление электродов на подложках электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ с 0.6 ($x = 0.0$) до 0.15 Ом см² ($x = 0.4$) при 850°C на воздухе.

Следовательно, сложный оксид состава $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ можно рассматривать как наиболее перспективный катод для использования в ТОТЭ в области средних температур. Предложенный в работе метод введения меди в качестве допанта можно считать более предпочтительным по сравнению с введением оксида меди в материал электрода непосредственно перед его изготовлением.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторский коллектив выражает благодарность Организационному комитету 16-го Международного совещания “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела” (27 июня–03 июля 2022 г., г. Черноголовка, Россия). Авторы благодарят старшего научного сотрудника Научной лаборатории водородной энергетики УрФУ Малышкина Дмитрия Андреевича за помощь в проведении измерений на сканирующем электронном микроскопе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Синтез, исследование структурных и электрохимических свойств материалов и их структурное исследование проводили в рамках тем бюджетного финансирования ИВТЭ УрО РАН 122020100209-3 и 122020100324-3. Исследования подвижности кислорода выполнены в рамках проектов бюджетного финансирования ИК СО РАН АААА-А21-121011390009-1 и АААА-А21-121011390007-7.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Твердооксидные топливные элементы: проблемы, пути решения, перспективы развития и коммерциализации. Аналитический обзор [Электронный ресурс]: ФГБНУ “НИИ – Республиканский исследовательский научно-консультационный центр экспертизы”. Москва, 2015. 21 с. – Режим доступа: <https://studylib.ru/doc/2616406/tverdooksidnye-toplivnye-elementy-problemy-puti-resheniya> (дата обращения: 05.07.2022).
2. Ahmad, M.Z., Ahmad, S.H., Chen, R.S., Ismail, A.F., Hazan, R., and Baharuddin, N.A., Review on recent advancement in cathode material for lower and intermediate temperature solid oxide fuel cells application, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2022, vol. 47, no. 2, p. 1103.
3. Kilner, J.A. and Burriel, M., Materials for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells, *Ann. Rev. Mat. Res.*, 2014, vol. 44, no. 1, p. 365.
4. Hanif, M.B., Motola, M., Rauf, S., Li, C.J., and Li, C.X., Recent advancements, doping strategies and the future perspective of perovskite-based solid oxide fuel cells for energy conversion, *Chem. Eng. J.*, 2022, vol. 428, p. 132603.
5. Han, N., Shen, Z., Zhao, X., Chen, R., and Thakur, V.K., Perovskite oxides for oxygen transport: chemistry and material horizons, *Sci. Total Environ.*, 2022, vol. 806, no. 3, p. 151213.
6. Tarutin, A.P., Lyagaeva, J.G., Medvedev, D.A., Bi, L., and Yaremchenko, A.A., Recent advances in layered $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ nickelates: fundamentals and prospects of their applications in protonic ceramic fuel and electrolysis cells, *J. Mater. Chem. A.*, 2021, vol. 9, p. 154.
7. Садыков, В.А., Садовская, Е.М., Еремеев, Н.Ф., Скрябин, П.И., Краснов, А.В., Беспалко, Ю.Н., Павлова, С.Н., Федорова, Ю.Е., Пикалова, Е.Ю., Шляхтина, А.В. Подвижность кислорода материалов твердооксидных топливных элементов и каталитических мембран (обзор). *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 899. [Sadykov, V.A., Sadovskaya, E.M., Eremeev, N.F., Skriabin, P.I., Krasnov, A.V., Bespalko, Yu.N., Pavlova S.N., Fedorova Yu.E., Pikalova E.Yu., and Shlyakhtina, A.V., Oxygen mobility in the materials for solid oxide fuel cells and catalytic membranes (review), *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 701.]
8. Shen, Y., Zhao, H., Xu, J., Zhang, X., Zheng, K., and Świerczek, K., Effect of ionic size of dopants on the lattice structure, electrical and electrochemical properties of $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}$) cathode materials, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2014, vol. 39, p. 1023.
9. Wu, X., Gu, C., Cao, J., Miao, L., Fu, C., and Liu, W., Investigations on electrochemical performance of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ cathode material doped at A-site for solid oxide fuel cells, *Mat. Res. Express*, 2020, vol. 7, no. 2, p. 065507.
10. Кольчугин, А.А., Пикалова, Е.Ю., Богданович, Н.М., Бронин, Д.И., Филонова, Е.А. Электрохимические свойства электродов на основе допированного никелата лантана. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 928. [Kol’chugin, A.A., Pikalova, E.Yu., Bogdanovich, N.M., Bronin, D.I., and Filonova, E.A.,

- Electrochemical properties of doped lanthanum–nickelate-based electrodes, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 826.]
11. Pikalova, E., Sadykov, V., Sadovskaya, E., Yermeev, N., Kolchugin, A., Shmakov, A., Vinokurov, Z., Mishchenko, D., Filonova, E., and Belyaev V., Correlation between structural and transport properties of Ca-doped La nickelates and their electrochemical performance, *Crystals*, 2021, vol. 11, p. 297.
 12. Tealdi, C., Ferrara, C., Mustarelli, P., and Islam, M.S., Vacancy and interstitial oxide ion migration in heavily doped $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{4\pm\delta}$, *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, no. 18, p. 8969.
 13. Aspera, S.M., Sakaue, M., Wungu, T.D.K., Alaydrus, M., Linh, T.P.T., Kasai, H., Nakanishi, M., and Ishihara, T., Analysis of structural and electronic properties of Pr_2NiO_4 through first-principles calculations, *J. Phys. Condens. Matter.*, 2012, vol. 24, p. 405504.
 14. Forslund, R.P., Hardin, W.G., Rong, X., Abakumov, A.M., Filimonov, D., Alexander, C.T., Melford, J.T., Iyer, H., Kolpak, A.M., Johnston, K.P., and Stevenson, K.J., Exceptional electrocatalytic oxygen evolution via tunable charge transfer interactions in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4\pm\delta}$ Ruddlesden–Popper oxides, *Nat. Commun.*, 2018, vol. 9, p. 3150.
 15. Meyer, T.L., Jacobs, R., Lee, D., Jiang, L., Freeland, J.W., Sohn, C., Egami, T., Morgan, D., and Lee, H.N., Strain control of oxygen kinetics in the Ruddlesden–Popper oxide $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, *Nat. Commun.*, 2018, vol. 9, no. 1, p. 92.
 16. Lee, D. and Lee, H.N., Controlling oxygen mobility in Ruddlesden–Popper oxides, *Materials*, 2017, vol. 10, no. 4, p. 368.
 17. Allan, N.L. and Mackrodt, W.C., Oxygen ion migration in La_2CuO_4 , *Philos. Mag. A*, 1991, vol. 64, p. 1129.
 18. Пикалова, Е.Ю., Калинина, Е.Г. Подходы к повышению эффективности твердооксидных топливных элементов на основе керамических мембран со смешанной проводимостью. *Успехи химии*. 2021. Т. 90. № 6. С. 703. [Pikalova, E.Yu. and Kalinina, E.G., Solid oxide fuel cells based on ceramic membranes with mixed conductivity: improving efficiency, *Russ. Chem. Rev.*, 2021, vol. 90, no. 6, p. 703.]
 19. Rietveld, H.M., A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.*, 1969, vol. 2, p. 65.
 20. FullProf Suite. Crystallographic tools for Rietveld, profile matching and integrated intensity refinements of X-ray and/or neutron data. — Режим доступа: <https://www.ill.eu/sites/fullprof/> (дата обращения: 05.07.2022).
 21. Wan, T.H., Saccoccio, M., Chen, C., and Ciucci, F., Influence of the discretization methods on the Distribution of Relaxation Times deconvolution: implementing radial basis functions with DRTtools, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 184, p. 483.
 22. Гаврилюк, А.Л., Осинкин, Д.А., Бронин, Д.И. О применении метода регуляризации Тихонова для вычисления функции распределения времен релаксации в импедансной спектроскопии. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 651. [Gavrilyuk, A.L., Osinkin, D.A., and Bronin, D.I., The use of Tikhonov regularization method for calculating the distribution function of relaxation times in impedance spectroscopy, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 575.]
 23. Shannon, R.D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr.*, 1976, vol. 32, p. 7851.
 24. Tarutin, A.P., Lyagaeva, J.G., Farlenkov, A.S., Vylkov, A.I., and Medvedev, D.M., Cu-substituted $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ as oxygen electrodes for protonic ceramic electrochemical cells, *Ceram. Int.*, 2019, vol. 45, p. 16105.
 25. Sakai, M., Wang, C., Okiba, T., Soga, H., Niwa, E., and Hashimoto, T., Thermal analysis of structural phase transition behavior of $\text{Ln}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ (Ln = Nd, Pr) under various oxygen partial pressures, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2019, vol. 135, p. 2765.
 26. Gilev, A.R., Kiselev, E.A., Zakharov, D.M., and Cherepanov, V.A., Effect of calcium and copper/iron co-doping on defect-induced properties of La_2NiO_4 -based materials, *J. Alloy. Compd.*, 2018, vol. 27, p. 491.
 27. Nakamura, T., Oike, R., Ling, Y., Tamenori, Y., and Amezawa, K., Determining factor for the interstitial oxygen formation in Ruddlesden–Popper type La_2NiO_4 -based oxides, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, vol. 18, no. 3, p. 491.
 28. Sadykov, V.A., Eremeev, N.F., Sadovskaya, E.M., Shlyakhtina, A.V., Pikalova, E.Y., Osinkin, D.A., and Yaremchenko, A.A., Design of materials for solid oxide fuel cells, permselective membranes, and catalysts for biofuel transformation into syngas and hydrogen based on fundamental studies of their real structure, transport properties, and surface reactivity, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, 2022, vol. 33, p. 100558.
 29. Li, X. and Benedek, N.A., Enhancement of ionic transport in complex oxides through soft lattice modes and epitaxial strain, *Chem. Mater.*, 2015, vol. 27, p. 2647.
 30. Maksimchuk, T., Filonova, E., Mishchenko, D., Eremeev, N., Sadovskaya, E., Bobrikov, I., Fetisov, A., Pikalova, N., Kolchugin, A., Shmakov, A., Sadykov, V., and Pikalova, E., High-temperature behavior, oxygen transport properties, and electrochemical performance of Cu-substituted $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$ electrode materials, *Appl. Sci.*, 2022, vol. 12, no. 8, p. 3747.
 31. Miyoshi, S., Furuno, T., Sangoanruang, O., Matsumoto, H., and Ishihara, T., Mixed conductivity and oxygen permeability of doped Pr_2NiO_4 -based oxides, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, vol. 154, p. B57.
 32. Sadykov, V.A., Sadovskaya, E.M., Filonova, E.A., Eremeev, N.F., Belyaev, V.D., Tsvinkinberg, V.A., and Pikalova, E.Yu., Oxide ionic transport features in Gd-doped La nickelates, *Solid State Ionics*, 2020, vol. 357, p. 115462.
 33. Filonova, E.A., Pikalova, E.Yu., Maksimchuk, T.Y., Vylkov, A.I., Pikalov, S.M., and Maignan, A., Crystal structure and functional properties of $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ as prospective cathode materials for intermediate temperature solid oxide

- fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2021, vol. 46, no. 32, p. 17037.
34. Escudero, M.J., Aguadero, A., Alonso, J.A., and Daza, L.A., Kinetic study of oxygen reduction reaction on La_2NiO_4 cathodes by means of impedance spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.*, 2007, vol. 611, nos. 1–2, p. 107.
35. Antonova, E.P., Khodimchuk, A.V., Usov, G.R., Tropin, E.S., Farlenkov, A.S., Khrustov, A.V., and Ananyev, M.V., EIS analysis of electrode kinetics for La_2NiO_4 cathode in contact with $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ electrolyte: from DRT analysis to physical model of the electrochemical process, *J. Solid State Electrochem.*, 2019, vol. 23, p. 1279.
36. Li, Z., Haugsrud, R., and Norby, T., Oxygen bulk diffusion and surface exchange in Sr-substituted $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, *Solid State Ionics*, 2011, vol. 184, no. 1, p. 42.
37. Кольчугин, А.А., Пикалова, Е.Ю., Богданович, Н.М., Бронин, Д.И. Влияние меди на свойства катодов на основе $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ для твердооксидных топливных элементов. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 556. [Kolchugin, A.A., Pikalova, E.Yu., Bogdanovich, N.M., and Bronin, D.I., The effect of copper on the properties of $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ -based cathodes for solid oxide fuel cells, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 483.]

МНОГОЗАРЯДНЫЕ КОЛЛОИДЫ НА ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ/ЭЛЕКТРОЛИТ¹© 2023 г. Ю. Шикина^а, *, В. Шикин^б, **^аАтомный энергетический центр, Сакле (CEA Saclay), Лаборатория ионных исследований (LIONS),
Жиф Сюр Иветт, Сакле, F-91191 Франция^бИнститут физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: julia.chikina@cea.fr

**e-mail: shikin@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 30.06.2022 г.

После доработки 29.07.2022 г.

Принята к публикации 30.08.2022 г.

Обсуждаются электростатические свойства многозарядных коллоидов (так называемых *DLVO*-комплексов) вблизи границы двух сред с разными диэлектрическими постоянными. Показано, что оставаясь квазинейтральными в объеме электролита *DLVO*, коллоиды оказываются частично заряженными вблизи границы $z = 0$, разделяющей эти среды. Подробно рассмотрена задача о взаимодействии отдельного коллоида, имеющего твердое затравочное ядро $R_0 \gg \alpha_0$ (α_0 – межатомное расстояние) и заряд $Q = Ze \gg e$ (e – элементарный заряд) с границей металл/электролит. Задача имеет разнообразные приложения в диагностике *DLVO*-комплексов и практике работы с растворами, способными поддерживать электрофорезное движение коллоидных образований.

Ключевые слова: сила изображения, эффективный заряд, элементарный заряд, коллоид, граница разделения, диэлектрическая постоянная

DOI: 10.31857/S0424857023010218, EDN: JYHWLE

ВВЕДЕНИЕ

Многозарядными, или *DLVO*-полиэлектролитами, принято называть коллоидные растворы, способные препятствовать коагуляции коллоидной составляющей заряженной среды. Как показано Дерягиным и Ландау [1] (в дальнейшем и авторами книги [2], что послужило основанием для аббревиатуры *DLVO*), наличие дебаевских экранирующих оболочек вокруг каждого из многочастичных, заряженных *DLVO*-коллоидов порождает отталкивание между ними на дебаевских расстояниях, препятствующее коагуляции примесной фракции. Особенно наглядны проявления стабилизации разбавленных *DLVO*-растворов в области

$$n_0 (R_0 + \lambda_0)^2 \ll 1, \quad (1)$$

где n_0 – объемная плотность растворенных частиц, $R_0 \gg a_0$ – радиус ядра *DLVO*-коллоида, как правило, заметно превосходящий атомные размеры a_0 , λ_0 – характерная длина экранирования за счет конечной плотности подвижных носителей стабилизирующего электролита. В условиях (1)

стабилизированный *DLVO*-раствор остается однородным. А каждый из *DLVO*-коллоидов интегрально нейтрален. Структура *DLVO*-коллоида представлена на рис. 1а.

