

EDN: XNEBSN

УДК 544.01

Some Electrochemical Reactivity Features of a Series of Synthetic Valleriites Modified with Ni. Part II: Cyclic Voltammetry Investigation in Acid Media

Maxim N. Likhatski^{*a}, Roman V. Borisov^{a, b},
Maxim Yu. Flerko^a, Anastasiya D. Ivaneeva^a,
Denis V. Karpov^{a, b}, Evgeny V. Tomashevich^a,
Anton A. Karacharov^a and Anatoly M. Zhizhaev^a

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
Federal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS”
Krasnoyarsk, Russian Federation*
^b*Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 16.10.2024, received in revised form 18.10.2024, accepted 18.11.2024

Abstract. The present paper is the second part of a work aimed at the preparation and characterization of both the phase and chemical composition, and reactivity of a Ni-containing composite crystallizing with the host structure of valleriite, mixed-layer 2D sulfide-hydroxide mineral described by the common formula of $[(\text{Fe}, \text{Cu})_2\text{S}_2] \cdot x[(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}_y)(\text{OH})_2]$, where $x = 1.24\text{--}2.25$ и $y = 0.00\text{--}0.26$, with focus on its electrochemical features, elucidated with cyclic voltammetry (CV) technique. An oxidation of highly Fe-deficient peripheral parts of the sulfide 2D layers in the mild anodic potential range (0.3–0.5 V vs Ag/AgCl_{sat.}-electrode), with the transition of $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$ ions into the solution phase was suggested to take place. Further potential sweep toward anodic direction was shown to involve more deeply located parts of the 2D sulfide layers into the oxidation process, with the both $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$ and $\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}}$ species leaching along with the oxidation of monosulfide-ions to, possibly, polysulfide occurring. The above mentioned elemental composition changes were supported by EDX and SEM data. A series of peaks developing in the process of potential sweep in cathode direction were observed on CV curves and were attributed to the reduction of CuFeS_2 -layers to a series of Cu sulfides of different composition. The Ni doping was established to impede the self-corrosion current peaks of valleriite; the same time, a transition across phase boundary stability for the valleriite phase with the formation of composite $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -valleriite phase was shown to give rise to new features on the voltammetry curves associated with reactions involving $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ -species.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: lixmax@icct.ru

Keywords: synthetic valleriites; Ni-doped valleriite; x-ray photoelectron spectroscopy; scanning electron microscopy; cyclic voltammetry; electrochemistry of valleriites; nickel hydroxide.

Acknowledgements. The research was supported by the Russian Science Foundation, project 22–13–00321, excluding the part regarding to SEM examination, which was supported by the Ministry of Higher Education of Russian Federation, project FWES-2021–0014. Facilities of the Krasnoyarsk Regional Center of Research Equipment of Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center SB RAS» were employed in the work.

Citation: Likhatski M. N., Borisov R. V., Flerko M. Yu., Ivaneeva A. D., Karpov D. V., Tomashevich E. V., Karacharov A. A., Zhizhaev A. M. Some electrochemical reactivity features of a series of synthetic valleriites modified with Ni. Part II: cyclic voltammetry investigation in acid media. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(4), 607–617. EDN: XNEBSN



Особенности электрохимического поведения синтетических валлериитов, модифицированных никелем. Часть 2: вольтамперметрические исследования в кислых средах

М. Н. Лихацкий^а, Р. В. Борисов^{а, б},
М. Ю. Флерко^а, А. Д. Иванеева^а, Д. В. Карпов^{а, б},
Е. В. Томашевич^а, А. А. Карачаров^а, А. М. Жижаев^а

^а Институт химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

Российская Федерация, Красноярск

^б Сибирский федеральный университет

Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Настоящая статья является второй частью работы, направленной на получение, характеризацию фазового и химического состава и реакционной способности Ni-содержащего композита с базовой структурой валлериита – смешанослойного двумерного сульфидно-гидроксидного минерала с общей формулой $[(\text{Fe}, \text{Cu})_2\text{S}_2] \cdot x[(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+y})(\text{OH})_2]$, где $x = 1.24–2.25$ и $y = 0.00–0.26$, с акцентом на особенности электрохимического поведения, изученные с помощью циклической вольтамперметрии (ЦВА). При умеренных анодных потенциалах (0,3–0,5 В отн-о Ag/AgCl-электрода) наблюдается окисление железodefицитных периферических частей сульфидных 2D-слоев с переходом в раствор ионов $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$. Дальнейшая развертка потенциала в анодную область приводит к вовлечению в окислительный процесс глубинных частей сульфидных 2D-слоев с выщелачиванием как ионов $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$, так и $\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}}$, и окислению серы, вероятно, до полисульфид-ионов; изменения элементного состава образцов подтверждены данными рентгеноспектрального микроанализа и СЭМ. На ЦВА-кривых обнаружены катодные пики,

