

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

¹Тютрина С.В., ¹Мясникова Н.В., ¹Корнеева Л.А., ²Ахметшин Б.С.

¹ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «МЭИ»,
Москва, e-mail: lana-2001@yandex.ru;

²ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», Уфа

Целью исследования является разработка методики получения твердого электролита, в состав внешней сферы которого входят ионы двухвалентной меди, внутренняя сфера образована борной и лимонной кислотами. Электролит представляет собой кристаллы белого цвета, хорошо растворимые в перекиси водорода и воде, плохо растворимые в органических растворителях. Спектры поглощения получены с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Lambda19 UV/Vis/NIR, в качестве рабочего электрода использовали сетку Pt (WE, 0,691 см²), в качестве электрода сравнения был взят электрод Ag/AgCl. Методом инфракрасной спектроскопии обнаружен переход от комплексообразователя к иону металлу, что дает информацию о зависимости концентрации ионов меди и их координации в комплексе. Определены коэффициенты диффузии ионов двухвалентной меди, доказана их зависимость от концентрации. Методом сканирующей электронной микроскопии получены изображения матрицы твердого электролита с помощью поляризационного микроскопа ZEISS AXIO Scope A1 в проходящем свете. Изменение кинетических характеристик соединения связано с усилением эффекта отталкивания катионов меди и наличием ион-дипольных взаимодействий. Наблюдается увеличение ионной проводимости при высокой координации ионов меди в комплексе. Изменение ионной проводимости влияет на колебания электрохимической стабильности твердого электролита, диссоциацию ионов, что способствует возникновению широкого диапазона рабочих потенциалов. Термическую стабильность комплексов изучали с использованием термоанализатора NETZSCH STA-449 F1Jupiter. Гибридный органо-неорганический электролит характеризуется высоким показателем ионной силы, термической стабильностью и электропроводностью. Электролит можно использовать в электрохимической ячейке при работе химических источников тока, а также в качестве электрохромного материала за счет сокращения времени переключения ячейки (окрашивания/обесцвечивания).

Ключевые слова: твердофазный электролит, ионная проводимость, спектрохимические методы, коэффициент диффузии, ионная сила

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF ORGANO-INORGANIC ELECTROLYTES

¹Tyutrina S.V., ¹Myasnikova N.V., ¹Korneeva L.A., ²Akmetshin B.S.

¹National Research University Moscow Power Engineering Institute,
Moscow, e-mail: lana-2001@yandex.ru;

²Ufa University of Science and Technology, Ufa

The aim of the study is to develop a technique for obtaining a solid electrolyte, the outer sphere of which includes divalent copper ions, the inner sphere is formed by boric and citric acids. The electrolyte is white crystals, well soluble in hydrogen peroxide and water, slightly soluble in organic solvents. The absorption spectra were obtained using a Perkin Elmer Lambda19 UV/Vis/NIR spectrophotometer, a Pt (WE, 0.691 cm²) grid was used as the working electrode, and an Ag/AgCl electrode was used as the reference electrode. The transition from a complexing agent to a metal ion has been detected by infrared spectroscopy, which provides information on the dependence of the concentration of copper ions and their coordination in the complex. The diffusion coefficients of divalent copper ions are determined, and their dependence on concentration is proved. Scanning electron microscopy has been used to obtain images of a solid electrolyte matrix using a ZEISS AXIO Scope A1 polarizing microscope in transmitted light. The change in the kinetic characteristics of the compound is associated with an increased effect of repulsion of copper cations and the presence of ion-dipole interactions. An increase in ionic conductivity is observed with high coordination of copper ions in the complex. Changes in ionic conductivity affect fluctuations in the electrochemical stability of the solid electrolyte and ion dissociation, which contributes to a wide range of operating potentials. The thermal stability of the complexes was studied using a NETZSCH STA-449 F1Jupiter thermal analyzer. The hybrid organo-inorganic electrolyte is characterized by high ionic strength, thermal stability, and electrical conductivity. The electrolyte can be used in an electrochemical cell when operating chemical current sources, as well an electrochromic material by reducing the switching time of the cell (staining/discoloration).