Ситуация меняется, если *DLVO*-коллоиды оказываются вблизи границы двух сред с разными диэлектрическими постоянными. Как показано в свое время Вагнером [3] и Онсагером, Самарасом [4], любая заряженная частица с зарядом $Q = Ze$ (e – элементарный заряд) в разбавленном электролите, полностью экранированная в объеме противоионами стабилизирующего электролита, частично или полностью восстанавливает свои кулоновские свойства вблизи границы двух сред с разными диэлектрическими постоянными. Это утверждение логично следует из определения свойств эффективной силы изображения, действующей на заряд Q вблизи геометрического положения границы раздела $z = 0$

$$F_{\text{вос}}(z) = F_{\varepsilon}(z) \exp\left(-\frac{2z}{\lambda_0}\right), \quad (2)$$

$$F_{\varepsilon}(z) = -\frac{Q^2 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{4\varepsilon_1 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) z^2}. \quad (3)$$

Здесь Q – величина пробного заряда, имеющего точечную структуру, $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ – диэлектрические по-

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

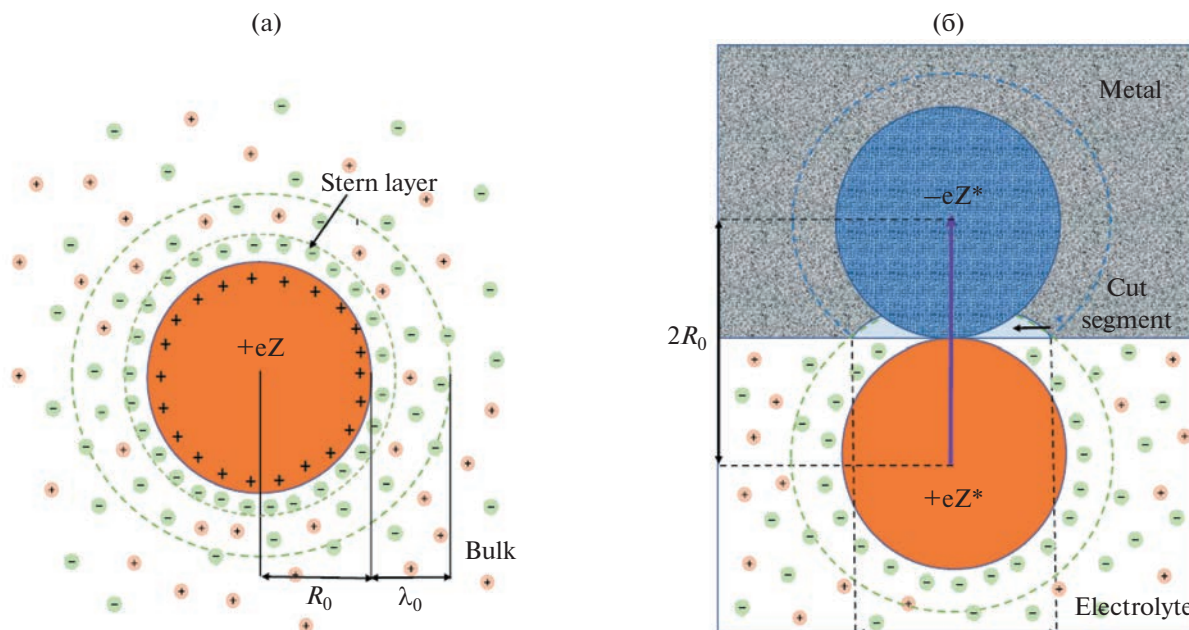


Рис. 1. (а) Схема многозарядного коллоида, окруженного экранирующей “шубой” в объеме электролита (так называемый *DLVO*-коллоид). Среди обозначений: R_0 — радиус заряженного ядра; λ_0 — толщина экранирующего слоя; Stern layer — область электролита, в которой средняя кулоновская энергия заметно превосходит температуру; bulk — область электролита, занятая собственными ионами растворителя (так называемые — противоионы). (б) *DLVO*-коллоид вблизи границы металл/электролит. Отмечено, что сближение *DLVO*-комплекса с границей возможно до состояния, в котором границы касается его ядро радиуса R_0 . При этом $2R_0$ — расстояние между центрами возникающего диполя с эффективными зарядами $\pm eZ^*$ в центральных точках. Размер хорды “а” контактного прохождения поясняет геометрический смысл формулы (4).

стоянные контактирующих сред. Для $(\epsilon_1 - \epsilon_2) > 0$ знак силы $F_e(z)$ отвечает притяжению. Задача (3) решается в предположении, что в объеме жидкости электропотенциал $\phi(\vec{r})$ является гармонической функцией координат [5]. В задаче (2) электропотенциал описывается не гармонической функцией $\Delta\phi = 0$, а, во всяком случае, линеаризованным уравнением Пуассона–Дебая $\lambda^2 \Delta\phi = \phi$. В условиях (1) длина λ формируется за счет собственных ресурсов стабилизирующего электролита.

В данной работе результаты [4] обобщаются на случай $R_0 \gg \lambda_0 \gg a_0$. В этих условиях предсказания (2) для области $z \rightarrow 0$ нуждаются в уточнениях. Имеет смысл отказаться от универсальности предсказаний (2), рассматривая отдельно варианты с притяжением и отталкиванием. При этом возникают сопутствующие упрощения, дающие возможность модифицировать постановку задачи. Ниже речь идет о заряженных комплексах с $R_0 \gg \lambda_0 \gg a_0$, на границе электролит/металл.

DLVO-коллоиды на границе металл/электролит

Очевидное упрощение общей задачи (2) для *DLVO*-коллоида вблизи границы металл/электролит связано с возможностью ограничиться исследова-

ванием его стационарных кулоновских свойств в условиях, когда поверхность заряженного ядра касается границы $z = 0$. Ясно, что при этом задача Вагнера, Онсагера, Самараса [3, 4] не содержит расходимостей в зависимости эффекта притяжения от текущего положения центра коллоида относительно плоскости $z = 0$. Она сводится к определению энергии связи E_Θ между коллоидом и границей раздела. Эта энергия определяет детали наблюдаемого процесса адсорбции *DLVO*-коллоидов из объема разбавленного раствора на поверхность металл–электролит (см. к примеру [6–8]).

А. В контактных условиях эффективный заряд комплекса Q_* схематически определяется объемом U_* сегмента, возникающего сечением шарового объема экранирующей шубы плоскостью $z = \lambda_0$, проходящей через точку касания жесткой части *DLVO*-комплекса плоскости $z = 0$. Хорда сегмента a и величина U_* определяются формулами

$$a = \sqrt{2\lambda_0 R_0 + \lambda_0^2}, \quad U_* = \pi\lambda_0^2 \left[R_0 + \frac{2\lambda_0}{3} \right]. \quad (4)$$

Роль высоты шарового сегмента играет длина λ_0 . Детали геометрии возникающего комплекса см. рис. 1б.

В терминах (4) величина eZ^* , имеющая смысл эффективного заряда для *DLVO*-диполя, возникающего на границе металл/электролит, выглядит так:

$$Z^* \approx \frac{U_*}{4\pi R_0^2 \lambda_0} = \frac{\lambda_0}{4R_0} Z, \quad 4\pi R_0^2 \lambda_0 n_0 = Z, \quad R_0 \gg \lambda_0. \quad (5)$$

Здесь n_0 – эффективная плотность противоионов (ионы собственного электролита, принимающие участие в экранировке центрального заряда) в дебаевской шубе. В определении величины Z^* объем U_* отнесен к объему $V = 4\pi R_0^2 \lambda_0$, который содержит весь заряд противоионов, экранирующий затравку $Q = Ze$.

Энергия локализации $E_\odot$ шарового коллоида на плоскости $z = 0$ с точечным зарядом $Q_* = Z^*e$ в центре затравочной сферы радиуса R_0 оценивается выражением

$$E_\odot \approx -\frac{Q_*^2}{2R_0}, \quad Q_* = Z^*e. \quad (6)$$

Эта энергия играет роль отрицательного поверхностного уровня, на котором адсорбируются объемные коллоиды плотности $n_\odot$, заполняющие объем кюветы с коллоидным раствором.

Для оценки заполнения уровня $E_\odot$ используем энергетический язык. Имеем

$$\mu_s = \mu_{\text{bulk}}, \quad (7)$$

где μ_s и μ_{bulk} – химические потенциалы двух фракций коллоидного электролита.

В классической статистике

$$\mu_s = E_\odot + T \ln P_s, \quad \mu_{\text{bulk}} = T \ln P_{\text{bulk}}, \quad (8)$$

где P_{bulk} – осмотическая добавка к давлению в объеме жидкости. P_s – аналогичная величина для поверхностной фракции коллоидов на границе металл/электролит.

Полагая оба газа идеальными (идеальность в данном случае означает выполнение условия (1)), можно свести определения (7), (8) к виду:

$$N_\odot \approx n_\odot R_0 \exp\left(-\frac{E_\odot}{T}\right). \quad (9)$$

Энергия $E_\odot$ из (9) отрицательна, так что активационная экспонента в (9) положительна.

Нормируя отношение фракций требованием

$$N = N_\odot S + n_\odot SL = \text{const}, \quad (10)$$

можно проследить за деталями заполнения коллоидами уровня $E_\odot$ (9), начиная с малых значений параметра N (как это происходит в начале второй стадии развития эффекта Зеебека на кол-

лоидных частицах в работе [8]). Наблюдаемый при этом эффект насыщения $N_\odot(N) \rightarrow \text{const}$ содержится в формулах (7)–(9). Здесь N – полное число коллоидов, введенных в разбавленный раствор. Это число сохраняет свое значение в процессе взаимной подстройки двух коллоидных фракций, $n_\odot$ – объемная плотность коллоидов, S – площадь границы металл–электролит, L – объемная глубина кюветы с электролитом.

Еще одной, качественно важной деталью взаимодействия (6) отличается от других сопутствующих, энергетических вкладов в задачах об адсорбции с участием нейтральных атомов (например, силы притяжения Ван-дер-Ваальса [5]). *DLVO*-взаимодействие (6), имея знак притяжения по нормали к поверхности металла, оказывается положительным (имеющим знак отталкивания) вдоль границы металл/электролит. Это свойство, наглядно присутствующее в модели (4)–(6) (отталкивание между соседними диполями, направленными по нормали к границе металл/электролит), иллюстрируется экспериментальными данными [9] для 2D-системы коллоидов на границе металл/электролит при наличии азимутального электрического поля, вращающего коллоидный ансамбль в контактной плоскости. Возникающее полевое давление, действующее на систему коллоидов в радиальном направлении (полевая разновидность давления Бернулли, действующего в окрестности оси вихревой нити на примесные частицы [12, 13]) обратимо сжимает ансамбль частиц, исходно взаимодействующих между собой дипольными силами со знаком отталкивания (см. рис. 2 из [9]).

В. Содержание геометрической модели (4)–(6), определяющей степень заряженности *DLVO*-коллоида на границе металл/электролит, стимулирует развитие исследований еще в одном, актуальном для *DLVO*-коллоидов направлении. Речь идет о существующем 3-параметрическом (R_0, Z, λ_0) описании свойств этих образований: наличии затравочного, заряженного ядра R_0 и дебаевской “шубы” λ_0 , экранирующей затравочный заряд $eZ \gg e$ на больших расстояниях от центра *DLVO*-коллоида. При этом свойства экранирующей части задачи трактуются с привлечением линейаризованного уравнения Пуассона–Дебая, $\lambda_0^2 \Delta \phi = \phi$, что справедливо, если в зоне экранирования $\frac{e\phi(R_0)}{T} \leq 1$. Желание линейаризовать задачу связывает между собой тройку параметров. В самом деле, на поверхности $r = R_0$ потенциал $\phi(R_0)$ имеет оценку $\phi(R_0) \approx \frac{eZ}{\epsilon_{\text{aq}} R_0}$ (для ориентации в качестве диэлектрической постоянной ϵ_{aq} электро-

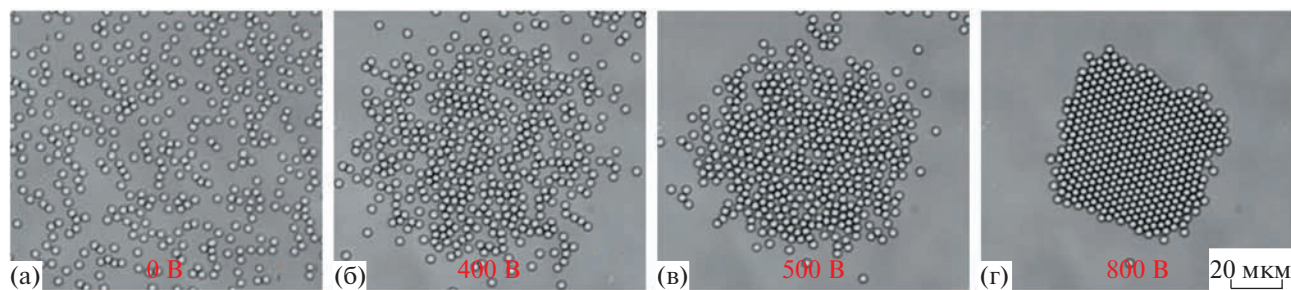


Рис. 2. 2D-система коллоидов на границе металл/электролит при наличии азимутального электрического поля, вращающего коллоидный ансамбль в контактной плоскости.

лита используются параметры воды, расстояние r отсчитывается от центра коллоида), так что

$$e\varphi(R_0) = \frac{e^2 Z}{\varepsilon_{\text{aq}} R_0} \leq T, \quad (11)$$

или $Z \leq Z_{\text{crit}}, \quad Z_{\text{crit}} = \frac{\varepsilon_{\text{aq}} R_0 T}{e^2}.$

Но требование (11) не является необходимым в формировании экранирующего облака противоионов. Уравнение типа Пуассона–Дебая существует и в области $\frac{e\varphi(R_0)}{T} \geq 1$. Правда, здесь оно становится нелинейным. Специальная область с такими свойствами вокруг центра *DLVO*-кластера именуется *Stern layer* [14]. Различные способы описания этого слоя содержатся в ряде известных публикаций [15–18]. При этом структура кластера оказывается двухслойной. Его затравочная часть радиуса R_{00} содержит заряд с числом $Z \geq Z_{\text{crit}}$. В сферической области $R_{00} \leq r \leq R_0$ возникает экранирующий *Stern layer*, частично снижающий значения электропотенциала до уровня (11). Формальные способы достижения частичной экранировки обсуждаются в [15–18]. И, далее, в области $R_0 \leq r \leq \infty$ – классическая дебаевская область с распределением электропотенциала из уравнения $\lambda_0^2 \Delta \varphi = \varphi$.