соответствующие восстановлению CuFeS_2 -слоев, до различных сульфидов меди. Установлено, что легирование никелем подавляет коррозионные токи валлериита, а выход за пределы фазовой устойчивости с формированием композита $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -валлериит влечет за собой появление новых особенностей на ЦВА-кривых, ассоциированных с реакциями $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ -соединений.

Ключевые слова: синтетические валлерииты; Ni-легированный валлериит; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; растровая электронная микроскопия; циклическая вольтамперометрия; электрохимия валлериитов; гидроксид никеля.

Благодарности. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–13–00321, за исключением части, касающейся исследований методом СЭМ, которая была профинансирована в рамках проекта базового финансирования № FWES-2021–0014. В работе использовали оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Лихацкий М. Н., Борисов Р. В., Флерко М. Ю., Иванеева А. Д., Карпов Д. В., Томашевич Е. В., Карачаров А. А., Жижаев А. М. Особенности электрохимического поведения синтетических валлериитов, модифицированных никелем. Часть 2: вольтамперометрические исследования в кислых средах. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(4). С. 607–617. EDN: XNEBSN

Введение

Острый интерес к двумерным материалам и явлениям [1, 2] обусловлен их особыми свойствами как за счет высокой удельной поверхности [3], так и квазиатомной толщины [4, 5]. При этом 2D-материалы обладают и некоторыми недостатками. Например, 2D-сульфиды переходных металлов могут быть нестойкими к окислению на воздухе [6, 7]. Одним из способов стерической защиты является переслаивание сульфидных 2D-листов с относительно инертными гидроксидными слоями. Переслаивание радикально изменяет термохимическую устойчивость сульфидных и гидроксидных слоев [8]. Работы по электрохимии валлериита нам неизвестны. При этом электрохимия такого смешаннослойного сульфидно-гидроксидного соединения, как валлериит, представляет как фундаментальный, так и прикладной интерес. Во-первых, *a priori* неясно, как изменится реакционная способность материала при переходе от массивной фазы к двумерному слою с одновременным переслаиванием с инертными гидроксидными слоями. Во-вторых, формирование металл-дефицитных слоев у сульфидных минералов считается надежно доказанным [9] и, например, вызывает пассивацию, затрудняющую вскрытие минералов при гидрометаллургической переработке [10]. Ожидается, что экспозиции в растворе по стерическим причинам могут подвергаться лишь торцевые части сульфидных 2D-слоев валлериита [11]. В связи с этим актуален вопрос о трансферабельности представлений о поверхностных металл-дефицитных слоях объемных сульфидов на 2D-смешанослойные структуры. Кроме того, влияние легирования валлериита 3d-элементами, в частности никелем, несмотря на привлекательность таких материалов, например, для катализа реакций электровыделения кислорода [12, 13], не рассматривалось. Первая часть работы включала в себя характеризацию состава и структуры валлериитов, которые потенциально влияют на особенности кинетики редокс-реакций [14]. Целью настоящей работы является основанная

на измерениях циклических вольтамперных кривых сравнительная характеристика электрохимической реакционной способности валлериита с поведением фазового халькопирита в кислой среде (HCl), включая особенности, привносимые слоистой структурой материала и добавками соли никеля(II).

Экспериментальная часть

Автоклавный синтез валлериитов проводили с использованием коммерческих реактивов: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 25 % водный раствор NH_4OH . Все реактивы имели квалификацию не ниже «х.ч.».

Для приготовления растворов и промывки образцов использовали деионизованную воду с сопротивлением не ниже 18 МОм·см (Milli-Q, MilliPore).

Для выполнения вольтамперометрических (ЦВА) измерений применяли стеклоуглеродный электрод (СУЭ) с диаметром диска 3 мм, ацетиленовую сажу, этанол (96 %) после дополнительной дистилляции, 5 % масс. раствор нафиона D520.

Подробное описание методики синтеза монофазных валлериитов можно найти в первой части настоящей работы [15]. Описание начальных молярных пропорций элементов приводится в табл. 1 первой части настоящей статьи [14].