Keywords: solid-phase electrolyte, ionic conductivity, spectrochemical methods, diffusion coefficient, ionic strength

Введение

В последнее время значительное внимание уделяется разработке твердых полимерных электролитов, основанных на органо-неорганических материалах, полученных путем комбинации ионов металлов с много-

функциональными органическими анионами, образующими внутреннюю сферу. Данные материалы перспективны при создании электрохимической ячейки с твердофазным электролитом, применяемой не только в химических источниках тока, но и при работе

электрохромных устройств. Электрохромные материалы могут быть использованы в комплекующих материалах систем отображения информации с малым энергопотреблением, в областях, где требуется модуляция электромагнитного излучения за счет возможности переключения ячейки (окрашивания/обесцвечивания) [1]. Применение электролитов, основанных на металлоорганических каркасах, является перспективным направлением в электрохимии. Органо-неорганические материалы обладают развитой поверхностью, имеют простую модификационную структуру, определенный тип кристаллической решетки, что оказывает влияние не только на процесс диссоциации, но и на стабильность соединения. Для неорганических твердотельных электролитов основными характеристиками являются: высокая величина ионной проводимости, твердая механическая основа и химическая стабильность, в то время как органические твердотельные электролиты (или твердые полимерные электролиты) могут изготавливаться разных размеров, вплоть до пленок, и за счет химических характеристик обладать повышенной гибкостью. Недостатками являются: слабая контактная граница в системе электрод/электролит и плохо выраженная способность органических твердых электролитов к ионной проводимости [2]. Авторами предлагается использовать комплексное соединение, в состав которого входят борная, лимонная кислоты и катионы двухвалентной меди (Cu^{+2}) для создания электрохимической ячейки. Физические и электрохимические свойства нового композита сравнивались с ранее изученным органо-неорганическим полимерным материалом на основе перфторированного сульфокислот сульфосалицилатом Fe^{3+} .

Целью исследования является разработка методики синтеза гибридного органо-неорганического твердого электролита на основе лимонной, борной кислот и катионов двухвалентной меди; изучение электрохимических и проводниковых свойств комплексного соединения от изменения концентрации ионов меди.

Материалы и методы исследования

Использованы реактивы: борная кислота «ХЧ», лимонная кислота безводная «ЧДА», порошок CuO (II) 99,99% ОСЧ 9–2. Методика получения нового органо-неорганического твердотельного электролита основана на двухступенчатом синтезе комплексного соединения.

Первично идет формирование внутренней сферы комплекса на основе борной и лимонной кислот. Молярные соот-

ношения соединений составляют 0,5 моль к 1 моль соответственно. Смешивание борной и лимонной кислот производится в холодной воде при постоянном перемешивании в течение 15 мин, затем раствор помещают на водяную баню, температуру увеличивают постепенно до 73–75°C. Нагрев смеси продолжается до полного растворения кислот, после смесь ставится на кристаллизацию в эксикатор при комнатной температуре. Процесс кристаллизации проходит в течение двух суток, затем кристаллы отделяют от маточного раствора, сушат и повторно растворяют в воде.

Вторым этапом является формирование внешней сферы, в состав которой входят ионы двухвалентной меди. Порошок оксида меди берется в разных концентрациях от 0,005 до 2 М, добавляется в раствор постепенно при постоянном перемешивании. Готовится несколько образцов комплексной соли с разными молярными соотношениями внешней и внутренней сфер. Смеси ставятся повторно на водяную баню при температуре не ниже 65 °С, где в течение суток происходит выпадение кристаллов комплексного соединения, содержащего во внешней сфере ионы двухвалентной меди. Осадок формируется около 5–6 дней, после чего фильтруется и высушивается. Выход продукта составил от 73 до 79%. Полученные кристаллические комплексные соединения хорошо растворимы в перекиси водорода, воде, плохо растворимы в органических растворителях. Используя сертифицированное оборудование, в частности потенциостат PAR273A, гальваностат и спектрофотометр Perkin Elmer Lambda19 UV/Vis/NIR, были сняты спектры исследуемых образцов, при этом использованы кварцевые кюветы с оптическим трактом (ОП) 10 мм. Было определено, что изменение концентрации непосредственно оказывает влияние на электрохимические характеристики электролитов. Процент поглощения был рассчитан путем вычитания минимального значения из полученных значений поглощения и деления на его максимальный параметр. Рабочий электрод был представлен платиновой сеткой Pt (WE, 0,691 см²), вторым электродом являлся электрод сравнения Ag/AgCl (RE, ALS, Япония). Необходимым условием является деаэрация, которую проводили в течение 15 мин в аргоне, используя герметичную кювету. Для изучения электрохимических характеристик синтезированных комплексов, отличающихся концентрацией ионов меди во внешней сфере, использовали метод деконволюции УФ/ВИД спектров. Были сняты поверхностные СЭМ-изображения матрицы твердофазного

электролита с использованием поляризационного микроскопа ZEISS AXIO Scope A1 в проходящем свете по программе Axio Vision Rel 4.8. Определение термической стабильности комплексов проводили на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA-449 F1 Jupiter. Диапазон температур брался в интервале от 20 до 950°C, в качестве среды использовался чистый аргон.

