

Том 60, Номер 10

ISSN 0424-8570

Октябрь 2024



ЭЛЕКТРОХИМИЯ



НАУКА
— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 60, номер 10, 2024

Спецвыпуск “Электрохимия-2023”, часть 1

Статьи участников Всероссийской конференции “Электрохимия-2023”
(Москва, 23–26 октября 2023 года)

Всероссийская конференция по электрохимии с международным участием
“Электрохимия-2023”, 23–26 октября 2023 года, г. Москва

М. А. Воротынцева, А. А. Некрасов 651

Двойнослойные конденсаторы (обзор)

Ю. М. Вольфович 654

Кинетика нуклеации при электроосаждении цинка и никеля
из хлоридно-аммонийных электролитов

А. Е. Тинаева, О. А. Козадеров 692

Влияние наночастиц TiO_2 и “жидкофазной терапии” на сопротивление
межфазной границы литий / полимерный электролит с введением ионной жидкости

*Г. Р. Баймуратова, А. В. Юдина, К. Г. Хатмуллина,
А. А. Слесаренко, О. В. Ярмоленко* 706

Электроосажденный композит поли-3,4-этилендиокситиофена
с фуллеренолом, фотоактивный в ближней ИК-области спектра

*О. Л. Грибкова, И. Р. Саяров, В. А. Кабанова,
А. А. Некрасов, А. Р. Тамеев* 712

Роль нелокально-электростатических эффектов в стабилизации
моновалентных катионов в водной полости, окруженной слабополярной средой

А. А. Рубашкин, В. А. Вигонт, М. А. Воротынцева 722

CONTENTS

Vol. 60, No 10, 2024

Special issue “Electrochemistry-2023”, part 1

Articles by participants of the All-Russian conference “Electrochemistry-2023” (Moscow, October 23–26, 2023)

All-Russian Conference on Electrochemistry with international participation
“Electrochemistry-2023”, October 23–26, 2023, Moscow

M. A. Vorotyntsev, A. A. Nekrasov 651

Electric Double Layer Capacitors (Review)

Yu. M. Volfkovich 654

Kinetics of Nucleation during Electrodeposition of Zinc and Nickel
from Ammonium Chloride Electrolytes

A. E. Tinaeva, O. A. Kozaderov 692

The Effect of TiO₂ Nanoparticles and the “Liquid Phase Therapy”
on the Resistance of the Interphase Lithium/Polymer Electrolyte
with the Introduction of Ionic Liquid

*G. R. Baymuratova, A. V. Yudina, K. G. Khatmullina,
A. A. Slesarenko, O. V. Yarmolenko* 706

Electrodeposited Composite of Poly-3,4-ethylenedioxythiophene
with Fullerenol Photoactive in the Near-IR Range

O. L. Gribkova, I.R. Sayarov, V.A. Kabanova, A.A. Nekrasov, A.R. Tameev 712

Role of Nonlocal Electrostatic Effects in the Stabilization of Monovalent
Cations in an Aqueous Cavity Surrounded by a Weakly Polar Environment

A. A. Rubashkin, V. A. Vigont, M. A. Vorotyntsev 722

УДК 544.6

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ “ЭЛЕКТРОХИМИЯ-2023”, 23–26 ОКТЯБРЯ 2023 ГОДА, г. МОСКВА

DOI: 10.31857/S0424857024100017, EDN: OHVAQO

Всероссийская конференция по электрохимии “Электрохимия-2023” состоялась в период с 23 по 26 октября 2023 г. по инициативе руководства Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН и Научного совета РАН по физической химии. Ее заседания проводились в залах ИФХЭ РАН и ИОНХ РАН. Подготовка и проведение конференции осуществлялись Оргкомитетом (председатель – академик А.Ю. Цивадзе), который включал Программный комитет, составленный из 22 специалистов РФ в различных областях электрохимии (организаторов семи тематических секций конференции, см. ниже), и Местный организационный комитет.

В этот период года ИФХЭ РАН традиционно проводил Фрумкинские симпозиумы по электрохимии с периодичностью один раз в 5 лет. Очередной 11-й симпозиум планировался на октябрь 2020 г. Фрумкинские симпозиумы всегда имели ярко выраженный международный характер и способствовали интенсификации контактов ученых из разных стран. К сожалению, начиная с 2020 г. сначала эпидемическая (COVID-19), а затем и международная обстановка не позволяли провести симпозиум на должном уровне с привлечением ведущих зарубежных экспертов в области электрохимии. В этих условиях было принято решение об организации в октябре 2023 г. всероссийской конференции с международным участием.

В конференции приняло участие большинство ведущих электрохимиков России. Были представлены почти все основные центры РФ в области электрохимии (в скобках указано число участников из города/центра): Москва – 85; Санкт-Петербург – 19; Уфа – 14; Черноголовка – 13; Краснодар – 13; Казань – 12; Воронеж – 11; Екатеринбург – 8; Новочеркасск – 5; Саратов – 5; Владивосток – 4; Новосибирск – 4; Ростов-на-Дону – 3; Иваново – 2; Тамбов – 2; Долгопрудный – 1; Ижевск – 1; Кострома – 1; Красноярск – 1; Пермь – 1; Сколково – 1; Томск – 1; Тула – 1.

Иностранные участники были представлены учеными из стран СНГ (Казахстан и Республика Беларусь) и дальнего зарубежья (Германия, Израиль, Китай и Турция).

Детальная информация о конференции, включая сборник тезисов, доступна на сайте: <http://conference2023.frumkinsymp.ru/ru/>. Сборник тезисов имеет номер ISBN и индексируется в РИНЦ (<https://elibrary.ru/item.asp?id=59740275>).

На стадии подготовки для участия в конференции было подано около 200 заявок на устные и стендовые доклады, которые были распределены между семью тематическими секциями конференции:

Секция 1: Общие и теоретические вопросы электрохимии.

Организаторы: проф. Давыдов А.Д., проф. Кривенко А.Г., проф. Сафонов В.А. (координатор)

Секция 2: Электрохимическое материаловедение.

Организаторы: к.х.н. Грибова О.Л. (координатор), проф. Кондратьев В.В., член-корр. Немудрый А.П.

Секция 3: Электрохимическая энергетика.

Организаторы: член-корр. Антипов Е.В., к.х.н. Лысков Н.В. (координатор), проф. Скундин А.М., проф. Смирнова Н.В., акад. Ярославцев А.Б.

Секция 4: Электроанализ.

Организаторы: проф. Евтюгин Г.А., проф. Карякин А.А. (координатор), проф. Михельсон К.Н.

Секция 5: Биоэлектрохимия и биоэнергетика. Органическая электрохимия.

Организаторы: проф. Батищев О.В. (координатор), проф. Будникова Ю.Г.

Секция 6: Электрохимия мембран.

Организаторы: проф. Золотухина Е.В., проф. Никоненко В.В. (координатор)

Секция 7: Коррозия, электрорастворение и электроосаждение металлов, анодные оксидные пленки

Организаторы: д.х.н. Авдеев Я.Г. (координатор), проф. Маршаков А.И.

Секция 8: Молодежная секция.

Организаторы: к.х.н. Ключев А.Л. (координатор), к.х.н. Эренбург М.Р.

После рассмотрения Программным комитетом конференции каждая заявка на доклад была отнесена на основе его тезисов к одной из указанных секций. После этого организаторы соответствующей секции выбрали для нее устный или стендовый статус доклада (или отказ в представлении ее на конференции).

В результате этого отбора более половины работ (почти 110) были доложены в устной форме во время очных или интернет-сессий. Было также представлено около 100 стендовых докладов, для обсуждения содержания которых была организована стендовая сессия, во время которой участники конференции встречались около стендов с их авторами. Наконец, еще 47 участников использовали опцию заочного участия в конференции (публикация тезисов без доклада).

Из устных докладов Программным комитетом конференции было выбрано 6 пленарных и 17 ключевых докладов, включая 4 ключевых доклада зарубежных ученых из Германии, Израиля и Китая по персональным приглашениям, см. ниже.

Пленарные доклады:

Антипов Е.В. Перспективные электродные материалы для Na- и K-ионных аккумуляторов на основе фосфатов переходных металлов;

Антоненко Ю.Н. Протонофоры: от простой химии к сложной биологии;

Будникова Ю.Г. Электрохимически индуцированные процессы функционализации связи углерод-водород как направление “зеленой химии”;

Воротынцев М.А. Источники тока на основе броматов и хлоратов. Новый механизм электрохимических процессов с уникальными свойствами;

Золотухина Е.В. Проблемы дизайна биоанодов для сенсоров и топливных элементов.

Ярославцев А.Б. Ионообменные мембраны для электрохимических приложений.

Ключевые доклады (очные сессии):

Евтюгин Г.А. Электрохимическая полимеризация новых производных фенотиазина с катионными и анионными центрами — синергетический

эффект и применение в составе ДНК-сенсоров на антрациклины;

Казаринов И.А. Проточные батареи на основе производных хинонов и антрахинонов для крупномасштабного накопления и хранения электрической энергии;

Кулова Т.Л. Новые электрохимические системы для натрий-ионных аккумуляторов;

Михельсон К.Н. Paradox of the non-constancy of the bulk resistance of ionophore-based ion-selective electrode membranes within the Nernstian response range;

Напольский К.С. Особенности роста и упорядочения структуры пористых пленок анодного оксида алюминия;

Некрасов А.А. Особенности метода спектроскопии комбинационного рассеяния при исследовании электроактивных полимеров на отражающих электродах;

Никоненко В.В. Перенос ионов и воды в трековых мембранах, влияние электроосмоса на разделение ионов при наложении электрического поля и поля давления.

Попов А.Г. Применение генеративно-состязательных нейронных сетей для моделирования поведения химических источников тока;

Рыжков И.И. Electrically conductive membranes for baromembrane processes: synthesis, characterization, and modelling;

Сафонов В.А. Электрохимическая поверхностная сегрегация атомов отдельных компонентов бинарных сплавов на их границе с растворами электролитов;

Смирнова Н.В. Электрохимический синтез электро-, фото- и фотоэлектроактивных материалов;

Уваров Н.Ф. Влияние границ раздела фаз на физико-химические свойства композиционных твердых электролитов.

Ключевые доклады (интернет-сессии):

Гутерман В.Е. Платиносодержащие электрокатализаторы для твердополимерных топливных элементов: новые методы управления микроструктурой и повышение функциональных характеристик;

Daniel Mandler (Israel) Nanoparticle Imprinted Matrices (NAIM): Speciation of Nanomaterials.

Fritz Scholz (Germany) Aleksandr Il'ich Glazunov — the inventor of electrography;

Jian-Feng Li (China) In-situ Raman probing electrochemical reactions;

Yan Xia Chen (China) Mechanistic and Kinetics Insights on Formic Acid Oxidation, Implications from pH and H/D Kinetic Isotope Effects.

Особой чертой пленарных, ключевых, приглашенных и регулярных устных докладов было разделение полного времени, отведенного на доклад (соответственно: 40, 30 или 20 минут), на время для изложения содержания работы докладчиком и время на вопросы/ответы/замечания. Этой возможностью проводить дискуссии в связи с докладами участники конференции активно пользовались слушатели.

Кроме того, по традиции, молодым участникам конференции (до 30 лет включительно на конец года), представляющим стендовый доклад в основной программе, была предоставлена возможность дополнительно выступить с 10-минутным устным докладом на “Молодежной сессии-конкурсе”, на которой было представлено 18 докладов. Победителями конкурса стали: Керестень Валентина Максимовна (первая премия, Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург); Молодцова Татьяна Александровна (вторая премия, Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И. Платова, Новочеркасск); Сотничук Степан Владимирович (третья премия, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва).

Программа всех сессий конференции доступна на сайте конференции: <http://conference2023.frumkinsymp.ru/ru/participants-ru/conference-program-ru>

По общему мнению участников конференции, ее проведение было очень своевременным и ярким событием для российской электрохимии в период проблем с доступом на международные конференции. Были высказаны пожелания о проведении следующих конференций в будущем на регулярной основе — с чередованием их с Международными Фрумкинскими симпозиумами по электрохимии, когда проведение последних возможно.

В данном специальном выпуске представлены статьи, в коллектив авторов которых входит хотя бы один из участников конференции “Электрохимия-2023”, независимо от формы участия.

М. А. Воротынцев (председатель Программного комитета конференции),

А. А. Некрасов (ученый секретарь Оргкомитета конференции).

Москва, 02.06.2024

УДК 544.6;621.35

ДВОЙНОСЛОЙНЫЕ КОНДЕНСАТОРЫ (ОБЗОР)¹

© 2024 г. Ю. М. Вольфкович*

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

*e-mail: yuvolf40@mail.ru

Поступила в редакцию 10.11.2023 г.

После доработки 24.04.2024 г.

Принята к публикации 23.05.2024 г.

Предлагается обзор современной научной литературы по двойнослойным конденсаторам (ДСК), которые основаны на перезарядке двойного электрического слоя (ДЭС). ДСК используются в устройствах импульсной техники, в качестве накопителей электрической энергии, для стартерного запуска и для рекуперации энергии торможения двигателей внутреннего сгорания; для сглаживания пиковых нагрузок электрических сетей и в различных портативных устройствах. ДСК подразделяются на ДСК мощностного (МДСК) и энергетического (ЭДСК) типа. МДСК (импульсные) обладают высокой удельной мощностью (до сотен кВт/кг), а ЭДСК – высокой удельной энергией (~до 25 Вт ч/кг). По сравнению с аккумуляторами, МДСК обладают намного более высокой удельной мощностью и циклируемостью – до сотен тысяч и миллиона циклов. ЭДСК обладают меньшей удельной энергией по сравнению с литий-ионными аккумуляторами. Рассмотрены публикации по саморазряду ДСК.

Ключевые слова: двойнослойные конденсаторы, двойной электрический слой, углеродные электроды, пористая структура, метод эталонной контактной порометрии

DOI: 10.31857/S0424857024100022, EDN: OHSSHF

ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITORS (REVIEW)²

© 2024 Yu. M. Volkovich*

Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry named after A.N. Frumkin RAS, Moscow, Russia

*e-mail: yuvolf40@mail.ru

A review of modern scientific literature on electric double layer capacitors (EDLCs), which are based on the recharging of an electrical double layer (EDL), is offered. EDLCs are used in pulse technology devices, as electrical energy storage devices, for starter starting and for recuperating braking energy of internal combustion engines; for smoothing peak loads of electrical networks and in various portable devices. EDLCs are divided into power EDLCs (PEDLCs) and energy (EEDLCs) type. PEDLCs (pulse) have a high specific power (up to hundreds of kW/kg), and EEDSC have a high specific energy (~25 Wh/kg and above). Compared to batteries, PEDLCs have a much higher power density and cycleability – up to hundreds of thousands and millions of cycles. Publications on EDLCs self-discharge were reviewed.

Keywords: electric double layer capacitors, electric double layer, carbon electrodes, porous structure, method of standard contact porosimetry

СОКРАЩЕННЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

АУ	активированный уголь	ВОГ	восстановленный оксид графена
АУТ	активированные углеродные ткани	ДСК	двойнослойный конденсатор
АУЭ	активированный угольный электрод	ДЭС	двойной электрический слой
ВДУМ	высокодисперсные углеродные материалы	ОВЭ	потенциал относительно водородного электрода

¹ Статья представлена участником Всероссийской конференции “Электрохимия-2023”, состоявшейся с 23 по 26 октября 2023 года в Москве на базе ИФХЭ РАН.

² The article was presented by a participant in the All-Russian Conference “Electrochemistry-2023”, held from October 23 to October 26, 2023 in Moscow at the Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry named after A.N. Frumkin RAS.

ОГ	оксид графена
ОСУНТ	одностенные углеродные нанотрубки
ПП	поверхностная проводимость
ТЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
УНТ	углеродные нанотрубки
ПГ	поверхностные функциональные группы
ЦВА	циклическая вольтамперометрия
ЭХСК	электрохимический суперконденсатор

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	
1.1 Основные свойства двойнослойных конденсаторов	
1.2 Удельная энергия и удельная мощность ДСК	
1.3 Основы макрокинетики ДСК	
1.4 Пористая структура и гидрофильно-гидрофобные свойства высокодисперсных углеродных электродов	
1.4.1 Измерение разными методами площади удельной поверхности (УП) углеродных наноматериалов	
1.4.2 Пористая структура углеродных электродов и ее влияние на характеристики ЭХСК	
1.4.3 Понятие о равновесных и неравновесных циклических вольт-амперных кривых	
1.5 Влияние соотношения размеров ионов и молекул с размерами пор	
1.6 Влияние функциональных поверхностных групп на характеристики ДСК	
1.7 Влияние редокс-реакций функциональных поверхностных групп на КПД по энергии ЭХСК	
1.8 Электролиты, используемые в ДСК	
1.9 Нанопористые угли, полученные разными методами	
1.9.1 Активированные угли	
1.9.2 Карбидные производные углерода	
1.9.3 Углеродные нанотрубки	
1.9.4 Графены и их производные	
2. Саморазряд суперконденсаторов	
2.1 Способы исследования саморазряда суперконденсаторов	
2.2 Механизмы саморазряда	
2.2.1 Перераспределение катионов и анионов в пористом электроде по толщине и по порам разных размеров	
2.2.2 Челночный перенос ионов — продуктов редокс-реакций с одного электрода на другой и обратно	
2.2.3 Перенос ионов из мест с высокой концентрацией в места с более низкой концентрацией	
2.3 Разработка новых суперконденсаторов для повышения их характеристик и минимизации саморазряда	
2.3.1 Введение специальных добавок в электролит	
2.3.2 Твердотельные суперконденсаторы	

2.3.3 Суперконденсаторы с ионообменными мембранами
2.3.4 Использование беспримесных электролитов
2.3.5 Методы химической модификации электродов для снижения саморазряда
2.4 Саморазряд суперконденсаторов с электродами на основе активированных углей
2.5 Перспективы двойнослойных конденсаторов

ВВЕДЕНИЕ

Согласно определению, впервые сделанному Конвеем и затем ставшему общепринятым, электрохимическими суперконденсаторами 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 форме соответствующих зависимостей для обычных электростатических конденсаторов [1]. ЭХСК подразделяются на двойнослойные конденсаторы [1, 2], псевдоконденсаторы (ПсК) [1, 2] и гибридные суперконденсаторы (ГСК) [2]. ДСК, основанные на зарядении двойного электрического слоя электродов, содержат электроды из высокодисперсных углеродных материалов с высокой удельной поверхностью (УП) $\sim 500\text{--}2500\text{ м}^2/\text{г}$. К ВДУМ относятся активированные угли (АУ), карбидные угли, аэрогели, ксерогели, сажи, нанотрубки, нановолокна, графены и др. В электродах ПсК протекают быстрые квазиобратимые электрохимические реакции. В них в качестве основы электродов используются электропроводящие полимеры (ЭПП) (полианилин, политиофен, полипиррол и др.) или некоторые оксиды металлов, обладающие несколькими степенями окисления (RuO_x , MnO_x и др.). Преимуществами ЭХСК по сравнению с аккумуляторами являются:

1. Более высокие мощностные характеристики.
2. Более высокая циклируемость, достигающая до сотен тысяч и более 1 млн циклов для высоко-мощных ЭХСК.

3. ЭХСК, в основном ДСК, надежно работают в условиях экстремальных температур от -50 до $+60^\circ\text{C}$, поскольку они не лимитируются кинетикой электрохимических реакций, а управляются законами электрофизики.

4. В принципе, у ДСК КПД по энергии (это отношение энергии разряда к энергии заряда) может приближаться к 100%, поскольку, в отличие от аккумуляторов, у ДСК нет потерь энергии, обусловленных поляризацией электродных реакций. Величина КПД по энергии для ДСК ограничивается

только омическими потерями энергии. Очень высокая величина КПД по энергии дает возможность применения ЭХСК в различных устройствах для аккумуляирования, хранения и выдачи энергии электрических сетей и для сглаживания пиковых нагрузок электрических сетей.

5. Разные виды ЭХСК могут заряжаться и разряжаться в течение очень широкого диапазона времен от долей секунды до часов.

6. Многие виды ЭХСК обладают еще одним преимуществом — экологическим. Дело в том, что миллиарды свинцовых, щелочных и литиевых аккумуляторов после выработки своего ресурса оказываются в мусоре или в земле. Таким образом, туда попадают такие токсичные элементы, как свинец, кадмий, никель, литий, фтор, и др. В противоположность этому, ЭХСК с углеродными электродами и с водными электролитами являются вполне экологическими, т.е. практически безвредными. Недостатки ЭХСК по сравнению с аккумуляторами: меньшая удельная энергия и больший саморазряд. Для снижения саморазряда требуется создание высокочистых ЭХСК, поскольку растворимые примеси в электролите и в электродах приводят к саморазряду.

ЭХСК применяются в электромобилях, автомобилях, тепловозах — для стартерного запуска двигателей внутреннего сгорания (ДВС), и в различных электронных устройствах. В электромобилях ЭХСК может применяться в комбинации с топливными элементами — для форсажных режимов. ЭХСК также применяются для использования энергии торможения транспортных средств с ДВС. ЭХСК подразделяются на два основных типа — мощностные (или импульсные), обладающие высокой удельной мощностью, и энергетические, обладающие высокой удельной энергией. Соответственно, для каждого типа ЭХСК существуют свои области применения.

Для получения ДСК с очень высокой удельной мощностью используется ряд приемов. В [3] на основе углеродных нанотрубок были изготовлены ДСК с очень высокой удельной мощностью 48 кВт/кг. В работе [4] в качестве электродного материала для ДСК был изготовлен тиол-функционализированный, легированный азотом, восстановленный оксид графена. Такой суперконденсатор продемонстрировал высокую плотность мощности/энергии 58.5 кВт/кг.

Мощность ЭХСК сильно зависят от морфологии материалов их электродов. Идеальной является электропроводящая трехмерная пористая структура, обладающая большой УП для доступа ионов. Используя вспышку света, в [5]

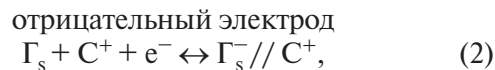
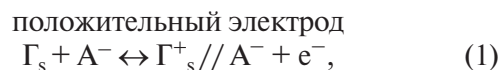
был разработан метод создания сильно взаимосвязанных трехмерных графеновых архитектур с большой УП и хорошей проводимостью. Такой флэш-графен позволяет получать суперконденсаторы сверхвысокой удельной мощностью (500—700 кВт/кг).

В работе [6] представлен эффективный метод получения высокопроводящих, гибких пористых углеродных тонких пленок, изготовленных путем химической активации восстановленной бумаги из оксида графена. Эти гибкие углеродные тонкие пленки обладают очень высокой УП (2400 м²/г) при высокой электропроводности. ДСК, содержащий такие углеродные пленки в качестве электродов, продемонстрировал очень высокую удельную мощность около 500 кВт/кг.

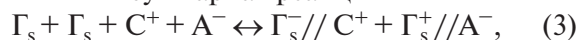
В [7] представлен простой и недорогой метод получения углерода с иерархической пористой структурой на основе графена из источника биомассы. Трехмерные (3D) углеродные материалы на основе графена были получены путем последовательных стадий, таких как формирование и трансформация полимеров на основе глюкозы в 3D-пеноподобные структуры и их последующая карбонизация с образованием соответствующих макропористых углей с тонкими углеродными стенками на основе графена и поперечными углеродными каркасами и с последующей активацией. ДСК, изготовленный с использованием этого угля, показал максимальную плотность мощности 408 кВт/кг.

1.1 Основные свойства двойнослойных конденсаторов (ДСК)

ДСК состоит из двух пористых поляризуемых электродов. Процесс энергосбережения в ДСК осуществляется посредством разделения заряда на двух электродах с достаточно большой разностью потенциалов между ними. Электрический заряд ДСК определяется емкостью ДЭС. Электрохимический процесс в ДСК можно представить как [2]:



суммарная реакция



где Γ_s представляет поверхность электрода; // — ДЭС, где заряд аккумулируется на обеих его сторонах; C^+ и A^- — катионы и анионы электролита.

Во время заряда электроны переносятся от положительного электрода к отрицательному

через наружный источник тока. Ионы из объема электролита двигаются к электродам. Во время разряда электроны перемещаются от отрицательного электрода к положительному через нагрузку и ионы возвращаются с поверхности в объем электролита. Во время заряда и разряда изменяются плотность заряда на границе раздела и концентрация электролита. Теоретические представления об удельной (на единицу истинной поверхности электрода) емкости ДЭС основаны на известных классических теориях двойного слоя Гельмгольца, Штерна, Гуи–Чапмена, Грэма и др. [8].