Измерение ЦВА-кривых выполняли на потенциостате P30SM (Elins, Москва). Развертка происходила по линейной программе от компромиссного потенциала (скорость развертки 20 мВ/сек) до предельного анодного потенциала (+1.3 В), затем записывали 3 цикла в диапазоне потенциалов -0.6 – -1.3 В относительно потенциала электрода сравнения. В качестве вспомогательного электрода использована черненная платиновая проволока; электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод ЭСр10101–3.5.

Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе TM4000 (Hitachi, Япония) с системой микроанализа Quantax 150 (Bruker, Германия). Образцы готовили в виде реплики на токопроводящей углеродной ленте путем прижима и отвода рабочей поверхности электрода. Для минимизации сигнала алюминия от столика токопроводящую ленту размещали на пластинке монокристалла кремния.

После шлифовки поверхности стеклоуглеродного электрода (СУЭ) с использованием кремний-карбидной наждачной бумаги с зернистостью P1000, а затем P2500 в течение 5 минут электрод тщательно отмывали в ультразвуковой (УЗ) ванне «Сапфир» мощностью 50 Вт последовательно по 5 минут в ацетоне, этиловом спирте и деионизованной воде. Затем в пробирке объемом 1,5 мл смешивали 5 мг валлериита и 5 мг сажи, затем добавляли 500 мкл спирта. Полученную смесь обрабатывали в той же ультразвуковой ванне в течение 4 минут. После этого добавляли 50 мкл 5 %-го раствора нафиона и продолжали УЗ-обработку еще в течение одной минуты. Аликвоту суспензии объемом 2 мкл наносили на поверхность электрода; после высыхания на воздухе электрод погружали в раствор электролита и после установки квазистационарного потенциала записывали вольтамперные кривые. В качестве электролитов использовали: HCl (0,1M), FeCl_3 (0,01M) + HCl (0,1M), CuCl_2 (0,01M) + HCl (0,1M). Измерения проводили при комнатной температуре, без перемешивания.

Результаты и обсуждение

Образец Б, нанесенный на поверхность рабочего электрода, согласно электронно-микроскопическим исследованиям, представляет собой агломераты валлериита различных размеров, скрепленные между собой нафионом и углеродом (рис. 1), на что указывают повышенные содержания фтора и углерода по краям материала. Отношение Fe/Cu, установленное из массива данных рентгеноспектрального микроанализа, составляет 1,0, что соответствует начальному соотношению элементов в образце Б (табл. 1 [14]).

На рис. 2 показаны ЦВА-кривые, полученные при поляризации типичных валлериитов, различающихся присутствием алюминия в узлах решетки бруситных слоев, в солянокислом электролите. При развертке от компромиссного потенциала в анодном направлении в обоих случаях наблюдается «предпик» A1, A1' в диапазоне потенциалов +0,35-+0,5 В, хорошо воспроизводимый у валлериитов, однако появляющийся на анодных кривых халькопирита [10]

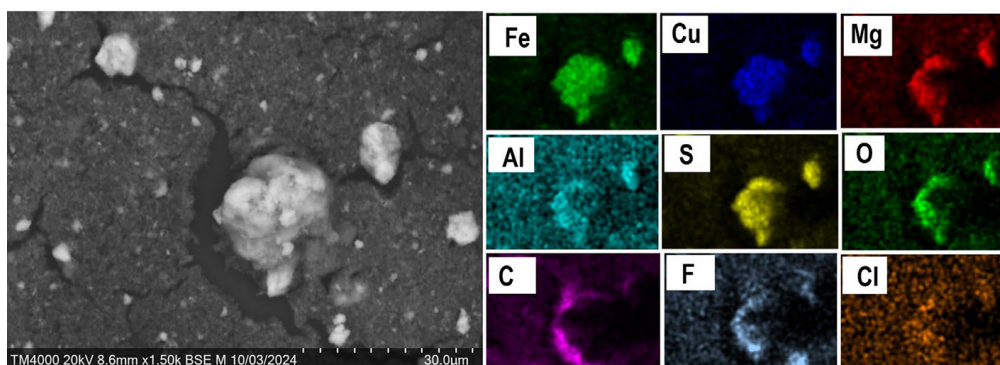


Рис. 1. СЭМ-изображение и элементный состав исходного электрода до электрохимических измерений (образец Б, табл. 1 [14])

Fig. 1. SEM image and elemental composition of the original electrode before electrochemical measurements (sample B, Table 1 [14])