Согласно [18], зона Стерна $\Delta R = (R_0 - R_{00})$ имеет структуру кулоновского кристалла с определенными упруго-пластическими свойствами. По этой причине контакт *DLVO*-коллоида с границей металл/электролита осуществляется в два этапа. На первой стадии он, согласно (6), касается границы своей сферой радиуса R_0 . Окрестность этого касания подвержена сильной нагрузке в нормальном направлении. Как следствие, кулоновский кристалл в зоне контакта деформируется сначала упруго (контактная задача Герца [19]), а затем релаксирует диффузионно-вязким способом [20] до глубины ΔR , отвечающей контакту *DLVO*-коллоида своей затравочной сферой R_{00} с границей металл/электролит. Ситуация напоми-

нает поведение протонов H_+ , возникающих в распаде $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{H}_+ + \text{OH}_-)$. Протон как положительная составляющая этого обратимого распада через некое, характерное время превращается в полярон под названием “гидроксоний” (см [21]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резюмируя, в работе обсуждается механизм образования конечной степени заряженности нейтральных в объеме *DLVO*-коллоидов при их сближении с границей металл/электролит. Природа этого явления объяснена в работах Вагнера–Онсагера–Самараса [3, 4], исходно имеющая отношение к поведению точечных ионов вблизи металлической границы. Задача заключается в адаптации результатов [3, 4] к структурным свойствам *DLVO*-коллоидов, имеющих конечные размеры $R_0 \gg \lambda_0 \gg a_0$. Необходимые обобщения результатов [3, 4] для реальных *DLVO*-структур выполнены в серии работ Ошимы. Обзор этой, в основном численной деятельности представлен в списке литературы ссылкой [10]. Аналитические результаты, хорошо коррелирующие с расчетной картиной происходящего, содержатся в [11] и данной работе. Отмечены показательные примеры наличия коллективных эффектов в поведении двумерных *DLVO*-коллоидных сред (см. данные [9] и рис. 2 данной работы). Обсуждаются условия существования *Stern layer* (см. рис. 1а) и признаки его проявления в экспериментах с *DLVO*-коллоидами на границе металл/электролит.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Конфликт интересов отсутствует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дерягин, Б., Ландау, Л. *Теория устойчивости сильно заряженных лиофобных золь и слипания сильно заряженных частиц в растворах электролитов*. ЖЭТФ. 1941. Т. 11. 802 с.
2. Verwey, E. and Overbeek, J. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Amsterdam: Elsevier, 1948, p. 631.

3. Wagner, C., Die Oberflächenspannung verdünnter Elektrolytlösungen, *Phys. Z.*, 1924, vol. 25, p. 474.
4. Onsager, L. and Samaras, N., The Surface Tension of Debye–Hückel Electrolytes. *J. Chem. Phys.* 1934, vol. 2, p. 528.
5. Ландау, Л., Лифшиц, Е. *Электродинамика сплошных сред*. М.: Физматгиз, 1959, 532 с.
6. Yeh, S., Saul, M., and Shraiman, B., Assembly of ordered colloidal aggregates by electric-field-induced fluid flow, *Nature (London)*, 1997, vol. 386, p. 57.
7. Hayward, R., Saville, D., and Aksay, I., Electrophoretic assembly of colloidal crystals with optically tunable micropatterns, *Nature (London)*, 2000, vol. 404, p. 56.
8. Nadal, F., Arqoul, F., et al, Electrically induced interactions between colloid particles in the vicinity of conducting plan, *PRE*, 2002, vol. 65, 061409.
9. Yakovlev, E., Komarov, K., Zaytsev, K., et al, Tunable two-dimensional assembly of colloidal particles in rotating electric fields, *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, 13727.
10. Ohshima, H., Electrostatic Interaction between a Sphere and a Planar Surface: Generalization of Point-Charge/Surface Image Interaction to Particle/Surface Image Interaction, *J. Colloid and Interface Sci.*, 1998, vol. 198, p. 42.
11. Chikina, I., Nakamae, S., Shikin, V., and Varlamov, A., Charged Colloids at the Metal–Electrolyte Interface, *Colloids and Interfaces*, 2022, vol. 6, p. 25.
12. Chikina, I., Nakamae, S., Shikin, V., and Varlamov, A., Two-Stage Seebeck Effect in Charged Colloidal Suspensions, *Entropy*, 2021, vol. 23(2), p. 150.
13. Ландау, Л., Лифшиц, Е. *Гидродинамика*, М.: Наука, 1958, 730 с.
14. Kirby, B. and Hasselbrink, E., Zeta potential of microfluidic substrates, *Electrophoresis*, 2004, vol. 25, p. 187.
15. Gouy, G., Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte, *J. Phys. (France)*, 1910, vol. 9, p. 457; Sur la fonction electrocapillaire, *Ann. Phys. (Lepzig)*, 1917, vol. 7, p. 127.
16. Chapman, D., A Contribution on the theory of Electrocapillarity, *Phil. Mag.*, 1913, vol. 25, p. 475.
17. Франк-Каменецкий, М., Аншелевич, В., Лукашин, А. Полиэлектролитная модель ДНК. *УФН*. 1987. Т. 151. С. 595.
18. Grossberg, A., Nguyen, T., and Shklovskii, B., The physics of charge inversion in chemical and biological systems, *Rev. Mod. Phys.*, 2002, vol. 74, p. 329.
19. Ландау, Л., Лифшиц, Е. *Теория упругости*. М.: Наука, 1955. 202 с.
20. Лифшиц, И., Шикин, В. О теории диффузно-вязкого течения твердых тел. *ФТТ*. 1964. Т. 6. С. 2780.
21. Robinson, R. and Stokes, R., *Electrolyte Solutions*, London: Butterworths Scientific Publ., 1959.

УДК 546.77+546.03

ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ МОЛИБДАТАХ $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}^1$

© 2023 г. Е. Д. Балдин^{а, *}, Т. А. Сорокин^б, Е. И. Орлова^{с, **}, Н. В. Горшков^д, Е. П. Харитонова^с, Н. В. Лысков^е, В. Г. Гоффман^д, В. И. Воронкова^с

^аФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

^бИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

^сМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, Россия

^дСаратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, Саратов, Россия

^еИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

*e-mail: baldin.ed16@physics.msu.ru

**e-mail: agapova@polly.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 17.06.2022 г.

После доработки 02.08.2022 г.

Принята к публикации 30.08.2022 г.

Методом твердофазного синтеза на воздухе получены фторсодержащие флюоритоподобные соединения состава $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$, $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$, и исследованы их термомеханические и проводящие свойства, а также гигроскопичность. Подтверждено, что полученные образцы изоструктурны кубическим соединениям $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ с флюоритоподобной структурой. Показано, что в температурном интервале 20–600°C образцы $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) расширяются линейно, а их коэффициенты термического расширения $(13\text{--}14) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ близки по значениям коэффициентам стандартных электролитов ТОТЭ, например YSZ. Методом термогравиметрии было показано, что потеря массы исследуемых образцов в диапазоне от 30 до 700°C вызвана их гигроскопичностью. Измерения электрофизических свойств методом импедансной спектроскопии во влажной атмосфере выявили у соединений протонную составляющую проводимости.

Ключевые слова: редкоземельные молибдаты, фторсодержащие молибдаты, кислородная проводимость, протонная проводимость, гигроскопичность, коэффициент термического расширения, твердооксидные топливные элементы

DOI: 10.31857/S0424857023010164, EDN: JXBNXH

ВВЕДЕНИЕ

Флюоритоподобные соединения состава $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16} + \delta$ ($\text{Ln} = \text{La} \text{--} \text{Gd}$), где Ln – редкоземельный элемент (РЗЭ), существующие в двойных системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--}\text{MoO}_3$, представляют интерес как потенциальные новые анодные материалы для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. Эти материалы обладают высокой смешанной кислород-электронной проводимостью, достигающей 10^{-2} См/см при 700°C [1–4].

Кубическая флюоритоподобная структура [5–7] соединений $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ (пр. гр. $Pn\text{--}3n$) построена из изолированных искаженных тетраэдров MoO_4 и LnO_8 кубов, причем все позиции Ln ,

Мо и кислорода в структуре оказываются занятыми. Предпочтительная для Мо тетраэдрическая координация приводит к деформации кислородной подрешетки, вызывая образование обширных октаэдрических полостей, смежных с тетраэдрами MoO_4 .

В работе [1] впервые были исследованы электрические свойства $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$). Было обнаружено, что эти соединения обладают переменным содержанием кислорода, и в общем виде формула может быть записана как $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16} + \delta$, где $\delta = 0\text{--}0.5$ в зависимости от внешних условий (атмосферы, температуры, давления). Появляющиеся при этом дополнительные атомы кислорода ($0 < \delta \leq 0.5$) размещаются в полостях структуры вследствие занятости основных позиций и ответственны за кислородную проводимость соединений. Авторы [2, 3] подтвердили смешанный кислород-ионный и элект-

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

тронный характер проводимости соединений $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16.5}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$), проведя исследования зависимости электрического транспорта образцов от парциального давления кислорода.

Флюоритоподобная структура соединений типа $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ является весьма устойчивой к различным гетеровалентным замещениям. В частности, при частичной замене одного редкоземельного элемента ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}$) щелочными катионами $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ и кислорода фтором синтезируются соединения $\text{MeLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ [8–10], структура которых остается неизменной, флюоритоподобной, изоструктурной $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$. В работе [10] было впервые обнаружено, что совместное катион-анионное допирование соединений $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16} + \delta$ литием и фтором приводит к появлению у данных материалов гигроскопичности и протонпроводящих свойств. Авторы предположили, что за счет такого гетеровалентного замещения полости структуры оксифторидов становятся свободными от кислорода и могут быть заполнены водой. Предположения о способности к диссоциативному поглощению воды соединением $\text{NaLa}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ были сделаны также в работе [9]. Представляет интерес продолжить исследования в данном направлении и изучить соединения семейства $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16} + \delta$, совместно допированных натрием и фтором ($\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$, $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), с точки зрения гигроскопичности и возможных протон-проводящих свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллические образцы соединений $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$, были получены методом твердофазного синтеза на воздухе из оксидов La_2O_3 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , MoO_3 и щелочного фторида NaF (99.9%). Перед взвешиванием оксиды редкоземельных элементов предварительно отжигались при температуре 1000°C в течение суток, а фторид натрия – при температуре 300°C в течение нескольких часов с целью удаления воды и углекислого газа. В соответствии с приведенным составом реактивы взвешивали на весах Sartorius E1200S с точностью ± 0.001 г. Затем реактивы перемешивали в агатовой ступке и запрессовывали в таблетки при помощи гидравлического пресса с нагрузкой до 0.1 ГПа. Полученные образцы обжигали в печи, максимальная температура обжига составила 700°C . Скорость охлаждения образцов составляла 5 К/мин. Выбор температуры синтеза фторированных соединений был обусловлен данными работы [9], где было показано, что при температурах выше 800°C происходит испарение фтора из образцов.

Рентгенофазовый анализ (РФА) поликристаллических образцов проводили при комнатной температуре на дифрактометре Rigaku Miniflex

600 (CuK_α -излучение) в интервале углов $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ с шагом 0.02° . Параметры элементарных ячеек были рассчитаны методом наименьших квадратов с использованием в качестве внутреннего стандарта SiO_2 .

Термогравиметрия (ТГ) образцов проводилась с использованием оборудования NETZSCH STA 499C при линейном нагревании/охлаждении со скоростью 10 К/мин от 20°C до 800°C в воздушной атмосфере. Начальная масса исследуемых образцов составляла 30–50 мг.

Термомеханический анализ проводился с использованием механического анализатора Netzsch TMA 202 в интервале температур 30– 600°C со скоростью нагрева 5 К/мин и нагрузке 5 сН на воздухе.

Для измерения проводимости на образцы предварительно наносили платиновые электроды путем вжигания платиновой пасты при температуре 600°C в течение часа, скорость нагрева и охлаждения печи составляла 5 К/мин. Измерения проводили двухконтактным методом с помощью импеданс-анализатора Novocontrol Alpha AN в интервале температур 200– 700°C в частотном диапазоне 0.01 Гц–1 МГц в сухом (влажность 25–30%) и влажном (влажность ~75%) воздухе. Амплитуда прикладываемого синусоидального напряжения составила 0.1 В. Кроме того, для проведения импедансной спектроскопии использовался Р-5Х потенциостат/гальваностат (“Electrochemical Instruments” Ltd) в частотном диапазоне 0.1 Гц–500 кГц в интервале температур 400– 700°C в сухой и влажной атмосферах. Сухая атмосфера создавалась при прохождении воздушного потока через КОН, а влажная – при прохождении воздушного потока через увлажнитель воздуха. Скорость воздушного потока в обоих случаях составляла 130 мл/мин. Амплитуда сигнала составляла 150 мВ. Обработка спектров импеданса проводилась с помощью программы ZView Version 3.2b.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы полученных соединений $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) представлены на рис. 1. Образцы оказались изоструктурными соответствующим нефторированным соединениям $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$. По данным рентгеновской дифракции были рассчитаны параметры элементарной ячейки (табл. 1).

Результаты термомеханического анализа приведены на рис. 2. В диапазоне температур от 100 до 600°C происходит линейное расширение образцов $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$). Коэффициент термического расширения (КТР) слабо зависит от радиуса редкоземельного катиона (табл. 1) и хорошо согласуется с данными, представленными в работе [2] для нефторированных

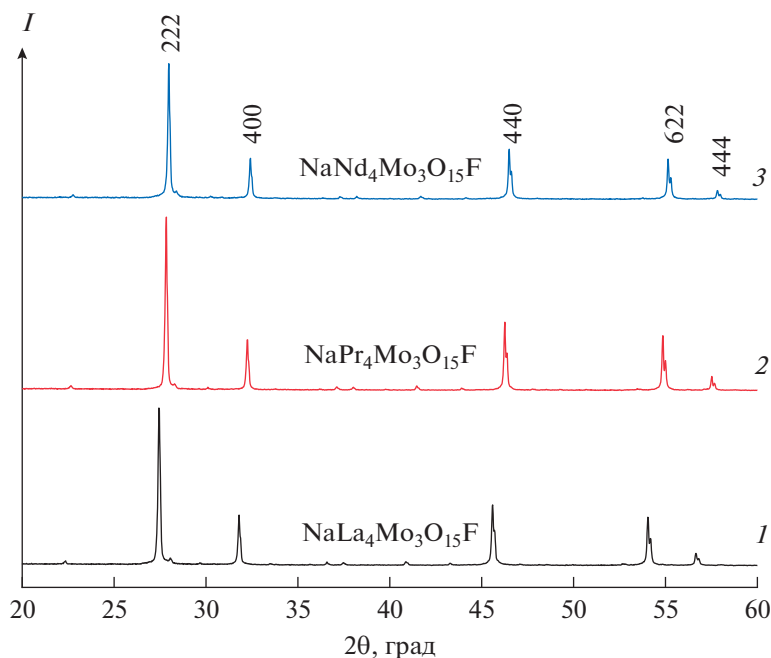


Рис. 1. Дифрактограммы соединений $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$: Ln = La (1), Ln = Pr (2), Ln = Nd (3).