Для более детального по сравнению с гальваностатическими кривыми электрохимического анализа электродов ЭХСК, как и других электрохимических систем, измеряются циклические вольтамперограммы, т.е. зависимости тока от потенциала при заданной скорости развертки потенциала (В/с). На рис. 1 показаны схематические циклические вольтамперограммы. На верхнем рисунке (рис. 1а) изображены такие зависимости для электрода идеального ДСК, в котором происходит только зарядка — разрядка ДЭС. Эти зависимости в первом приближении представляют собой прямоугольник с прямыми линиями, параллельными и перпендикулярными оси абсцисс. На нижнем рисунке (рис. 1б) изображены схематические ЦВА-зависимости для электрода ПсК, в которые вносят вклад псевдо-емкость и емкость ДЭС.

Для ДСК, как и для всех идеальных конденсаторов, емкость обратно пропорциональна толщине обкладки:

$$C = \varepsilon / (4\pi d), \quad (4)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость, d — толщина обкладки конденсатора.

Например, для классических бумажных конденсаторов обкладкой является бумага, расположенная между электродами. Ее толщина имеет несколько десятков мкм, и соответственно такие конденсаторы имеют низкую величину удельной емкости. В электроде ДСК толщиной обкладки является толщина ДЭС, которая порядка десятых долей нанометра. В результате удельная емкость C_s на единицу истинной межфазной поверхности

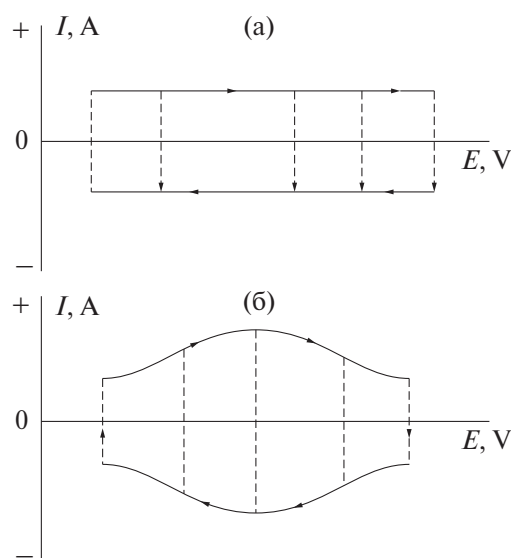


Рис. 1. Схематические ЦВА-зависимости для электрода идеального ДСК, в котором происходит зарядка ДЭС (а) и для электрода ПсК с псевдоемкостью (б) [2].

электрод/жидкий электролит на много порядков выше, чем у обычных конденсаторов, для водных электролитов $10\text{--}20 \text{ мкФ/см}^2$ [1], для неводных электролитов несколько мкФ/см^2 .

Удельная емкость на грамм электрода:

$$C_g = C_s \times S, \quad (5)$$

где S — удельная поверхность ($\text{см}^2/\text{г}$). Для получения высокой емкости в ДСК применяются электроды, обладающие высокой удельной поверхностью $S \sim 500\text{--}2500 \text{ м}^2/\text{г}$, в качестве основы которых используются высокодисперсные углеродные материалы: активированные угли [1, 2], аэрогели, сажи, углеродные нанотрубки, нановолокна, карбидные угли, графены и др.

В табл. 1 приведены типичные удельные характеристики различных конденсаторов: бумажных конденсаторов (БК) (это электрические конденсаторы, в которых диэлектриком служит особая бумага; они используются в низкочастотных цепях высокого напряжения), электролитических конденсаторах (ЭК) и ДСК. Как видим, в ряду БК → ЭК → ДСК уменьшается толщина обкладки и соответственно возрастает удельная энергия, а удельная мощность уменьшается.

Таблица 1. Основные удельные характеристики конденсаторов

Тип конденсатора	Толщина обкладки, нм	Удельная энергия, Вт/л	Удельная мощность, Вт ч/л
ДСК	0.3–1	1–20	$5 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-4}$
Электролитический	10^3	$3 \cdot 10^{-2}$	$10^4\text{--}10^5$
Бумажный	$2 \cdot 10^4\text{--}4 \cdot 10^4$	$< 10^{-3}$	$> 10^7$

Поскольку размер ионов и молекул, а значит и толщина ДЭС, для водных электролитов меньше, чем для неводных электролитов, то величины удельной емкости для водных электролитов в большинстве случаев больше, чем для неводных электролитов. Измеренные величины удельной емкости углеродных материалов, используемых в ЭХСК, находятся в диапазоне 75–200 Ф/г для водных электролитов и 40–100 Ф/г для органических электролитов, потому что для большинства углеродных материалов относительно большая доля площади поверхности лежит в микропорах, в которые не могут проникнуть ионы [1, 2].

1.2 Удельная энергия и удельная мощность ДСК

Для идеальных ДСК с идеально поляризуемыми электродами удельная энергия разряда равна [1]:

$$A = 1/2 C (V_{\max}^2 - V_{\min}^2), \quad (6)$$

где C – средняя емкость электродов, $V_{\max}$ и $V_{\min}$ – исходное и конечное значения разрядного напряжения. Если $V_{\min} = 0$, то

$$A = A_{\max} = 1/2 C V_{\max}^2. \quad (7)$$

Вследствие малой растворимости неводных электролитов удельная энергия ДСК с неводным электролитом зависит не только от емкости, но и от концентрации электролита.

Из уравнения (7) видно, что максимальная удельная энергия ДСК пропорциональна емкости в первой степени, а максимальному напряжению в квадрате. Сравнивая величины удельной энергии ДСК с водными и неводными электролитами, нужно учитывать, что для водных электролитов величины удельной емкости и электропроводности больше, чем для неводных электролитов, а величины максимального напряжения для водных электролитов меньше, чем для неводных электролитов. В результате в [2] было установлено, что величины удельной энергии при малых плотностях тока выше для ДСК с неводным электролитом, а для больших плотностей тока, наоборот, величины удельной энергии больше для ДСК с водным электролитом.

Суперконденсаторы разрабатывались в качестве альтернативы импульсным аккумуляторам. Чтобы быть альтернативой, суперконденсаторы должны иметь гораздо большие мощность и время циклирования. Существуют два подхода к расчету пиковой плотности мощности ДСК и аккумуляторов, указанных в табл. 1. Первый и более стандартный подход заключается в определении мощности при так называемом соответствующем состоянии импеданса, при котором половина энергии разря-

да переходит в электричество и половина в тепло. Максимальная мощность на данный момент определяется следующим уравнением:

$$P_{\text{mi}} = V_{\text{oc}}^2 / 4R_b, \quad (8)$$

где V_{oc} – напряжение разомкнутой цепи аккумулятора и максимальное напряжение суперконденсатора, R_b является сопротивлением соответствующего устройства. Эффективность разряда в этом состоянии 50%. Для многих приложений, в которых значительная доля энергии хранится в накопителе энергии перед тем, как она будет использована в системе, эффективность заряд/разрядных циклов имеет большое значение для эффективности системы. В этих случаях использование накопителя энергии должно быть ограничено условиями, которые приводят к высокой эффективности как для заряда, так и разряда. Разряд/зарядная мощность аккумулятора и ЭХСК как функция эффективности определяется уравнением:

$$P_{\text{ef}} = EF \cdot (1 - EF) \cdot V_{\text{oc}}^2 / R_b, \quad (9)$$

где EF является эффективностью импульса высокой мощности. Для $EF = 0.95$, $P_{\text{ef}}/P_{\text{mi}} = 0.19$. Таким образом, в приложениях, в которых эффективность является главной задачей, полезная мощность аккумулятора и ДСК значительно меньше, чем пиковая мощность P_{mi} , которую чаще всего приводит производитель аккумулятора и ДСК. В случае ДСК пиковая мощность для разряда между напряжениями V_o и $V_o/2$, где V_o – номинальное напряжение устройства, приводится следующая формула:

$$P_{\text{pi}} = \frac{9}{16} \cdot (1 - EF) \cdot V_{\text{oc}}^2 / R_{\text{uc}}, \quad (10)$$

где R_{uc} – сопротивление ДСК. Это уравнение учитывает уменьшение напряжения при разряде устройства. Очевидно, что почти во всех случаях мощность суперконденсаторов выше чем у аккумуляторов. Опыт показал, что ДСК можно не использовать в течение нескольких лет и по-прежнему они будут пребывать в практически первоначальном состоянии. Суперконденсаторы могут глубоко циклироваться при высоких скоростях (разряд за секунды) до сотен тысяч и миллиона циклов с относительно небольшими изменениями характеристик (10–20% деградации в емкости и сопротивлении). Это невозможно проделать с аккумуляторами, даже с небольшой глубиной разряда (10–20%).

Таким образом, по сравнению с аккумуляторами, ДСК как импульсные устройства высокой

мощности обладают следующими преимуществами: более высокий КПД по энергии, обусловленный отсутствием поляризации электродных реакций; более высокая удельная мощность; длительный срок хранения и циклирования, отсутствие благородных металлов и других дорогостоящих компонентов. Разность ($V_{\max} - V_{\min}$) называют окном потенциалов. Чем шире это окно, тем выше величины удельной энергии и удельной мощности ДСК. Использование неводных электролитов в ДСК с электродами на основе ВДУМ позволяет достигать высоких (до 3–3.5 В) значений окна потенциалов, что значительно повышает удельную энергию (см. уравнение (7)). Для неводных электролитов высокие значения окна потенциалов действуют также в направлении увеличения удельной мощности (см. уравнение (7)), однако в обратном направлении действуют следующие факторы: меньшие величины удельной емкости (вследствие большого размера молекул растворителя по сравнению с микропорами) и удельной электропроводности по сравнению с водными электролитами. Водные растворы H_2SO_4 и KOH с концентрациями от 30 до 40 вес. %, вследствие высокой электропроводности, позволяют достигать достаточно высоких мощностей, но низкий интервал рабочих напряжений (около 1 В) снижает энергетические характеристики ДСК. В итоге в каждом конкретном случае следует подбирать оптимальные условия для достижения более высоких величин удельной мощности.

В отличие от аккумуляторов, суперконденсаторы могут функционировать в очень широком диапазоне времен заряда–разряда от долей секунды до часов. В соответствии с этим ЭХСК подразделяются на два основных типа – мощностные, обладающие высокой удельной мощностью, и энергетические, обладающие высокой удельной энергией. К мощностным ЭХСК относятся двойнослойные конденсаторы. Мощностные суперконденсаторы позволяют проводить процессы заряда и разряда за очень короткие времена (от долей секунды до минут) и получать при этом высокие мощностные характеристики от 1 до сотен кВт/кг в концентрированных водных электролитах. Измерения для высокодисперсных углеродных электродов в режимах работы энергетических ЭХСК обычно дают величины удельной емкости в водных растворах в пределах от 50 до 200 Ф/г. Для углеродных материалов была достигнута предельная емкость 320 Ф/г за счет существенного вклада псевдоемкости квазиобратимых редокс-реакций поверх-

ностных групп углей. Таким образом, это уже не в чистом виде ДСК.

В [9] был исследован очень широкий диапазон характерных времен заряда – разряда для различных перезаряжаемых электрохимических устройств, которые представляют собой зоны функционирования этих устройств в координатах: удельная мощность – удельная энергия. Были исследованы различные виды аккумуляторов (свинцовые, никель-металлогидридные и литий-ионные), а также электролитические конденсаторы и ЭХСК. Было показано, что диапазон функционирования ЭХСК простирается на 7 порядков характерных времен, что намного порядков больше по сравнению с любым типом аккумуляторов. ЭХСК имеют свою нишу. По сравнению с аккумуляторами они обладают меньшими величинами удельной энергии, но намного большими величинами удельной мощности. Кроме того, они на много порядков превосходят аккумуляторы по циклируемости, которая достигает сотен тысяч и даже миллионов циклов, в то время как для аккумуляторов – от нескольких сотен до нескольких тысяч циклов.

1.3 Основы макрокинетики ДСК

Следует отметить, что в большинстве обзоров по ДСК не рассматриваются вопросы макрокинетики, что на наш взгляд, является их недостатком. Принимая, что пористый электрод ДСК является идеально поляризуемым, то в общем случае основными процессами, происходящими при работе ДСК, являются: нестационарный процесс заряжения ДЭС на развитой межфазной поверхности электрод/электролит в порах, диффузионно-миграционный перенос ионов в электролите, содержащемся в порах, и омические потери энергии. Из теории пористых электродов следует следующее уравнение для распределения потенциала E по толщине электрода, т.е. по координате x [10]:

$$\kappa \left(\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} \right) = Si(E), \quad (11)$$

где κ – эффективная электропроводность электролита в порах, S – удельная площадь поверхности электрода [cm^2/cm^3], $i(E)$ – зависимость локальной плотности тока i на межфазной поверхности электрод/электролит от потенциала. Плотность тока i определяется заряджением ДЭС:

$$i = C_s \left(\frac{\partial E}{\partial \tau} \right), \quad (12)$$

где C_s — удельная емкость ДЭС на единицу площади поверхности, τ — время. Для гальваностатического режима граничные и начальные условия для системы уравнений (11) и (12) имеют вид:

$$I = \kappa \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)_{x=L} ; \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 ; E_{(x,\tau=0)} = E_0, \quad (13)$$

где I — плотность тока на единицу видимой поверхности электрода. Для системы (11)–(13) в [10] было впервые получено аналитическое решение, и оно было сопоставлено с экспериментальными разрядными и зарядными кривыми для симметричного ДСК с двумя одинаковыми электродами из активированной углеродной ткани АУТ-600 с водным электролитом 10 М КОН и с неводным электролитом 1М LiAlF₄ + γ -бутиролактон (ГБЛ). В результате было получено близкое совпадение расчетных кривых с экспериментальными, что свидетельствует о корректности принятой модели для расчета и оптимизации ДСК.

1.4 Пористая структура и гидрофильно-гидрофобные свойства высокодисперсных углеродных электродов

Для исследования пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств высокодисперсных углеродных электродов в ряде работ использовался метод эталонной контактной порометрии (МЭКП) [11, 12]. В отличие от других порометрических методов, в том числе БЭТ, МЭКП позволяет не только исследовать пористую структуру любых материалов в максимально широком диапазоне радиусов пор $\sim$ от 1 до $3 \cdot 10^5$ нм, но и изучать их гидрофильно-гидрофобные свойства. При использовании в качестве измерительной жидкости октана измеряются порометрические кривые для всех пор, а при использовании воды — только гидрофильных пор. Этот метод был признан IUPAC [13].

Как уже отмечалось выше, в качестве электродов ЭХСК используются высокодисперсные углеродные материалы с удельной поверхностью ~ 500 – 2500 м²/г. Известно, что углеродные материалы в отличие от других материалов обладают переходными гидрофильно-гидрофобными свойствами, т.е. они имеют как гидрофильные, так и гидрофобные поры. В [2] с использованием в качестве измерительных жидкостей октана и воды была исследована АУ-ткань СН900 японской компании Курарай. По октану измеряются порометрические кривые для всех пор, а по воде — только для гидрофильных пор. Было установлено, что эта ткань имеет очень широкий спектр пор: от микропор с радиусами $r \leq 1$ нм, до макропор

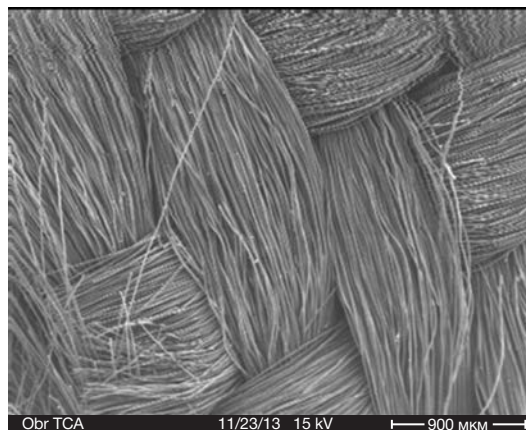


Рис. 2. СЭМ-фото для АУ-ткани СН900 [2].

с $r > 100$ мкм, т.е. в интервале более 5 порядков. В данной ткани содержатся микропоры, а также макропоры с $r > 1$ мкм, но практически отсутствуют мезопоры с $1 \text{ нм} < r < 100 \text{ нм}$. Микропоры обеспечивают высокую полную удельную поверхность с $S_n = 1520$ м²/г и гидрофильную удельную поверхность $S_{\text{н}} = 850$ м²/г, полная пористость (по октану) равна 86%, гидрофильная пористость — 78.5%, а гидрофобная пористость — 7.5%.

Из рис. 2 видно, что АУТ СН900 имеет большой объем макропор с размерами от 1 до 100 мкм.

1.4.1 Измерение разными методами площади удельной поверхности (УП) углеродных наноматериалов

Поскольку емкость ДЭС пропорциональна величине площади удельной поверхности, то встает вопрос о корректности измерения этой величины для разных углеродных наноматериалов (УНМ), используемых в электродах ЭХСК. В работах [14, 15] были проведены измерения УП тремя разными порометрическими методами для следующих УНМ: одностенных УНТ, многостенных УНТ (МСУНТ) и восстановленного оксида графена. Были использованы следующие порометрические методы: БЭТ, МЭКП и метод измерения емкости ДЭС (МИЕДЭС).

Емкостные измерения проводились в растворе 32% КОН + 6% LiОН.

В табл. 2 приведены результаты этих измерений.

Таблица 2. Результаты измерений УП [15]

Углеродный материал	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{МЭКП}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{ДЭС}}, \text{ м}^2/\text{г}$
ОСУНТ	200	550	552
МСУНТ	67	325	350
ВОГ	600	2000–2400	2130

Из этой таблицы видно, что для всех трех исследованных УНМ было показано, что, во-первых, МЭКП и емкостной метод дают близкие величины УП, и во-вторых, что эти величины в 2.8–5.2 раза больше соответствующих величин, полученных методом БЭТ. По мнению авторов работы [15], сильно заниженные величины УП, полученные методом БЭТ, объясняются тем, что единичные углеродные нанотрубки и графеновые листы, как известно, прилипают друг к другу, образуя агломераты, тяжи или стопки, а молекулы азота при низкой температуре около -200°C (условия измерений БЭТ) не проникают между отдельными трубками и графеновыми слоями. С другой стороны, хорошо смачивающие углеродные материалы (особенно при комнатной температуре) молекулы октана, применявшегося в МЭКП, благодаря расклинивающему давлению в процессе измерений внедряются между отдельными УНТ и графеновыми слоями и тем самым существенно увеличивают межфазную поверхность. Электролит при комнатной температуре так же, как октан, обладает расклинивающим давлением (вследствие наличия в УНМ существенной доли гидрофильной поверхности) и обеспечивает величины УП, близкие к полученным МЭКП. Таким образом, МЭКП и МИЕДЭС позволяют оценивать величины УП, реализуемые для рабочих условий электрохимических экспериментов.

1.4.2 Пористая структура углеродных электродов и ее влияние на характеристики ЭХСК

Пористая структура углеродных электродов очень разнообразна, и вследствие этого разнообразно ее влияние на характеристики ЭХСК. В ряде работ [16–27] авторы считают перспективным иерархический тип пористой структуры электродов ЭХСК. Под этим понимается структура, состоящая из мелких агломератов, которые в свою очередь входят в состав более крупных агломератов и так в несколько структурных “этажей”. В результате структуры такого типа имеют очень широкий спектр размеров пор от нанометров до ~ 100 микрон в диапазоне примерно 5 порядков [2, 11]. Наноразмерные поры находятся внутри самого мелкого (первого) “этажа” этой иерархической структуры, и на него чаще всего приходится максимальная доля УП. Более крупные поры, расположенные между агломератами, играют роль транспортных, поскольку они обеспечивают быстрый транспорт ионов к нанопорам и мезопорам при достаточно больших токах.

Оптимизационный смысл иерархической структуры понятен, если учесть, что емкость ДЭС пропорциональна удельной поверхности (УП), что было прямо установлено, например в [28].

В работе [16] было сделано заключение, что емкость электродов ЭХСК на основе углерода десятилетиями оставалась на среднем уровне между 100 и 200 Ф/г. Однако после создания нового семейства углеродных материалов, имеющих иерархическую пористую структуру, емкость была увеличена до новых значений, превышающих 300 Ф/г, что активизировало дальнейшие исследования углеродных материалов для ЭХСК.

В работе [17] было сообщено, что полые углеродные сферы (ПУС) привлекли большое внимание благодаря своей уникальной структуре, но они обладают неудовлетворительной транспортностью из-за отсутствия мезопор. В [17] была предложена новая стратегия изготовления ПУС с макро-мезо-нанопористой иерархической структурой пор без травления и щелочной активации. Было показано, что ПУС могут обеспечить достаточно высокую плотность энергии 6.2 Вт ч/кг при плотности мощности 25 Вт/кг, а также плотность энергии 3.6 Вт ч/кг при высокой плотности мощности 2.2 кВт/кг.

В работе [18] описан способ создания иерархической структуры АУ путем активации CO_2 мезопористых углеродных материалов. По сравнению с первичными мезопористыми углеродными материалами образцы, подвергнутые обработке CO_2 , продемонстрировали значительное улучшение текстурных свойств. Электрохимические измерения в электролите 6 М КОН показали, что активация CO_2 обеспечила величину удельной емкости 223 Ф/г и объемной емкости 54 Ф/см³ при скорости сканирования 2 мВ/с и 73% сохраняемый коэффициент при 50 мВ/с. Хорошие емкостные характеристики электродов объяснялись иерархической структурой пор, высокой УП (2749 м²/г по БЭТ), большим объемом пор (2.09 см³/г), а также хорошо сбалансированной нанопористостью и мезопористостью.

В работе [19] описан способ синтеза пористого углеродного материала для ЭХСК с иерархической структурой путем пиролиза $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8/\text{KOH}$ и кожуры грецкого ореха вместе с травлением раствором HCl . Такая уникальная стратегия двойного порообразования открывала закрытые поры и расширяла диапазон распределения нанопор для углеродного материала с 0.55–1.76 нм до 0.59–2.53 нм. Таким способом была достигнута удельная емкость 557.9 Ф/г (при 1 А/г) и 291.0 Ф/г (при 30 А/г), плотность

мощности 5679.62 Вт/кг и плотность энергии 12.44 Вт ч/кг.

В работе [20] был описан многообещающий углеродный материал для ЭХСК в виде графена с иерархической структурой пор. В качестве электрода в ЭХСК удельная емкость на площадь истинной поверхности достигала 20.7 мкФ/см², благодаря высокой эффективности использования поверхности, которая намного выше, чем у традиционного АУ (6.0 мкФ/см²) и пористого графена (6.5 мкФ/см²). Пектин как функциональный биополимер был успешно использован в [19] для получения легированной 3D углеродной архитектуры с иерархическими порами. Простой и новый шаблон *in situ* в сочетании с методом активации КОН использовался для получения пористого углеродного материала с применением ацетата кальция в качестве источника шаблона и мочевины в качестве легирующей добавки. Высокая УП по БЭТ (2928 м²/г) и подходящее соотношение нанопор/мезопор способствовало повышению удельной емкости и производительности. Были получены следующие характеристики: удельная емкость 338 Ф/г при 1 А/г, плотность энергии 22.4 Вт ч/кг при 880 Вт/кг в 1 М Na₂SO₄.

В ряде работ [29–41] из характеристик пористой структуры, влияющих на электрохимические характеристики углеродных электродов, основное внимание уделялось величине УП. В работе [29] сообщается о создании серии АУ с различной морфологией пористой структуры и содержанием кислорода из глюкозы с помощью гидротермального синтеза с последующей одностадийной (Н₂О-пар или КОН) или двухстадийной (Н₂О-пар-КОН и КОН-Н₂О-пар) активацией. Наибольшая УП по БЭТ была более 3400 м²/г, а соответствующий объем мезопор составил 1.21 см³/г. Получены следующие оптимальные величины удельной емкости симметричных ЭХСК, измеренные для этих АУ в различных водных электролитах: 421 Ф/г при 0.5 А/г и 304 Ф/г при 10 А/г.

В [27] была предложена эффективная стратегия получения легированных азотом пористых графитизированных углеродных нанослоев, заключающаяся в использовании в качестве прекурсора вспененного крахмала, его каталитической графитизации и последующей активации КОН. Оптимальный образец продемонстрировал однородную листовидную морфологию с толщиной ≈80 нм, с высокой УП по БЭТ 2129.8 м²/г и большим объемом пор 0.97 см³/г. Действуя в качестве электрода ЭХСК в электролите 6 М КОН, он обладал высокой удельной емкостью 337.6 Ф/г

при 0.5 А/г. Кроме того, была собрана двухэлектродная симметричная ячейка в 1 М TEABF₄/ацетонитрил, которая продемонстрировала высокую плотность энергии 27.5 Вт ч/кг, а также очень высокую циклическую стабильность с сохранением 87.6% после 5000 циклов.

В работе [36] был синтезирован АУ, совместно легированный азотом и бором (ВКАС). Изготовленные образцы были охарактеризованы методами XRD, SEM, Raman, XPS и БЭТ для получения характеристик их структуры, морфологии, УП и элементного состава. Полученный ВКАС имел УП 1129.6 м²/г и был применен в качестве электродного материала для ДСК. Он показал высокую удельную емкость 316 Ф/г при 0.2 А/г в электролите 6 М КОН и высокую циклическую стабильность с сохранением 94.08% емкости после 10000 циклов при 10 А/г.