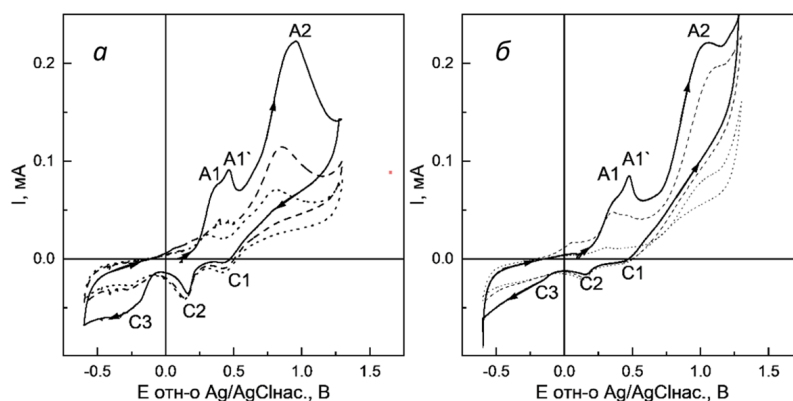


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы валлериита в водном растворе 0,1 М НСl: *a* – образец А, *б* – образец В (табл. 1 [14]). Направление развертки потенциала указано стрелками

Fig. 2. Cyclic voltammograms of vallerite samples (Table 1 [14]) in an aqueous solution of 0,1 M HCl: *a* – sample A, *б* – sample B. The direction of potential sweep is indicated by arrows

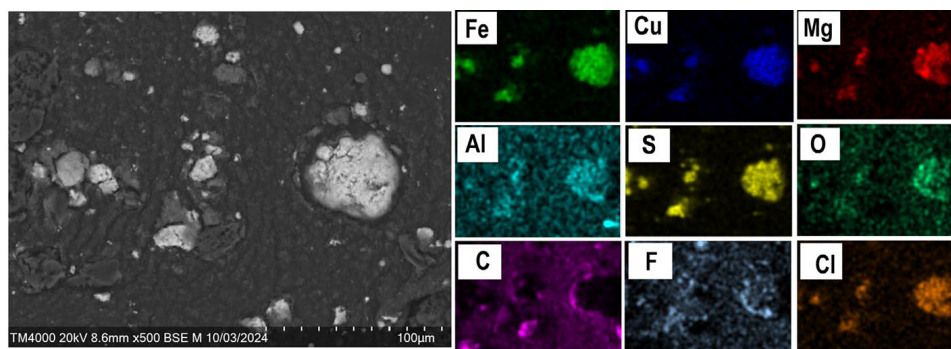


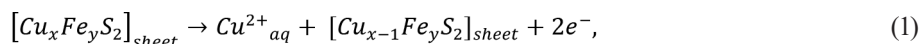
Рис. 3. СЭМ-изображение и элементный состав реплики электрода на токопроводящей углеродной ленте после электрохимической развертки потенциала 900 мВ относительно хлорсеребряного электрода сравнения (образец Б, табл. 1 [14])

Fig. 3. SEM image and elemental composition of a replica electrode on a conductive carbon tape after an electrochemical potential sweep of 900 mV relative to a silver chloride reference electrode (sample B, Table 1 [14])

лишь после предварительной развертки потенциала в катодном направлении. Основной анодный пик в диапазоне потенциалов +0,8–+1,1 В хорошо воспроизводится в изученной серии образцов, однако пиковый ток, отвечающий анодному процессу, заметно уменьшается во втором и последующих циклах. Заряд, проходящий через электрод, максимален в случае валлериита, синтезированного без введения Al (рис. 2а), что позволяет, сравнивая между собой ЦВА-кривые образцов без никеля (рис 2а и б), заключить, что присутствие алюминия замедляет процесс окислительного выщелачивания.

Согласно рентгеноспектральному микроанализу (рис. 3) после поляризации образца Б при потенциале +0,9 В основная часть материала сохраняется, однако отношение Fe/Cu возрастает до 1,1, что подразумевает большую, в сравнении с железом, скорость выщелачивания ионов Cu^{2+} . Хлориды металлов после отмывки электрода деионизованной водой полностью удаляются.