соединений состава $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ (Ln = Pr, Nd). Следует отметить, что полученные КТР близки по значениям коэффициентам стандартных электролитов ТОТЭ $(10\text{--}15) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [11].

Гигроскопичность фторированных молибдатов натрия исследовали методом термогравиметрии. Перед термогравиметрическими измерениями образцы $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ (Ln = La, Pr, Nd) были предварительно выдержаны в дистиллированной воде в течение 14 суток, а затем просушены при комнатной температуре на воздухе в течение суток с целью удаления воды с поверхности керамики. Далее проводили по два последовательных нагрева каждого образца в камере термовесов в интервале температур $30\text{--}800^\circ\text{C}$. Полученные кривые термогравиметрии приведены на рис. 3. При первом нагреве для всех образцов видна отчетливая потеря веса, связанная с испарением воды предположительно из пор керамики ($100\text{--}300^\circ\text{C}$) и из зерен кристаллитов (выше 300°C). Подобные процессы испарения воды из керамики ранее были описаны, например, в работе [12]. При повторном нагреве испарение воды уже не наблюдается. Следует отметить, что процессы гидратации и дегидратации образцов $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ можно проводить многократно, без деградации кристаллической структуры образцов.

Учитывая заметную гигроскопичность образцов $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$, можно предположить существование в них доли протонной проводимости. Типичные годографы импеданса, измеренные при температуре 400°C , приведены на рис. 4 для

образца $\text{NaNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ и имеют форму полуокружности, отвечающей объемному сопротивлению отдельных зерен образца. Данные импеданса были проанализированы с использованием эквивалентной схемы (рис. 4), состоящей из параллельно соединенных сопротивления ($R1$) и элемента постоянной фазы (CPE1). Импеданс элемента постоянной фазы можно выразить формулой $Z_{\text{CPE}} = 1/(i\omega)^P$, где T – фактор пропорциональности, P – экспоненциальный показатель, отображающий фазовое отклонение ($0 \leq \text{CPE} - P \leq 1$), ω – круговая частота, i – мнимая единица. При $P = 1$ элемент постоянной фазы эквивалентен конденсатору, $\text{CPE} - T$ – его емкость [Ф], а при $P = 0$ – резистору, $\text{CPE} - T$ – его сопротивление [Ом]. Параметры эквивалентной схемы при моделировании импеданса приведены в табл. 2. Для всех трех образцов $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ (Ln = La, Pr, Nd) годографы импеданса, измеренные во влажной среде, были смещены влево относительно измеренных в сухой атмосфере годографов, что яв-

Таблица 1. Параметры кубической элементарной ячейки (a) и коэффициенты термического расширения (α) для соединений $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$, Ln = La, Pr, Nd

Состав	a , Å	α , 10^{-6} K^{-1}
$\text{NaLa}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$	11.246 ± 0.001	13.0 ± 1.2
$\text{NaPr}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$	11.094 ± 0.002	14.4 ± 0.3
$\text{NaNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$	11.041 ± 0.001	14.1 ± 0.4

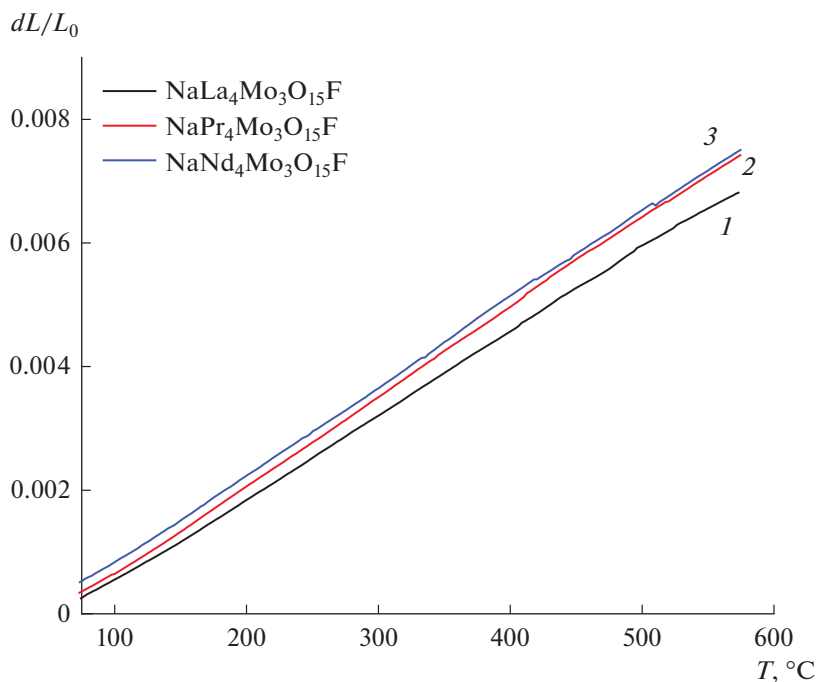


Рис. 2. Дилатометрические кривые образцов $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$: $\text{Ln} = \text{La}$ (1), $\text{Ln} = \text{Pr}$ (2), $\text{Ln} = \text{Nd}$ (3).

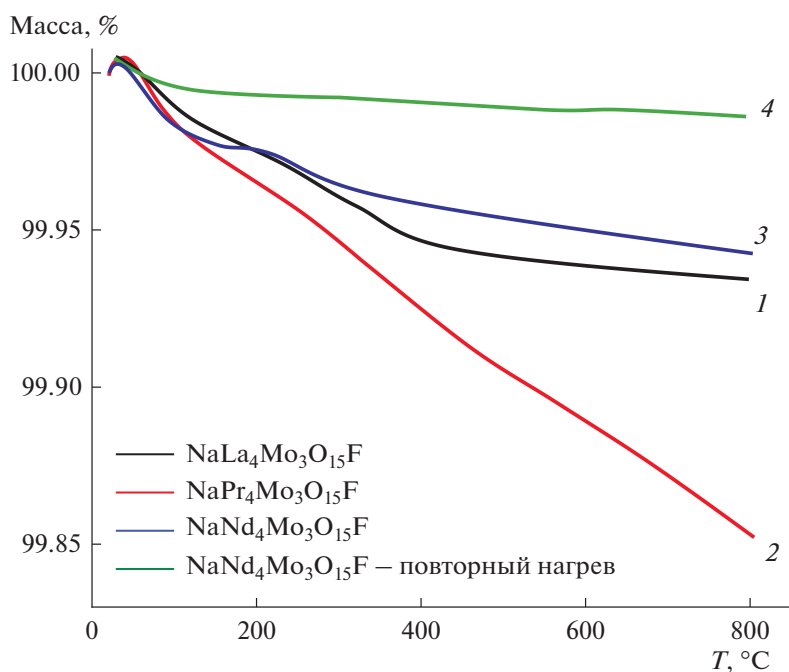


Рис. 3. Кривые ТГ для гидратированных образцов $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$: $\text{Ln} = \text{La}$ (1), $\text{Ln} = \text{Pr}$ (2), $\text{Ln} = \text{Nd}$ (3); кривая ТГ образца $\text{NaNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ при повторном нагреве (4).

ляется типичным признаком существования в них доли протонной проводимости [13].

Объемная проводимость образцов $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ ($\text{Ln} = \text{La}$, Pr , Nd) в сухой и влажной среде была рассчитана согласно стандартной формуле: $\sigma =$

$= d/(Rl \times S)$, где d – толщина образца, S – площадь электродов, Rl – объемное сопротивление материала (табл. 2).

Температурные зависимости объемной проводимости образцов $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ ($\text{Ln} = \text{La}$, Pr ,

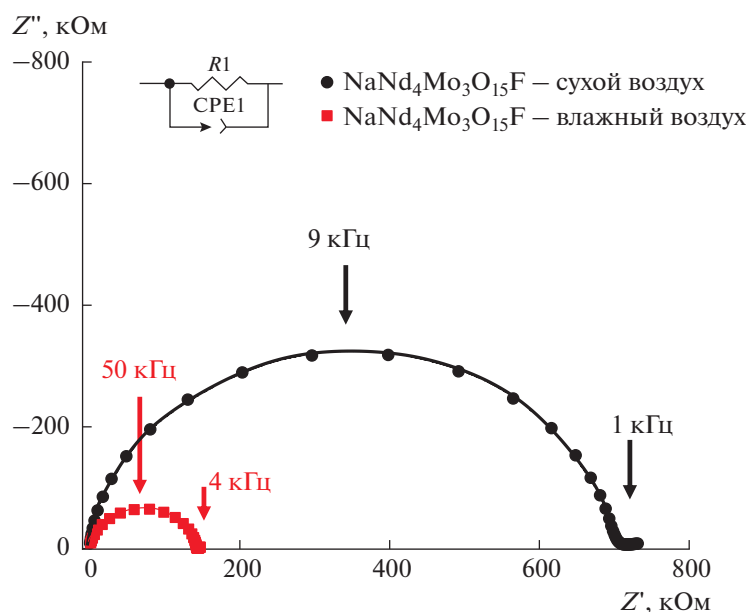


Рис. 4. Годографы импеданса для образца $\text{NaNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$, измеренные в сухом и влажном воздухе при 400°C .

Nd), полученные в сухом и влажном воздухе, приведены на рис. 5. В области высоких температур проводимость соединений превышает 10^{-3} См/см. При температурах $550\text{--}650^\circ\text{C}$ для всех образцов происходит снижение энергии активации, от $0.9\text{--}1.1$ до $0.5\text{--}0.7$ эВ, возможно связанное с обратимым фазовым переходом, который проявляется также на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при нагреве и охлаждении (рис. 5, вставка) в этом же температурном диапазоне. Следует отметить, что подобный переход ранее наблюдался в работе [10] при исследовании оксифторидов, легированных литием, но, в отличие от натрийсодержащих соединений, изменение проводимости в образцах $\text{LiLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) при фазовом переходе происходило скачком. Различие в температурном поведении проводимости литий- и натрийсодержащих образцов возможно связано с тем, что разница между ионными радиусами редкоземельных катионов ($R_{\text{La}^{3+}} = 1.16 \text{ \AA}$, $R_{\text{Pr}^{3+}} = 1.13 \text{ \AA}$, $R_{\text{Nd}^{3+}} = 1.11 \text{ \AA}$) и катиона натрия ($R_{\text{Na}^+} = 1.18 \text{ \AA}$) [14] меньше, чем

между ионными радиусами РЗЭ элементов и катиона Li^+ ($R_{\text{Li}^+} = 0.92 \text{ \AA}$), что приводит к меньшему искажению структуры оксифторидов при легировании их Na^+ . Предполагается провести прецизионное исследование атомной структуры литий- и натрийдопированных соединений методом РСА на монокристаллических образцах для определения природы возникновения в них фазового перехода и механизма увеличения электрического транспорта.

Повышение влажности воздуха приводит к возрастанию проводимости соединений $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ в области температур $200\text{--}500^\circ\text{C}$ (рис. 5), что свидетельствует о наличии в проводимости доли протонного транспорта.

Протонная составляющая проводимости в соединениях $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), как и в литийсодержащих их аналогах [10], обуславливается наличием в структуре октаэдрических полостей, которые могут быть заполнены либо кислородом, либо группами OH^- , в результате чего

Таблица 2. Параметры эквивалентной схемы при моделировании импеданса $\text{NaNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$, измеренного в сухом и влажном воздухе при 400°C

Состав	$R1, \text{ Ом} \times 10^5$	$\text{CPE1-TI}, \times 10^{-11}$	CPE1-PI
$\text{NaNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ сухой воздух	7.01 ± 0.05	3.65 ± 0.02	0.95 ± 0.05
$\text{NaNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ влажный воздух	1.43 ± 0.05	4.17 ± 0.02	0.94 ± 0.05

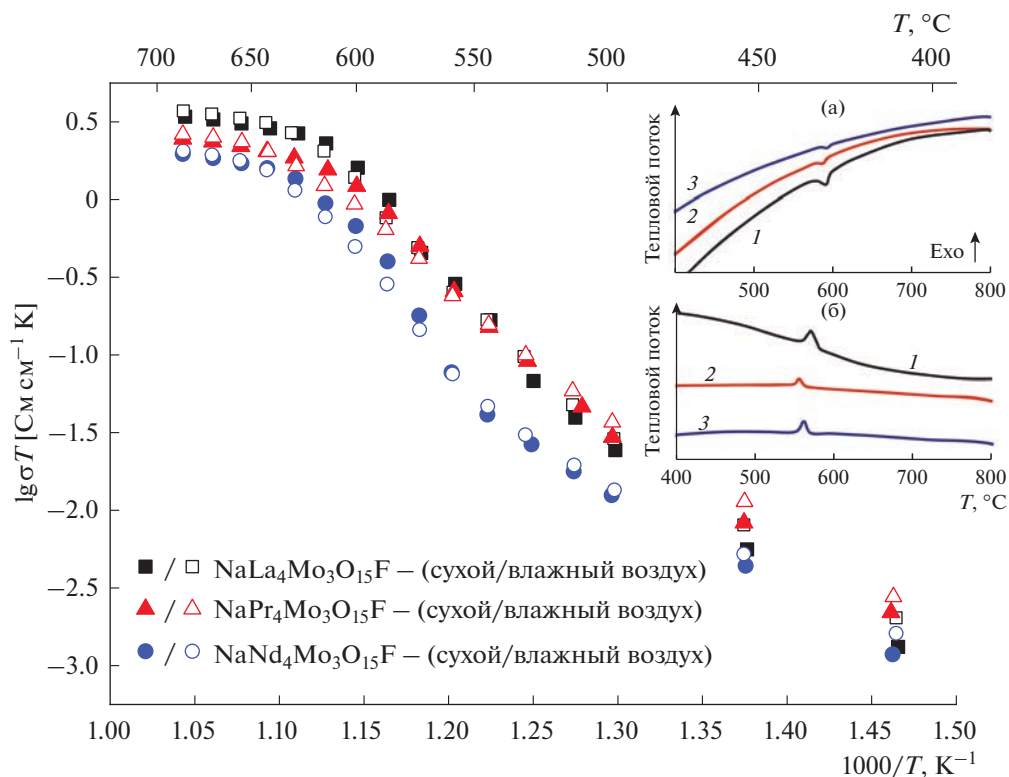


Рис. 5. Температурные зависимости объемной проводимости $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), измеренные в сухом и влажном воздухе. (Вставка: кривые ДСК соединений $\text{NaLa}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ (1), $\text{NaPr}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ (2) и $\text{NaNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ (3) в режиме нагрева (а) и охлаждения (б)).