Результаты исследования и их обсуждение

Для синтеза комплексного твердого электролита использовались катионы двухвалентной меди разных концентраций, получены соответствующие образцы комплексных соединений. Образцы органо-неорганического комплекса имеют выраженные отличия в спектрах поглощения, что косвенно доказывает изменения в молекулярной структуре соединений. Подобные особенности строения сказываются на свойствах твердотельного электролита. На спектрах видна область перехода от комплексо-

образователя к иону металла, в частности координация ионов двухвалентной меди определяется диапазоном от 220 до 390 нм. Прослеживается выраженная зонная структура, на которую влияет степень комплексообразования катиона [3]. Первоначально определенная область поглощения используется в качестве сравнения при определении состава ацидокомплексов бора с разной концентрацией катионов меди (рис. 1). В частности, наличие полосы поглощения в области 210–260 и 340–420 нм соответственно является доказательством данного предположения.

При концентрации ионов меди 2 М наблюдается дополнительно малая полоса на длине волны 384 нм, отсутствующая у других изучаемых соединений. Согласно [4] образование высококоординированных комплексов меди определяют по наличию полос на длинах волн 273 нм или 384 нм, что позволяет сделать предварительный вывод о зависимости координации ионов меди в комплексных соединениях от их концентрации.

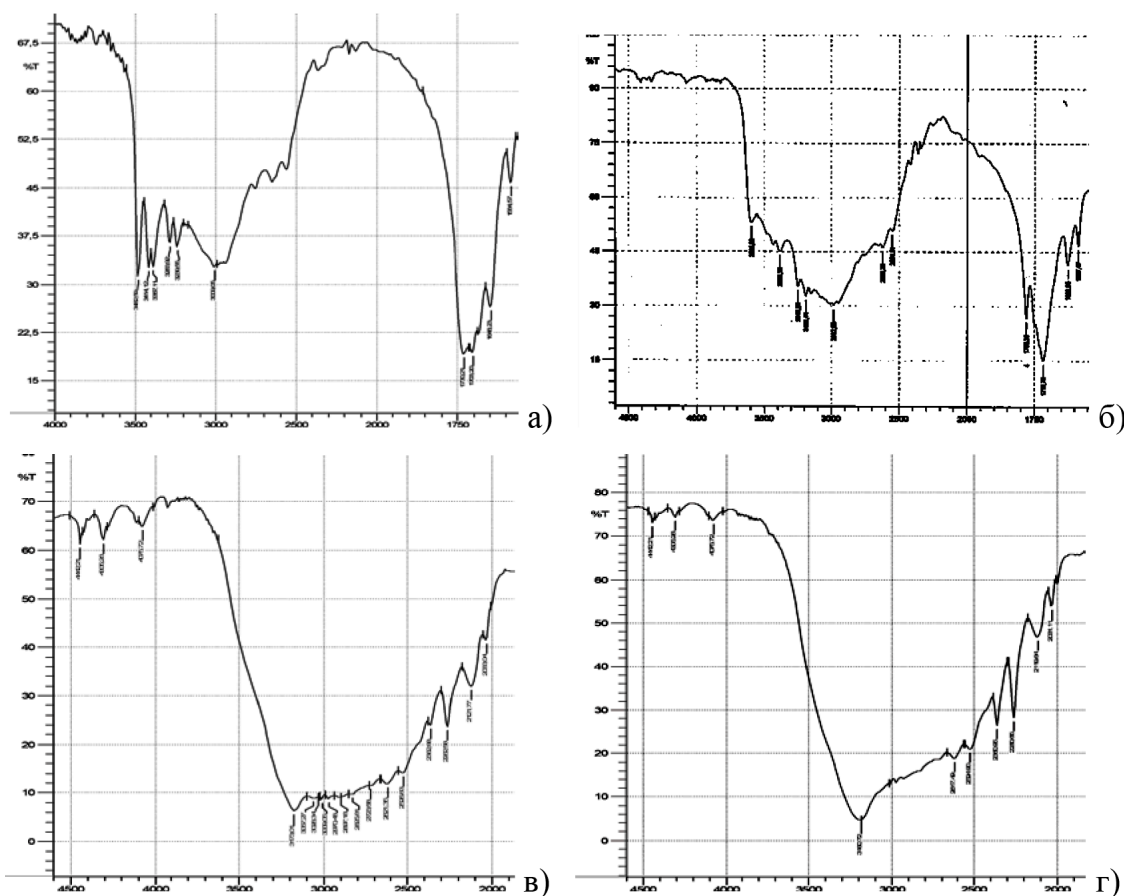


Рис. 1. Графическое изображение ИК-спектров комплексного твердотельного электролита с разной концентрацией ионов меди: а) концентрация 5 мМ, б) концентрация 50 мМ, в) концентрация 0,5 М, г) концентрация 2 М

Зависимость изменения электрохимических показателей от концентрации ионов меди в твердом электролите

Концентрация Cu^{2+} , М	E, V и Ag/AgCl	E, V и Ag/AgCl	ΔE , V	i, mA, cm^{-2}	D, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
0,005	0,404	0,355	0,049	1,02	$1,7 \cdot 10^{-5}$
0,05	0,427	0,334	0,093	2,14	$2,9 \cdot 10^{-5}$