В ряде работ были созданы электроды с высокой УП и с иерархической структурой. Например, в [38] были изготовлены высокопористые углеродные материалы на основе графена с иерархическими пористыми структурами, в которых мезопоры интегрированы в макропористые каркасы. Макропоры были введены путем сборки полых сфер на основе графена, а мезопоры были получены в результате химической активации гидроксидом калия. Уникальные трехмерные структуры пор в полученных материалах имели высокие величины УП по БЭТ до 3290 м²/г и обеспечивали краткий путь диффузии ионов к внутренним поверхностям частиц электрода. В результате была получена высокая для неводного электролита удельная емкость 174 Ф/г в ацетонитриле. Была получена также высокая плотность энергии ЭХСК 74 Вт ч/кг.

В ряде публикаций были описаны способы изготовления электродов из смешанных углеродных нанотрубок с различными проводящими пористыми структурами [38, 39]. Например, в [38] путем смешивания мелкодисперсных агрегатных структур одного типа УНТ были получены пленки УНТ, состоящие из взаимно переплетающихся сетчатых структур, которые обеспечивали требуемую как мезо-, так и макропористость (общий объем пор 1.10–3.81 см³/г) и электропроводность (6–358 См/см). Во многих работах было оптимизировано соотношение между объемными долями нанопор, мезопор и макропор [42–51]. Интересно, что при этом в [43] для АУ была получена очень высокая величина УП по БЭТ – 4279 м²/г.

В работе [52] было исследовано влияние пористой структуры на электрохимические характеристики ДСК с нанокompозитными бумажными

электродами на основе углеродных нанотрубок и резорцин-формальдегидного ксерогеля. (Эти электроды были изготовлены в [53].) Методом эталонной контактной порометрии была исследована пористая структура и гидрофильно-гидрофобные свойства этих электродов в диапазоне радиусов пор от ~ 1 до 10^5 нм. Величины площади удельной поверхности (УП) находились в пределах от 780 до 960 м²/г. Образцы содержали как гидрофильные, так и гидрофобные поры. ЦВА-кривые и спектры импеданса в 1 М Н₂SO₄ показали практически только заряджение ДЭС без заметного влияния псевдоемкости фарадеевских реакций. При изменении скорости развертки напряжения в 100 раз величины равновесной удельной емкости изменялись незначительно от 1.25 до 1.36 раза, что свидетельствует об оптимальности пористой структуры и о доминирующем вкладе емкости ДЭС в суммарную емкость. Была установлена пропорциональная зависимость удельной емкости от УП электродов. Это обусловлено высокой пористостью электродов (~ 80 об. %) и регулярностью их пористой структуры. Кроме того, по оценкам от 87 до 89% доли поверхности приходилось на гидрофильные, т.е. на функционирующие поры, и только от 13 до 11% — на гидрофобные поры. Была достигнута высокая величина удельной мощности СК 45.8 кВт/кг. Это показывает перспективность использования данной нанокомпозитной бумаги для ЭХСК.

1.4.3 Понятие о равновесных и неравновесных циклических вольт-амперных кривых

Как известно, ЦВА-кривые являются одними из наиболее информативных характеристик электродных процессов. Измерение ЦВА-кривых осуществляется в двух вариантах: 1) при исследовании ЭХСК измерения производятся по двухэлектродной схеме в виде зависимости тока от напряжения; 2) при исследовании отдельного суперконденсаторного электрода измерения проводятся по трехэлектродной схеме: исследуемый электрод, противоэлектрод, электрод сравнения.

Для получения ЦВА-кривых токи измеряются при различных скоростях развертки потенциала или напряжения w , в основном от 1 до 1000 мВ/с, а потом строится кривая зависимости тока от напряжения или от потенциала. При этом важно добиваться равновесности, чтобы скорость развертки потенциала или напряжения не превышала скорости электродных процессов. Тогда получаются равновесные ЦВА-кривые, которые можно корректно использовать для анализа

процессов, происходящих в электрохимических ячейках. На рис. 3 равновесной является верхняя кривая, которая получается, когда не превышена предельная для данного ДСК скорость развертки потенциала ($w_{\text{пред}}$). При превышении этой скорости форма ЦВА-кривых отклоняется от прямоугольной и принимает форму вытянутых “рыбок”, наклоненных под углом к оси потенциала или напряжения. В литературе часто приводятся такие неравновесные ЦВА-кривые. Такой пример, взятый из работы [54], приведен на рис. 3. На этом рисунке только кривую с $w = 5$ мВ/с можно считать равновесной. Остальные кривые с $w > 5$ мВ/с в виде “рыбок” являются неравновесными. Доказательством их неравновесности является то, что при обратном ходе кривой, т.е. при разряджении, для части этой кривой при отрицательной величине тока потенциалы имеют положительный знак. Это означает, что неравновесная кривая “помнит” предыдущую ЦВА-кривую, т.е. не является самодостаточной.

Важной проблемой является разработка теории расчета ЦВА-кривых для суперконденсаторов. В [10] было впервые получено аналитическое решение для расчета ЦВА-кривых симметричного ДСК (с двумя одинаковыми электродами), работающего в гальваностатическом режиме, а также достигнуто хорошее согласие с экспериментами. Математическая модель [10] была основана на развитой в работах 1963 и 1964 гг. де Леви [55, 56] и ставшей общепринятой эквивалентной электрической схеме пористого электрода в виде бесконечной трансмиссионной линии, состоящей из последовательных элементов в виде параллельно соединенных сопротивления и емкости.

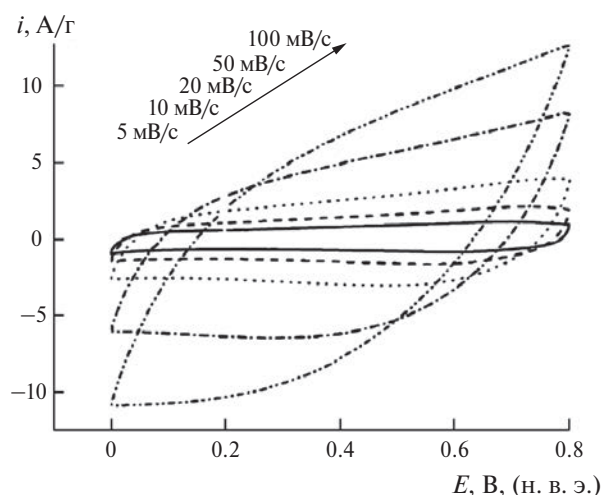


Рис. 3. ЦВА-кривые для скоростей развертки потенциала 5, 10, 20, 50 и 100 мВ/с [54].

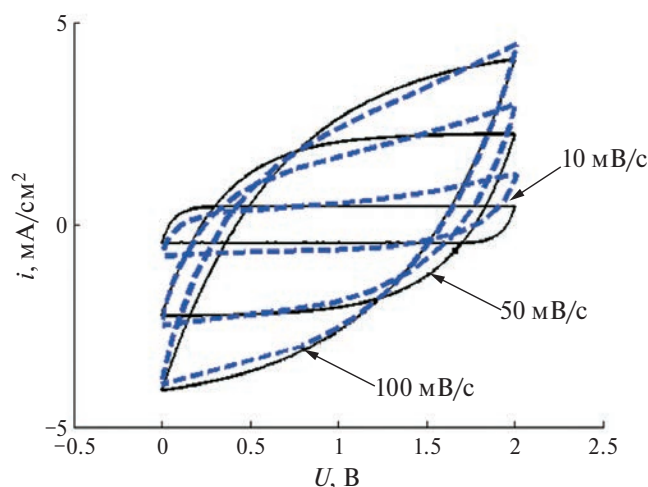


Рис. 4. Экспериментальные (сплошные линии) и рассчитанные (пунктир) по модели ЦВА-кривые для $w = 10, 50$ и 100 мВ/с [57].

В [57] была разработана математическая модель расчета ЦВА-кривых для общего случая равновесных и неравновесных кривых, т.е. для любых скоростей развертки напряжений. Эта модель получила экспериментальное подтверждение, продемонстрированное на рис. 4.

На рис. 4 показано удовлетворительное согласие экспериментальных и расчетных ЦВА для $w = 100$ и 50 мВ/с. Однако при $w = 10$ мВ/с такое согласие имеет место лишь в диапазоне напряжений от 0 до ~ 1.2 В. В этой области оказывают влияние только зарядно-разрядные процессы в ДЭС. Однако в диапазоне напряжений ~ 1.2 – 2 В происходит отклонение расчетных ЦВА от экспериментальных, вероятно, из-за начала реакции Фарадея. При высоких скоростях развертки окислительно-восстановительная реакция не успевает протекать, а при низких она может произойти. Таким образом, применение

математической модели к экспериментальным ЦВА-кривым позволяет выявить наличие реакций Фарадея.

В работах [58, 59] были обобщены исследования по влиянию пористой структуры электродов на электрохимические характеристики суперконденсаторов.

1.5 Влияние соотношения размеров ионов и молекул с размерами пор

Основным механизмом работы ДСК является заряд–разряд ДЭС в угольном электроде. В [60] наблюдаемая емкость C_{obs} (Ф/г) была проанализирована и поделена на две части: на емкость за счет поверхности микропор S_{micro} и на емкость, определяемую поверхностью более крупных пор (в основном мезопор), которая была названа внешней поверхностью S_{ext} :

$$C_{\text{obs}} = C_{\text{ext}} \times S_{\text{ext}} + C_{\text{micro}} \times S_{\text{micro}}, \quad (14)$$

где C_{micro} и C_{ext} являются емкостями, приведенными на 1 м^2 для области микропор и более крупных пор, соответственно уравнению (14):

$$\frac{C_{\text{obs}}}{S_{\text{ext}}} = C_{\text{ext}} + C_{\text{micro}} \left(\frac{S_{\text{micro}}}{S_{\text{ext}}} \right). \quad (15)$$

Это предполагает линейную зависимость между параметрами $(C_{\text{obs}}/S_{\text{ext}})$ и $(S_{\text{micro}}/S_{\text{ext}})$, оба из которых определяются экспериментально. На рис. 5 показаны соответствующие зависимости для различных активированных углей, охватывающих широкий спектр величин S_{BET} , S_{micro} и S_{ext} , где S_{BET} – площадь удельной поверхности, полученная методом BET. На одних и тех же углях измерялась емкость в неводных (а) и водных (б) электролитах (1 М $\text{TEMABF}_4/\text{PC}$ и 1 М H_2SO_4 , соответственно) при разных плотностях тока 100 и 1000 мА/г. Было показано, что для водного электролита

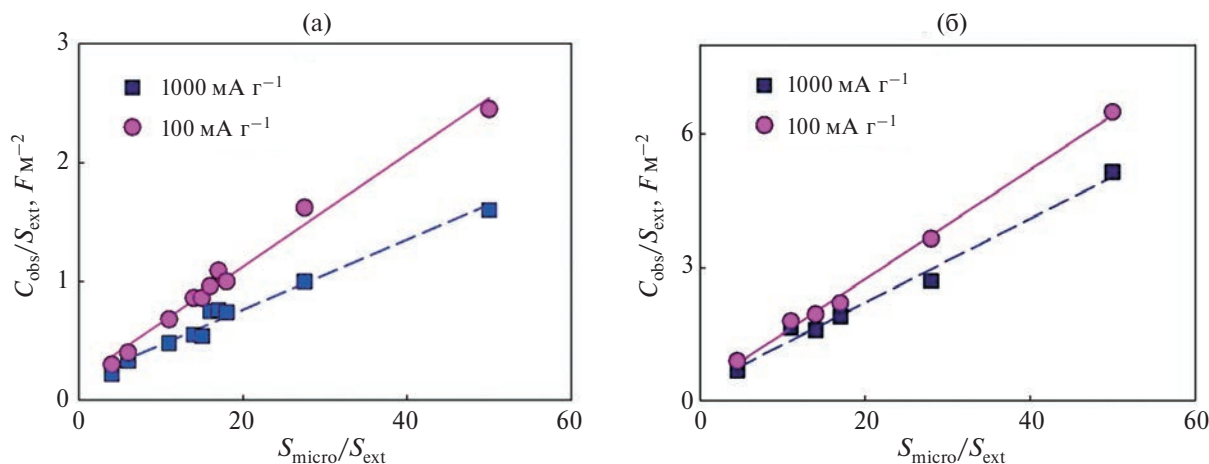


Рис. 5. Зависимости соотношения $C_{\text{obs}}/S_{\text{ext}}$ от соотношения $S_{\text{micro}}/S_{\text{ext}}$ для различных АУ для неводного (а) и водного (б) электролитов и плотностей тока 100 и 1000 мА/г [60].

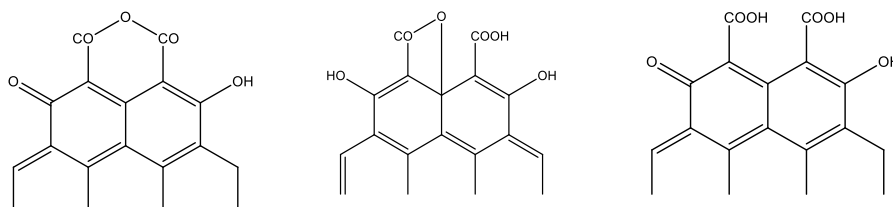
при токе 100 мА/г $C = 0.12 S_{\text{micro}} + 0.29 S_{\text{ext}}$, а при токе 1000 мА/г $C = 0.10 S_{\text{micro}} + 0.28 S_{\text{ext}}$, в то время как для неводного электролита при токе 100 мА/г $C = 0.05 S_{\text{micro}} + 0.20 S_{\text{ext}}$, а при токе 1000 мА/г $C = 0.03 S_{\text{micro}} + 0.20 S_{\text{ext}}$.

Соотношения между $C_{\text{obs}}/S_{\text{ext}}$ и $S_{\text{micro}}/S_{\text{ext}}$ хорошо аппроксимируются линейной зависимостью как для водных, так и для неводных электролитов для двух плотностей тока [60]. Результаты показывают, что вклад микропор и мезопор в измеряемую емкость, т.е. C_{micro} и C_{ext} , отличаются в водных и неводных электролитах. В неводных электролитах величина C_{ext} не изменяется при изменении плотности тока и остается около 0.2 Ф/м², но C_{micro} очень мала (0.04 Ф/м²) и уменьшается с ростом плотности тока. В водном электролите, с другой стороны, C_{ext} почти

постоянна на уровне 0.3 Ф/м² с быстрым ростом при низкой плотности тока менее 100 мА/г; однако C_{micro} постепенно уменьшается при увеличении плотности тока. C_{micro} в неводных электролитах намного меньше, чем в водных (около 0.04 и 0.1 Ф/м² соответственно), а величины C_{ext} приблизительно равны 0.2 и 0.3 Ф/м² соответственно. Эти результаты становятся понятными при учете того факта, что размеры протона Н⁺ в водном электролите намного меньше, чем размеры катиона ТЕМА⁺ в неводном электролите.

1.6 Влияние функциональных поверхностных групп (ПГ) на характеристики ДСК

Известно, что в активированных углях содержится большое количество функциональных поверхностных групп [61, 62], например:



Эти ПГ встроены в углеродные шестигранники АУ. Данные по исследованию химии поверхности активированных углей АГ-3 и СКТ-6А были получены по стандартизованному методу Бозма [54, 63, 64]. Из этих данных видно, что на поверхности обеих марок углей преобладают основные группы, причем на АУ СКТ-6А их в 2 раза больше, чем на угле АГ-3. На угле СКТ-6А отсутствуют фенольные группы, а на угле АГ-3 карбоксильные и фенольные группы. В [62] были получены концентрации гидроксильных, карбоксильных и лактонных функциональных поверхностных групп (ПГ) исходного и окисленного АУ Norit DLC Supra 30. Было установлено, что окисление АУ привело к существенному увеличению концентрации ПГ в основном за счет гидроксигрупп. Для ДСК наличие ПГ на поверхности ВДУМ электродов влияет на электрохимию межфазного состояния углеродной поверхности и на свойства ДЭС, которые включают: смачиваемость, потенциал нулевого заряда, электрическое контактное сопротивление, адсорбцию ионов (емкость), и на характеристики саморазряда. Многие ПГ активированных углей обладают ионообменными свойствами (табл. 3).

Таким образом, активированные угли обладают как катионообменными, так и анионообменными свойствами, т.е. являются электроно-ионообменниками, в отличие от ионообменных мембран и смол, которые являются только ионо-

обменниками. Угли легко хемосорбируют на воздухе молекулярный кислород окружающей среды. Хемосорбция кислорода увеличивается с ростом температуры и формирует различные ПГ на углеродной поверхности, например –COOH, =CO, хинон-гидрохинонные и другие. Углерод-кислородные комплексы являются наиболее важными ПГ на углях [66]. Виды ПГ сильно зависят от прекурсоров и условий подготовки углеродного материала. После электрохимического окисления графита на его поверхности увеличивается концентрация сильных и слабых кислотных групп, что было установлено методом титрования. Предварительное электрохимическое окисление приводит к возрастанию емкости графита и АУТ. Из данных импедансных измерений была рассчитана емкость: 160 Ф/г для электродов без окисления и 220 Ф/г для электродов после окисления. Добавочный вклад в суммарную емкость обусловлен псевдоемкостью редокс-реакций поверхностных групп.

Таблица 3. Катионообменная и анионообменная емкость АУ [65]

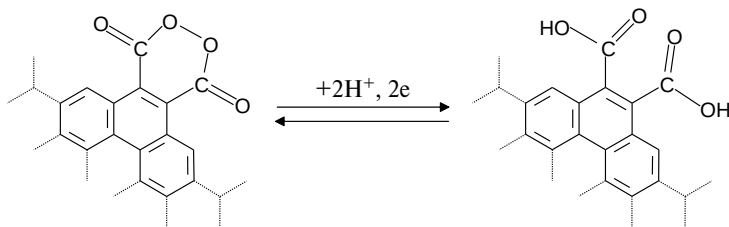
Активированные угли	Катионообменная емкость, ммоль/г	Анионообменная емкость, ммоль/г
Norit	0.56	0.20
СН900	0.06	0.70

Кислородные ПГ влияют на стационарный потенциал АУ, который, как оказалось, пропорционален логарифму содержания кислорода или концентрации кислых поверхностных групп. Угли с высоким стационарным потенциалом вызывают нежелательно высокое напряжение при заряде, и это может привести к газовой генерации.

Следует также учитывать, что при накоплении заряда на угольных электродах поверхностные

функциональные группы вносят вклад в основную емкость; они могут быстро заряжаться и разряжаться и приводить к существенному росту pseudоемкости.

Одним из примеров обратимых редокс-реакций функциональных ПГ, вносящих вклад в pseudоемкость угольных электродов, является восстановление—окисление циклической диацилпероксидной группы до двух карбоксильных групп по следующей реакции:



Наиболее распространенными являются кислородсодержащие [67, 68] и азотсодержащие [69–74] ПГ, хотя существуют и серосодержащие, борсодержащие [75–77] и другие ПГ. Кислородсодержащие функциональные группы образуются при обычной активации и независимо получают на поверхности при окислении углерода кислородом или HNO_3 и в результате электрохимического окисления. Внедрение кислорода вредно для углеродных материалов, использующихся в неводных растворах электролитов, потому что они оказывают неблагоприятное воздействие на надежность конденсаторов в отношении стабильности напряжения, саморазряда, тока утечки, и др. И наоборот, кислородсодержащие ПГ увеличивают общую емкость в водном растворе электролита, например в большинстве случаев, в растворах H_2SO_4 , генерируя pseudоемкость.

1.7 Влияние редокс-реакций функциональных поверхностных групп на КПД по энергии ЭХСК

В [78, 79] было обнаружено влияние редокс-реакций функциональных поверхностных групп на КПД по энергии (это отношение энергии разряда к энергии заряда) ЭХСК на основании измерений гальваностатических кривых с электродами на основе ВДУМ. Здесь следует подчеркнуть важный факт, что КПД по энергии ДСК не лимитируется поляризацией электродных реакций, в отличие от аккумуляторов, а ограничивается только омическими потерями энергии. Поэтому в принципе КПД ДСК может приближаться к 100%. Величины удельной энергии, емкости АУЭ на основе АУ Norit были рассчитаны из соответствующих экспериментальных гальваноста-

тических кривых, т.е. из зависимостей напряжения от времени разряда и заряда.

На рис. 6 представлены экспериментальная (2) и теоретическая (1) зависимости КПД от тока для симметричного ЭХСК (с двумя одинаковыми электродами) на основе АУ Norit [78]. Как видим, эти зависимости имеют колоколообразный вид. Из этих зависимостей видно, что величина КПД при движении в сторону больших токов сначала возрастает, затем достигает максимума КПД (около 90%), а затем уменьшается. Это объясняется тем, что при малых токах в суммарную емкость вносит заметный вклад pseudоемкостной (аккумуляторный) процесс, у которого КПД мал вследствие поляризации электродной реакции, а при больших токах проявляются омические потери. При средних же токах имеет место практически только зарядение ДЭС без pseudоемкостных

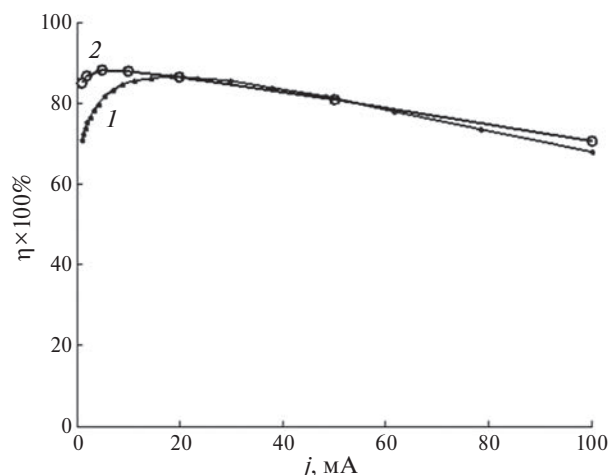


Рис. 6. Теоретическая (1) и экспериментальная (2) зависимости КПД от тока для ЭХСК на основе АУ Norit [78].

процессов и омических потерь. Поскольку заряджение ДЭС является обратимым процессом, то и КПД этого процесса максимален. Эта зависимость важна для практики применения ЭХСК для сглаживания пиковых нагрузок электрических сетей, поскольку в этом случае нужно стремиться работать в области максимального КПД.

В [78] была разработана математическая модель, учитывающая как заряджение ДЭС, так псевдоемкость редокс-реакций ПГ. Из рис. 6 видно, что рассчитанная таким образом зависимость КПД от тока близка к экспериментальной, что подтверждает принятый механизм работы ЭХСК.

Из [78] также следует, что емкость возрастает с уменьшением тока. В области больших токов возрастание достаточно медленное; оно обусловлено снижением омических потерь. Однако при малых токах имеет место резкое возрастание емкости до величин 170 и 240 Ф/г соответственно для разряда и заряда. Это обусловлено появлением существенного вклада псевдоемкости редокс-реакций поверхностных групп.

Влияние редокс-реакций ПГ было также исследовано в суперконденсаторе на основе близкой по свойствам к АУ сажи КJEC600 с неводным электролитом: 1 М раствор LiPF_6 в смеси этиленкарбонат (1/3), диэтилкарбонат (1/3), диметилкарбонат (1/3) [79]. Этот электролит позволяет поляризовать электроды до потенциала не менее 4.1 В относительно Li [79]. На рис. 7 приведены измеренные МЭКП в октане и в воде интегральные кривые распределения пор по эффективным радиусам r^* .

Из этого рисунка видно, что пористость по октану существенно больше, чем пористость по воде, что говорит о наличии как гидрофильных,

так и гидрофобных пор. Величины полной пористости по октану — 7.8 $\text{см}^3/\text{г}$, гидрофильной пористости — 4.9 $\text{см}^3/\text{г}$, гидрофобной пористости 2.9 $\text{см}^3/\text{г}$. Интересно, что в области мелких пор с $r \sim 10$ нм эти кривые пересекаются, т.е. кривая по воде сдвинута в сторону меньших величин $r^* = r/\cos\theta$ по сравнению с октановой кривой, где r — истинный радиус пор, а θ — краевой угол смачивания в воде. Поскольку октан практически идеально смачивает все материалы, то для него $\theta \sim 0$; следовательно, это пересечение означает, что данный материал (КJEC600) смачивается водой еще лучше, чем октаном. Это явление можно назвать “супергидрофильностью”. Его можно объяснить наличием большого количества поверхностных групп, которые гидратируются в воде, что приводит к набуханию материала. Из данных порометрических кривых согласно [12, 13] были рассчитаны величины площади удельной поверхности по октану (2500 $\text{м}^2/\text{г}$) и воде (2600 $\text{м}^2/\text{г}$) (см. табл. 2).