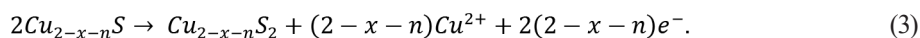
Происхождение двойного пика Al, Al' может быть установлено, если обратиться к электрохимии фазового халькопирита [9,10] и других подобных минералов [16]. Как показано в работах [10,16], серия анодных пиков на ЦВА-кривых халькопирита в кислых средах (HCl , H_2SO_4) в диапазоне 0,25–0,5 В обусловлена окислением последнего с переходом в раствор $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$, что влечет за собой формирование металл-дефицитного слоя с формулой $\text{Cu}_{x-1}\text{Fe}_y\text{S}_2$ согласно схеме полуреакции:



где индекс «sheet» сульфидные 2D-слои материала, а величины x и y , как следует из данных РФЭС, близки к 1 [14]. Альтернативная интерпретация подразумевает последовательное окисление металл-дефицитного халькозина с переходом в раствор ионов $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$ и увеличением дефицита меди:

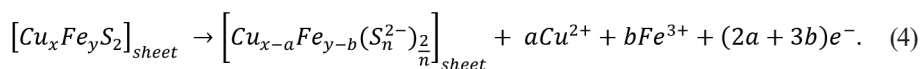


Пик Al' в таком случае может быть связан с окислением халькозина до ковеллина с переходом электронов с заполненных 3p-орбиталей серы и образованием связей S-S:



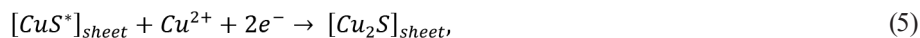
В связи с тем, что экспериментальные факты, свидетельствующие о наличии фаз сульфидов меди в составе полученных образцов, отсутствуют, мы вынуждены признать, что края сульфидных слоев нанохлопьев валлериита характеризуются достаточно сильным дефицитом железа, что делает их структуру халькозиноподобной.

При потенциалах более +0,6 В (по аналогии с халькопиритом, область транспассивации) на ЦВА-кривой наблюдается широкий пик, отвечающий окислению сульфидных слоев до металл-дефицитных полисульфидов меди и железа, с образованием ионов Cu^{2+}_{aq} и Fe^{3+}_{aq} [10]:



Здесь и далее индекс “sheet” относится к неавтономным фазам, которые сохраняют тесную связь с нанохлопьями валлериита и представляют собой краевые части сульфидных слоев исходных нанохлопьев.

Природа фарадеевского процесса, отвечающего пику С 1, не вполне ясна, вероятно, последний связан с реакцией, обратной анодному процессу А2, что косвенно подтверждается малым пиковым током, возможно, в связи со значительным энтропийным фактором, и разностью потенциалов пиков А2 и С1, немного превышающей 60 мВ, что указывает на квазиобратимый процесс. Пик С 2 (рис. 2а, б), возникающий при смене направления развертки в диапазоне потенциалов 0,12–0,2 В, может быть отнесен на счет реакции восстановления ионов Cu^{2+}_{aq} на металл-дефицитной сульфидной поверхности, который может быть описан условным уравнением:



где звездочка указывает на метастабильность поверхностной структуры сульфида меди, которая структурно может значительно отличаться от фазовых сульфидов [17].

Отметим пропорциональность величин пиковых токов процессов А2 и С2, что может служить косвенным свидетельством правильности предлагаемых отнесений. Более того, сравнивая вольтамперные кривые на рис. 2а и 2б и принимая во внимание разницу в концентрациях Fe^{3+} в гидроксидных слоях нанохлопьев [14], можно заключить, что алюминий увеличивает стабильность валлериита, а увеличение вклада Fe^{3+} -ОН в составе гидроксидной компоненты [14] приводит к ускорению окисления материала. При этом нельзя исключать и роль дзета-потенциала в процессе межфазного переноса электрона твердое тело-раствор электролита [11].

При более низких катодных потенциалах (пик С3, рис. 2) возможно восстановление глубже расположенных частей 2D-слоев со сравнительно интактным составом до халькозиноподобной [10] структуры:



Пытаясь получить больше информации о протекающих редокс-процессах и способах воздействия на нестехиометрический сульфидный слой, мы измерили и проанализировали вольтамперные кривые от порошков валлериита (образец Б, табл. 1 [14]) в растворах HCl, содержащих катионы Fe^{3+} и Cu^{2+} , которые представлены на рис. 4.