соединения могут проявлять как кислородпроводящие, так и протонпроводящие свойства. Следует отметить, что беспримесные соединения $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, где полости структуры полностью заполнены кислородом, не проявляют гигроскопичности [9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии с данными РФА полученные молибдаты $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) имеют структурно флюоритоподобным соединениям семейства $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$. Коэффициенты термического расширения образцов слабо зависят от редкоземельного элемента и близки по значениям коэффициентам стандартных электролитов ТОТЭ. Данные термогравиметрии свидетельствуют о способности этих материалов к поглощению воды. Максимальная величина проводимости для фторированных молибдатов натрия превышает 10^{-3} См/см при 700°C . При низких температурах проводимость соединений, измеренная во влажной атмосфере, повышается по сравнению с проводимостью в сухой среде, что, с учетом гигроскопичности исследуемых материалов, свидетельствует о наличии в них протонного переноса.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Минобрнауки. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части изучения особенностей фазообразования соединений.

Измерения проводимости выполнены в рамках темы государственного задания ИПХФ РАН № 0089-2019-0007 (номер государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsai, M. and Greenblatt, M., Oxide ion conductivity in $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+x}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}; x \sim 0.5$) with a fluorite-related structure, *Chem. Mater.*, 1989, vol. 1, p. 253.
2. Voronkova, V.I., Leonidov, I.A., Kharitonova, E.P., Belov, D.A., Patrakeev, M.V., Leonidova, O.N., and

- Kozhevnikov, V.L., Oxygen ion and electron conductivity in fluorite-like molybdates $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ and $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, *J. Alloys Compd.*, 2014, vol. 615, p. 395.
3. Istomin, S.Ya., Kotova, A.I., Lyskov, N.V., Mazo, G.N., and Antipov, E.V., $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16} + \delta$: A new anode material for solid oxide fuel cells, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2018, vol. 63, p. 1291.
 4. Biendicho, J.J., Playford, H.Y., Rahman, S.M.H., Norberg, S.T., Eriksson, S.G., and Hull, S., The fluorite-like phase $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16} \pm \delta$ in the $\text{MoO}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ system: synthesis, crystal structure, and conducting properties, *Inorg. Chem.*, 2018, vol. 57, p. 7025.
 5. Hubert, P.-H., Michel, P., and Thozet, A., Structure du molybdate de neodyme $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1973, vol. 276, p. 1789.
 6. Martinez-Lope, M.J., Alonso, J.A., Sheptyakov, D., and Pomyakushin, V., Preparation and structural study from neutron diffraction data of $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, *J. Solid State Chem.*, 2010, vol. 183, p. 2974.
 7. Alekseeva, O.A., Gagor, A.B., Pietraszko, A.P., Sorokina, N.I., Bolotina, N.B., Artemov, V.V., Kharitonova, E.P., and Voronkova, V.I., Crystal structure of the oxygen conducting compound $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, *Z. für Krist.*, 2012, vol. 227, p. 869.
 8. Faurie, J.-P., Preparation de nouvelles phases $\text{MLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, $\text{MLn}_6\text{Mo}_4\text{O}_{22}$ de structure derive du type fluorine, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1971, p. 3865.
 9. Voronkova, V., Kharitonova, E., Orlova, E., Kezionis, A., and Petrulionis, D., Effect of sodium and fluorine codoping on the properties of fluorite-like rare-earth molybdates of $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ type, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2019, p. 1250.
 10. Voronkova, V., Kharitonova, E., Orlova, E., Baldin, E., Gorshkov, N., Goffman, V., and Chernyak, S., Fluorite-like $\text{Li}_x\text{Ln}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16.5-1.5x}\text{F}_x$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) compounds isostructural with $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2020, vol. 103, p. 6414.
 11. Tietz, F., Thermal expansion of SOFC materials, *Ionics*, 1999, vol. 5, p. 129.
 12. Colombari, Ph., Proton and protonic species: the hidden face of solid state chemistry. How to measure h-content in materials? *Fuel Cells*, 2013, vol. 13, p. 6.
 13. Tarasova, N. and Animitsa, I., Novel proton-conducting oxyfluorides $\text{Ba}_{4-0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x$ with perovskite structure, *Solid State Ionics*, 2014, vol. 264, p. 69.
 14. Shannon, R.D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 1976, vol. A32, p. 751.

УДК 544.6

ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0; 0.11–0.22$)¹

© 2023 г. А. В. Шляхтина^{а, *}, Н. В. Лысков^{б, с}, И. В. Колбанев^а, Г. А. Воробьева^а,А. Н. Щеголихин^д, В. И. Воронкова^е^аФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (ФИЦ ХФ РАН), Москва, Россия^бИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия^сНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия^дИнститут биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия^еМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*e-mail: annashl@inbox.ru

**e-mail: annash@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 29.06.2022 г.

После доработки 04.08.2022 г.

Принята к публикации 30.08.2022 г.

Гексагональный твердый раствор $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$), а также ромбическая низкотемпературная фаза $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ ($\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x = 0$)) получены с использованием метода предварительно механической активации оксидов и последующего высокотемпературного синтеза при 1400°C, 4 ч. Дополнительно, методом кристаллизации из раствора в расплаве выращен монокристалл состава $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$), изоструктурный $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$). Обе керамики и монокристалл исследованы методами рамановской спектроскопии, РФА, термоанализа и термогравиметрии. Проводимость исследована методом импеданс-спектроскопии в сухом и влажном воздухе. Для гексагонального монокристалла $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$) обнаружена сильная люминесценция в ИК-области по сравнению с гексагональной керамикой $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) и $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ керамикой ромбической структуры. В работе показано, что поликристаллическая керамика $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) более устойчива в окислительно-восстановительных условиях по сравнению с монокристаллом. Проводимость гексагонального монокристалла $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$) носит кислород-ионный характер и ниже проводимости керамики $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) в силу совершенства его структуры. Вклад протонной составляющей проводимости отсутствует у гексагонального твердого раствора $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) и у монокристалла $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$), и их проводимость — чисто ионная с близкими значениями энергий активации (0.89 и 1.08 эВ соответственно). $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ керамика, синтезированная в настоящей работе, имеет небольшой вклад протонной проводимости во влажном воздухе, который составляет $\sim 1 \times 10^{-6}$ См/см при 600°C, и близок по величине к проводимости ранее изученного легированного стронцием твердого раствора $\text{La}_{1.96}\text{Sr}_{0.04}\text{WO}_{6-\delta}$ на основе $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$.

Ключевые слова: вольфраматы лантана, монокристалл, керамика, кислород-ионная проводимость, протонная проводимость

DOI: 10.31857/S042485702301022X, EDN: JYKOAP

ВВЕДЕНИЕ

Фазообразование молибдатов и вольфраматов РЗЭ интенсивно изучали в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—Mo(W)O}_3$ в 1970-е годы. В этих системах были обнаружены разнообразные соединения с сегнетоэлектрическими, люминесцентными, проводящими свойствами. В наиболее сложной, обсуждаемой и изучаемой системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—WO}_3$ были

выявлены соединения с кислород-ионной проводимостью и позже с высокой протонной проводимостью $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ ($x = 0.3\text{—}0.7$) [1, 2]. Стехиометрические соединения $\text{La}_2\text{Mo(W)O}_6$ синтезированы в [3, 4]. Оказалось, что в рядах вольфраматов и молибдатов РЗЭ существуют морфотропные переходы, и тип структуры зависит от ионного радиуса лантаноида. В настоящее время эти соединения привлекают внимание, в первую очередь из-за отличных оптических, люминесцентных свойств и химической стойкости. Yoshimura et al. [5] впервые показал, что La_2WO_6

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

имеет 2 модификации — высокотемпературную и низкотемпературную. Согласно данным Yoshimura et al. [5], температура перехода составляет 1410°C. Позже методом высокотемпературного рентгеноструктурного анализа установлено, что температура перехода не превышает 1450°C [6, 7]. Ниже 1450°C β - La_2WO_6 фаза является нецентросимметричной ромбической (пр. гр. № 19) $P2_12_1$, с $Z = 8$, $a = 7.5196(1)$ Å, $b = 10.3476(1)$ Å, $c = 12.7944(2)$ Å [6]. Высокотемпературная α - La_2WO_6 фаза кристаллизуется в ромбической пространственной группе $Pm2_1n$ (No. 31) с $Z = 6$, $a = 16.5513(1)$ Å, $b = 5.52003(3)$ Å, $c = 8.88326(3)$ Å [7]. Отметим, что проводимость β -фазы крайне низкая и составляет 5×10^{-7} См/см при 700°C [6]. Проводимость α - La_2WO_6 более чем на порядок выше проводимости β -фазы, однако она была получена в метастабильном состоянии закалкой в воду и при нагревании переходила в β - La_2WO_6 фазу [7].

В системе La_2O_3 — WO_3 вблизи стехиометрического соединения La_2WO_6 ($\text{La}_2\text{O}_3 : \text{WO}_3 = 1/1$) обнаружена узкая область (~3 мол. %) гексагональных твердых растворов $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$ — 0.25) (пр. гр. № 190) $P\bar{6}c2$) [8—11], что является особенностью этой вольфраматной системы. В работе [9] выращены и охарактеризованы монокристаллы $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$) (ICDD PDF No. 32-503), представляющие собой гексагональные призмы и пластинки, которые отличались в основном 5- и 6-слойными полтипами. Позже Kovalevsky et al. [10] синтезировали керамику $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.25$) с плотностью 91% (пикнометрический метод) и определили ее кислород-ионную проводимость на воздухе $\sim 2.5 \times 10^{-5}$ См/см при 700°C. Затем Chambrier M.-H. et al. [11] изучили структуру и свойства гексагонального твердого раствора $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$), в их обозначении $\text{La}_{18}\text{W}_{10}\text{O}_{57}$, который принадлежит к той же узкой области составов, что и $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$) монокристалл и керамика $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.25$) [9, 10]. Проводимость составила 5×10^{-5} См/см при 700°C в атмосфере азота [11]. Однако энергии активации близких гексагональных твердых растворов разительно отличались по данным [10] и [11] (0.42 эВ для $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) [11] и 1.18 эВ для $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.25$) [10]).

В связи с интересом к флюоритоподобным протонпроводящим твердым растворам $\text{Ln}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ ($x = 0.3$ — 0.7) с высоким содержанием La, относящихся к той же системе Ln_2O_3 — WO_3 [2, 12], в работе [13] впервые была исследована ионная (кислород-ионная и протонная) проводимость твердого раствора на основе β - La_2WO_6 , допированного стронцием ($\text{La}_{1.96}\text{Sr}_{0.04}\text{WO}_6 - \delta$) с ромбической структурой (пр. гр. № 19) $P2_12_1$, т.е., той же, что

и у чистой β - La_2WO_6 . Хотя плотность керамики не превышала 90%, методами измерения проводимости в сухих и влажных средах (O_2 , Ar), а также в атмосфере, увлажненной D_2O , и комплексным исследованием общей проводимости в зависимости от парциального давления кислорода во влажной атмосфере и от парциального давления H_2O достоверно установлено присутствие протонной составляющей проводимости. Проводимость, однако, оказалась на 2 порядка ниже, чем у известных протонпроводящих материалов $\text{Ln}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ ($x = 0.3$ — 0.7) [2, 12].

Протонную проводимость чистой низкотемпературной ромбической фазы β - La_2WO_6 и гексагональных твердых растворов $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$ — 0.25) ранее не исследовали.

Целью настоящей работы было сопоставление кислород-ионной и протонной проводимости гексагональной керамики $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) и гексагонального монокристалла $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$). Известно, что проводимость гексагонального монокристалла в направлении (0001) (вдоль оси c — $\sigma_{||c}$) обычно выше, чем вдоль оси a ($\sigma_{||a}$) [14], а вклад зернограничной проводимости у монокристалла отсутствует. Сравнение проводимости керамики и монокристалла $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$), который демонстрирует только объемную проводимость, может позволить непосредственно определить вклад зернограничной проводимости в общую кислород-ионную проводимость керамики $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$ — 0.25). Кроме того, мы синтезировали также керамику близкого состава La_2WO_6 ($\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x = 0$)) и исследовали ее на предмет протонной проводимости.

Для синтеза керамики был использован метод предварительной механической активации смеси оксидов, способствующий сокращению времени и температуры синтеза молибдатов и вольфраматов РЗЭ, а в ряде случаев обеспечивающий синтез соединений РЗЭ при комнатной температуре [15].

Значительное внимание будет уделено исследованию поведения гексагональной керамики $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) и монокристалла $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$) в окислительной и слабой восстановительной атмосфере гелия методами термогравиметрии и термоанализа. Будет проведено сопоставление устойчивости монокристалла и керамики в окислительной и восстановительной атмосфере с целью выяснения влияния примесей, находящихся на границах зерен керамики на ее стабильность по сравнению с монокристаллом. Поскольку в последнее время материалы системы LaWO активно исследуются как люминофоры [16, 17], дополнительно будет охарактеризована люминесценция твердого раствора

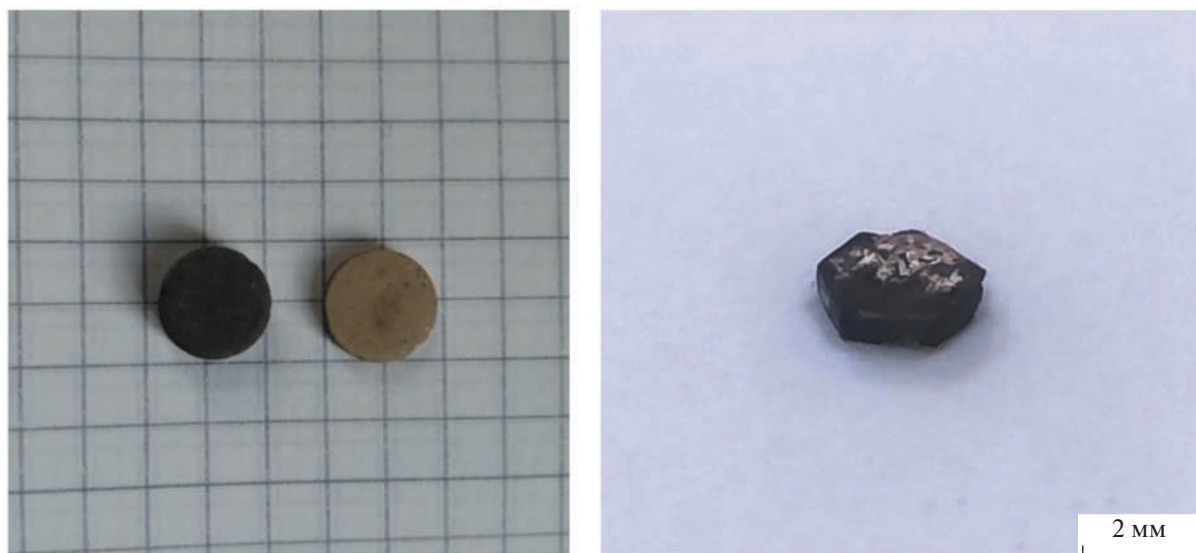


Рис. 1. Внешний вид спеченной керамики (слева — $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$); справа — $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$) и монокристалл $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$) с нанесенными Pt-электродами.