На рис. 8 представлены гальваностатические зарядные и разрядные кривые для суперконденсатора КJEC600/Li для разных удельных токов [79]. Из этих кривых была рассчитана зависимость КПД по энергии от разрядного тока (рис. 9). Как видим, эта зависимость имеет максимум, как и у кривой на рис. 6 для АУ Norit, измеренной в водном электролите 1N LiClO_4 . Наличие этого максимума объяснено выше. В [79] было осуществлено математическое моделирование, которое учитывает оба этих процесса. Из сопоставления рассчитанных и измеренных зарядно-разрядных кривых, приведенных на рис. 8, видно, что эти кривые вполне удовлетворительно согласуются между собой, что может говорить

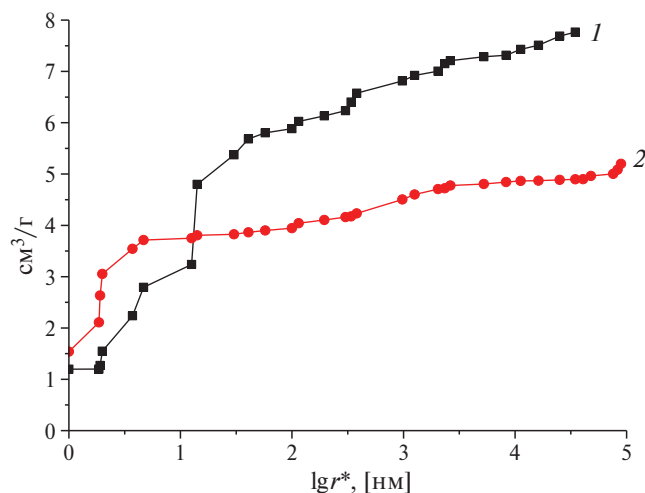


Рис. 7. Интегральные кривые распределения пор по эффективным радиусам, измеренные для сажи КJEC600 МЭКП в октане (1) и в воде (2) [79].

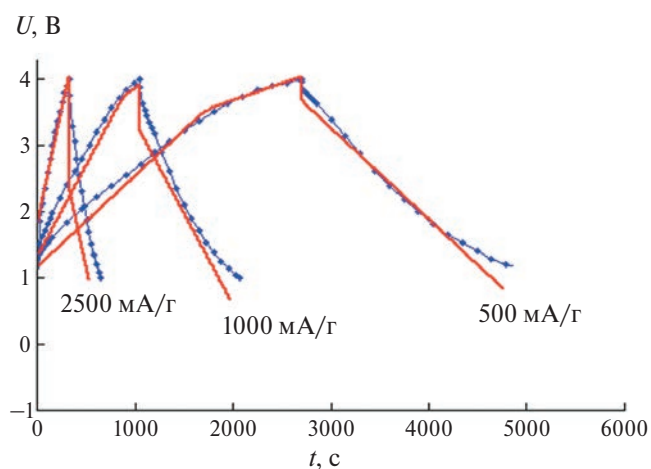


Рис. 8. Гальваностатические зарядные и разрядные кривые для суперконденсатора КJEC600/Li при удельных токах 500 мА/г , 1000 мА/г и 2500 мА/г [79].

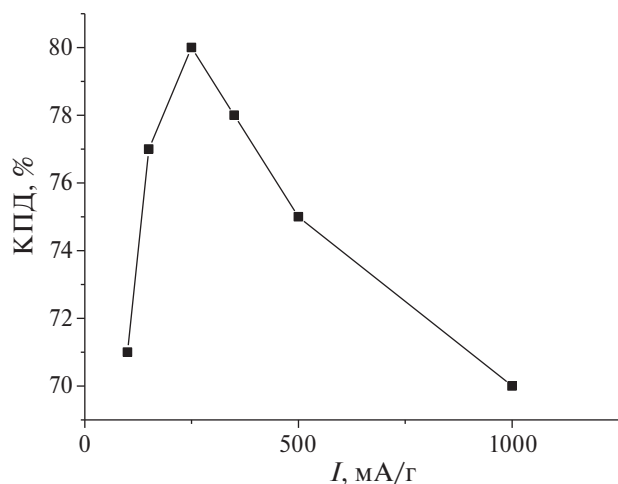


Рис. 9. Зависимость КПД по энергии от разрядного тока для суперконденсатора KJEC600/Li в неводном электролите [79].

о корректности модели. Найденные с помощью фитинга плотность тока обмена и удельная емкость ДЭС на истинную поверхность оказываются равны соответственно $i_{0,ad} = 3.6 \cdot 10^{-29} \text{ А/см}^2$ и $C_{dl} = 4.7 \text{ мкФ/см}^2$. Столь малые токи обмена начинают играть заметную роль при достижении значительных перенапряжений, что видно по изменению наклона кривых заряжения.

1.8 Электролиты, используемые в ДСК

Согласно разделу 1.2, для получения высокой удельной энергии используемые в ДСК электролиты должны иметь максимально высокое напряжение разложения и широкую рабочую область потенциалов. Кроме того, они должны обладать устойчивостью в области температур от -30 до $+70^\circ\text{C}$. Основными недостатками водных электролитов являются: низкое разрядное напряжение, узкая рабочая температурная область, высокая коррозионная активность. Неводные жидкие электролиты имеют более высокое напряжение разложения ($>2.3 \text{ В}$), широкие области рабочих температур, высокую коррозионную устойчивость. К их недостаткам относятся низкая электропроводность и небольшие величины удельной емкости углеродных электродов, необходимость тщательной изоляции от внешних воздействий, высокая стоимость. Однако ДСК с водными электролитами имеют более высокую общую емкость, чем с неводными электролитами.

Емкость ДСК с неводными электролитами увеличивается с уменьшением размера ионов [2]: $\text{BF}_4^- > \text{PF}_6^- > \text{Et}_4\text{N}^+ > \text{B}_4\text{N}^- > \text{B}_4\text{N}^-$.

В качестве растворителей для органических жидких электролитов применяются: ПК [51, 86–88], ГБЛ [58, 89], N-N-диметилфор-

мамид [58], этиленкарбонат [89], сульфолон, 3-метилсульфолон [88]. LiClO_4 применяется как растворенное вещество в органических жидких электролитах. Высокой электропроводностью обладают четвертичные аммонийные соли. $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ПК}$ наиболее часто используется в качестве органического жидкого электролита для ДСК. ДС емкость для активированного угля в растворе четвертичных аммонийных солей составляет $\sim 130\text{--}150 \text{ Ф/г}$ [83].

Электрохимические свойства органических электролитов на основе четвертичных аммонийных солей зависят от химических структур трех компонентов: растворителя, катиона и аниона [86, 90]. Электропроводность симметричных тетраалкиламмонийных солей с различными анионами снижается в следующем ряду [84]:

Для катионов: $\text{Et}_4\text{N}^+ > \text{Pr}_4\text{N}^+ > \text{Bu}_4\text{N}^+ > \text{Li}^+ > \text{Me}_4\text{N}^+$.

Потенциал восстановления $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ (пропиленкарбонат) ограничивается разложением Et_4N^+ и PC. Многие растворители имеют подобный ограничивающий потенциал 3 В (с. к. э.), который связан с разложением катиона Et_4N^+ . Были исследованы свойства электролитов, основанных на циклических ароматических солях имидазола [2]. Они имеют высокую электропроводность ($>20 \text{ мСм/см}$), широкую область электрохимической стабильности ($>3.5 \text{ В}$), высокую растворимость. Ёмкость ДСК с углеродными электродами и электролитами из солей имидазола составила около 125 Ф/г [2]. Часто в ЭХСК в качестве неводных электролитов с относительно высокой электропроводностью используются электролиты с растворителем ацетонитрилом. Недостаток ацетонитрила — его высокая токсичность.

Среди неводных электролитов особое место занимают так называемые ионные жидкости (ИЖ), представляющие собой органические соли, жидкие при комнатной или близкой к ней температуре. Они состоят из большого органического катиона и существенно меньшего по размерам неорганического или органического аниона. По сравнению с обычными электролитами ИЖ не содержат растворителя. Повышенное внимание к ионным жидкостям обусловлено наличием у них таких свойств, как широкий интервал жидкого состояния ($>300^\circ\text{C}$); некоторые ионные жидкости характеризуются относительно высокой ионной проводимостью [$>10^{-4} (\text{Ом см})^{-1}$] и широким окном потенциалов, негорючестью, способностью функционировать в высокотемпературных режимах, которые не достижимы для других жидких электролитов, нелетучестью

(очень низкое давление паров) и взрывобезопасностью; большинство ИЖ нетоксичны. В ряде работ исследовали применение ионных жидкостей в качестве электролитов суперконденсаторов [80–93]. Наиболее широко используемыми в ЭХСК являются соли имидазолия и пирролидиния, которые обладают наиболее высокой электропроводностью, в то время как окно электрохимической стабильности (ОЭС) достигает даже 5 В (однако эти данные получены в основном для гладких электродов); хотя при этом пока не достигнута высокая циклируемость. Видимо, существует пока еще не установленная причина, почему для пористых электродов реальное окно потенциалов существенно меньше. В [80] были разработаны квазитвердотельные углеродные суперконденсаторы с ИЖ (гидросульфат $\text{PII-1-этил-3-метилимидазолия}$ (EMIHSO_4)) на основе полимерной смеси поливинилового спирта и поливинилпирролидона и были получены высокая удельная емкость 485 Ф/г и удельная энергия 24.3 Вт ч/кг с длительной циклической работой до 5000 циклов при ОЭС 1.6 В.

Для получения высокой емкости ЭХСК с ИЖ должны иметь достаточно большой объем мезопор с размерами, большими, чем размер крупных катионов ИЖ. Однако, с другой стороны, емкость ДСК пропорциональна удельной поверхности. Следовательно, удельная поверхность углеродных пористых электродов должна определяться именно мезопорами, а не микропорами. В [82] были разработаны ЭХСК с АУ-электродами и с электролитом на основе ИЖ, АУ-электроды на основе биомассы обладали сверхвысоким объемом мезопор $1.85 \text{ см}^3/\text{г}$ и площадью удельной поверхности $1771 \text{ м}^2/\text{г}$. Была получена емкость ДЭС до 188 Ф/г при плотности тока 1 А/г, высокая удельная энергия 80 Вт ч/кг и удельная мощность 870 Вт/кг с длительной циклической работой до 5000 циклов при окне ОЭС 2.7 В. В [83] сообщается о достижении в ЭХСК с ИЖ ОЭС до 4.0 В, удельной энергии 20 кВт ч/кг и удельной мощности 3.1 кВт/кг при циклируемости до 1000 циклов. Как видим, большая величина ОЭС была достигнута при невысокой циклируемости. В [88] была развита теория для описания влияния небольшого количества воды, растворенной в ионной жидкости вблизи поверхности электрода. Были описаны короткодействующие взаимодействия между ионами, молекулами воды и электродом. Было исследовано: (1) специфическое взаимодействие ионов и молекул с электродом, которое отвечает за их специфическую адсорбцию; (2) гидрофильность/гидрофобность ионов. Получены

изотермы электросорбции в зависимости от падения потенциала в ДЭС. Было рассчитано влияние электросорбции воды на дифференциальную емкость ДЭС. Эта интересная работа, являющаяся практически первой в области теории ДСК с ИЖ, представляет существенный интерес, однако она развита для гладких электродов и не учитывает влияние пористой структуры реальных ДСК, что нам представляется важным, поскольку на практике для ДСК с пористыми электродами не удается получить максимальных величин ОЭС.

1.9 Нанопористые угли, полученные разными методами

1.9.1 Активированные угли (АУ)

АУ являются одними из наиболее распространенных электродных материалов для ЭХСК [1, 2, 9, 10, 94–100]. Обычно АУ получают в процессе карбонизации и последующей активации целого ряда природных и синтетических углеродсодержащих материалов. Для приготовления АУ могут быть использованы растительное и животное сырье (древесина, сахар, кокос, скорлупа орехов, фруктовые косточки, кофе, кости и др.), минеральное сырье (торф, угли, пек, смола, кокс), синтетические смолы и полимеры. В ходе карбонизации происходит разложение исходных веществ (прекурсоров) и удаление неуглеродных элементов. В процессе газовой активации водяным паром, диоксидом углерода и кислородом при температурах 500–900°C имеет место окисление, выгорание части неорганизованного углерода и элементарных кристаллитов и формирование развитой пористой структуры частиц АУ. Применяют также жидкофазную активацию с применением щелочи и азотной кислоты. В зависимости от технологии изготовления измеренная методом БЭТ удельная площадь поверхности активированных углей находится в очень широком диапазоне ~ от 500 до 3000 $\text{м}^2/\text{г}$. АУ содержат три вида пор: микропоры, мезопоры и макропоры, причем наибольший вклад в величину площади удельной поверхности вносят микропоры, а затем мезопоры (см. раздел 1.4). Одновременно с изменением пористой структуры углеродных материалов в ходе их обработки происходит формирование химической поверхностной (двумерной) структуры и изменение электрофизических характеристик. Химический состав поверхности АУ, их электрофизические характеристики и пористая структура оказывают важнейшее влияние на электрохимические и емкостные свойства ЭХСК. Величины удельной емкости за счет заряжения ДЭС обычно

находятся в пределах от 50 до 200 Ф/г. С увеличением тока для гальваностатических кривых и скорости развертки потенциала для ЦВА происходит уменьшение емкости.

Обычно угольные электроды в водных растворах циклируют в диапазоне потенциалов от 0 до 1 В (о. в. э.). Нижний предел потенциалов обусловлен выделением водорода на металлических токоотводах, а верхний предел — окислительной коррозией угля. В [99, 100] при исследовании электродов на основе активированного угля ADG и активированных угольных тканей (АУТ) СН900–20 и ТСА были применены графитовые токоотводы. Это позволило циклировать эти электроды в максимальном диапазоне потенциалов от –1 до 1 В (о. в. э.), вследствие высокого перенапряжения выделения водорода на графите и угле. Данные, полученные методом ЦВА, для более наглядного представления применительно к емкостным свойствам, особенно измеренные при разных скоростях развертки потенциала (w), удобно представлять в виде вольт-фарадных кривых, построенных в координатах дифференциальная емкость (C) — потенциал (E), где $C = Id\tau/dE = I/w$, I — ток, $w = dE/d\tau$, τ — время.

На рис. 10 для АУТ СН900 приведено сравнение циклических вольт-фарадных кривых, измеренных в 48.5% H_2SO_4 при разных величинах w в двух областях потенциалов: в области обратимости (от 0.25 до 0.8 В) и в области глубокого заряжения (от –0.5 до 0.8 В). Из кривой 4, измеренной в области обратимости, следует, что здесь имеет место практически только заряжение ДЭС. Из этой кривой следует, что величина емкости ДЭС равна 170 Ф/г. В области отрицательных потенциалов (< -0.1 В) (кривые 1–3) наблюда-

ется протекание фарадеевских процессов с очень большой псевдоемкостью.

Методом гальваностатических кривых была измерена зависимость величины количества электричества Q в 40.3% H_2SO_4 после длительного заряда при потенциале $E = -250$ мВ. Величина Q очень быстро возрастала при очень малых временах заряда в секунды и минуты, и далее продолжала очень медленно возрастать в течение многих десятков часов. Такой очень медленный рост можно объяснить очень медленной диффузией атомов водорода. Известно, что наиболее низкие коэффициенты диффузии имеют место в твердой фазе, на порядки ниже, чем в жидкой фазе. В связи с этим было предположено, что протекание процесса интеркаляции водорода в углерод АУ контролируется замедленной твердофазной диффузией водорода. Было показано, что при глубоком катодном заряжении АУ в процессе интеркаляции водорода в углерод образуется соединение C_xH , а в пределе — C_6H . Было установлено, что сопротивление АУ-электрода возрастает со временем глубокого катодного заряжения. Эта зависимость объясняется изменением химического состава твердой фазы электрода в процессе заряжения: от C к C_xH , а в пределе до C_6H . Максимальный удельный заряд — 1560 Кл/г, что соответствует удельной емкости 1110 Ф/г, — был получен после заряда в течение 22 ч при потенциале $E = -0.31$ В (о. в. э.) в 56.4% H_2SO_4 . Эта величина емкости намного превосходит соответствующие величины, полученные в литературе для углеродных электродов. Как указано выше, удельный заряд, обусловленный заряжением ДЭС, для СН900 равен 240 Кл/г. Разность 1560 Кл/г — 240 Кл/г = 1320 Кл/г. Поскольку, согласно закону Фарадея, для получения соединения C_6H требуется затратить именно 1320 Кл/г, то это доказывает образование в пределе катодного заряжения АУ именно неизвестного ранее соединения C_6H , т.е. гидроксида углерода или карбида водорода. Была разработана и подтверждена экспериментально математическая модель, описывающая процессы заряда — разряда АУ-электродов и учитывающая заряжение ДЭС, интеркаляцию водорода в углерод и его нестационарную твердофазную диффузию, электродную кинетику, ионный перенос по толщине электрода и характеристики его пористой структуры.

На рис. 11 приведена зависимость максимального удельного заряда СН900 от концентрации серной кислоты для времени потенциостатического заряда 18 ч. Как видим, удельный заряд возрастает с увеличением концентрации серной

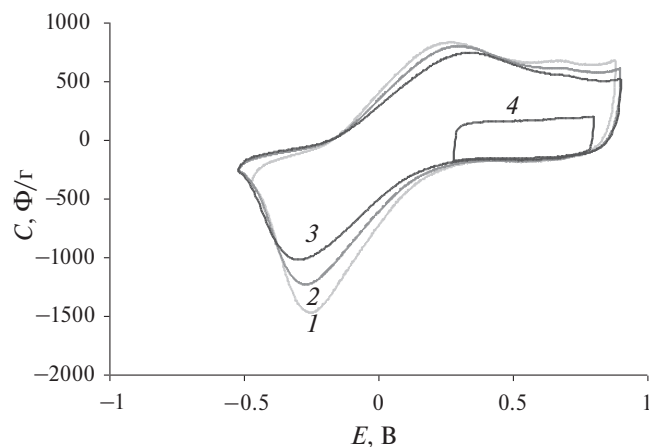


Рис. 10. Вольт-фарадные циклические кривые для АУТ СН900. Скорости развертки потенциалов 0.5 (1), 1.0 (2) и 2.0 мВ/с (3, 4) [100].

кислоты. Как известно, в концентрированных растворах серной кислоты происходит ее интеркаляция в графит и в графитоподобные материалы, возрастающая с ростом этой концентрации. При этом происходит расширение щели между графеновыми слоями, куда проникает кислота, и в данном случае имеет место двойная интеркаляция. Серная кислота интеркалирует в АУ, расширяя межслоевое (межграфеновое) пространство, и в это пространство при глубоком катодном заряде АУ устремляются атомы водорода. Затем они взаимодействуют с графеновыми слоями с образованием в пределе соединения C_6H [99, 100] (гидрид углерода или карбид водорода). В [99, 100] была разработана двумерная математическая модель заряда–разряда ВДУМ, учитывающая заряде ДЭС, интеркаляцию водорода в углерод, твердофазную диффузию водорода, кинетику Батлера–Фольмера, ионный перенос

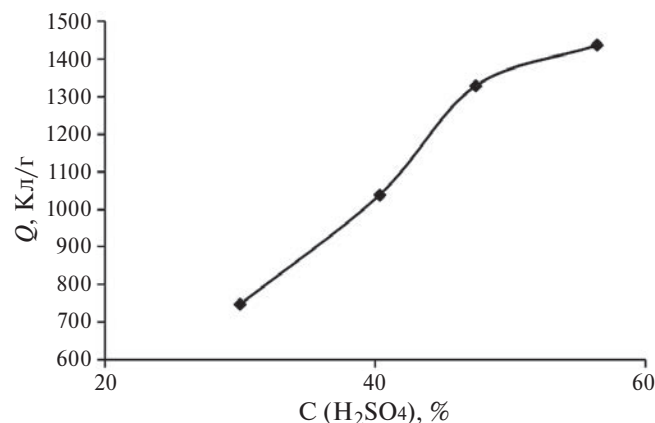


Рис. 11. Зависимость максимального удельного заряда СН900 от концентрации серной кислоты для времени потенциостатического заряда 18 ч [100].

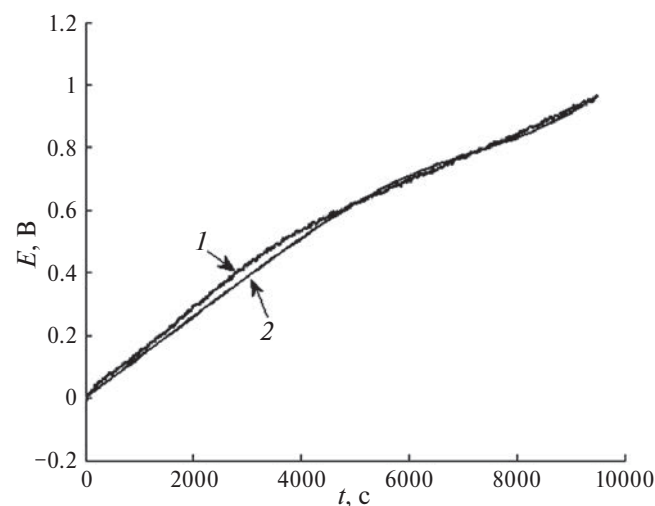


Рис. 12. Фитинг разрядной кривой для плотности тока 2 мА/см^2 . I — экспериментальная, II — расчетная кривые [99, 100].

и распределение потенциала в пористом электроде. На рис. 12 представлен фитинг разрядной кривой для плотности тока 2 мА/см^2 . Как видим, расчетная кривая близка к экспериментальной, что говорит о корректности принятой математической модели. На основании этого фитинга была получена величина коэффициента твердофазной диффузии водорода в углерод АУ $10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$, а также плотность тока обмена интеркаляции водорода $0.5 \cdot 10^{-8} \text{ А/см}^2$.

Из рис. 13 следует, что при заряде–разряде АУ-электрода АГ-3 в 30% H_2SO_4 вклад в емкость вносят заряде ДЭС, псевдоемкость процесса интеркаляции водорода в углерод, а также псевдоемкость редокс-реакций ПГ [100, 101].

На рис. 14 приведены ЦВА-кривые для АУЭ Norit, исходного, восстановленного и окисленного, при скорости развертки потенциала 5 мВ/с [21]. Как видим, у окисленного угля, обладающего

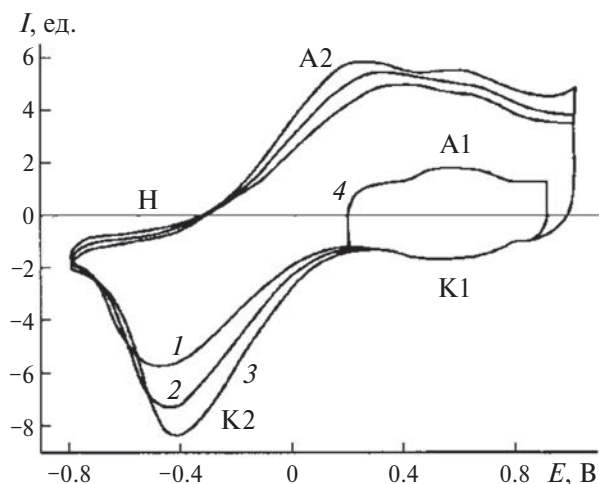


Рис. 13. ЦВА-кривые для АУ АГ-3 в 30% H_2SO_4 . Скорости развертки потенциала, мВ/с : 0.5 (1), 1.0 (2), 2.0 (3, 4) [102].

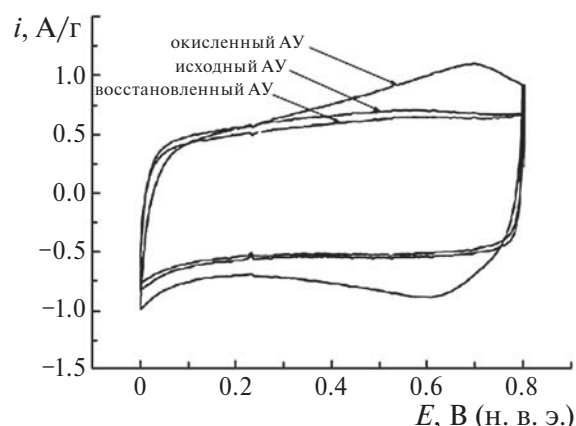


Рис. 14. ЦВА-кривые для АУЭ Norit, исходного, восстановленного и окисленного, при скорости развертки потенциала 5 мВ/с [63].

большим количеством ПГ, имеет место существенная псевдоемкость за счет редокс-реакций ПГ.