0,5	0,420	0,340	0,080	2,50	$7,8 \cdot 10^{-5}$
2	0,419	0,305	0,114	1,68	$0,7 \cdot 10^{-6}$
Сульфосалицилат Fe^{3+}	0,390	0,303	0,087	1,17	$1,55 \cdot 10^{-5}$

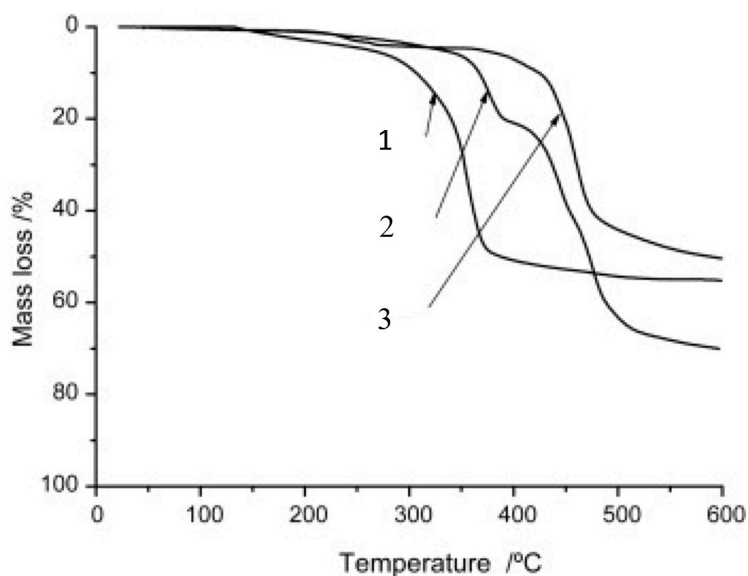


Рис. 2. Графическое изображение ТГ-кривых органических комплексов в атмосфере аргона: 1 – концентрация ионов меди 50 мМ, 2 – концентрация ионов меди 0,5 М, 3 – концентрация ионов меди 2 М

Раствор с минимальной концентрацией ионов меди (5 мМ) имеет максимум при 930 нм, увеличение концентрации сдвигает диапазон в область 920 нм. Изменение концентраций ионов меди от 0,005 до 2 М при синтезе электролитов оказывает влияние на разницу потенциалов анодного и катодного процессов. Установлено, что плотность тока увеличивается с повышением концентрации активных веществ, а также значения потенциалов увеличиваются от 0,36 до 0,48 В. Сравнение показателей проводили с гибридным органико-неорганическим полимерным материалом на основе перфторированного сульфосалицилатом Fe^{3+} . Взаимосвязь процесса растворимости и коэффициента диффузии с изменением концентрации ионов меди в составе твердого электролита показана в таблице.

Известно, что включение в состав комплекса ионов металлов d-элементов усили-

вает ион-дипольные взаимодействия между ионами внешней сферы и диполями внутренней сферы комплекса [5], что можно непосредственно наблюдать при включении ионов меди во внешнюю сферу комплексного соединения на основе борной и лимонной кислот. Используя термогравиметрический (ТГ) анализ гибридных органико-неорганических комплексов, определяли момент начала термической деструкции комплексов. Спектры сняты в атмосфере аргона. На рис. 2 показаны графические изображения ТГ-кривых органико-неорганических комплексных соединений, образованных с разной концентрацией ионов меди при формировании внешней сферы. Разложение начинается происходить при 250, 328 и 350 °C для комплексов с концентрацией ионов меди 50 мМ, 0,5 М и 2 М соответственно, что позволяет сделать вывод об отсутствии кристаллизационной воды в структуре молекул.