$\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$), монокристалла $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$) и керамики $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллические образцы ($\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$), La_2WO_6) синтезированы с использованием метода механической активации исходных оксидов и последующего высокотемпературного отжига сырых прессовок ($P = 650$ МПа) при 1400°C , 4 ч. Механическую активацию смесей оксидов проводили в энергетической эксцентриково-вибрационной мельнице конструкции Аронова [18, 19]. Оксид лантана La_2O_3 предварительно перед взвешиванием отжигали при 1000°C , 2 ч.

Гексагональный монокристалл номинального состава $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$) выращен методом из раствора в расплаве по методике [9] и принадлежит области твердых растворов $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11\text{--}0.25$) с той же структурой. Следует подчеркнуть, что вырастить монокристалл точно такого же состава, как и керамика $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$), затруднительно, поскольку на состав кристалла влияет состав расплава. Морфология гексагонального монокристалла позволяет выделить плоскости (0001), перпендикулярные оси 6-го порядка (оси c), и нанести на них Pt-электроды. На рис. 1 слева и справа, соответственно, представлены керамика $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) темно-серого цвета, бежевая керамика La_2WO_6 и монокристалл с нанесенными на него Pt-электродами.

Исследование структуры проводили с использованием метода РФА и рамановской спектро-

скопии. Керамику растирали в порошок и анализировали при комнатной температуре методом РФА на приборе ДРОН-3М, CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, $2\theta = 10^\circ\text{--}75^\circ$, шаг 0.1° , $\tau = 3$ с. Спектры КР образцов (керамики $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$), La_2WO_6 и монокристалла $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$)) регистрировали без какой-либо специальной подготовки с помощью дисперсионного КР-спектрометра Raman Station-400 (Perkin-Elmer, USA) при оптическом разрешении 2 cm^{-1} , используя для возбуждения КР-лазер 785 nm , 30 mW мощности лазера и времена накопления сигнала $30\text{--}60$ с.

Термографические исследования проводили на приборе STA 449C ("NETZSCH", Германия) в интервале температур $50\text{--}1000^\circ\text{C}$. Керамику $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) измельчали в порошок, а монокристалл $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$) в виде прозрачной пластинки нагревали без измельчения. Скорость нагрева образца составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Измерения проводили при атмосферном давлении кислорода или гелия в проточном режиме. Используемый гелий содержал небольшую (10^{-1} тор) примесь кислорода. Специального увлажнения газов не производили. Чтобы оценить динамику наблюдаемых эффектов на кривых ДСК и ТГ, нагрев образцов в каждой атмосфере проводили дважды.

Для измерений проводимости использовали керамику $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) в виде таблетки (диаметр $\sim 9.06 \text{ mm}$, толщина 2.35 mm), La_2WO_6 (диаметр $\sim 9.30 \text{ mm}$, толщина 1.96 mm) и монокристалл с размерами $\sim 2 \times 1 \text{ mm}$. Пористые электроды наносили вжиганием платиновой пасты

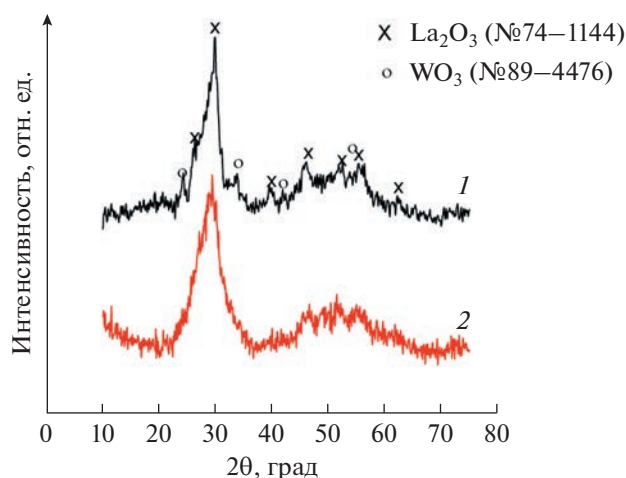


Рис. 2. Данные РФА механически активированных смесей оксидов-прекурсоров для синтеза: 1 – $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) и 2 – La_2WO_6 . Обозначения: $\times$ – La_2O_3 , $\circ$ – WO_3 .

(ChemPur C3605, Германия) при 950°C , 0.5 ч. Нанесение пористых Pt- электродов на противоположные грани монокристалла проводили трижды.

Проводимость La_2WO_6 , $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) и $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$) монокристалла измерена методом импеданс-спектроскопии в сухом и влажном воздухе. Измерения образцов выполнялись на охлаждении с использованием Р-5Х потенциостата/гальваностата, сопряженного с модулем анализатора частот (Elins Ltd, Россия) в интервале частот 0.1 Гц–500 кГц при амплитуде 150 мВ в температурном интервале $100\text{--}900^\circ\text{C}$. Сухую атмосферу создавали, пропуская воздух через сосуд со щелочью КОН, а влажную атмосферу – через емкость с водой, выдержанную при 20°C , что соответствует константе влажности 0.023 атм (2.3% H_2O). Скорость газового потока составляла 130 мл/мин. Для достижения состояния равновесия образца с водяным паром до начала измерений проводимости образец выдерживали при каждой температуре 40 мин. Для аппроксимации данных импеданса использовали программу ZView (Scribner Associates Inc., USA) [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены дифрактограммы смесей оксидов (La_2O_3 и WO_3), которые были использованы в дальнейшем для синтеза керамики конечного состава $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) (рис. 2, кривая 1) и La_2WO_6 (рис. 2, кривая 2), после механической активации в эксцентриково-вибрационной шаровой мельнице конструкции Аронова в течение 1 ч. Уширение основных линий La_2O_3 и WO_3 характерно для обеих смесей оксидов после механического воздействия.

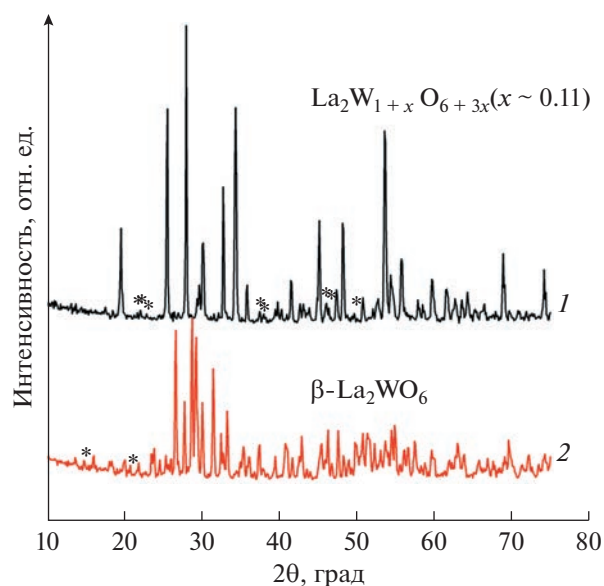


Рис. 3. Данные РФА керамики, синтезированной при 1400°C , 4 ч: 1 – $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) (* – примесь неидентифицированной фазы); 2 – $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ (* – примесь $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (PDF ICDD: 70-1174, 46-368)).

На рис. 3 представлены результаты отжига спрессованных смесей оксидов при 1400°C , 4 ч. В результате отжига получена керамика $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) (рис. 2, кривая 1), основные дифракционные линии которой совпадают с линиями монокристалла $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$) гексагональной структуры (ICDD PDF 32-503) [9].

Однако следует отметить присутствие примесной фазы $\sim 8\%$ (рис. 3, дифрактограмма 1; лишние линии отмечены звездочками). Таким образом, монокристалл и синтезированная керамика имеют одну и ту же гексагональную структуру, но керамика содержит примесь. Керамика $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ (ICDD PDF 32-604) с ромбической структурой также была синтезирована после аналогичного отжига, и ее дифрактограмма представлена на рис. 3, кривая 2. Из рис. 3 видно, что незначительное отклонение от стехиометрического состава La_2WO_6 в сторону большего содержания WO_3 приводит к реализации иного структурного типа ($P\bar{6}c2$) у твердых растворов $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11\text{--}0.22$). Это проявляется и во внешнем виде керамики (рис. 1). Ее цвет меняется от светло-бежевого для $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ к темно-серому, почти черному для $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$). Керамики отличаются по плотности. У $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) керамики плотность (геометрический метод) составила 92%, а у $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ – только $\sim 82\%$. Следует отметить, что плотность гексагонального твердого раствора, полученного в настоящей работе,

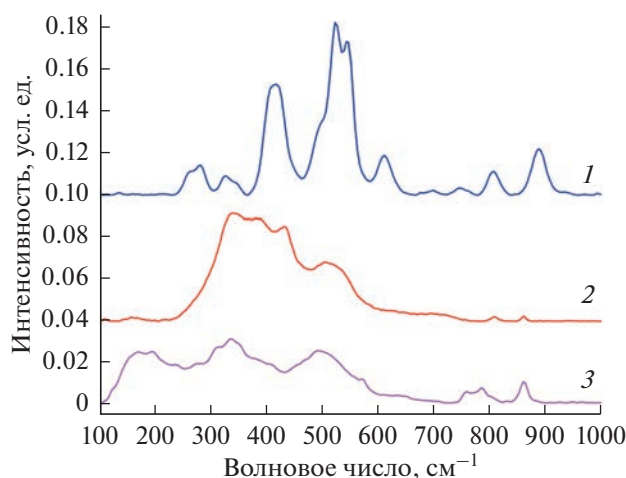


Рис. 4. КР-спектры: 1 — монокристалла $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$), 2 — керамики $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ и 3 — керамики $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$).

совпадает с плотностью близкого ему по составу и структуре твердому раствору $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.25$), исследованному ранее в [10]. Что касается плотности керамики $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$, то известно, что при синтезе Sg допированной керамики La_2WO_6 плотность образцов составляла 85–90% при использовании твердофазного метода синтеза [13].

Согласно данным рамановской спектроскопии (рис. 4, кривая 1), локальная структура монокристалла лучше организована, чем у гексагональной $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) керамики и ромбической $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ керамики (рис. 4, кривые 3 и 2 соответственно), и отличается более узкими рамановскими полосами. В гексагональном монокристалле $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$) ((пр. гр. № 190) $R\bar{6}c2$) атомы W^{6+} находятся только в WO_6 октаэдрах. Ромбическая $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ фаза ((пр. гр. № 19) $P2_12_12_1$) содержит наряду с октаэдрами WO_6 , также и тетраэдры WO_4 . В литературе приведены Рамановские спектры различных вольфраматов, содержащих WO_6 октаэдры [21–25]. Хотя структурные типы, содержащие WO_6 , отличаются от обсуждаемого (например, ромбоэдрическая в [21]), а в некоторых случаях в структуре присутствуют не только октаэдры, но и тетраэдры (WO_4)^{2–} [22–24], тем не менее, в спектрах разных вольфраматов проявляются близкие Рамановские полосы. В соответствии [21–25] полагаем, что Рамановские полосы в районе 500–900 см⁻¹ принадлежат ассиметричным и симметричным валентным колебаниям мостиковых связей $\nu(\text{W}-\text{O}-\text{W})$ в WO_6 октаэдрах (рис. 4, кривая 1). Полосы в районе 370–470 см⁻¹ являются характеристикой деформационных колебаний связей $g(\text{W}-\text{O})$ октаэдров WO_6 в $\text{Ca}_3\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}$) [21]. Для моно-

кристалла (рис. 4, кривая 1) деформационным колебаниям связей $g(\text{W}-\text{O})$ в октаэдрах WO_6 соответствует полосы в районе 370–500 см⁻¹. Низкочастотные полосы 260, 280, 325–345 см⁻¹ могут принадлежать колебаниям связей $\nu(\text{La}-\text{O})$. Полоса с максимумом 415 см⁻¹ является столь широкой, поскольку здесь перекрываются области колебаний связей $g(\text{W}-\text{O})$ и $\nu(\text{La}-\text{O})$.

Интересно, что у молибдатов лантана $\text{La}_{6-x}\text{MoO}_{12-\delta}$ ($x = 0.5, 0.6$) со сложной структурой R1 на основе ромбоэдрической ячейки, Рамановские спектры включают полосы низкочастотного диапазона 306–447 см⁻¹, также относящиеся к колебаниям $\nu(\text{La}-\text{O})$ [26–28], и полосы в районе 775 и 830 см⁻¹, принадлежащие колебаниям $\nu(\text{O}-\text{Mo}-\text{O})$ [29]. Таким образом, прослеживается сходство Рамановских спектров различных по структуре вольфраматов и молибдатов лантана, содержащих октаэдры MO_6 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).

Основные линии керамики заметно уширены и сдвинуты в сторону меньших длин волн. При общем сходстве спектра гексагонального монокристалла $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$) и керамики $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) с такой же структурой следует отметить присутствие широкой полосы при ~180 см⁻¹, вероятно связанной с примесной фазой, отмеченной на дифрактограмме керамики звездочками (рис. 2, кривая 1). Интересно, что КР-спектр монокристалла по основным модам более близок спектру $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$, чем КР-спектр двухфазной керамики $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) (рис. 4, кривые 1, 2). Наиболее вероятно, что керамика $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ в ближнем порядке содержит локальные домены гексагональной фазы $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11\text{--}0.22$). В области ближнего ИК-излучения у монокристалла обнаружена узкополосная люминесценция (рис. 5, кривая 1). Спектры люминесценции обеих керамик — широкополосные, имеется сходство между ними, и они находятся в том же диапазоне, что и у монокристалла (рис. 5, кривые 2, 3). По интенсивности люминесценция керамики в 2 раза слабее, чем у монокристалла.

Исследование двукратного нагрева в кислороде гексагонального монокристалла продемонстрировало, что поверхность монокристалла не загрязнена поверхностными карбонатными группами (поскольку поверхность минимальна), которые обычно выгорают в окислительной атмосфере (воздух, кислород) при этой температуре (экзоэффект при 350°C) (рис. 6а, кривая 1), в отличие от керамики $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) (рис. 6б, кривая 1). В результате выделения CO_2 при разложении карбонатов и гидроксокарбонатов лантана и выделения поверхностной воды, находящихся на поверхности керамики, происходит релаксация структуры керамики, что сопровождается экзоэффектом при ~350°C (рис. 6б,

кривая 1). В отличие от этого первого экзоэффекта на кривой ДТА при 350°C, экзоэффекты при 850 и 980°C наблюдаются при первом нагреве в кислороде и для монокристалла и для $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) керамики. Однако после повторного нагрева эти эффекты исчезают и в керамике, и в монокристалле (рис. 6а, 6б, кривые 2). Можно связать эти эффекты с сильно (структурно) связанными водой и карбонатными группами, учитывая основную природу соединений лантана. Следует обратить внимание на то, что после повторного нагрева в кислороде монокристалла потеря веса полностью отсутствует и даже отмечается некоторый его набор, в отличие от керамики (рис. 6а и 6б, кривые 2а). В целом потеря веса у монокристалла в первом нагреве в кислороде значительно меньше, чем у керамики (рис. 6в, сравнить кривые 1а и 2а), и составляет ~ 0.21 вес. % (рис. 6в, сравнить кривая 1а). Можно полагать, что в процессе повторного нагрева в кислороде собственные вакансии монокристалла после удаления структурно-связанных карбонатных групп и воды заполняются кислородом, т.е., монокристалл окисляется.