1.9.2 Карбидные производные углерода [101–106]

Из различных карбидов металлов (TiC, B_4C , SiC и др.) можно изготавливать высоко-микропористые угли путем термообработки при температуре от 400 до 1200°C в потоке Cl_2 , который растворяет металлы и кремний [101]. $S_{ВЕТ}$ составляла 1000–2000 м²/г. Пористая структура этих углей сильно зависит от карбидных исходников (прекурсоров) и температуры термообработки (ТТО). В этих карбид-производных углях до 800°C формируются в основном микропоры, но при нагревании выше 800°C начинают преобладать мезопоры, и как следствие, $S_{ВЕТ}$ имеет максимум при 800°C для большинства углей. С помощью этих карбидных микропористых углей были созданы ЭХСК и изучено их поведение в различных неводных и водных электролитах, а также обсуждались эффекты влияния размеров ионов электролитов и молекул органических растворителей. Для TiC-производных углей были изготовлены при 500–1000°C, в результате чего средние размеры микропор и $S_{ВЕТ}$ изменялись от 0.7 до 1.1 нм и от 1000 до 1600 м²/г. B_4C производные углерода дали хорошие результаты по скоростям работы в растворе КОН и 86%-ное удержание емкости при изменении скорости развертки потенциала от 2 до 50 мВ/с.

Анализ емкостей карбидных углей (КУ) из SiC (электролит — ионная жидкость) в широком интервале потенциалов показал приблизительно пропорциональность среднеинтегральной удельной емкости и удельной поверхности для КУ-600С и КУ-1500 С. Оценка предельных величин разрядных емкостей при глубоком катодном заряде дает 1500 Кл/г для SiC-600С и 1250 Кл/г для TiC-600С. Они согласуются с предельной величиной емкости в 1560 Кл/г (или 1100 Ф/г), полученной ранее для активированной углеродной ткани СН900 (см. раздел 1.9.1). Эта величина обусловлена образованием соединения C_6H .

В [104] были синтезированы карбидные угли на основе TiC с использованием никелевого катализатора. Варьирование количества катализатора позволяло заданным образом изменять пористую структуру карбидного угля. В результате получалась УП в интервале от 1500 до 300 м²/г. В [105] для изготовления прекурсора SiC был применен известный в промышленности метод для производства полиорганосилесквиоксанов с различным

соотношением фенильных и винильных функциональных групп, которые затем подверглись пиролизу с получением оксикарбидов кремния. Такие керамические материалы на основе полимера хорошо подходят в качестве прекурсора для карбидных материалов. Удаление кремния и кислорода в результате хлорного травления при 1200°C приводило к образованию нанопористого углерода с УП от 2014 до 2114 м²/г. В результате такие карбидные угли являются привлекательными для электродов суперконденсаторов большой мощности. Для таких ЭХСК при низких скоростях в 1М тетрафторборате тетраэтиламмония в ацетонитриле была получена емкость 116 Ф/г при 5 мА/г и 80 Ф/г при очень высоких скоростях (100 А/г). В последние годы в качестве прекурсора карбидных углей стали использовать WC. В [106] испытания в 1М H_2SO_4 полученных таким образом ДСК дали довольно высокую удельную емкость 477 Ф/г.

1.9.3 Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки являются перспективными для применения в качестве электродных материалов ЭХСК [106–115]. Их отличительными чертами являются не только большая площадь открытой поверхности и разные пространства для хранения ионов электролита, но также высокая электропроводность.

Внешняя поверхность стенок УНТ состоит в основном из базальной плоскости графита. На такой идеальной поверхности, как у УНТ, вследствие высокой поляризации большая емкость ДЭС имеет место при широком окне потенциалов. Большинство из УНТ соединены друг с другом за счет сил Ван-дер-Ваальса, где только внешние трубки в пучке подвергаются воздействию электролита и расслоению пространства между трубками, которое с трудом используется для формирования ДЭС. Внутренняя поверхность нанотрубок в принципе также подходит для проникновения ионов электролита, однако здесь есть определенные ограничения: во-первых, вследствие очень малого внутреннего диаметра (1.3–1.6 нм) большинство ионов не может проникнуть внутрь нанотрубок, во-вторых, из-за гидрофобности внутренней поверхности водные электролиты не смачивают это внутреннее пространство. Межслоевое пространство в стенках многостенных нанотрубок может быть доступным для интеркаляции ионов электролита, таких как Li^+ . Таким образом, может быть возможной как интеркаляция, так и фарадеевская реакция, генерируя при этом псевдоемкость.

В ряде работ для ДСК на основе ОСУНТ в сернокислотном электролите были получены высокие мощностные характеристики — более 20 кВт/кг при очень высоких плотностях тока до нескольких сотен А/г. Такие высокие мощностные характеристики объясняются регулярной структурой пор, расположенных между отдельными нанотрубками и их тяжами [108]. Регулярность пористой структуры означает практическое отсутствие извилистых и гофрированных пор, а значит, максимальную электропроводность электролита в порах.

Для некоторых тщательно очищенных от примесей ОСУНТ было обнаружено появление на кривых ЦВА характерного участка потенциалов с резким падением емкости, что отличает ОСУНТ от других углеродных материалов [2, 108]. Сравнение средней емкости и емкости в области провала показывает соотношение около 3:1, а ширина области провала около 500 мВ. Анализ возможных объяснений подобного вольт-амперного поведения ОСУНТ показывает прямую корреляцию между наблюдаемым эффектом и полупроводниковыми свойствами нанотрубок. С увеличением концентрации серной кислоты потенциал локализации провала смещается в отрицательную область, приводя к некоторому росту перенапряжения выделения водорода. Благодаря подобному эффекту максимальное напряжение для суперконденсаторов с ОСУНТ-электродами в серной кислоте может достигать 1.4 В. Для того, чтобы использовать внутреннюю поверхность ОСУНТ, было проведено раскрытие отверстий на концах трубок путем окисления. Если внутренняя поверхность открытых ОСУНТ может быть полностью использована для формирования ДЭС, то в пределе емкость должна удваиваться. При оптимизации условий окисления супер-ОСУНТ были получены $S_{\text{ВЕТ}}$ более 2000 м²/г, а суперконденсатор, использующий TEABF₄/PC, дал очень высокие величины удельной энергии (24.7 Вт ч/кг) и удельной мощности (98.9 кВт/кг). Основным недостатком ОСУНТ является их большая дороговизна, которая в ближайшее время не дает возможности их широкого практического применения.

По сравнению с ОСУНТ, свойства суперконденсаторов на основе двухстенных углеродных нанотрубок (ДСУНТ) не были столь часто публикуемы, потому что чистые ДСУНТ очень трудно получить. В принципе ДСУНТ и многостенные углеродные нанотрубки обладают меньшей площадью поверхности для формирования ДЭС по сравнению с ОСУНТ [60, 111, 112]. С другой

стороны, было опубликовано множество работ по емкости для МСУНТ, так как они относительно легко синтезируются и значительно дешевле по сравнению с ОСУНТ [2, 114]. В зависимости от методов синтеза и модификаций были получены различные типы МСУНТ с различными величинами удельной поверхности. Их удельные емкости, полученные в водных и неводных электролитах, составляли от 10 до 100 Ф/г. Однако, они не столь велики по сравнению с АУ. С другой стороны, надо отметить, что объемная емкость C_v относительно высока из-за большой объемной плотности МСУНТ. Синтез МСУНТ часто проводится пиролизом этилена с использованием катализаторов, например, Fe–Co.

В [115] отмечается, что емкость ДЭС для водных электролитов ограничивается гидрофобностью микропор и поэтому эта емкость недостаточно велика (93 Ф/г) по сравнению с графенами. Поэтому в последнее время УНТ часто используются в качестве электропроводных дисперсных носителей для неэлектропроводных оксидов металлов или для некоторых электропроводящих полимеров [111, 112].

В работе [116] сообщается о синтезе и применении в суперконденсаторах многосегментных коаксиальных массивов Au-нанотрубок (УНТ) (см. рис. 15). Эти многосегментные коаксиальные массивы изготавливаются внутри шаблонов из пористого оксида алюминия с использованием комбинации методов электроосаждения, инфильтрации и химического осаждения из паровой фазы. УНТ служат альтернативной добавкой для улучшения электропроводности электродов из оксида марганца в дополнение к характеристикам активного электрода. Результаты показывают, что данные гибридные коаксиальные массивы являются эффективными электродами для

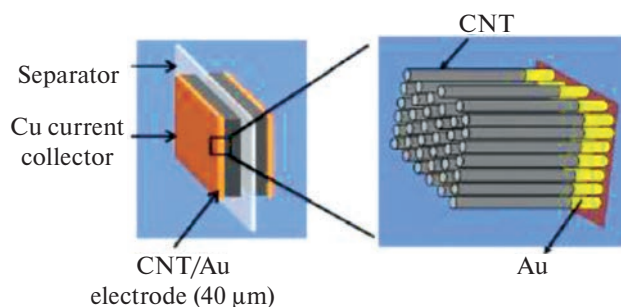


Рис. 15. Принципиальная схема, показывающая устройство суперконденсатора с электродами УНТ/Au. Сегмент Au каждого контактирующего электрода со слоем Cu действует как токосъемник. [116]. Separator — Сепаратор, Cu current collector — Медный токоотвод, CNT/Au electrode — УНТ/золотой электрод (40 мкм), CNT — УНТ

применения в суперконденсаторах. В результате были созданы суперконденсаторы с удельной мощностью 33 кВт/кг.

1.9.4 Графены и их производные

Графены были открыты всего около 12 лет назад, за что их создатели получили Нобелевскую премию. И практически сразу были обнаружены замечательные свойства графенов, которые открывают широкие возможности их применения в различных отраслях народного хозяйства, в том числе и в химических источниках тока и в электрохимических конденсаторах, в частности. Единичный слой графенового листа обеспечивает максимальную удельную внешнюю поверхность вплоть до $2675 \text{ м}^2/\text{г}$, доступную для жидкого электролита. На практике графеновые слои образуют пластинки из нескольких единичных графеновых слоев, в результате чего доступная для электролита поверхность уменьшается. Тем не менее, в последнее время были получены обнадеживающие результаты для ЭХСК с графеновыми электродами. Часто графеновые электроды кроме емкости ДЭС обладают также псевдоемкостью фарадеевских редокс-реакций. Восстановленный оксид графена был получен по модифицированному методу Хаммерса. Согласно этой методике, исходный порошок графита при перемешивании и охлаждении добавлялся в смесь концентрированных серной и азотной кислот, и через некоторое время в эту же смесь добавлялось трехкратное по отношению к графиту количество перманганата калия. Затем к ней добавляли раствор пероксида водорода и через час разбавляли трехкратным

количеством дистиллированной воды. После отстаивания в течение нескольких часов верхний прозрачный слой декантировали. Взвешенный осадок фильтровали, промывали дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре до постоянного веса. В результате получали сухой порошкообразный оксид графита. Его подвергали восстановлению методом быстрого нагревания до температуры 1000°C . В момент восстановления происходило расслоение материала с многократным увеличением его объема (эксплозия). Конечный продукт представлял собой порошок из тонких нанослоев, содержащих от 1 до 10 графеновых монослоев в пластинке (см. рис. 16), которые имели разброс по размерам от 1 до 10 мкм в латеральном направлении. На рис. 17 приведено схематическое изображение графеновых слоев оксида графена.

Графеновые монослои группируются в агломераты, между которыми образуются поры с широким (в 4–5 порядков) спектром размеров: микропоры, мезопоры и макропоры. В последнее время в качестве перспективных электродных материалов для ЭХСК стали использовать графены и их производные [117–133].

Графеновые электроды отличаются высокой обратимостью зарядно-разрядных процессов. В [60] показано, что при изменении на порядок удельного тока емкость почти не изменилась. Было также установлено, что в течение 500 циклов емкость практически оставалась постоянной.

В [132] было установлено, что оксид графена обладает протонной проводимостью, а в [133] на этом основании был изготовлен суперкон-

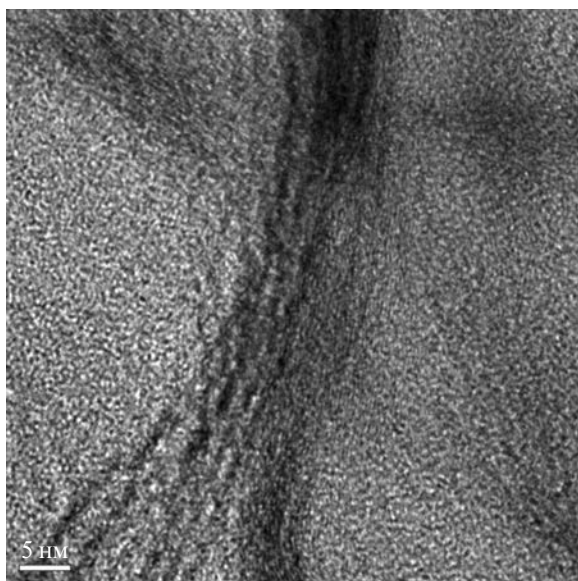


Рис. 16. ТЭМ-микрофотография оксида графена [2].

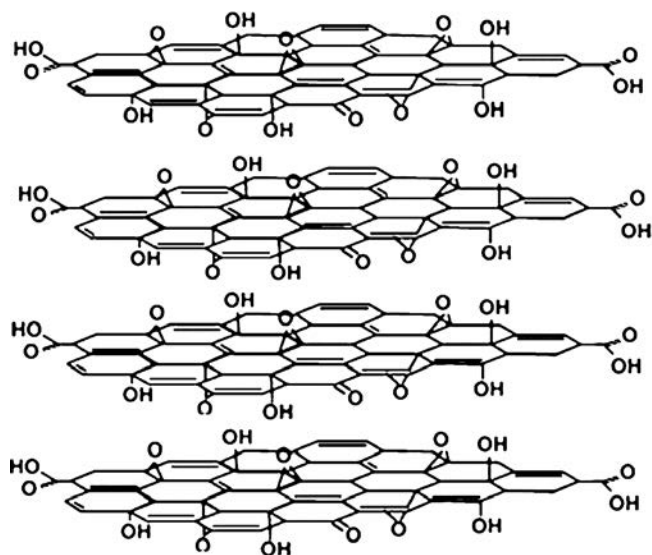


Рис. 17. Схематическое изображение графеновых слоев оксида графена [2].

денсатор, состоящий из сепаратора из оксида графена и двух электродов на основе восстановленного оксида графена. В [131] были получены новые нанокомпозиты на основе частиц сульфида кобальта (Co_3S_4), в форме нанолитков из композита (УНТ) / ВОГ. В качестве оптимального электрода был выбран электрод $r\text{GO100-CNT50-Co}_3\text{S}_4$, который показал отличные электрохимические характеристики со сверхвысокой удельной емкостью 977 Ф/г при 1 А/г и замечательную возможность увеличения скорости до 63% после увеличения плотности тока в 40 раз. При этом получена максимальная плотность энергии 43.5 Вт ч/кг и удельная мощность до 6.9 кВт/кг.

В работе [3] в качестве электродного материала для ДСК был изготовлен тиол-функционализированный, легированный азотом, восстановленный оксид графена. Такой суперконденсатор продемонстрировал высокую плотность энергии/мощности 206 Вт ч/кг (59.74 Вт ч/л)/496 Вт/кг при плотности тока 0.25 А/г и высокую плотность мощности/энергии 32 кВт/кг (9.8 кВт/л)/9.58 Вт ч/кг при плотности тока 50 А/г. Он работал в широком диапазоне напряжений 0–4 В с превосходной циклической стабильностью более 20 000 циклов. В качестве электролита использовалась ионная жидкость EMIMBF₄.

Суперконденсаторы известны своими свойствами быстрого заряда-разряда, часто в десять-сотни раз быстрее, чем аккумуляторы. Тем не менее, по-прежнему существует спрос на суперконденсаторы с еще более быстрыми характеристиками заряда-разряда, чтобы соответствовать требованиям новых технологий. Мощность и скорость у ЭХСК сильно зависят от морфологии материалов их электродов. Идеальной является электропроводящая трехмерная пористая структура, обладающая большой УП для доступа ионов. Используя вспышку света, в [5] был разработан метод создания тесно взаимосвязанных трехмерных графеновых архитектур с большой площадью поверхности и хорошей проводимостью. Преобразованный флэш-графен синтезируется путем восстановления лиофилизированного оксида графена с использованием обычной фотовспышки в качестве фототермического источника. Такой флэш-графен используется в суперконденсаторах типа “таблетка”. Электроды изготавливаются с использованием флэш-преобразования предварительного покрытия или флэш-преобразования оксида графена после нанесения покрытия. Оба метода позволяют получать суперконденсаторы сверх-

высокой мощности (500–700 кВт/кг). Более того, оптимизированные суперконденсаторы сохраняют >50% своей емкости при работе при сверхвысокой плотности тока до 220 А/г.

В работе [6] представлен эффективный метод получения высокопроводящих, гибких пористых углеродных тонких пленок, изготовленных путем химической активации восстановленной бумаги из оксида графена. Эти гибкие углеродные тонкие пленки обладают очень высокой УП (2400 м²/г) при высокой электропроводности в плоскости (5880 См/м). ДСК, содержащий такие углеродные пленки в качестве электродов, продемонстрировал очень высокую высокочастотную характеристику, чрезвычайно низкое эквивалентное последовательное сопротивление порядка 0.1 Ом и выдачу очень высокой мощности около 500 кВт/кг. Хотя сообщалось о более высоких значениях частоты и мощности для графеновых материалов, это самые высокие значения, достигнутые при одновременном сохранении очень высокой удельной емкости и плотности энергии 120 Ф/г и 26 Вт ч/кг соответственно.

В [7] представлен простой и недорогой метод получения иерархически пористого углерода на основе графена из источника биомассы. Трехмерные (3D) углеродные материалы на основе графена были получены путем последовательных стадий, таких как формирование и трансформация полимеров на основе глюкозы в 3D-пеноподобные структуры и их последующая карбонизация с образованием соответствующих макропористых углей с тонкими углеродными стенками на основе графена и поперечными углеродными каркасами. Затем была проведена физическая и химическая активация этого угля для создания микро- и мезопор, тем самым производя иерархически пористые угли на основе графена, полученные из биомассы, с очень высокой УП по БЭТ (3657 м²/г). Благодаря своей исключительно высокой УП, взаимосвязанным иерархическим сетям пор и высокой степени графитизации, этот уголь продемонстрировал высокую удельную емкость 175 Ф/г в электролите в виде ионной жидкости (ИЖ). Суперконденсатор, изготовленный с использованием этого угля, показал максимальную плотность энергии 74 Вт ч/кг и максимальную плотность мощности 408 кВт/кг. Такой подход открывает перспективы для недорогого и легко масштабируемого производства высокоэффективных электродных материалов для суперконденсаторов.

В работе [4] описывается композитная пленка из графена и одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ), приготовленная в процессе смешивания, для использования в качестве электродов в суперконденсаторах с высокой плотностью энергии. Удельные емкости 290.6 Ф/г и 201.0 Ф/г были получены для одного электрода в водном и органическом электролитах, соответственно, с использованием более практичной испытательной системы с двумя электродами. В органическом электролите плотность энергии достигла 62.8 Вт ч/кг, а удельная мощность 58.5 кВт/кг. Добавление одностенных углеродных нанотрубок повысило плотность энергии на 23% и плотность мощности на 31% по сравнению с графеновыми электродами. Электроды графен/УНТ продемонстрировали сверхвысокую плотность энергии 155.6 Вт ч/кг в ионной жидкости при комнатной температуре. Кроме того, удельная емкость увеличивалась на 29% после 1000 циклов в ионной жидкости, что свидетельствует об их отличной цикличности. ОСУНТ действовали как проводящая добавка, разделитель и связующее вещество в суперконденсаторах типа графен/УНТ. Эта работа предполагает, что данные суперконденсаторы графен/УНТ могут быть сравнимы по производительности с никель-металлогидридными аккумуляторами и перспективны для применения в гибридных транспортных средствах и электромобилях. На рис. 18 приведены измеренные в данной работе ЦВА-кривые для УНТ, графенов и композита графен + УНТ. Как видим, во-первых, все эти кривые равновесные, поскольку форма всех этих кривых близка к прямоугольной, и во-вторых, наибольшая емкость получена для композита графен + УНТ.

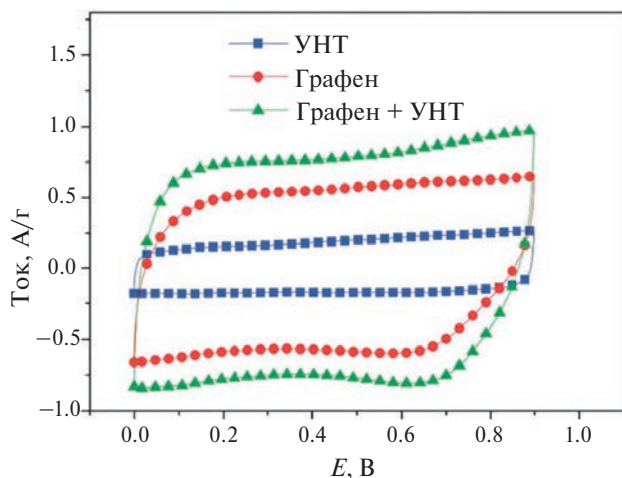


Рис. 18. ЦВА-кривые суперконденсаторов на основе УНТ, графена и УНТ + графен для скорости развертки потенциала 10 мВ/с [4].

2. САМОРАЗРЯД СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

В разделе 1 были подробно перечислены преимущества суперконденсаторов перед аккумуляторами. Однако существенным недостатком ЭХСК является их относительно быстрый саморазряд, выражающийся в снижении напряжения и запасенной энергии после зарядки и размыкания внешней электрической цепи [134–136]. 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 отрицательного явления и выработка мер, снижающих скорость саморазряда, а значит, способствующих расширению применения ЭХСК в различных областях народного хозяйства и обороны.

В [137, 138] 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 [139, 140] было установлено, что скорость саморазряда зависит от таких факторов, как начальное напряжение, температура, продолжительность заряда и предыстория.

2.1 Способы исследования саморазряда суперконденсаторов

На рис. 19 приведены кривые профилей саморазряда, т.е. зависимости изменения напряжения от времени для разных начальных напряжений.

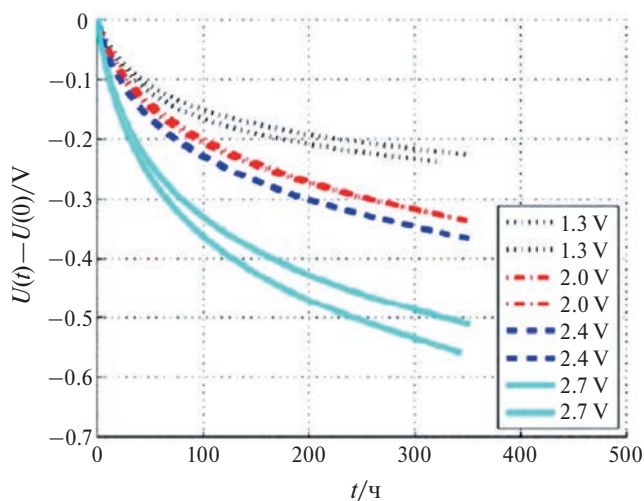


Рис. 19. Зависимости $[U(t) - U(0)]$ от времени, где $U(0)$ – начальное напряжение, $U(t)$ – текущее напряжение для коммерческого ЭХСК марки Supercap с ацетонитрильным электролитом [140]. (Обозначения: U – напряжение, V – вольт).

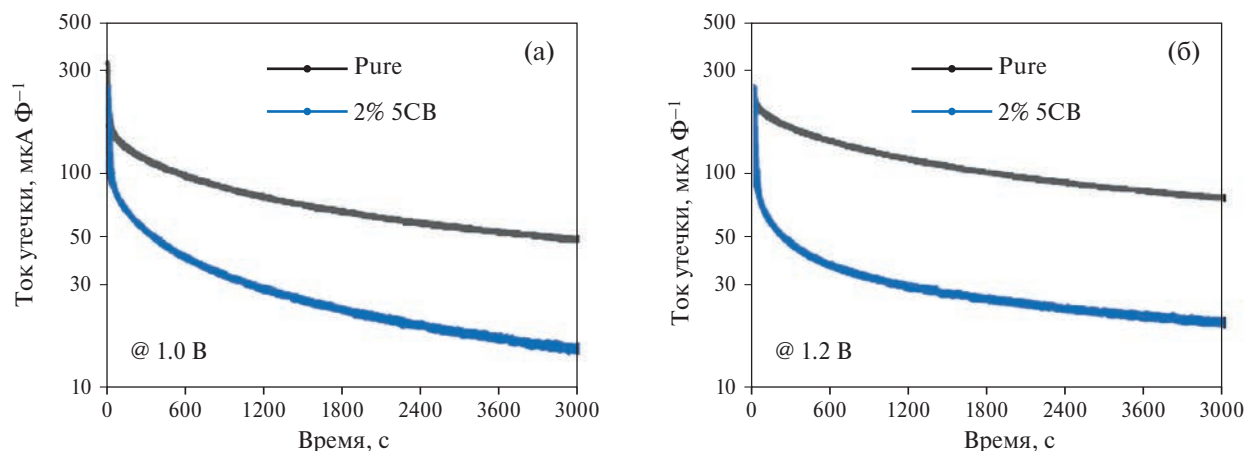


Рис. 20. Токи утечки при различных напряжениях с течением времени: (а) – 1 В, (б) – 1.2 В [141]. (Обозначение: Pure – чистый образец, т.е. без добавок)

жений для коммерческих ЭХСК марки Superspur с ацетонитрильным, т.е. неводным, электролитом [140].