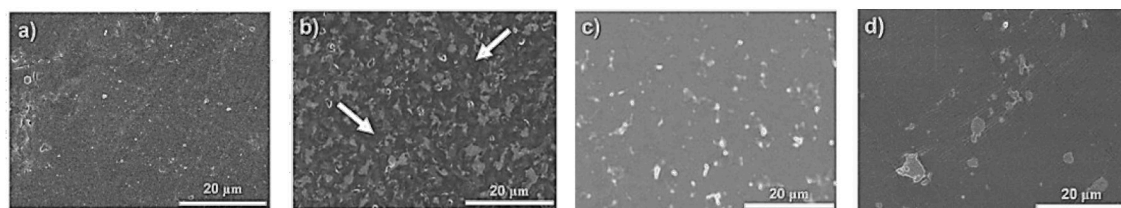


Рис. 3. Изображение сферолитов на матрице твердофазного электролита при разных концентрациях ионов меди: а) 5 мМ, б) 50 мМ, в) 0,5 М, д) 2 М

Отсутствие кристаллизационной воды положительно сказывается на электрохимической стабильности электролитов [6]. Дальнейшие исследования показали, что увеличение концентрации ионов меди не менее 2 М расширяет окно электрохимической стабильности комплексных солей на основе органо-неорганической внутренней сферы. Комплекс с концентрацией соли 5 мМ разложился при температуре 120°C, в его состав входит кристаллизационная вода, что приводит к ослаблению термостойкости соединения.

Изменение температуры до 400°C приводит к полному разложению внутренней сферы комплекса с концентрацией ионов меди 50 мМ, при 456°C наблюдается деструкция комплекса с концентрацией ионов меди 0,5 М, и при 512°C разрушается комплекс с концентрацией ионов меди 2 М. Экзотермические пики слабо выражены у всех комплексов, уменьшение массы продуктов составило от 13 до 24%. Таким образом, среди четырех солей высокая термическая стабильность наблюдается у соединения с максимальной концентрацией ионов меди. Согласно [6], термостойкость зависит от сопряженных энергий между анионом внутренней сферы и катионом внешней сферы, увеличение сопряжения усиливает прочность комплекса.

Используя СЭМ-изображения матрицы изучаемых электролитов, удалось зафиксировать процесс зародышеобразования. На рис. 3 показан процесс формирования мелких сферолитов, возникающих при высоких концентрациях ионов двухвалентной меди, что приводит к ускорению процесса зародышеобразования и формированию кристаллической структуры. Известно, что формирование сферолитов увеличивает проводимость твердофазного электролита [6]. Появление сферолитов способствует более плотному взаимодействию между электродом и твердым электролитом. При возникновении полярных взаимодействий на границе раздела фаз, связанной с увеличением концентрации ионов меди во внешней сфере гибридного органо-

органического комплексного твердофазного электролита наблюдается выраженное перемещение сферолитов к поверхности образца.

Используя метод инфракрасной спектроскопии, можно предположить взаимосвязь кинетических характеристик комплексных соединений от концентраций ионов d-элементов [7]. Наличие полос в области 840 и 1284 см^{-1} наблюдается только в тех образцах, где имеются сферолиты. Образец с наименьшей концентрацией ионов меди при кристаллизации образует полярную β -фазу. Изменение концентрации Cu (II) в образцах приводит к значительному уменьшению данной фазы в образующихся кристаллах твердого электролита. Согласно [7] прочность химической связи между внутренней сферой комплекса и внешней сферой, образованной d-элементами, определяется полосами в области 1130–1351 см^{-1} . Обнаружение пиков валентных колебаний в области 740, 1132 и 1349 см^{-1} в образцах с концентрацией ионов меди 2 М служит дополнительным доказательством уменьшения влияния катиона меди на внутреннюю сферу комплекса, что приводит к изменению прочности химической связи всего соединения. Проводимость изучаемых комплексов сравнивали с ранее полученными полимерными электролитами на основе перфторированных сульфокислот, значение ионной проводимости которых изменялось в диапазоне от 10^{-5} до 10^{-4} $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$. Изменение концентрации ионов меди приводит к ослаблению взаимодействия внешней и внутренней сфер, что объясняет увеличение показателей диэлектрической проницаемости и модуля Юнга [7]. Наблюдается изменение значения ионной силы в пределах от $2,3 \times 10^{-5}$ S до $1,4 \times 10^{-4}$ S см^{-1} , что вызывает колебания электрохимической стабильности от 0 до 3,5 В.