В сухом кислороде монокристалл окисляется значительно быстрее керамики, а в слабой восстановительной атмосфере гелия потеря веса у монокристалла значительно выше, чем у керамики (рис. 6г, 6д, кривые 1а), что свидетельствует о его неустойчивости в восстановительных условиях, наиболее вероятно связанной с изменением валентности вольфрама. При первом нагреве монокристалла в гелии, в отличие от кислородной атмосферы, какие-либо экзоэффекты на кривой ДСК отсутствуют (рис. 6а, 6г, кривые 1), что свидетельствует о том, что они связаны именно с процессом выгорания карбонатных групп разной степени связывания (поверхностных и внутриструктурных). А поскольку их количество в монокристалле незначительно как внутри, так и на поверхности, то и эффекты на ДСК, с ними связанные, отсутствуют. При исследовании нагрева керамики в атмосфере гелия отметим присутствие двух эффектов на кривой ДСК при первом нагреве: при 350 и 850°C (рис. 6г, кривая 1). Полагаем, что оба экзоэффекта связаны с выгоранием остаточных карбонатных групп разной степени связывания, расположенных на протяженных границах керамики (при 350°C) и в ее объеме (при 850°C). Выгорание в этом случае происходит за счет остаточного кислорода, содержащегося в гелии. Очевидно, что количество карбонатных групп на поверхности и в объеме керамики значительно больше, чем у монокристалла, и поэтому экзоэффекты, связанные с их выгоранием, хорошо видны в гелии, содержащем примесь кислорода.

Подобные эффекты наблюдали ранее при исследовании фазообразования $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ из меха-

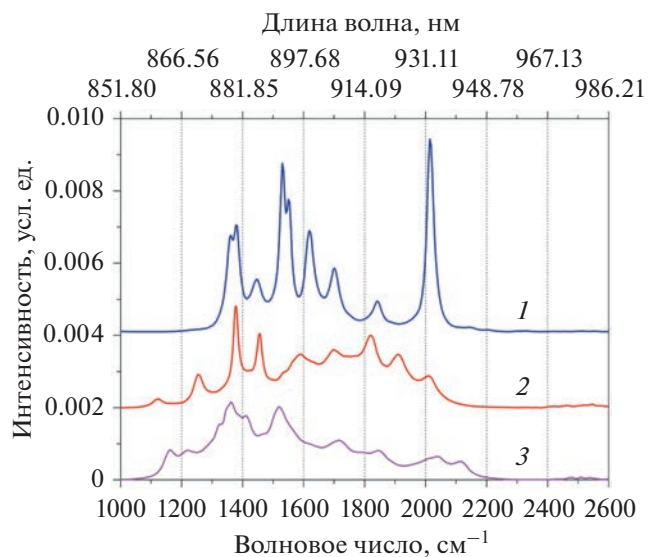


Рис. 5. Спектры люминесценции: 1 – монокристалла $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$), 2 – керамики La_2WO_6 и 3 – керамики $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$).

нически активированных прекурсоров [30]. На основе полученных данных можно предположить, что керамика более устойчива в процессах окисления–восстановления в сухой атмосфере, чем монокристалл, именно за счет своей поликристалличности и присутствия на протяженных границах и в объеме карбонатных примесей и гидроксокарбонатов. Такая загрязненная граница зерен в керамике служит своеобразной защитой, предохраняющей ее от окисления и восстановления. Процесс окисления керамики на воздухе за счет этого будет протекать с низкой скоростью. Во влажной атмосфере такая керамика, возможно, будет еще более устойчива за счет присутствия такого гидрофильного катиона, как лантан, поскольку часть кислородных вакансий может быть связана с OH^- -группами.

На рис. 7 представлены годографы импеданса для монокристалла $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$) и керамики $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$), синтезированной в настоящей работе. Данные представлены для сухой воздушной атмосферы. Для керамики $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) объемная, зернограничная и электродная емкости составляют $\sim 10^{-10} \dots 10^{-11}$, 10^{-8} и 10^{-5} Ф/см соответственно. При сравнении (рис. 7) видно, что у гексагонального монокристалла присутствует объемная и электродная составляющие проводимости, тогда как у гексагональной керамики присутствуют все три вклада: объемный, зернограничный и электродный. Видно также, что объемная проводимость единичного монокристалла заметно ниже, чем у поликристаллической керамики. Можно полагать, что ко-

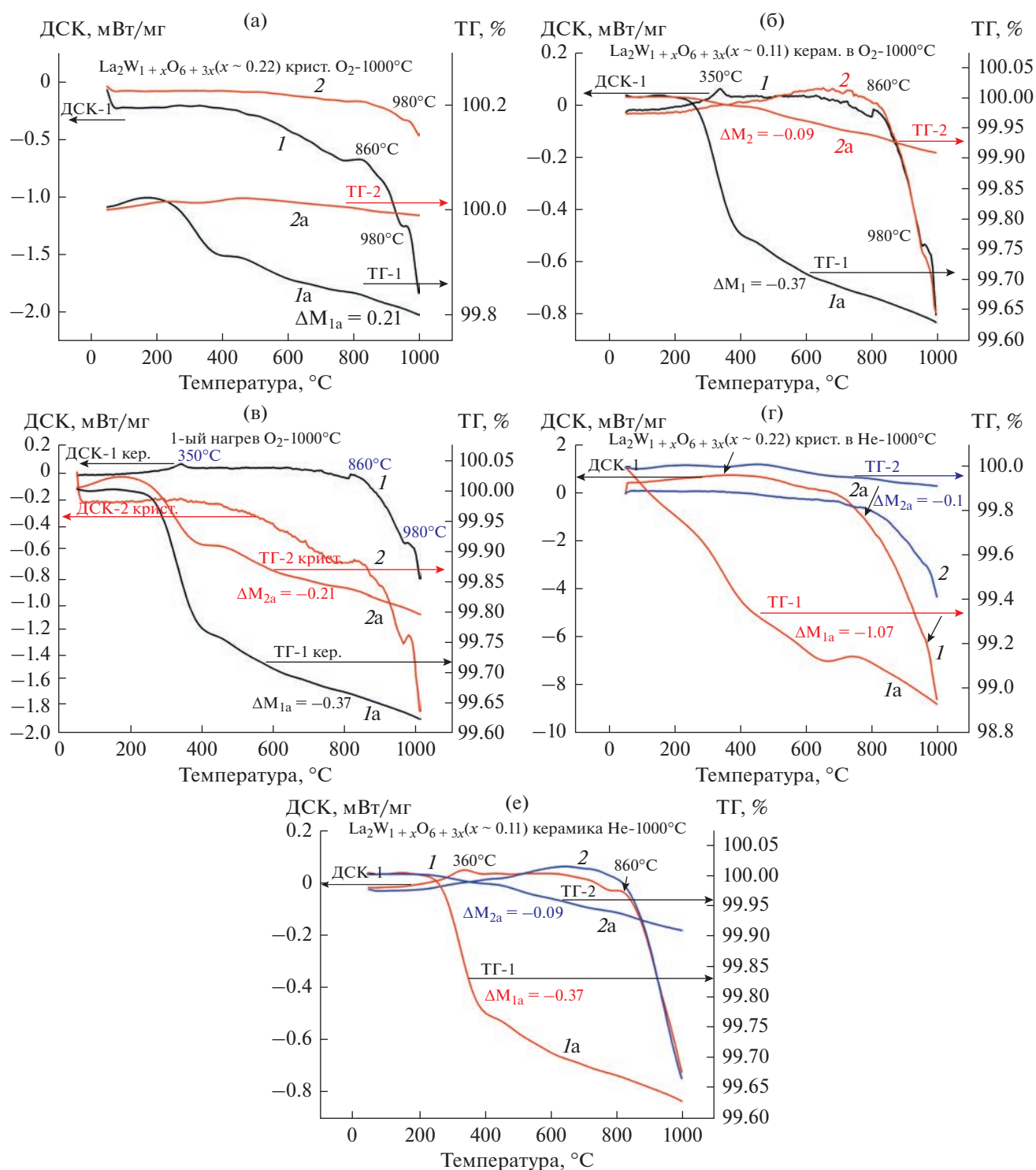


Рис. 6. (а) Монокристалл $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$), дважды нагретый в O_2 . Первый нагрев: I – ДСК-кривая, Ia – ТГ-кривая. Второй нагрев: 2 – ДСК-кривая, $2a$ – ТГ-кривая. (б) $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) керамика, дважды нагретая в O_2 . Первый нагрев: I – ДСК-кривая, Ia – ТГ-кривая. Второй нагрев: 2 – ДСК-кривая, $2a$ – ТГ-кривая. (в) Монокристалл $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$) и $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) керамика в O_2 . 1-й прогрев: I – ДСК-кривая керамики, 2 – ДСК-кривая монокристалла; Ia – ТГ-кривая керамики, $2a$ – ТГ-кривая монокристалла. (г) Монокристалл $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$), дважды нагретый в He. Первый нагрев: I – ДСК-кривая, Ia – ТГ-кривая. Второй нагрев: 2 – ДСК-кривая, $2a$ – ТГ-кривая. (д) $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) керамика, дважды нагретая в He. Первый нагрев: I – ДСК-кривая, Ia – ТГ-кривая. Второй нагрев: 2 – ДСК-кривая, $2a$ – ТГ-кривая.

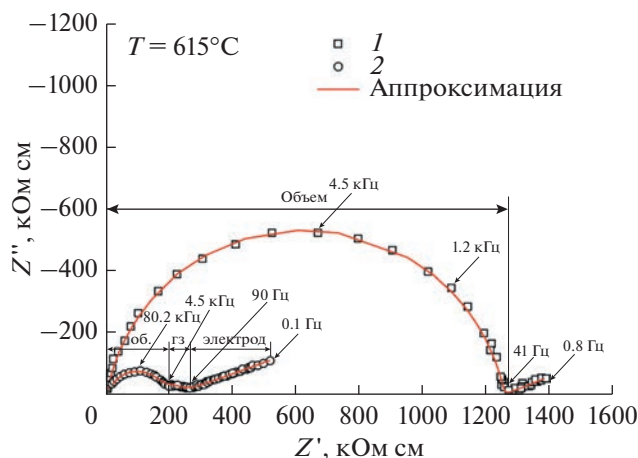


Рис. 7. Импеданс-спектры (1) монокристалла $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$) и (2) керамики $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) при 615°C в сухом воздухе.

личество кислородных дефектов в монокристалле существенно меньше, чем у керамики. Известно, что в процессе роста большинство монокристаллов очищаются от дефектов. Однако, интенсивная люминесценция монокристалла (рис. 5, кривая 1) свидетельствует в пользу присутствия в нем центров люминесценции, т.е. дефектов. Возможно, что это другой тип дефектов, не связанный с кислородными вакансиями. Эти дефекты могут быть связаны с явлением политипии, которое характерно для этого монокристалла, согласно [22, 23].

На рис. 8 представлены температурные зависимости общей проводимости для (1) гексагонального монокристалла $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$); (2) керамики $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) гексагональной структуры, синтезированной в настоящей работе; (3) керамики гексагональной структуры $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$), исследованной в атмосфере азота в [11]; (4) керамики гексагональной структуры $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.25$), проводимость которой исследована на воздухе в [10]; (5) ромбической керамики $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$, синтезированной в настоящей работе. Отметим, что проводимость монокристалла $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$) можно считать объемной и равной общей его проводимости (вклад зернограничной составляющей практически отсутствует), тогда как общая проводимость керамики $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) с такой же структурой ($P\bar{6}c2$) представляет собой систему, включающую как объемную, так и зернограничную составляющие проводимости.

При сравнении общей проводимости гексагональной керамики $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) и монокристалла $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$) оказалось, что объемная проводимость монокристалла за-

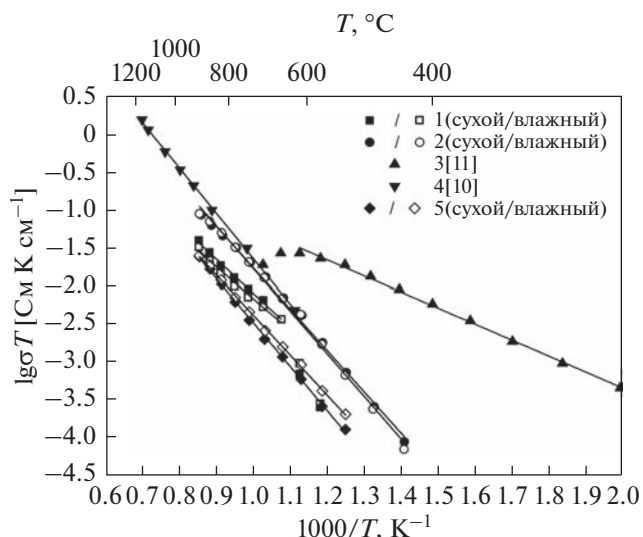


Рис. 8. Зависимость общей проводимости от температуры в сухом (закрытые символы) и влажном воздухе (открытые символы): 1 — монокристалл $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$); 2 — керамика $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$); 3 — керамика $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) по данным [11], полученным в N_2 ; 4 — керамика $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.25$) на воздухе [10]; 5 — керамика $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$.