Из этого рисунка видно, что скорость снижения напряжения со временем после размыкания электрической цепи, характеризующая саморазряд, возрастает с увеличением начального напряжения $U(0)$. В работе [140] была разработана простая математическая модель, объясняющая механизмы спада напряжения и токи утечки. Было также показано, что саморазряд увеличивается при повышении температуры.

Другим способом исследования саморазряда является измерение тока утечки, которое 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. 20 приведены зависимости токов утечки при различных напряжениях с течением времени: (а) – 1 В и (б) – 1.2 В [141].

В [141] было проведено сравнительное электрохимическое исследование ЭХСК, содержащего водный электролит 1 М Li_2SO_4 и ЭХСК с жидкокристаллической (ЖК) добавкой 2% 4-п-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 реак-

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

В целом ряде работ саморазряд исследовался методом электрохимического импеданса [142–149]. На рис. 21 приведены измеренные и вычисленные частотные зависимости импеданса для ЭХСК с применением ультратонкого блокирующего слоя электроосажденного поли(п-фениленоксида) (РРО) для уменьшения саморазряда [143].

Эти зависимости рассчитывались путем использования эквивалентной электрической схемы, изображенной на рис. 22.

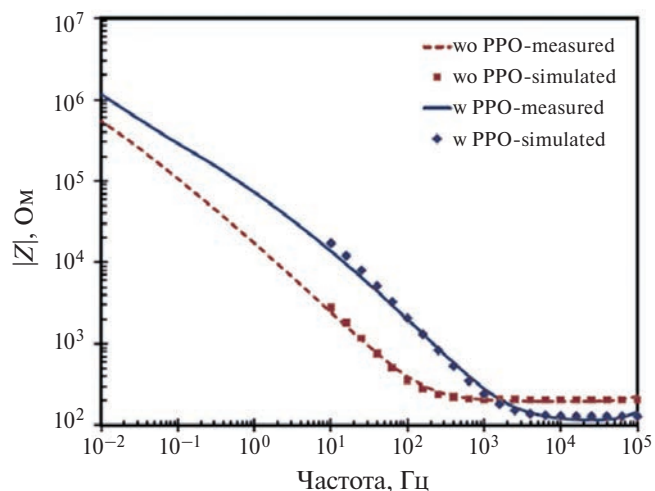


Рис. 21. Измеренные (measured) и вычисленные (simulated) частотные характеристики импеданса СК с РРО (w) и без РРО (wo) [143].

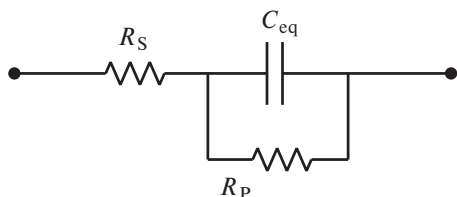


Рис. 22. Электрическая эквивалентная схема для ЭХСК, где C_{eq} – ДЭС, R_s – последовательное сопротивление, R_p – параллельное сопротивление [143].

Из рис. 21 видно, что применение блокирующего слоя приводит к увеличению импеданса в диапазоне частот от 10^{-2} до 10^3 Гц.

2.2 Механизмы саморазряда

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

2.2.1. Перераспределение катионов и анионов в пористом электроде по толщине и по порам разных размеров [150–152]

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 [150–162]. 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.

2.2.2. Челночный перенос ионов – продуктов редокс-реакций с одного электрода на другой и обратно [1, 152, 158–163]

Распространенным случаем такого челночного переноса является процесс, обусловленный наличием в электролите примесей ионов железа. Ионы Fe^{+3} путем 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 [162] 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, а также в виде противоионов поверхностных групп (ПГ) в АУ. Челночный перенос ионов может ограничиваться на разных стадиях [151, 156, 162]:

- 3а – на стадии поляризации электродных реакций, зависящей от каталитической активности этих реакций;
- 3б – на стадии барьера в виде ДЭС;
- 3в – на стадиях диффузионного и электрического переноса ионов между электродами. В [156] 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 перезаряджения, или редокс-реакций примесей, например, Fe^{2+}/Fe^{3+} , или других ионов элементов с переменной валентностью, то зависимость падения напряжения V от логарифма времени ($\lg t$) будет линейной:

$$V_t = V_i - A \lg(t + \theta), \quad (16)$$

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 от t :

$$V_t = V_i - \frac{2zFS D^{\frac{1}{2}} \pi^{\frac{1}{2}} c t^{\frac{1}{2}}}{c}, \quad (17)$$

где D – коэффициент диффузии, c – концентрация ионов, V_t – текущее напряжение, V_i – исходное напряжение, S – УП пористого электрода.

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

$$\ln V_t = \ln V_i - \left(\frac{t}{RC} \right), \quad (18)$$

где R – омическое сопротивление току утечки.

2.2.3 Перенос ионов из мест с высокой концентрацией в места с более низкой концентрацией [162]

Было установлено, что для углеродных электродов с большой концентрацией ПГ процесс саморазряда протекает быстрее [140, 152, 164]. В работах [165, 166] были описаны специальные методы химической модификации электродов для снижения саморазряда, обусловленного наличием определенных ПГ. В [163] был исследован саморазряд для одностенных углеродных нанотрубок с большим количеством ПГ 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 [165] саморазряд исследовали с помощью электродов, состоящих из многостенных углеродных нанотрубок 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 [166]. Удаление активных участков поверхности в результате электрохимического циклирования значительно уменьшает саморазряд, обусловленный положительными углеродными электродами ЭХСК с водными электролитами. Это показано в [155] для ЭХСК с электродами из восстановленного оксида графена.

2.3 Разработка новых суперконденсаторов для повышения их характеристик и минимизации саморазряда

2.3.1 Введение специальных добавок в электролит

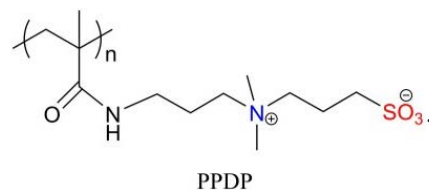
Специальные добавки вводились в электролит для увеличения вязкости, которые приводят к увеличению сопротивления и снижают саморазряд. В [162] в электролит вводили жидкие кристаллы 4-*n*-пентил-4'-цианофенил (5CB) для подавления саморазряда ДСК. Когда ДСК заряжен, то электрическое поле в ДЭС вблизи поверхности электрода индуцирует выравнивание молекул 5CB, вызывая значительно повышенную вязкость жидкости с помощью электрореологического эффекта. В результате диффузия ионов затрудняется, и скорость саморазряда уменьшается.

В работе [167] в качестве добавки к электроли-ту 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.

В [168] добавка на основе изоцианата 2-изоцианатоэтилметакрилата (ICEMA) полимеризовалась двумя методами: электрополимеризацией *in-situ* (EP) и радикальной полимеризацией (RP) на электроде из 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 характеристик заряда/разряда. Метод же EP не имел этого недостатка и продемонстрировал сохраненную емкость и подавление саморазряда.

2.3.2 Твердотельные суперконденсаторы

Другими новыми типами ЭХСК для существенной минимизации саморазряда являются твердотельные суперконденсаторы. Существует ряд вариантов создания твердотельных ЭХСК. В [169] 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



В работе [150] редокс-медиатор метиленовый синий (MB) был введен в смесь поливинилового спирта и поливинилпирролидона (ПВС/PVP), чтобы приготовить гелевый полимерный электролит (ПВС-PVP-H₂SO₄-MB) для квазитвердотельного ЭХСК. При добавлении медиатора MB удельная емкость электрода ЭХСК с электролитом ПВС-PVP-H₂SO₄-MB составляла в H₂SO₄

328 Ф/г, увеличиваясь на 164% по сравнению с таковой у нелегированной системы МВ при той же плотности тока 1 А/г. Плотность энергии ЭХСК увеличивалась с 3.2 до 10.3 Вт ч/кг. Квазитвердотельный ЭХСК показал отличную циклируемость в течение 2000 циклов заряда/разряда.

В [166] сообщалось о создании твердотельных батарей на основе гибких микро-суперконденсаторов (МСК) с электродами, состоящими из узорчатого многослойного графена (МГ), функционализированных многостенных углеродных нанотрубок и гелевого электролита из поливинилового спирта (ПВС)— H_3PO_4 . Такой МСК показал поверхностную емкость 2.54 мФ/см² при скорости сканирования 10 мВ/с, что в 150 раз выше, чем у МСК с электродами из МГ. Эти МСК продемонстрировали сниженный саморазряд.

2.3.3 Суперконденсаторы с ионообменными мембранами

В последние годы были начаты исследования по использованию ионообменных мембран (ИОМ) в ЭХСК [170–173]. Это обусловлено удобной для практики твердотельной конструкцией таких ЭХСК, а также уменьшением саморазряда. В [170] были исследованы твердотельные гибридные суперконденсаторы (ГСК) АУ/ 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 с пористой бумагой и ионообменной мембраной Нафийон, соответственно. Твердотельный гибридный суперконденсатор показал очень низкий саморазряд даже после длительных испытаний на долговечность в течение 270 ч.

В [171] было исследовано электрохимическое поведение мембран Нафийон в твердотельных ЭХСК с композитами: восстановленный оксид графена — мембрана Нафийон 117 — УНТ — 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 при скорости развертки напряжения 10 мВ/с; также был получен существенно сниженный саморазряд.

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 [172] 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. 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 [173].

2.3.4 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 АУ-электродами является зола, состоящая из неорганических компонентов, содержащаяся в прекурсорах из растительных 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 предпринимают необходимые меры, чтобы практически исключить наличие примесей в электролитах с целью минимизации саморазряда. Например, в [174] проводились измерения саморазряда для коммерческого ЭХСК Maxwell BCAP 3000 с номинальной емкостью 3000 Ф и напряжением 2.7 В. Исследования осуществлялись при 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. 23 показаны результаты измерений саморазряда такого ЭХСК. Из этого рисунка следует, что для не очень высоких температур (278, 293 и 308 К) саморазряд

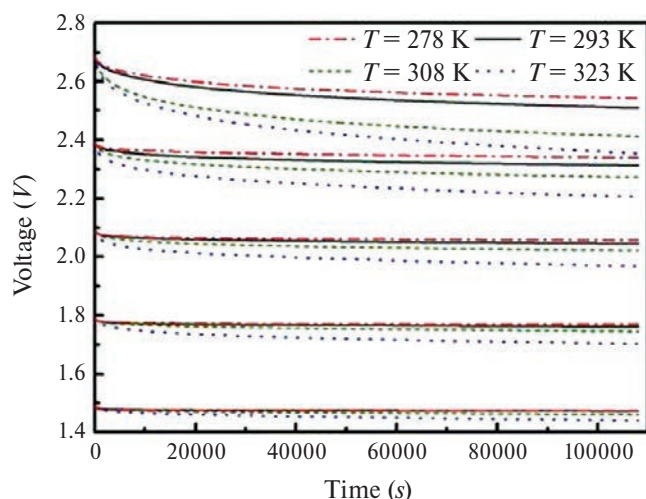


Рис. 23. Профили саморазряда ЭХСК Maxwell BCAP 3000 при разных температурах и начальных напряжениях. (Обозначения: Voltage — напряжение, V — Вольт, Time — время, s — секунды) [174]

был ничтожен на протяжении более 100000 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. Ничтожный саморазряд был достигнут также для коммерческих ЭХСК A600 F компании Nesscap [175].

2.3.5 Методы химической модификации электродов для снижения саморазряда

В [155] было показано, что устранение активных центров поверхности посредством электрохимического 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 ПГ и существенно снижает саморазряд. Было также установлено, что этот метод применим к СК с другими ВДУМ.

2.4 Саморазряд суперконденсаторов с электродами на основе активированных углей

В работе [176] было проведено исследование саморазряда суперконденсатора с электродами на основе активированной углеродной (АУ) ткани CN 900 компании Kuraray с водным электролитом 1 М MgSO_4 . Элементные составы положительного и отрицательного электродов после электрохимической обработки до 1.6 В стали радикально различаться между собой. На поло-

жительном электроде возникла очень большая концентрация водорода и кислорода, что объясняется образованием поверхностных групп (ПГ). 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 противоположенных механизмов. Во-первых, существенный вклад в емкость вносит псевдоемкость фарадеевских редокс-реакций ПГ, 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 току утечки уменьшается при увеличении напряжения, что согласуется с измерениями скорости саморазряда. Показано, что скорость саморазряда СК после 2000 заряд-разрядных циклов меньше по сравнению с соответствующей для исходного состояния ячейки, что объясняется наличием ПГ.

В работе [177] в результате исследования саморазряда симметричного суперконденсатора с электродами на основе АУ Norit и водного электролита 1 М MgSO_4 были получены следующие основные выводы. Показано, что при длительном периоде стабилизации путем потенциостатического заряда наблюдается снижение разрядной емкости в области напряжений, превышающих 0.8 В. Процесс саморазряда может быть условно разделен на две стадии: первичную и основную. Для первичной стадии (время около часа) падение напряжения заряженной ячейки определяется процессами перераспределения заряда по толщине электрода и по порам разных радиусов. Для основной стадии падение напряжения ячейки обусловлено процессами переноса заряда между электродами. Скорость саморазряда в первичной стадии снижается с ростом времени стабилизации. Скорость саморазряда основной стадии (20 ч) имеет минимум от времени стабилизации.

Методом эталонной контактной порометрии была исследована пористая структура и гидрофильно-гидрофобные свойства АУ Норит и соответствующего электрода (АУЭ) в широком интервале радиусов пор от десятых долей нанометра до 100 мкм. Установлено, что АУ и АУЭ обладают как гидрофильными, таки гидрофобными порами. В данном случае водного электролита

электрохимические процессы протекают только в гидрофильных порах. Показано, что основной вклад в УП вносят микропоры с радиусами менее 1 нм. По данным измерения угла смачивания была установлена гидрофилизация не только положительного, но и отрицательного электрода, возникающая в процессе длительных поляризаций ячейки. При этом методами РФЭС и ИК-спектроскопии установлено, что поляризация сопровождается окислением углеродной основы как положительного (что было ожидаемо), так и отрицательного (в меньшей степени) электрода. В частности, на разностных ИК-спектрах отрицательного электрода наблюдали максимум, отвечающий колебаниям эпоксидных функциональных групп. Основываясь на указанных данных, сделано предположение об участии в основной стадии саморазряда частиц, обладающих высокой окислительной способностью.

2.5 Перспективы двойнослойных конденсаторов

Имеются несколько перспективных направлений, в которых будут развиваться суперконденсаторы в ближайшем будущем и в среднесрочной перспективе.

1. В настоящее время из многочисленных видов углеродных электродных материалов наиболее высокими кинетическими характеристиками обладают одностенные углеродные нанотрубки. На их основе были получены в лабораториях импульсные ЭХСК с очень высокой удельной мощностью, приближающейся к 100 кВт/кг при достаточно высокой удельной энергии 20–25 Вт ч/кг. Однако существенным недостатком ОСУНТ является их дороговизна. Поэтому можно предположить, что в среднесрочной перспективе будет разработана массовая достаточно дешевая технология получения ОСУНТ, которая приведет к промышленному выпуску ЭХСК на основе дешевых ОСУНТ.

2. Ожидается усовершенствование технологии получения графенов с целью оптимизации их пористой иерархической структуры таким образом, чтобы существенно увеличить межфазную поверхность углерод/электролит. Графены обладают быстрой кинетикой зарядно-разрядных процессов в отличие от большинства активированных углей и саж, и поэтому их следует в первую очередь использовать в ЭХСК мощностного (импульсного) типа. По своим кинетическим емкостным свойствам существующие графены приближаются к ОСУНТ, но значительно их дешевле.

3. Разработка усовершенствованных ЭХСК с электролитами в виде ионных жидкостей, направленная на решение задачи значительного увеличения окна потенциалов, а значит, и удельной энергии.

4. Вследствие функционирования электродов ЭХСК в очень широком диапазоне времен заряда–разряда (от долей секунды до часов) предполагается существенное расширение областей применения ЭХСК для различных типов потребителей и устройств от высокочастотных электронных схем до электротранспорта и других применений ЭХСК энергетического типа. Из новых областей применения ЭХСК нужно особо выделить хранение и выдачу энергии электрических сетей для сглаживания пиковых нагрузок электрических сетей с разными временами заряда и разряда, рекуперацию энергии торможения двигателей внутреннего сгорания (тепловозы, автомобили, самолеты, суда), для резервирования энергии в железнодорожном транспорте, метро и других видах общественного электротранспорта, для создания больших буферных накопителей энергии в электроэнергетике, телекоммуникационных системах, системах бесперебойного питания особо ответственных объектов, в альтернативной электроэнергетике, для замены аккумуляторных батарей на подстанциях, обеспечение пикового спроса на электроэнергию.

5. Российские ученые из Сколковского института науки и технологий Сколтех (Сколково) в 2019 г. разработали новый способ замещения части атомов углерода на атомы азота в кристаллической решетке суперконденсаторов, который позволяет шестикратно увеличить их емкость, а также увеличить стабильность в циклах заряда–разряда. Изобретенный способ плазменной обработки углеродных наностенок структурной решетки ЭХСК замещает до 3% атомов углерода на атомы азота. Удельная емкость наностенки после такой обработки достигает 600 Ф/г. Данное исследование открывает путь к созданию гибких тонкопленочных суперконденсаторов на основе углеродных наностенок [168].

6. Вследствие очень высокой наукоемкости ЭХСК можно прогнозировать существенный рост их характеристик в ближайшие годы.

Широкое применение ДСК для опреснения воды. Емкостная деионизация воды (ЕДВ). В последние годы в развитых странах стал разрабатываться метод ЕДВ, который является эффективным методом обессоливания солоноватой, морской и промышленной воды [178–190].

В установке ЕДВ поток опресняемой воды прокачивается между двумя пористыми углеродными электродами с высокой удельной поверхностью 300–2500 м²/г, между которыми задается разность потенциалов >1.2 В. Ионы электростатически адсорбируются на внутренней поверхности электрода противоположного знака. Таким образом, происходит зарядка ДЭС аналогично тому, как это имеет место в ДСК [1, 2, 4]. В конце концов поверхность электродов становится насыщенной ионами и должна быть регенерирована. Это осуществляется размыканием электрической цепи или переполусовкой. При этом происходит десорбция ионов из электродов и из установки, и образуется более концентрированный поток раствора. Емкостная опреснительная установка, состоящая как минимум из двух электрохимических ячеек, в целом работает непрерывно, при том, что каждая из ячеек часть времени работает как деионизационная, а другая в этот же период времени — как концентрационная (регенеративная). В итоге получаются два продукта: деионизованная вода и концентрат, который может быть использован на практике. Общность между процессами в ЕДВ и ДСК подтверждается и тем фактом, что одни и те же углеродные электроды на основе ВДУМ могут использоваться в обеих этих системах [2, 178, 180]. Основным преимуществом ЕДВ является самый низкий расход энергии, составляющий примерно одну треть от главного конкурирующего метода — обратного осмоса, который в настоящее время в основном применяется в промышленности.

В [184] было установлено, что измеренная для ЕДВ энергия удаления соли приближается к термодинамическому минимуму для опреснения таких концентрированных растворов, как морская вода. В стадии регенерации энергия возвращается в установку для ЕДВ и поэтому происходит частичная компенсация затрат на деионизацию. Поэтому результирующая энергия деионизации $W_{\text{ЕДВ}}$ равна разности

$$W_{\text{ЕДВ}} = W_{\text{деион}} - W_{\text{конц}}, \quad (19)$$

где $W_{\text{деион}}$ — энергия, затраченная на стадии деионизации, а $W_{\text{конц}}$ — энергия, высвободившаяся при концентрировании. Энергия $W_{\text{ЕДВ}}$ должна учитываться при работе установки, так как она учитывает выигрыш за счет энергии на стадии концентрирования. Этот фактор объясняет минимальные затраты энергии в ЕДВ по сравнению с другими опреснительными методами. В стадии деионизации имеет место зарядка ДСК, а в стадии концентрирования происходит раз-

ряджение ДСК. Огромное значение метода ЕДВ в качестве определяющего класса технологий опреснения было показано в принципиальной статье большого количества признанных авторитетов в области опреснения воды [190].

Анализ показал, что применение метода ЕДВ для получения чистой питьевой воды лимитируется очень высоким электрическим сопротивлением чистой воды в порах углеродных электродов и спейсера (сепаратора). С другой стороны, давно известно, что активированные угли имеют большое количество ионогенных поверхностных групп [61, 62, 191], которые обеспечивают достаточно высокую ионную поверхностную проводимость (ПП) АУ-электродов даже в чистой воде.

После установления факта наличия существенной ПП у АУ стало ясно, что реальным препятствием для получения чистой воды в установках ЕДВ является чрезвычайно высокое сопротивление такой воды в порах обычных пористых сепараторов (спейсеров). Однако, затем в [192, 193] была решена и эта проблема путем замены такого пористого спейсера (обычно стеклянного) на катионо-анионообменную мембрану мозаичной структуры. Мозаичная мембрана (ММ) содержит перемешанные между собой катионитовые и анионитовые частицы в приблизительно одинаковом количестве. Было установлено, что удельная электропроводность (т.е., поверхностная проводимость) ММ, пропитанной чистой водой, достаточно велика, поскольку она обусловлена проводимостью противокатионов и противоанионов.

В результате в [192, 193] был сделан вывод о том, что для получения чистой питьевой воды в установках ЕДВ необходимо заменить пористые спейсеры на мозаичные мембраны, а в качестве электродов необходимо использовать АУ-электроды, обладающие существенной поверхностной проводимостью.