Заключение

Синтезирован органо-неорганический композит, в состав внешней сферы которого входят ионы двухвалентной меди, а внутренняя сфера образована борной и лимон-

ной кислотами. Предлагаемое комплексное соединение может быть отнесено к группе органо-неорганических твердых электролитов. Доказано, что при концентрации ионов меди не менее 2 М в комплексах наблюдается максимальная координация ионов. Высококоординированные электролиты являются наиболее перспективным материалом в электрохимии. Доказано влияние концентрации ионов Cu (II) на структуру, ионную проводимость, термическую стабильность, прочность химических связей и процесс зародышеобразования. Определены коэффициенты диффузии ионов двухвалентной меди, доказана их зависимость от концентрации. Для исследования поверхности гибридного электролита был использован метод сканирующей электронной микроскопии. На СЭМ-изображениях матрицы органо-неорганических электролитов, полученных при избытке катионов меди, зафиксирован процесс зародышеобразования. Наличие большого количества сферолитов вызывает ослабление ион-дипольных взаимодействий, увеличивает значения показателей ионной проводимости. Физические и электрохимические свойства нового композита сравнивались с ранее изученным органо-неорганическим полимерным материалом на основе перфторированных сульфокислот сульфосалицилатом Fe³⁺. Используя термогравиметрический (ТГ) анализ, определили момент начала термической деструкции комплексов. Доказано, что среди четырех солей высокая термическая стабильность наблюдается у соединения с максимальной концентрацией ионов меди. Данный комплекс обладает выраженной термической стабильностью, высокой ионной проводимостью, широким диапазоном рабочих потенциалов до 3,5. Методика

синтеза нового электролита довольно проста по сравнению с известными композитами и не требует значительных финансовых затрат. Электролит может быть рекомендован в качестве материала для электрохимической ячейки при работе химических источников тока. Дополнительно его можно использовать как электрохромный материал, применяемый для затемнения стекол, зеркал, оптического оборудования или в системах отображения информации с малым энергопотреблением.

Список литературы

1. Man Y., Jaumaux P., Xu Y., Fei Y., Mo X., Wang G., Zhou X. Research development on electrolytes for magnesium-ion batteries // *Science Bulletin*. 2023. Vol. 68, Is. 16. P. 1819–1842. DOI: 10.1016/J.SCIB.2023.07.027.
2. Скудин В.А., Кулова Т.Л., Ярославцев А.Б. Структурные и проводящие характеристики FE/CO-нанотрубок // *Электрохимия*. 2018. Т. 2, № 54. С. 113–152. DOI: 10.7868/S0424857018020019.
3. Gagne O.K., Hawthorne F.K. Distribution of bond lengths of oxygen-bound ions: results for transition metals and quantitative assessment of the factors underlying the change in bond lengths in inorganic solids, *IUCrJ*. 2020. № 7. P. 581–629. DOI: 10.1107/S2052252520005928.
4. Никитина В.А., Васильев С.Ю., Стивенсон К.Дж. Кинетика переноса электронов, связанных с ионами металла, в оксидах переходных металлов на основе интеркаляции // *Современные энергетические материалы*. 2020. № 10. С. 1–28. DOI: 10.1002/aenm.201903933.
5. Кулешов Н.В., Тютрина С.В., Мясникова Н.В. Изучение электрической проводимости кристаллов дицитратобората гуанидиния // *Успехи современного естествознания*. 2021. № 8. С. 58–63. DOI: 10.17513/USE.37671.
6. Pisareva A.V., Belomoina N.M., Bulycheva E.G. Structure, thermal properties and proton conductivity of the sulfonated polyphenylquinoxalines // *Membranes*. 2022. № 11. P. 1985–1998. DOI: 10.3390/membranes12111095.
7. Zhang V.S., Song H.M., Huang V.V. Improving the characteristics of organic sodium batteries in ionic liquid electrolytes // *Frontiers of inorganic Chemistry*. 2021. № 8. P. 4751–4756. DOI: 10.1039/D1QI00964H.