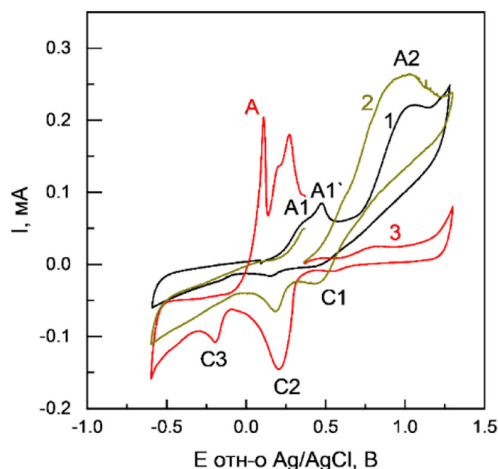


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы образца валлериита Б (см. табл. 1 [14]), измеренные в растворе (1) 0,1М HCl, (2) 0,1М HCl + 0,01М FeCl₃, (3) 0,1 М HCl + 0,01 М CuCl₂; начальная развертка производилась от компромиссного потенциала в анодном направлении

Fig. 4. Cyclic voltammograms for a sample of vallerite B (see Table 1 [14]), measured in a solution of (1) 0,1 M HCl, (2) 0,1 M HCl + 0,01 M FeCl₃, (3) 0,1 M HCl + 0,01 M CuCl₂; the initial sweep was performed from the open circuit potential towards the anode direction, rest of the cycle was recorded continuously

Введение в состав электролита хлорида трехвалентного железа приводит к значительному увеличению пикового тока и переносимого заряда, соответствующих полуреакции (4); при этом катодные процессы, отвечающие уравнениям (5) и (6), заметно подавляются (рис. 2, кривая 2). Анодная ветвь ЦВА-кривой, полученной в среде 0,1 М HCl с добавкой хлорида меди (II), характеризуется гораздо меньшими, чем в случае валлериита в 0,1 М растворе HCl без добавки CuCl₂, фарадеевскими токами в диапазоне потенциалов >0,45 В, на основании чего можно заключить, что химическая модификация поверхности материала при взаимодействии с ионами Cu²⁺ вызывает пассивацию сульфидных слоев валлериита. При развертке потенциала в катодном направлении наблюдаются токи восстановления Cu²⁺ до сульфидов различного состава, вплоть до пика при -0,15 В, когда имеет место, по-видимому, электровыделение Cu⁰. После реверса направления развертки потенциала на анодной ветви во втором цикле обнаруживается двойной пик с первой компонентой +0,35 В, который может быть отнесен к окислению металлической меди по сложному (ступенчатому) механизму, или, что более вероятно, окислению Cu⁰ отвечает первая компонента данного пика, а пики при +0,4 В и +0,5 В связаны с окислением поверхностных сульфидов, включая ранее упомянутую халькозиноподобную структуру [7].

Вольтамперные кривые, полученные на образцах, легированных никелем (рис. 5), демонстрируют те же особенности, что и в случае нелегированных образцов. Падение пиковых токов анодных процессов указывает на меньшую в целом активность таких материалов, причем уменьшение фарадеевского тока выражено гораздо сильнее для образца, модифицированного алюминием (рис. 5б). На вольтамперной кривой Ni-легированного валлериита, не содержащего алюминий (рис. 5а), пики A1 и A1', как и A2, заметно, примерно на 100 мВ, сдвинуты в область больших потенциалов. Форма раздвоенного «предпика» A1, A1' также несколько отличается от таковой исходного валлериита, с превалированием заряда, проходящего при потенциале

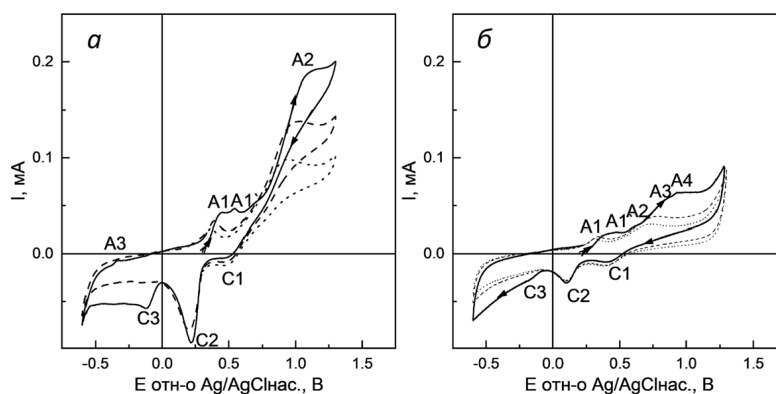


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы образцов валлериита В и Г (табл. 1 [14]), легированных никелем, соответственно, без (а) и с добавлением Al (б), в водном растворе 0,1 М НСl. Развертку производили начиная от потенциала разомкнутой цепи, в анодном направлении, и затем записывали остальную часть цикла