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

1. Conway, B., *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Berlin: Springer Science & Business Media, 2013.

2. 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.
3. Rani, J.R., Thangavel, R., Oh, S.I., Lee, Y.S., and Jang, J.H., An ultra-high-energy density supercapacitor; fabrication based on thiol-functionalized graphene oxide scrolls, *Nanomaterials*, 2019, vol. 9, p. 148.
4. Cheng, Q., Tang, J., Ma, J., Zhang, H., Shinya, N., and Qin, L.C., Graphene and carbon nanotube composite electrodes for supercapacitors with ultra-high energy density, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, vol. 13, p. 17615.
5. Wang, L.J., El-Kady, M.F., and Dubin, S., Flash converted graphene for ultra-high power supercapacitors, *Advanced Energy Mater.*, 2015, vol. 5, p. 1500786.
6. Zhang, L.L., Zhao, X., Stoller, M.D., Zhu, Y., Ji, H., and Murali, S., Highly conductive and porous activated reduced graphene oxide films for high-power supercapacitors, *Nano Lett.*, 2012, vol. 12, p. 1806.
7. Jung, S.H., Myung, Y., and Ki, B.N., Activated biomass-derived graphene-based carbons for supercapacitors with high energy and power density, *Scientific RE-PORTS*, 2018, vol. 8, p. 1915.
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-20096-8>
8. Vorotyntsev, M., *Modern Aspects of Electrochemistry*, N.Y.: Plenum Press, 1986, vol. 17, p. 131.
9. Pandolfo, A.G. and Hollenkamp, A.F., Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power Sources*, 2006, vol. 157, p. 11.
10. Вольфкович, Ю.М., Мазин, В.М., Уриссон, Н.А. Исследование работы двойнослойных конденсаторов на основе углеродных материалов. *Электрохимия*. 1998. Т. 34. С. 825. [Volfkovich, Y.M., Mazin, V.M., and Urisson, N.A., The influence of the porous structure, microkinetics and diffusion properties on the charge-discharge behaviour of conducting polymers, *Russ. J. Electrochem.*, 1998, vol. 34, p. 740.]
11. Volfkovich, Yu.M., Filippov, A.N., and Bagotsky, V.S., *Structural properties of porous materials and powders used in different fields of science and technology*, London: Springer Publisher, 2014.
12. Volfkovich, Yu.M., Sakars, A.V., and Volinsky, A.A., Application of the standard porosimetry method for nanomaterials, *Intern. J. Nanotechnol.*, 2005, vol. 2, p. 292.
13. Rouquerol, J., Baron, G., Denoyel, R., Giesche, H., Groen, J., Klobes, P., Levitz, P., Neimark, A.V., Rigby, S., Skudas, R., Sing, K., Thommes, M., and Unger, K., *Pure Appl. Chem.*, 2012, vol. 84, p. 107.
14. Miller, J.R., Engineering electrochemical capacitor applications, *J. Power Sources*, 2016, vol. 326, p. 726.
15. Вольфкович, Ю.М., Рычагов, А.Ю., Сосенкин, В.Е., Ефимов, О.Н., Осмаков, М.И., Селиверстов, А.Ф. Измерение разными методами удельной поверхности углеродных наноматериалов. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 1222. [Volfkovich, Yu. M., Rychagov, A. Yu., Sosenkin, V.E., Efimov, O.N., Os'makov, M.I., and Seliverstov, A.F., Measuring the Specific Surface Area of Carbon Nanomaterials by Different Methods, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 1099.]
16. Xia, K., Gao, Q., Jiang, J., and Hu, J., Hierarchical porous carbons with controlled micropores and mesopores for supercapacitor electrode materials, *Carbon*, 2008, vol. 46, p. 1718.
17. Xu, H., Wang, L., Zhang, Y., Chen, Y., and Gao, S., Pore-structure regulation of biomass-derived carbon materials for an enhanced supercapacitor performance, *Nanoscale*, 2021, vol. 13, p. 10051.
18. Tang, Z., Li, X., Sun, T., Shen, S., Huixin, X., and Yang, J., Porous crumpled graphene with hierarchical pore structure and high surface utilization efficiency for supercapacitor, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 2018, vol. 272, p. 40.
19. Zhou, Y., Ren, X., Du, Y., Jiang, Y., Wan, J., and Ma, F., In-situ template cooperated with urea to construct pectin-derived hierarchical porous carbon with optimized pore structure for supercapacitor, *Electrochim. Acta*, 2020, vol. 355, 136801.
20. Xing, W., Huang, C.C., Zhuo, S.P., Yuan, X., and Wang, G.Q., Hierarchical porous carbons with high performance for supercapacitor electrodes, *Carbon*, 2009, vol. 47, p. 1715.
21. Yang, X., Zhao, S., Zhang, Z., Chi, Y., and Yang, C., Pore structure regulation of hierarchical porous carbon derived from coal tar pitch via pre-oxidation strategy for high-performance supercapacitor, *J. Colloid Interface Sci.*, 2022, vol. 614, p. 298.
22. Li, Z., Cheng, A., Zhong, W., Ma, H., Si, M., Ye, X., and Li, Z., Facile fabrication of carbon nanosheets with hierarchically porous structure for high-performance supercapacitor, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 2020, vol. 306, 110440.
23. Kim, J., Eum, J.H., Kang, J., Kwon, O., Kim, H., and Kim, D.W., Tuning the hierarchical pore structure of graphene oxide through dual thermal activation for high-performance supercapacitor, *Scientific reports*, 2021, vol. 11, p. 2063.
24. Zhang, X., Zhang, H., Li, C., Wang, K., Sun, X., and Ma, Y., Recent advances in porous graphene materials for supercapacitor applications, *RSC Advances*, 2014, vol. 4, p. 45862.
25. Chen, H., Liu, D., Shen, Z., Bao, B., Zhao, S., and Wu, L., Functional biomass carbons with hierarchical porous structure for supercapacitor electrode materials, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 180, p. 241.
26. Volfkovich, Yu. M., Rychagov, A. Yu., and Sosenkin, V.E., Effect of the Porous Structure on the Electrochemical Characteristics of Supercapacitor with Nanocomposite Electrodes Based on Carbon Nanotubes and Resorcinol-Formaldehyde Xerogel, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 730.
27. Chang, B., Yin, H., Zhang, X., Zhang, S., and Yang, B., Chemical blowing strategy synthesis of nitrogen-rich

- porous graphitized carbon nanosheets: morphology, pore structure and supercapacitor application, *Chem. Engineering J.*, 2017, vol. 312, p. 191.
28. Вольфкович, Ю.М., Михалин, А.А., Рычагов, А.Ю., Сосенкин, В.Е., Бограчев, Д.А. Активированные угли как нанопористые электроно-ионообменники. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 963. [Volkovich, Yu. M., Mikhalin, A. A., Rychagov, A. Yu., Sosenkin, V. E., and Bograchev, D. A., Activated Carbons as Nanoporous Electron-Ion-Exchangers, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 869.]
 29. Lee, E.J., Lee, L., Abbas, M.A., and Bang, J.H., The influence of surface area, porous structure, and surface state on the supercapacitor performance of titanium oxynitride: implications for a nanostructuring strategy, *Phys. Chem.*, 2017, vol. 19, p. 21140.
 30. Luo, X., Chen, X., and Mo, Y., A review of charge storage in porous carbon-based supercapacitors, *New Carbon Materials*, 2021, vol. 36, p. 49.
 31. Zhang, X., Li, H., Zhang, K., Wang, Q., and Qin, B., Strategy for preparing porous graphitic carbon for supercapacitor: balance on porous structure and graphitization degree, *J. Electrochem. Soc.*, 2018, vol. 165, p. A2084.
 32. Xie, L., Su, F., Xie, L., Guo, X., Wang, Z., and Kong, Q., Effect of pore structure and doping species on charge storage mechanisms in porous carbon-based supercapacitors, *Mater. Chem. Front*, 2020, vol. 4, p. 2610.
 33. Heo, Y.J., Lee, H.I., Lee, J.W., Park, M., and Rhee, K.Y., Optimization of the pore structure of PAN-based carbon fibers for enhanced supercapacitor performances via electrospinning, *Composites Part B: Engineering*, 2019, vol. 161, p. 10.
 34. Lin, Z., Xiang, X., Peng, S., Jiang, X., and Hou, L., Facile synthesis of chitosan-based carbon with rich porous structure for supercapacitor with enhanced electrochemical performance, *J. Electroanal. Chem.*, 2018, vol. 823, p. 563.
 35. Long, C., Jiang, L., Wu, X., Jiang, Y., Yang, D., and Wang, C., Facile synthesis of functionalized porous carbon with three-dimensional interconnected pore structure for high volumetric performance, *Carbon*, 2015, vol. 93, p. 412.
 36. Kim, T.Y., Jung, G., Yoo, S., Suh, K.S., and Ruoff, R.S., Activated graphene-based carbons as supercapacitor electrodes with macro- and mesopores, *ACS Nano*, 2013, vol. 7, p. 6899.
 37. Hao, P., Zhao, Z., Tian, J., Li, H., Sang, Y., Yu, G., Cai, H., and Liu, H., Hierarchical porous carbon aerogel derived from bagasse for high performance supercapacitor electrode, *Nanoscale*, 2014, vol. 6, p. 12120.
 38. Shimizu, T., Kobashi, K., and Nakajima, H., Supercapacitor Electrodes of Blended Carbon Nanotubes with Diverse Conductive Porous Structures Enabling High Charge/Discharge Rates, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2021, vol. 4, p. 9712.
 39. Fisher, R.A., Watt, M.R. and Ready, W.J., Functionalized Carbon Nanotube Supercapacitor Electrodes: A Review on Pseudocapacitive Materials, *J. Solid State Sci. Technol.*, 2013, vol. 2, p. 2 M3170.
 40. Zhang, Y., Chen, H., Wang, S., Zhao, X., and Kong, F., Regulatory pore structure of biomass-based carbon for supercapacitor applications, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 2020, vol. 297, 110032.
 41. Liu, X., Li, S., Mi, R., Mei, J., Liu, L.M., Cao, L., Lau, W.M., and Liu, H., Porous structure design of carbon xerogels for advanced supercapacitor, *Appl. Energy*, 2015, vol. 153, p. 32.
 42. Zhi, M., Yang, F., Meng, F., and Li, M., Effects of pore structure on performance of an activated-carbon supercapacitor electrode recycled from scrap waste tires, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2014, vol. 2, p. 1592.
 43. Zhao, J., Lai, C., Dai, Y., and Xie, J., Pore structure control of mesoporous carbon as supercapacitor material, *Mater. Lett.*, 2007, vol. 61, p. 4639.
 44. Jung, S.M., Mafrá, D.L., Lin, C.T., Jung, H.Y., and Kong, J., Controlled porous structures of graphene aerogels and their effect on supercapacitor performance, *Nanoscale*, 2015, vol. 7, p. 4386.
 45. Xiong, C., Li, B., Lin, X., Liu, H., Xu, Y., Mao, J., and Duan, C., The recent progress on three-dimensional porous graphene-based hybrid structure for supercapacitor, *Composites Part B: Engineering*, 2019, vol. 165, p. 10.
 46. Celzard, A., Collas, F., Mareche, J.F., and Furdin, G., Porous electrodes-based double-layer supercapacitors: pore structure versus series resistance, *J. Power Sources*, 2002, vol. 108, p. 153.
 47. Song, M., Zhou, Y., Ren, X., Wan, J., Du, Y., and Wu, G., Biowaste-based porous carbon for supercapacitor: The influence of preparation processes on structure and performance, *J. Colloid Interface Sci.*, 2019, vol. 535, p. 276.
 48. Gang, B., Zhang, F., Li, X., Zhai, B., Wang, X., and Song, Y., A lactuca-derived porous carbon for high-performance electrode materials in supercapacitor: Synergistic effect of porous structure and graphitization degree, *J. Energy Storage*, 2021, vol. 33, 102132.
 49. Borchardt, L., Oschatz, M., and Kaskel, S., Materials Horizons, Tailoring porosity in carbon materials for supercapacitor applications, *Mater. Horiz.*, 2014, vol. 1, p. 157.
 50. Snook, G.A., Kao, P., and Best, A.S., Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 1.
 51. Peng, C., Zhang, S., Jewell, D., and Chen, G.Z., Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors, *Progress in Natural Sci.*, 2008, vol. 8, p. 777.
 52. Вольфкович, Ю.М., Рычагов, А.Ю., Сосенкин, В.Е. Влияние пористой структуры на электрохимические характеристики суперконденсатора с нанокompозитными электродами на основе угле-

- родных нанотрубок и резорцин-формальдегидного ксерогеля. *Электрохимия*. 2022. Т. 58. p. 496. [Volkovich, Yu.M., Rychagov, A. Yu., and Sosenkin, V.E., Effect of the Porous Structure on the Electrochemical Characteristics of Supercapacitor with Nanocomposite Electrodes Based on Carbon Nanotubes and Resorcinol-Formaldehyde Xerogel. *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 730.]
53. Крестинин, А.В., Кнерельман, Е.И., Дремова, Н.Н., Голодков, О.Н. Углеродная нанобумага, изготовленная из углеродных нанотрубок/резорцин-формальдегидного ксерогелевого нанокompозита для электрохимических суперконденсаторов. *Электрохимия*. 2023. Т. 59. С. 517. [Krestinin, A.V., Knerel'man, E.I., Dremova, N.N., and Golodkov, O.N., Carbon Nanopaper Produced from Carbon Nanotubes/Resorcinol-Formaldehyde Xerogel Nanocomposite for Electrochemical Supercapacitors, *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, p. 666.]
 54. Ермакова, А.С., Попова, А.В., Чайка, М.Ю., Кравченко, Т.А. Окислительно-восстановительная функционализация углеродных электродов электрохимических конденсаторов. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 687. [Ermakova, A.S., Popova, A.V., Chayka, M.Y., and Kravchenko, T.A., Redox functionalization of carbon electrodes of electrochemical capacitors, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 608.]
 55. de Levie, R., On porous electrodes in electrolyte solutions. I. Capacitance effects, *Electrochim. Acta*, 1963, vol. 8, p. 751.
 56. de Levie, R., On porous electrodes in electrolyte solutions – IV, *Electrochim. Acta*, 1964, vol. 9, p. 1231.
 57. Bograchev, D.A., Volkovich, Yu.M., and Martemianov, S., Diagnostics of supercapacitors using cyclic voltammetry: Modeling and experimental applications, *J. Electroanal. Chem.*, 2023, vol. 935, p. 117322.
 58. Вольфкович, Ю.М. Электрохимические суперконденсаторы (обзор). *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 197. [Volkovich, Yu. M., Electrochemical Supercapacitors (a Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 311.]
 59. Volkovich, Yu.M., The Effect of Structure of Porous Components of Electrochemical Devices on Their Characteristics (A Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, p. 347.
 60. Inagaki, M., Konno, H., and Tanaike, O., Carbon materials for electrochemical capacitors, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 7880.
 61. Tarasevich, M.R. *Electrochemistry of carbon materials*, Moscow.: Nauka, 1984.
 62. Tarkovskaya, I.A. *Oxidized carbon*, Kiev: Naukova dumka, 1981.
 63. Соляникова, А.С. (Ермакова, А.С.), Чайка, М.Ю., Парфенов, В.А., Кирик, С.Д., Кравченко, Т.А. Активация мезоструктурированных электродных материалов электрохимических конденсаторов. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 863. [Solyanikova, A.S., Chayka, M. Yu., Parfenov, V.A., Kirik, S.D., and Kravchenko, T.A., Activation of Mesostructured Electrode Materials for Electrochemical Capacitors, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 764.]
 64. Вольфкович, Ю.М., Горончаровская, И.В., Евсеев, А.К., Сосенкин, В.Е. Гольдин, М.М. Влияние электрохимического модифицирования активированных углей полипирролом на их структурные характеристики, состав поверхностных соединений и адсорбционные свойства. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 1616. [Volkovich, Yu.M., Goroncharovskaya, I.V., Evseev, A.K., Sosenkin, V.E., and Gol'din, M.M., The Effect of Electrochemical Modification of Activated Carbons by Polypyrrole on Their Structure Characteristics, Composition of Surface Compounds, and Adsorption Properties, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 1363.]
 65. Volkovich, Yu.M., Rychagov, A. Yu., Mikhailin, A.A., Kardash, M.M., Kononenko, N.A., Ainetdinov, D.V., Shkirskaia, S.A., and Sosenkin, V.E., Capacitive deionization of water using mosaic membrane, *Desalination*, 2018, vol. 426, p. 1.
 66. Oda, H.H., Yamashita, A.S., Minoura, M. Okamoto, and Morimoto, T., Modification of the oxygen-containing functional group on activated carbon fiber in electrodes of an electric double-layer capacitor, *J. Power Sources*, 2006, vol. 158, p. 1510.
 67. Kodama, M., Yamashita, J., Soneda, Y., Hatori, H., and Kamegawa, H., Preparation and electrochemical characteristics of N-enriched carbon foam, *Carbon*, 2007, vol. 45, p. 1105.
 68. Hulicova, D., Kodama, M., and Hatori, H., Electrochemical performance of nitrogen-enriched carbons in aqueous and non-aqueous supercapacitors, *Chem. Mater.*, 2006, vol. 18, p. 2318.
 69. Guo, B., Ma, R., Li, Z., Guo, S., Luo, J., Yang, M., Liu, Q., Thomas, T., and Wang, J., Hierarchical N-Doped Porous Carbons for Zn-Air Batteries and Supercapacitors, *Nano-Micro Letters*, 2020, vol. 12, p. 2.
 70. Ghosh, S., Jeong, S.M., and Polaki, S.R., A review on metal nitrides/oxyntitrides as an emerging supercapacitor electrode beyond oxide, *Korean J. Chem. Eng.*, 2018, vol. 35, p. 1389.
 71. Kodama, M., Yamashita, J., Soneda, Y., Hatori, H., Kamegawa, K., and Moriguchi, I., Structure and electrochemical capacitance of nitrogen-enriched mesoporous carbon, *Chem. Lett.*, 2006, vol. 35, p. 680.
 72. Li, W., Chen, D., Li, Z., Shi, Y., Wang, Y., Huang, J., Zhao, D., and Jiang, Z., Nitrogen enriched mesoporous carbon spheres obtained by a facile method and its application for electrochemical capacitor, *Electrochim. Commun.*, 2007, vol. 9, p. 569.
 73. Konno, H., Onishi, H., Yoshizawa, N., and Azumi, K., MgO-templated nitrogen-containing carbons derived from different organic compounds for capacitor electrodes, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 667.
 74. Frackowiak, E., Lota, G., Machnikowski, J., Vix-Gutrl, C., and Beguin, F., Optimisation of supercapacitors using carbons with controlled nanotexture and nitrogen content, *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, p. 2209.

75. Guo, H. and Gao, Q., Boron and nitrogen co-doped porous carbon and its enhanced properties as supercapacitor, *J. Power Sources*, 2009, vol. 186, p. 551.
76. Konno, H., Ito, T., Ushiro, M., Fushimi, K., and Azumi, K., High capacitance B/C/N composites for capacitor electrodes synthesized by a simple method, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 1739.
77. Sepehri, S., Garcia, B.B. Zhang, Q., and Cao, G., Enhanced electrochemical and structural properties of carbon cryogels by surface chemistry alteration with boron and nitrogen, *Carbon*, 2009, vol. 47, p. 1436.
78. Volfkovich, Yu.M., Bograchev, D.A., Rychagov, A. Yu., Sosenkin, V.E., and Chaika, M. Yu., Supercapacitors with carbon electrodes. Energy efficiency: modeling and experimental verification, *J. Solid State Electrochem.*, 2015, vol. 19, p. 1.
79. Bograchev, D.A., Gryzlov, D. Yu., Sosenkin, V.E., and Volfkovich, Yu.M., Modeling and experimental verification of operation of supercapacitors with carbon electrodes in non-aqueous electrolytes. The energy efficiency, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 319, p. 552.
80. Yadav, N., Yadav, Ne., and Hashmi, S.A., Ionic liquid incorporated, redox-active blend polymer electrolyte for high energy density quasi-solid-state carbon supercapacitor, *J. Power Sources*, 2020, vol. 451, p. 1.
81. Vancov, T., Alston, A.S., Brown, T., and McIntosh, S., Use of ionic liquids in converting lignocellulosic material to biofuels, *Renewable Energy*, 2012, vol. 45, p. 1.
82. Lu, Y., Zhang, S., Yin, J., Bai, C., Zhang, J., Li, Y., Yang, Z., Ge, M., Zhang, L., Wei, M., Ma, M., Ma, Y., and Chen, Y., Mesoporous activated carbon materials with ultrahigh mesopore volume and effective specific surface area for high performance supercapacitors, *Carbon*, 2017, vol. 124, p. 64.
83. Eftekhari, A., Supercapacitors utilising ionic liquids, *Energy Storage Mater.*, 2017, vol. 9, p. 47.
84. Lane, G.H., Electrochemical reduction mechanisms and stabilities of some cation types used in ionic liquids and other organic salts, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 83, p. 513.
85. Bodin, C., Mourad, E., Zigah, D., Le, S., Vot, S.A., Freunberger, F., Favier, and Fontaine, O., Biredox ionic liquids: new opportunities toward high performances supercapacitors, *Faraday Discussions*, 2017, vol. 22, p. 1.
86. Denshchikov, K.K., Izmaylova, M.Y. Zhuk, A.Z., Vygodskii, Y.S., Novikov, V.T., and Gerasimov, A.F., 1-Methyl-3-butylimidazolium tetrafluoroborate with activated carbon for electrochemical double layer supercapacitors, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 7506.
87. Kondrat, S., Wu, P., Qiao, R., and Kornyshev, A.A., Accelerating charging dynamics in subnanometre pores, *Nature Mater.*, 2014, vol. 13, p. 387.
88. Budkov, Y.A., Kolesnikov, A.L., Goodwin, Z.A., Kiselev, M.G., and Kornyshev, A.A., Theory of electrosorption of water from ionic liquids, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 284, p. 346.
89. Lazzari, M., Mastragostino, M., and Soavi, F., Capacitance response of carbons in solvent-free ionic liquid electrolytes, *Electrochem. Commun.*, 2007, vol. 9, p. 1567.
90. Lin, Z., Barbara, D., Taberna, P.L., Katherine, Van Aken, L., Anasori, B., Gogotsi, Y., and Simon, P., Capacitance of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{M}$. Xene in ionic liquid electrolyte, *J. Power Sources*, 2016, vol. 326, p. 575.
91. Yochelis, A., Transition from non-monotonic to monotonic electrical diffuse layers: impact of confinement on ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, vol. 16, p. 2836.
92. Arbizzani, C., Biso, M., Cericola, D., Lazzari, M., Soavi, F., and Mastragostino, M., Safe, high-energy supercapacitors based on solvent-free ionic liquid electrolytes, *J. Power Sources*, 2008, vol. 185, p. 1575.
93. Lane, G.H., Electrochemical reduction mechanisms and stabilities of some cation types used in ionic liquids and other organic salts, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 83, p. 513.
94. Rychagov, A. Yu., Izmailova, M. Yu., Sosenkin, V.E., Volfkovich, Yu.M., and Denshchikov, K.K., Electrochemical behavior of dispersed carbon in electrolytes based on the ionic liquid 1-methyl-3-butylimidazolium tetrafluoroborate, *Electrochem. Energetics*, 2015, vol. 15, p. 3.
95. Lu, Y., Zhang, S., Yin, J., Bai, C., Zhang, J., Li, Y., Yang, Y., Ge, Z., Zhang, M., Wei, L., Ma, M., Ma, Y., and Chen, Y., Mesoporous activated carbon materials with ultrahigh mesopore volume and effective specific surface area for high performance supercapacitors, *Carbon*, 2017, vol. 124, p. 64.
96. Efimov, M.N., Sosenkin, V.E., Volfkovich, Yu.M., Vasilev, A.A., Muratov, D.G., Baskakov, S.A., Efimov, O.N., and Karpacheva, G.P., Electrochemical performance of polyacrylonitrile-derived activated carbon prepared via IR pyrolysis, *Electrochem. Commun.*, 2018, vol. 96, p. 98.
97. Borenstein, A., Hanna, O., Attias, R., and Luski, S., Thierry Brousse and Doron Aurbach. Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: a review, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, p. 12653.
98. Wang, H., Zhong, Y., Li, Q., Yang, J., and Dai, Q., Cationic starch as a precursor to prepare porous activated carbon for application in supercapacitor electrodes, *J. Phys. and Chem. Solids*, 2008, vol. 69, p. 2420.
99. Volfkovich, Y.M., Mikhailin, A.A., Bograchev, D.A., Sosenkin, V.E., and Bagotsky, V.S., Studies of supercapacitor carbon electrodes with high pseudocapacitance, *Recent Trend in Electrochem. Sci. and Technology*, 2012, p. 159.
100. Volfkovich, Yu.M., Bograchev, D.A., Mikhailin, A.A., and Bagotsky, V.S., Supercapacitor carbon electrodes with high capacitance, *J. Solid State Electrochem.*, 2014, vol. 18, p. 1351.
101. Rychagov, A. Yu., Volfkovich, Yu.M., Vorotyntsev, M.A., Kvacheva, L.D., Konev, D.V., Krestinin, A.V., Kryazhev, Yu.G., Kuznetsov, V.L., Kukushkina, Yu.A., Mukhin, V.M., Sokolov, V.V., and