метно ниже, чем проводимость керамики, что можно объяснить более совершенной структурой монокристалла. Результаты измерения проводимости керамики $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) в сухом и влажном воздухе близки к результатам по кислород-ионной проводимости гексагональной керамики близкого состава $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.25$), исследованной на воздухе в [10]. Однако температурная зависимость проводимости гексагональной керамики $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$), синтезированной в настоящей работе, заметно отличается от температурной зависимости керамики такого же состава, представленной в [11]. Протонный вклад в монокристалле (выше 600°C) и в синтезированной керамике $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$), по-видимому, отсутствует, поскольку превышение во влажном воздухе относительно сухого не наблюдается (рис. 8, кривые 1, 2). Энергия активации проводимости монокристалла в этой области (табл. 1) составляет 0.89 эВ в сухом воздухе, а для керамики $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) — 1.08 эВ, что согласуется с энергией активации кислород-ионной проводимости $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.25$) (1.18 эВ), полученной на воздухе в [10]. На кривой проводимости монокристалла (рис. 8, кривая 1) при температурах ниже 600°C наблюдается резкое уменьшение проводимости, с существенным возрастанием энергии активации (2.17 эВ — сухой воздух, 2.09 эВ — влажный воздух), тогда как у керамики $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) такого эффекта

Таблица 1. Энергия активации проводимости образцов в сухом и влажном воздухе (настоящая работа), а также на воздухе и в азоте (по данным [10, 11])

Образец	Состав	Температура, °С	Энергия активации, эВ	
			сухой воздух	влажный воздух
1	Монокристалл $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$)	650–900	0.89	0.83
2	Керамика $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) (настоящая работа)	400–900	1.08	1.11
3	Керамика $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) измерения в N_2 [11]	200–600	0.42	
4	Керамика $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.25$) измерения на воздухе [10]	600–1200	1.18	
5	Керамика $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$	500–900	1.15	1.04

мы не наблюдаем. В низкотемпературной области можно отметить превышение проводимости во влажном воздухе над проводимостью в сухом, что, согласно высокой величине энергии активации проводимости (2.17 эВ — сухой воздух, 2.09 эВ — влажный воздух), не связано с протонным вкладом в проводимость монокристалла в области низких температур, поскольку такие значения энергии активации не характерны для ионного транспорта. Причиной может быть наличие фазового перехода из гексагональной высокотемпературной кислород-проводящей фазы в фазу низкопроводящую, в которой преобладает электронная проводимость. Однако, поскольку у керамики $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$), синтезированной в настоящей работе, мы такого явления не обнаружили, то это, предположительно, может быть связано со сложным устройством монокристалла, в котором существуют два поли типа 5Н и 6Н в одном кристалле [31, 32].

На рис. 8 представлены данные по проводимости керамики $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$. Проводимость керамики $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$, синтезированной в настоящей работе с плотностью 81.4%, оказалась выше на порядок, чем у керамики такого же состава, синтезированной в [11]. Во влажной воздушной атмосфере обнаружено увеличение проводимости относительно сухой, и величина проводимости составляет $\sim 1 \times 10^{-6}$ См/см при 600°С. Поскольку ранее в [13] доказано присутствие смешанной дырочно-протонной проводимости при высоких парциальных давлениях кислорода вплоть до 1 атм. при 600°С ($\sim 1 \times 10^{-6}$ См/см) для твердого раствора $\text{La}_{1.96}\text{Sr}_{0.04}\text{WO}_{6-\delta}$ с той же ромбической структурой (пр. гр. № 19) $P2_12_1$, что и у $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$, то мы можем уверенно предположить протонный вклад у $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ керамики, синтезированной в настоящей работе. Хотя плотность $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ керамики составляет 81.4%, известна

работа по моделированию импеданса на высокопористых материалах, в которой показано, что пористость керамики влияет на увеличение сопротивления при измерениях на постоянном токе и практически не влияет на температурную зависимость объемной проводимости, полученную из данных импеданс-спектроскопии [33].

ВЫВОДЫ

Гексагональный твердый раствор $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) и монокристалл с такой же структурой $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$), а также керамика близкого состава $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ ромбической структуры исследованы методами рамановской спектроскопии, РФА, термоанализа и термогравиметрии. Обе керамики получены с использованием метода предварительной механической активации оксидов и высокотемпературного обжига при 1400°С, 4 ч. Проводимость исследована методом импеданс-спектроскопии в сухом и влажном воздухе.

Установлено, что структура синтезированной керамики номинального состава $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) соответствует структуре гексагонального монокристалла $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$) (ICDD PDF No. 32-503), структура керамики La_2WO_6 — ромбической низкотемпературной фазе $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ (ICDD PDF 00-031-0675) соответственно, но первая из упомянутых керамик содержит до 8% примесной фазы, состав которой достоверно не установлен. Для гексагонального монокристалла $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$) обнаружена сильная люминесценция в ИК-области по сравнению с гексагональной керамикой $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) и керамикой $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ ромбической структуры. В работе показано, что поликристалличность керамики $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) способствует ее устойчивости в окислительно-восстановитель-

ных условиях по сравнению с монокристаллом той же структуры.

Проводимость гексагонального монокристалла $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$) носит кислород-ионный характер и ниже проводимости керамики $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11$) в силу совершенства его структуры. Вклад протонной составляющей проводимости отсутствует у гексагональных твердых растворов $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.11-0.25$) и у монокристалла $\text{La}_2\text{W}_{1+x}\text{O}_{6+3x}$ ($x \sim 0.22$), и их проводимость — чисто ионная с близкими значениями энергий активации (0.89–1.18 эВ). Однако, ниже 600°C обнаружено резкое изменение температурной зависимости проводимости монокристалла и в сухой, и во влажной атмосфере и возрастание энергии активации проводимости выше 2 эВ, что, возможно, связано с явлением политипии, характерной для этого монокристалла, либо с фазовым переходом в низкотемпературную фазу с доминирующей электронной проводимостью.

Ромбическая $\beta\text{-La}_2\text{WO}_6$ керамика, синтезированная в настоящей работе, имеет небольшой вклад протонной проводимости во влажном воздухе, который составляет $\sim 1 \times 10^{-6}$ См/см при 600°C и близок по величине к проводимости ранее изученного легированного стронцием твердого раствора на ее основе $\text{La}_{1.96}\text{Sr}_{0.04}\text{WO}_{6-\delta}$ [13].

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа поддержана грантом РФФИ № 20-03-00399 и субсидией Минобрнауки, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания (№ 122040500071-0, № 122040500068-0). Измерения проводимости образцов выполнены в соответствии с государственным заданием для ИПХФ РАН, государственная регистрация No. АААА-А19-119061890019-5.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Yoshimura, M., Sibeude, F., Rouanet, A., and Foex, M., Polymorphism of $\text{R}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$ (R = rare-earth) compounds at high temperature, *Rev. Int. Htes et Re-fract.*, 1971, vol. 12, p. 215.
- Shimura, T., Fujimoto, S., and Iwahara, H., Proton Conduction in Non-Perovskite-Type Oxides at Elevated Temperature, *Solid State Ionics*, 2001, vol. 143, p. 117.
- Blasse, G.J., *Inorg. Nucl. Chem.*, 1996, vol. 28, p. 1488.
- Brixner, L.H., Sleight, A.W., and Licit, M.S., Ln_2MoO_6 -type rare-earth molybdates-preparation and lattice parameters, *J. Solid State Chem.*, 1972, vol. 5, p. 186.
- Yoshimura, M. and Rouanet, A., High temperature phase relations in the system $\text{La}_2\text{O}_3\text{—WO}_3$, *Mater. Res. Bull.*, 1976, vol. 11, p. 151.
<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2009.07.045>
- Chambrier, M.H., Kodjikian, S., Ibberson, R.M., and Goutenoire, F., Ab-initio structure determination of beta- La_2WO_6 , *J. Solid State Chem.*, 2009, vol. 182, p. 209.
- Allix, M., Chambrier, M.-H., Veron, E., Porcher, F., Suchomel, M., and Goutenoire F., Synthesis and Structure Determination of the High Temperature Form of La_2WO_6 , *Cryst. Growth Des.*, 2011, vol. 11, p. 5105.
<https://doi.org/10.1021/cg201010y>
- Иванова, М.М., Балагина, Ж.М., Роде, Е.Я. Диаграмма состояния системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{—WO}_3$, *Неорганические материалы*. 1970. Т. 6. С. 914.
- Яновский, В.К., Воронкова, В.И. Кристаллография и свойства оксидовольфраматов лантана La_2WO_6 , *Кристаллография*. 1975. Т. 20. С. 579.
- Kovalevsky, A.V., Kharton, V.V., and Naumovich, E.N., Oxygen ion conductivity of hexagonal $\text{La}_2\text{W}_{1.25}\text{O}_{6.75}$, *Mater. Lett.*, 1999, vol. 38, p. 300.
- Chambrier, M.-H., Ball, A.L., Kodjikian, S., Suard, E., and Goutenoire, F., Structure Determination of $\text{La}_{18}\text{W}_{10}\text{O}_{57}$, *Inorg. Chem.*, 2009, vol. 48, p. 6566.
- Magraso, A. and Haugsrud, R., Effects of the La/W ratio and doping on the structure, defect structure, stability and functional properties of proton-conducting lanthanum tungstate $\text{La}_{28-x}\text{W}_4\text{O}_{54+\delta}$. A review, *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, p. 12630.
- Vigen, C.K., Pan, J., and Haugsrud, R., Defects and Transport in Acceptor Doped La_2WO_6 and $\text{Nd}_{1.2}\text{Lu}_{0.8}\text{WO}_6$, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2013, vol. 2(12), is. 243–248, p. 2162.
- Сорокин, Н.И., Гребенев, В.В., Каримов, Д.Н. Анизотропия анионной проводимости в монокристаллах суперионного проводника CeF_3 . *Физика твердого тела*. 2021. Т. 63. № 9. С. 1376. DOI [Sorokin, N.I., Grebenev, V.V., and Karimov, D.N., Anisotropy of Anionic Conductivity in Single Crystals of CeF_3 Superionic Conductor, *Phys. Solid State* (in Russian), 2021, vol. 63, p. 1541.]
<https://doi.org/10.21883/FTT.2021.09.51313.054>
- Kolbanev, I.V., Shlyakhtina, A.V., Degtyarev, E.N., Konyshcheva, E.Yu., Lyskov, N.V., Stolbov, D.N., and Streletskii, A.N., Room-temperature mechanochemical synthesis of RE molybdates: impact of structural similarity and basicity of oxides, *J. Amer. Cer. Soc.*, 2021, vol. 104, 5698.
<https://doi.org/10.1111/jace.17939>
- Du, P. and Yu, J.S., Eu^{3+} -activated $\text{La}_2\text{MoO}_6\text{—La}_2\text{WO}_6$ red-emitting phosphors with ultrabroad excitation band for white light-emitting diodes, *Sci. Rep.*, 2017, vol. 7, p. 11953.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-12161-5>
- Ishigaki, T., Matsushita, N., Yoshimura, M., Uematsu, K., Toda, K., and Sato, M., Melt synthesis of oxide red phosphors $\text{La}_2\text{WO}_6\text{:Eu}^{3+}$, *Phys. Procedia*, 2009, vol. 2, p. 587.
<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2009.07.045>

18. Aronov, M.N., Laboratory vibrating eccentric mill, *Instruments and Experimental Technique*, 1959, vol. 1, p. 153.
19. Aronov, M.N. and Morgulis, L.M., Certificate of authorship No. 113794.
20. Program ZView (Scribner Associates Inc., USA).
21. Liu, B., Song, K.X., Vibrational spectroscopy and microwave dielectric properties of two novel $\text{Ca}_3\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}$) tungstate ceramics, *Mater. Res. Bull.*, 2021, vol. 133, 111022.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.111022>
22. Maczka, M., Hanuza, J., Paraguassu, W., Filho, A.G.S., Freire, P.T.C., Filho, J.M., Phonons in ferroelectric Bi_2WO_6 : Raman and infrared spectra and lattice dynamics, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, vol. 92, 112911.
<https://doi.org/10.1063/1.2896312>
23. Poirier, G., Messaddeq, Y., Ribeiro, S.J.L., Poulain, M. Structural study of tungstate fluorophosphate glasses by Raman and X-ray absorption spectroscopy, *J. Solid State Chem.*, 2005, vol. 178, p. 1533.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.10.032>
24. Li, Y., Liu, J., Huang, X., Yu, J., Carbon-modified Bi_2WO_6 nanostructures with improved photocatalytic activity under visible light, *Dalton Trans.*, 2010, vol. 39, p. 3420.
25. Hager, I.Z., El-mallawany, R., Poulain, M., Infrared and Raman spectra of new molybdenum and tungsten oxyfluoride glasses, *J. Mater. Sci.*, 1999, vol. 34, p. 5163.
26. Shlyakhtina, A.V., Lyskov, N.V., Kolbanov, I.V., Shchegolikhin, A.N., Karyagina, O.K., Shcherbakova, L.G., Key trends in the proton conductivity of $\text{Ln}_{6-x}\text{MoO}_{12-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}-\text{Yb}$; $x = 0, 0.5, 0.6, 0.7, 1$) rare-earth molybdates, *Intern. J. Hydr. Energy*, 2021, vol. 46, p. 16989.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.129>
27. Escolastico, S., Seegerm J., Roitsch, S., Ivanova, M., Meulenbergh, W.A., Serra, J. Enhanced H₂ separation through mixed proton-electron conducting membranes based on $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{11.25-\delta}$. *Chem. Sus. Chem.*, 2013, vol. 6, p.1523.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201300091>
28. Jbeli, R., Boukhachem, A., Saadallah, F., Alleg, S., Amlouk, M., Ezzaoui, H., Synthesis and physical properties of Fe doped La_2O_3 thin films grown by spray pyrolysis for photocatalytic applications, *Mater. Res. Express*, 2019, vol. 6, p. 066414.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab0e29>
29. Hardcastle, F.D., Wachs, I.E., Determination of Molybdenum–Oxygen Bond Distances and Bond Orders by Raman Spectroscopy, *J. Raman Spectr.*, 1990, vol. 21, p. 683491.
<https://doi.org/10.1002/jrs.1250211009>
30. Шляхтина, А.В., Воробьева, Г.А., Щеголихин, А.Н., Леонов, А.В., Колбанев, И.В., Стрелецкий, А.Н. Фазообразование и поведение углеродсодержащих примесей в керамике $\text{Ln}_2\text{O}_3:2\text{HfO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}$), синтезированной из механически активированной смеси оксидов. *Неорган. материалы*. 2020. Т. 56. С. 528. [Shlyakhtina, A.V., Vorobieva, G.A., Shchegolikhin, A.N., Leonov, A.V., Kolbanov, I.V., and Streletskii, A.N., Phase Relations and Behavior of Carbon-Containing Impurities in Ceramics Prepared from Mechanically Activated $\text{Ln}_2\text{O}_3 + 2\text{HfO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}$) Mixtures, *Inorganic Materials* (in Russian), 2020, vol. 56, p. 528.]
<https://doi.org/10.1134/S002016852005012X>
31. Яновский, В.К., Воронкова, В.И. Политипизм в кристаллах La_2WO_6 . *Кристаллография*. 1981. Т. 26. С. 604.
32. Novikova, N.E., Sorokin, N.A., Antipin, A.A., Blotina, N.B., Alekseeva, O.A., Sorokina, N.I., and Voronkova, V.I., Characteristic features of polytypism in compounds with the $\text{La}_{18}\text{W}_{10}\text{O}_{57}$ -type structure, *Acta Cryst.*, 2019, vol. 75, p. 740.
33. Fleig, J., The influence of non-ideal microstructures on the analysis of grain boundary impedances, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 131, p. 117.