Fig. 5. Cyclic voltammograms for valleriite samples (B, Г) doped with nickel without (a) and with the addition of Al (б), in an aqueous solution of 0,1 М НСl, correspondingly. The initial sweep was performed from the open circuit potential towards the anode direction, then rest of the cycle was recorded continuously

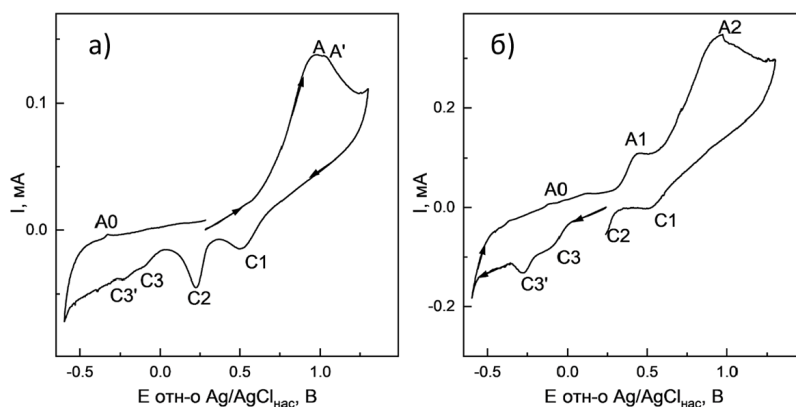


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы валлериита, соответствующего образцу Д (см. табл. 1 [14]), в водном растворе 0,1 М НСl. Направление развертки показано стрелками

Fig. 6. Cyclic voltammograms of valleriite corresponding to sample D (see Table 1 [14]) in an aqueous solution of 0,1 М НСl. The direction of potential sweep is indicated by arrows

пика А1. В случае образца, модифицированного алюминием (рис. 5б), в первом цикле при анодной развертке наблюдается серия пиков (А2–А4), которые указывают на процессы, вероятно, с участием никеля, связанного с серой сульфидных слоев, однако идентификация полуреакций требует дополнительных исследований.

В случае образца Д, который, как показано ранее с помощью СЭМ и РФЭС [14], представляет собой пример композитного материала с Ni(OH)₂, на ЦВА-кривых (рис. 6) обнаруживаются, помимо пиков, типичных для монофазных образцов, дополнительные экстремумы тока, включая серию А0 и катодные пики С3 и С3', которые следует отнести на счет превращений Ni²⁺/Ni³⁺-соединений. Интересной особенностью ЦВА-кривой композитного образца является отсутствие «предпика» (как на рис. 2, 4, 5) в области 0,3–0,5 В, что под-

разумеает наличие особой, упорядоченной структуры, возможно, с присутствием ионов Ni^{2+} в узлах сульфидной подрешетки нанохлопьев, либо за счет экранирования поверхности слоем тонких частиц $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Отметим, что предварительная катодная поляризация образца за счет протекания катодных реакций (2) и (3) на поверхности нанохлопьев валлериита приводит при последующей анодной развертке к появлению пика Al, и это, в свою очередь, «активирует» поверхность, что проявляется в увеличении тока окисления сульфидных слоев по анодной полуреакции (4).

Заключение

Таким образом, показано, что введение модифицирующей добавки алюминия снижает электрохимическую активность валлериита в анодных процессах, что коррелирует с термохимическим поведением валлериита [8]. Заметные различия в электрохимическом поведении фазового халькопирита и сульфидных 2D-слоев валлериита, по нашему мнению, определяются сильным нарушением стехиометрии краевых частей 2D-слоев последнего, в частности выраженным дефицитом железа, что выражается в появлении «предпика» в области 0,35–0,5 В уже в первом цикле при развертке потенциала в анодном направлении. Легирование валлериита никелем в целом приводит к снижению анодного тока валлериита; выход за пределы границ фазовой устойчивости валлериита с образованием композита с гидроксидом никеля (II) обеспечивает появление на ЦВА-кривых особенностей, связанных с пока не идентифицированными превращениями никельсодержащих форм.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы / References

- [1] Razaq A., Bibi F., Zheng X., Papadakis R., Jafri S. H.M., Li H. Review on Graphene-, Graphene Oxide-, Reduced Graphene Oxide-Based Flexible Composites: From Fabrication to Applications. *Materials*. 2022. 15, 1012.
- [2] Derakhshi M., Daemi S., Shahini P., Habibzadeh A., Mostafavi E., Ashkarran A. A. Two-Dimensional Nanomaterials beyond Graphene for Biomedical Applications. *J. Funct. Biomater*. 2022. 13, 27.
- [3] Monga D., Sharma S., Shetti N.P., Basu S., Reddy K.R., Aminabhavi T.M. Advances in transition metal dichalcogenide-based two-dimensional nanomaterials. *Mater. Today Chem*. 2021. 19, 100399.
- [4] Urade A.R., Lahiri I., Suresh K.S. Graphene Properties, Synthesis and Applications: A Review. *JOM*. 2023. 75, 614–630.
- [5] Geim, A.K. Graphene: Status and Prospects. *Science*. 2009. 324, 1530–1534.
- [6] Mikhlin Y.L., Likhatski M.N., Borisov R.V., Karpov D.V., Vorobyev S.A. Metal Chalcogenide–Hydroxide Hybrids as an Emerging Family of Two-Dimensional Heterolayered Materials: An Early Review. *Materials*. 2023. 16, 6381.
- [7] Mikhlin Y.L., Nasluzov V.A., Romanchenko A.S., Tomashevich Y.V., Shor A.M., Félix R. Layered structure of the near-surface region of oxidized chalcopyrite (CuFeS_2): hard X-ray

photoelectron spectroscopy, X-ray absorption spectroscopy and DFT+ U studies. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2017. 19, 2749–2759.

[8] Likhatski M.N., Borisov R. V., Fetisova O. Y., Ivaneeva A. D., Karpov D. V., Tomashevich Y. V., Karacharov A. A., Vorobyev S. A., Mazurova E. V., Mikhlin Y. L. Specificity of thermal stability and reactivity of two-dimensional layered Cu-Fe sulfide-Mg-based hydroxide compounds (valleriites). *ACS Omega*. 2023. 8, 36109–36117.

[9] Mikhlin Yu.L. X-ray Photoelectron Spectroscopy in Mineral Processing Studies. *Appl. Sci*. 2020. 10, 5138.

[10] Mikhlin Y. L., Tomashevich Y.V., Asanov I.P., Okotrub A.V., Varnek V.A., Vyalikh D.V. Spectroscopic and electrochemical characterization of the surface layers of chalcopyrite (CuFeS₂) reacted in acidic solutions. *Applied Surface Science*. 2004. 225, 395–409.

[11] Karacharov A.A., Likhatski M.N., Borisov R.V., Tomashevich Y.V., Vorobyev S.A., Zharkov S.M. Modification of Synthetic Valleriite Surface with Gold Nanoparticles: The Roles of Specific Adsorption and Zeta Potential. *Colloid Journal*. 2024. 86, 40–51.

[12] McCrory C.C., Jung S., Peters J.C., Jaramillo T.F. Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *Journal of the American Chemical Society*. 2013. 135, 16977–16987.

[13] Raveendran A., Chandran M., Dhanusuraman R. A comprehensive review on the electrochemical parameters and recent material development of electrochemical water splitting electrocatalysts. *RSC advances*. 2023. 13, 3843–3876.

[14] Likhatski M.N., Borisov R. V., Flerko M. Yu., Ivaneeva A. D., Karpov D. V., Tomashevich E. V., Karacharov A. A., Zhizhaev A. M. Some electrochemical reactivity features of a series of synthetic valleriites and valleriite-based Ni-containing composite. Part I: materials synthesis and characterization. *J. Sib. Fed. Univ. Chem*. 2024. 17(3), 383–394.

[15] Mikhlin Y.L., Borisov R.V., Vorobyev S.A., Tomashevich Y.V., Romanchenko A.S., Likhatski M.N., Karacharov A. A., Bayukov O. A., Knyazev Y. V., Velikanov D. A. et al. Synthesis and characterization of nanoscale composite particles formed by 2D layers of Cu–Fe sulfide and Mg-based hydroxide. *J. Mater. Chem. A* 2022. 10, 9621–9634.

[16] Arce E.M., Gonza'lez I. A comparative study of electrochemical behavior of chalcopyrite, chalcocite and bornite in sulfuric acid solution. *Int. J. Miner. Process*. 2002. 67, 17–28.

[17] Patrick R.A.D., Mosselmans J.F.W., Charnock J.M., England K.E.R., Helz G.R., Garner C.D., Vaughan D.J. The structure of amorphous copper sulfide precipitates: An X-ray absorption study. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1997. 61, 2023–2036.