- Chervonobrodov, S.P., Promising electrode materials for supercapacitors, *Electrochem. Energetics*, 2012, vol. 12, p. 167.
102. Rychagov, A. Yu. and Volfkovich, Yu.M., Interaction of activated carbon electrodes with sulfuric acid solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 2007, vol. 43, p. 1273.
 103. Nishihara, H., Itoi, H., Kogure, T., Hou, P., Touhara, H., Okino, F., and Kyotani, T., Investigation of the ion storage/transfer behavior in an electrical double layer capacitor by using ordered microporous carbons as model materials, *Chemistry Eur. J.*, 2009, vol. 15, p. 5355.
 104. Krüner, B., Odenwald, C., Tolosa, A., Schreiber, A., Aslan, M., Kickelbick, G., and Presser, V., Carbide-derived carbon beads with tunable nanopores from continuously produced polysilsesquioxanes for supercapacitor electrodes, *Sustainable Energy Fuels*, 2017, vol. 1, p. 1588.
 105. Presser, V., Heon, M., and Gogotsi, Y., Carbide-derived carbons—from porous networks to nanotubes and graphene, *Advanced Functional Materials*, 2011, vol. 21, p. 810.
 106. Dhaka, T.P., Chapter 8 — Simple Parallel-Plate Capacitors to High—Energy Density Future Supercapacitors: A Materials Review (Carbide-Derived Carbon — an overview), *Emerging Mater. for Energy Conv. and Storage*, 2018, p. 247.
 107. Yang, X., Fei, B., Ma, J., Liu, X., Yang, S., Tian, G., Jiang, Z., Yang, S., Tian, G., and Jiang, Z., Porous nanoplatelets wrapped carbon aerogel by pyrolysis of regenerated bamboo cellulose aerogels as supercapacitor electrodes, *Carbohydrate Polymers*, 2018, vol. 180, p. 385.
 108. Volfkovich, Yu.M., Rychagov, A. Yu., Sosenkin, V.E., and Krestinin, A.V., Power electrochemical supercapacitor based on carbon nanotubes, *Electrochem. Energetics*, 2008, vol. 8, p. 106.
 109. Yang, Z., Tian, J., Yin, Z., Cui, C., Qian, W., and Wei, F., Carbon nanotube- and graphene-based nanomaterials and applications in high-voltage supercapacitor: A review, *Carbon*, 2019, vol. 141, p. 467.
 110. Вольфкович, Ю.М., Рычагов, А.Ю., Сосенкин, В.Е., Ефимов, О.Н., Осьмаков, М.И., Селиверстов, А.Ф. Измерение разными методами удельной поверхности углеродных наноматериалов. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 1222. [Volfkovich, Yu.M., Rychagov, A. Yu., Sosenkin, V.E., Efimov, O.N., Os'makov, M.I., and Seliverstov, A.F., Measuring the Specific Surface Area of Carbon Nanomaterials by Different Methods, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 1099.]
 111. Dong, B., He, B.L., Xu, C.L., and Li, H.L., Preparation and electrochemical characterization of polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composites for supercapacitor, *Mater. Sci. and Engineering B*, 2007, vol. 143, p. 7.
 112. Wang, J., Xu, Y., Chen, X., and Sun, X., Capacitance properties of single wall carbon nanotube/polypyrrole composite films, *Composites Sci. and Technol.*, 2007, vol. 67, p. 2981.
 113. Dong, B., He, B.L., Xu, C.L., and Li, H.L., Preparation and electrochemical characterization of polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composites for supercapacitor, *Mater. Sci. and Engineering B*, 2007, vol. 143, p. 7.
 114. Honda, Y., Takeshige, M., Shiozaki, H., Kitamura, T., Yoshikawa, K., Chakarabarti, S., Suekane, O., Pan, L., Nakayama, Y., Yamagata, M., and Ishikawa, M., Vertically aligned double-walled carbon nanotube electrode prepared by transfer methodology for electric double layer capacitor, *J. Power Sources*, 2008, vol. 185, p. 1580.
 115. Chee, W.K., Lim, W.K., Zainal, H.N., Huang, Z., Harrison, N.M., and Andou, Y., Flexible Graphene-Based Supercapacitors: A Review, *J. Phys. Chem. C*, 2016, vol. 120, p. 4153.
 116. Reddy, A.L., Shaijumon, M.M., and Gowda, S.R., Multisegmented Au-MnO₂/Carbon Nanotube Hybrid Coaxial Arrays for High-Power Supercapacitor Applications, *J. Phys. Chem. C*, 2010, vol. 114, p. 658.
 117. Huang, Y., Liang, J., and Chen, Y., An overview of the applications of graphene-based materials in supercapacitors, *Mano-Micro Small*, 2012, vol. 8, p. 1805.
 118. Eftekhari, A., Shulga, Y.M., Baskakov, S.A., and Gutsev, G.L., Graphene oxide membranes for electrochemical energy storage and conversion, *Intern. J. Hydrogen energy*, 2018, vol. 43, p. 2307.
 119. Shulga, Yu.M., Baskakova, S.A., Baskakova, Yu.V., Lobach, A.S., Kabachkov, E.N., Volfkovich, Yu.M., Sosenkin, V.E., Shulga, N. Yu., Nefedkin, S.I., Kumar, Y., and Michtchenko, A., Preparation of graphene oxide-humic acid composite-based ink for printing thin film electrodes for micro-supercapacitors, *J. Alloys and Compounds*, 2018, vol. 730, p. 88.
 120. Shulga, Yu.M., Baskakov, S.A., Baskakova, Y.V., Lobach, A.S., Volfkovich, Yu.M., Sosenkin, V.E., Shulga, N.Y., Parkhomenko, Y.N., Michtchenko, A., and Kumar, Y., Hybrid porous carbon materials derived from composite of humic acid, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 2017, vol. 245, p. 24.
 121. Кряжев, Ю.Г., Вольфкович, Ю.М., Мельников, И.П., Рычагов, А.Ю., Тренихин, М.В., Солодовниченко, В.С., Лихолобов, В.А. Синтез и исследование электрохимических свойств нанокompозита с графеноподобными частицами, встроенными в высокопористую углеродную матрицу. *Журн. физикохимии поверхности и защита материалов*. 2017. Т. 53. С. 422. [Kryazhev, Yu.G., Volfkovich, Yu.M., Mel'nikov, V.P., Rychagov, A. Yu., Trenikhin, M.V., Solodovnichenko, V.S., and Likholobov, V.A., Synthesis and study of electrochemical properties of nanocomposites with graphene-like particles integrated into a high-porosity carbon matrix, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2017, vol. 53, p. 422.]
 122. Shulga, Yu.M., Baskakov, S.A., Baskakova, Yu.V., Volfkovich, Yu.M., Shulga, N. Yu., Skryleva, E.A.,

- Parkhomenko, Y.N., Belay, K.G., Gutsev, G.L., Rychagov, A.Y., Sosenkin, V.E., and Kovalev, I.D., Supercapacitors with graphene oxide separators and reduced graphite oxide electrodes, *J. Power Sources*, 2015, vol. 279, p. 722.
123. Ke, Q. and Wang, J., Graphene-based materials for supercapacitor electrodes e A review, *J. Materiomics*, 2016, vol. 2, p. 37.
 124. Lee, H. and Lee, K.S., Interlayer distance controlled graphene, supercapacitor and method of producing the same, *US Patent* 10, 214, 422 B2, 2019.
 125. Yang, X., Cheng, C., Wang, Y., Qiu, L., and Li, D., Liquid-Mediated Dense Integration of Graphene Materials for Compact Capacitive Energy Storage, *Science*, 2013, vol. 341, p. 534.
 126. Liu, H., Wang, Y., Gou, X., Qi, T., Yang, J., and Ding, Y., Three-dimensional graphene/polyaniline composite material for high-performance supercapacitor applications, *Mater. Sci. and Engineering B*, 2013, vol. 178, p. 293.
 127. Aboutalebi, H., Chidembo, A.T., Salari, M., Konstantinov, K., Wexler, D., Liu, H.K., and Dou, S.X., Comparison of GO, GO/MWCNTs composite and MWCNTs as potential electrode materials for supercapacitors, *Energy Environ. Sci.*, 2011, vol. 4, p. 1855.
 128. Zhong, M., Song, Y., Li, Y., Ma, C., Zhai, X., Shi, J., Guo, Q., and Liu, L., Effect of reduced graphene oxide on the properties of an activated carbon cloth/polyaniline flexible electrode for supercapacitor application, *J. Power Sources*, 2012, vol. 217, p. 6.
 129. Sun, D., Yan, X., Lang, J., and Xue, Q., High performance supercapacitor electrode based on graphene paper via flame-induced reduction of graphene oxide paper, *J. Power Sources*, 2013, vol. 222, p. 52.
 130. Zhou, Z. and Wu, X.F., Graphene-beaded carbon nanofibers for use in supercapacitor electrodes: Synthesis and electrochemical characterization, *J. Power Sources*, 2013, vol. 222, p. 410.
 131. Mohammadi, A., Arsalani, N., Tabrizi, A.G., Moosavifard, S.E., Naqshbandi, Z., and Ghadimi, L.S., Engineering rGO-CNT wrapped Co₃S₄ nanocomposites for high-performance asymmetric supercapacitors, *Chem. Engineering Journal*, 2018, vol. 334, p. 66.
 132. Smirnov, V.A., Denisov, N.N., Dremova, N.N., Volkovich, Yu.M., Rychagov, A. Yu., Sosenkin, V.E., Belay, K.G., Gutsev, G.L., Shulga, N. Yu., and Shulga, Yu.M., A comparative analysis of graphene oxide films as proton conductors, *Appl. Phys. A*, 2014, vol. 117, p. 1859.
 133. Volkovich, Yu. M., Lobach, A.S., Spitsyna, N.G., Baskakov, S.A., Sosenkin, V.E., Rychagov, A.Yu., Kabachkov, E.N., Sakars, A., Michtchenko, A., and Shulga, Yu.M., Hydrophilic and Hydrophobic Pores in Reduced Graphene Oxide Aerogel, *J. Porous Mater.* 2019, vol. 26, p. 1111.
 134. Evlashin, S.A., Maksimov, Y.M., Dyakonov, P.V., Pilevsky, A.A., Maslakov, K.I., Mankelevich, Y.A., Voronina, E.N., Vavilov, S.V., Pavlov, A.A., Zeno-va, E.V., Akhatov, I.S., and Suetin, N.V., N-Doped Carbon NanoWalls for Power Sources, *Scientific Reports*, 2019, vol. 9, p. 6716.
 135. Oren, Y., Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment – past, present and future (a review), *Desalination*, 2008, vol. 10, p. 228.
 136. Nimmakayala, and Srivastava, S., Self-discharge in supercapacitors. Part I: Conway's diagnostics. Nimmakayala, and Srivastava, S., *Reviews: Energy and Environment*, 2024, vol. 13, p. 515.
 137. Вольфович, Ю.М., Сердюк, Т.М. Электрохимические конденсаторы. *Электрохимия*. 2002. Т. 38. С. 1043. [Volkovich, Yu.M. and Serdyuk, T.M., Electrochemical capacitors, *Russ. J. Electrochem*, 2002, vol. 38, p. 935.]
 138. 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.
 139. 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.
 140. 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.
 141. 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.
 142. 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.
 143. 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.
 144. 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.
 145. Saha, P. and Khanra, M., Equivalent circuit model of supercapacitor for self-discharge analysis. comparative study, 2016. *Intern. Conf. on Signal*, India. <https://doi.org/10.1109/SCOPES.2016.7955667>
 146. Brouji, H.E., Vinassa, J.M., and Briat, O., Ultracapacitors self discharge modelling using a physical description of porous electrode impedance. 2008. IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference *IEEE*, Harbin, China. <https://doi.org/10.1109/VPPC.2008.4677493>

147. 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.
148. Rizoug, N. and Bartholomeus, P., Modeling and characterizing supercapacitors using an online method, *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2010, vol. 57, p. 3980.
149. 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.
150. 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.
151. Ricketts, B.W. and Ton-That, C., Self-discharge of carbon-based supercapacitors with organic electrolytes, *J. Power Sources*, 2000, vol. 89, p. 64.
152. Ceraolo, M. and Lutzemberger, G., State-of-charge evaluation of supercapacitors, *J. Energy Storage*, 2017, vol. 11, p. 211.
153. Yang, H. and Zhang, Y., Ammonia and related chemicals as potential indirect hydrogen storage materials, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 8173.
154. 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.
155. 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.
156. 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.
157. 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.
158. 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.
159. 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.
160. 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.
161. 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.
162. 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.
163. 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.
164. Subramanian, S., Johny, 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.
165. 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.
166. 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.
167. 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.
168. 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.
169. 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.
170. Hosseini, M.G., Rasouli, H., Shahryari, E., and Naji, L., Electrochemical behavior of a Nafion-membrane-based solid-state supercapacitor with a graphene oxide – multiwalled carbon nanotube – polypyrrole, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2017, vol. 13, p. 44926.
171. Łatoszynska, 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.
172. Li, J., Qiao, J., and Lian, K., Hydroxide ion conducting polymer electrolytes and their applications in solid supercapacitors: a review, *Energy Storage Mater.*, 2020, vol. 24, p. 6.
173. 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 Chem.*, 2021, vol. 58, p. 94.

174. 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.
175. Zhongxue, L.I. and Fu, W., Diagnostic identification of self-discharge mechanisms for carbon-based supercapacitors with high energy density. IEEE2011 *Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference (APPEEC)*.
<https://doi.org/10.1109/APPEEC.2011.5748403>
176. Volfkovich, Yu.M., Rychagov, A. Yu., Mikhlin, 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.
177. Rychagov, A. Yu., Sosenkin, V.E., Izmailova, M.Yu., Kabachkov, E. N., Shulga, Yu.M., Volfkovich, Yu.M., and Gutsev, G.L., Self-discharge processes in symmetrical supercapacitors with activated carbon electrodes, *Materials*, 2023, vol. 16, p. 6415.
<https://doi.org/10.3390/ma16196415>
178. Zhao, X., Wei, H., Zhao, Y., Wang, and Tang, N., Electrode materials for capacitive deionization: A review, *J. Electroanal. Chem.*, 2020, vol. 873, p. 114416.
179. Strathmann, H., Ion-Exchange Membrane Processes in Water Treatment Sustainability Scienceand Engineering, *Elsevier Publ.*, 2010.
180. Вольфович, Ю.М. Емкостная деионизация воды. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 20. [Volfkovich, Yu.M., Capacitive Deionization of Water (A Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 18.]
181. Suss, M.E., Baumann, T.F., Bourcier, W.L., Spadaccini, C.M., Rose, K.A., Santiago, J.G., and Stadermann, M., Capacitive desalination with flow-through electrodes, *Energy Environ. Sci.*, 2012, vol. 5, p. 9511.
182. Volfkovich, Yu.M., Bograchev, D.A., Mikhlin, A.A., Rychagov, A. Yu., Sosenkin, V.E., and Park, D., Capacitive deionization of aqueous solutions. modeling and experiments, *Desalination and water treatment*, 2017, vol. 69, p. 130.
183. Volfkovich, Yu.M., Bograchev, D.A., Mikhlin, A.A., Rychagov, A. Yu., Sosenkin, V.E., Milyutin, V.V., and Park, D., Electrodes Based on Carbon Nanomaterials: Structure, Properties and Application to Capacitive Deionization in Static Cells. Chapter 9. Nano-Optics, Nanophotonics, Nanomaterials, and Their Applications. Edited by Olena Fesenko and Leonid Fesenko. *Springer publ*, 2018, p. 127.
184. Rica, R.A., Ziano, R., Salerno, D., Mantegazza, F., and Brogioli, D., Thermodynamic Relation between Voltage-Concentration Dependence and Salt Adsorption in Electrochemical Cells, *Phys. Rev. Lett.*, 2012, vol. 109, p. 156103.
185. Evlashin, S.A., Maksimov, Y.M., Dyakonov, P.V., Pilevsky, A.A., Maslakov, K.I., Mankelevich, Y.A., Voronina, E.N., Vavilov, S.V., Pavlov, A.A., Zenova, E.V., Akhatov, I.S., and Suetin, N.V., N-Doped Carbon NanoWalls for Power Sources, *Scientific Reports*, 2019, vol. 9, p. 6716.
186. Porada, S., Zhao, R., Van Der Wal, A., Presser, V., and Biesheuvel, P.M., Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization, *Prog. Mater. Sci.*, 2013, vol. 58, p. 1388.
187. Jia, B. and Zhang, W., Preparation and application of electrodes in capacitive deionization (CDI): a state-of-art review, *Nanoscale res. lett.*, 2016, vol. 11, p. 64.
188. Oladunni, J., Zain, J.H., Hai, A., Banat, F., and Bharath, G., A comprehensive review on recently developed carbon based nanocomposites for capacitive deionization: from theory to practice, *Separation and Purification Technol.*, 2018, vol. 22, p. 291.
189. Andelman, M., Flow Through Capacitor basics, *Separation and Purification Technol.*, 2011, vol. 80, p. 262.
190. Biesheuvel, P.M., Bazant, M.Z., Cusick, R.D., Hatton, T.A., Hatzell, K.B., Hatzell, M.C., Liang, P., Lin, S., Porada, S., Santiago, J.G., Smith, K.C., Stadermann, M., Su, X., Sun, X., Waite, T.D., van der Wal, A., Yoon, J., Zhao, R., Zou, L., and Suss, M.E., Capacitive Deionization—defining a class of desalination technologies, *Appl. Phys.*, 2017, vol. 16, p. 134.
191. Вольфович, Ю.М., Михалин, А.А., Рычагов, А.Ю. Измерение поверхностной проводимости пористых углеродных электродов. *Электрохимия*. 2013. Т. 49. С. 667. [Volfkovich, Yu.M., Mikhlin, A.A., and Rychagov, A. Yu., Surface Conductivity Measurements for Porous Carbon Electrodes, *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 594.]
192. Volfkovich, Yu.M., Kononenko, N.A., Mikhlin, A.A., Kardash, M.M., Rychagov, A. Yu., Tsipliaev, S.V., Shkirskaia, S.A., and Sosenkin, V.E., Capacitive deionization of water involving mosaic membranes based on fibrous polymer matrices, *Desalination and water treatment*, 2020, vol. 182, p. 77.
193. Volfkovich, Yu.M., Mikhlin, A.A., Rychagov, A. Yu., and Kardash, M.M., Capacitive Deionization of Water with Electrodes Based on Nanoporous Activated Carbon and a Mosaic Cation-Anion Exchange Membrane, *Protection Metals and Phys. Chem. Surfaces*, 2021, vol. 57, p. 68.

УДК 544.653.3

КИНЕТИКА НУКЛЕАЦИИ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ЦИНКА И НИКЕЛЯ ИЗ ХЛОРИДНО-АММОНИЙНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ¹

© 2024 г. А. Е. Тинаева, О. А. Козадеров*

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

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

Поступила в редакцию 14.03.2024 г.

После доработки 15.04.2024 г.

Принята к публикации 19.04.2024 г.

Цинк-никелевые покрытия на основе гамма-фазы, обогащенной цинком, характеризуются максимальной коррозионной стойкостью и являются основой для получения электрокаталитически высокоактивного нанопористого никеля методом селективного растворения. Электроосаждение сплавов Zn–Ni является наиболее распространенным способом их получения и протекает по механизму аномального соосаждения, при котором скорость выделения электроположительного компонента (никеля) ниже, чем электроотрицательного (цинка). Для получения покрытий с определенными морфологией, химическим и фазовым составом необходимо знание кинетических закономерностей катодного осаждения Zn, Ni-сплава на этапе гетерогенного зародышеобразования, установление которых является целью данной работы. Кинетику процесса катодного соосаждения цинка и никеля изучали в перемешиваемых хлоридно-аммонийных электролитах с применением методов вольтамперо- и хроноамперометрии. Механизм гетерогенной нуклеации при электроосаждении цинка и никеля определен в рамках подхода Паломара–Пардаве, учитывающего вклады параллельной реакции восстановления водорода и заряжения двойного электрического слоя в общий катодный ток, а для цинк-никелевых покрытий – с использованием модели Шарифкера для электроосаждения бинарного сплава, дополнительно модифицированной с учетом экспериментально определенной зависимости состава цинк-никелевых покрытий от времени на нуклеационном этапе формирования катодного осадка. С применением метода рентгеноспектрального анализа подтвержден аномальный характер осаждения покрытий Zn–Ni, соотношение атомных долей Ni/Zn в которых оказалось ниже отношения концентраций ионов Ni^{2+}/Zn^{2+} в электролите. Установлено, что как при электроосаждении цинка и никеля из индивидуальных растворов, так и при их аномальном соосаждении константа скорости зародышеобразования увеличивается с ростом катодного потенциала, но в среднем не превышает 3 с^{-1} , что свидетельствует о реализации преимущественно механизма прогрессирующей нуклеации. Рост новой фазы независимо от химического состава получаемого осадка лимитируется 3D-диффузией ионов цинка и никеля к поверхности электрода. Плотность центров зародышеобразования слабо зависит от потенциала осаждения, снижаясь при переходе от индивидуальных металлов к покрытиям цинк-никель. Вклад побочной реакции выделения водорода ожидаемо является максимальным в случае электрокристаллизации никеля благодаря его высокой каталитической активности и снижается при переходе к сплавам Zn–Ni и цинку, увеличиваясь при смещении потенциала осаждения в катодную сторону, что согласуется со значениями выхода по току.

Ключевые слова: цинк, никель, сплав, электроосаждение, кинетика, нуклеация, хлоридно-аммонийный электролит

DOI: 10.31857/S0424857024100033, **EDN:** OHNGJP

¹ Статья представлена участником Всероссийской конференции “Электрохимия-2023”, состоявшейся с 23 по 26 октября 2023 года в Москве на базе ИФХЭ РАН.

KINETICS OF NUCLEATION DURING ELECTRODEPOSITION OF ZINC AND NICKEL FROM AMMONIUM CHLORIDE ELECTROLYTES¹

© 2024 A. E. Tinaeva, O. A. Kozaderov *

Voronezh State University, Voronezh, Russia

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

Zinc-nickel coatings based on the zinc-enriched gamma phase are characterized by maximum corrosion resistance and are the basis for the production of electrocatalytically highly active nanoporous nickel by selective dissolution. Electrodeposition of Zn–Ni alloys is the most common method of their preparation and proceeds by the mechanism of anomalous co-deposition, in which the rate of an electropositive component (nickel) deposition is lower than of an electronegative component (zinc). To obtain coatings with certain morphology, chemical and phase composition, it is necessary to know the kinetic regularities of cathodic deposition of Zn–Ni alloy at the stage of heterogeneous nucleation, the determination of which is the purpose of this work. The kinetics of the process was studied in non-stirred ammonium chloride electrolytes using the methods of cyclic voltammetry and chronoamperometry. The mechanism of heterogeneous nucleation during electrodeposition of zinc and nickel was determined within the framework of the approach by Palomar-Pardave et al., taking into account the contributions of the hydrogen reduction reaction and charging of the double electric layer to the total cathodic current, and for zinc-nickel coatings using the model by Scharifker et al. for electrodeposition of a binary alloy, additionally modified taking into account the experimentally determined dependence the composition of zinc-nickel coatings on time at the nucleation stage of the cathodic deposit formation. Using the method of X-ray spectral analysis, the anomalous nature of deposition of Zn–Ni coatings was confirmed, the ratio of atomic fractions of Ni/Zn in which turned out to be lower than the ratio of concentrations of $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ions in the electrolyte. It was found that both during electrodeposition of zinc and nickel from their individual solutions and during their anomalous co-deposition, the nucleation rate constant increases with the cathodic potential, but on average does not exceed 3 s^{-1} , which indicates predominantly progressive nucleation. The growth of a new phase, regardless of the chemical composition of the resulting deposit, is limited by the 3D-diffusion of zinc and nickel ions to the electrode surface. The density of nucleation active sites is weakly dependent on the deposition potential, decreasing during the transition from zinc to nickel and zinc-nickel alloys. The contribution of the side reaction of hydrogen reduction as expected is maximum in the case of nickel electrocrystallization. It decreases during the transition to alloys and zinc, increasing with the cathodic potential, which is consistent with the current efficiency of the electrodeposition process.

Keywords: zinc, nickel, alloy, electrodeposition, kinetics, nucleation, ammonium chloride electrolyte

ВВЕДЕНИЕ

Гальванические покрытия сплавами Zn–Ni, построенными на основе цинка (гамма-фаза), являются наиболее устойчивыми к коррозии [1–6], а также могут служить основой для формирования микро- и нанопористых никельсодержащих электродных материалов методом селективного растворения цинка [7–10]. Хлоридно-аммонийные электролиты являются одними из наиболее распространенных при электрохимическом получении сплавов Zn–Ni, обогащенных цинком [1, 5, 11–17]. Для целенаправленного и обоснованного выбора условий электрохимического синтеза покрытий заданного химического и фазового состава необходимо знание кинетических закономерностей катодного осаждения Zn, Ni-сплава на этапе гетерогенного зародышеобразования. При этом установление механизма и диффузионно-кинетических параметров

нуклеационного процесса при катодном восстановлении цинка и никеля из кислых хлоридных электролитов осложнено такими факторами, как аномальный характер соосаждения металлов [1, 12, 14, 18–23] и протекание побочного процесса катодного восстановления водорода [24–26].

При аномальном соосаждении скорость катодного процесса с участием электроположительно-го металла ниже, чем электроотрицательного. Как следствие, формирующийся металлический осадок оказывается обогащенным не по никелю, а по цинку [27]. Вероятность реализации аномального механизма совместного осаждения никеля и цинка зависит от различных факторов, прежде всего от соотношения ионов никеля и цинка в электролите, электродного потенциала и плотности тока [14, 19, 20, 28]. Преимущественное осаждение цинка объясняется в рамках механизма гидроксидного подавления [29–33] образованием адсорбированной пленки $\text{Zn}(\text{OH})_2$ на катоде из-за

¹ The article was presented by a participant in the All-Russian Conference “Electrochemistry-2023”, held from October 23 to October 26, 2023 in Moscow at the Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry named after A.N. Frumkin RAS.

локального повышения pH в ходе побочной реакции выделения водорода. Формирование такой барьерной пленки препятствует осаждению никеля [34], возможно из-за снижения диффузионной подвижности его ионов и/или числа активных центров зародышеобразования.

Наиболее распространенной при кинетическом описании потенциостатического процесса гетерогенного зародышеобразования в ходе диффузионно-контролируемого роста трехмерного металлического осадка является модель Шарифкера-Хиллса [35–37]. Для описания нуклеационной кинетики электроосаждения бинарного сплава в [38] разработана модель совместной электрокристаллизации двух металлов с образованием фаз различного типа (жидкий или твердый раствор, интерметаллическое соединение или двухфазная система). В рамках этой модели нестационарные задачи радиальной диффузии двух различных ионов объединены в форме второго закона Фика для диффузии гипотетического псевдоиона, а полученное теоретическое выражение для токового транзientа позволяет с применением нелинейного регрессионного анализа опытных хроноамперограмм определить плотность центров зародышеобразования и константу скорости нуклеационного процесса.

Вклад реакции выделения водорода в общий транзient катодного тока при исследовании кинетики зародышеобразования в ходе электроосаждения сплавов Zn–Ni может быть установлен в рамках модели Паломара–Пардаве [39], в которой восстановление водорода рассматривается протекающим параллельно с диффузионно-контролируемым ростом металлического осадка.

Цель данной работы – установление кинетических закономерностей и определение диффузионно-кинетических параметров гетерогенного зародышеобразования и роста новой фазы при аномальном электроосаждении цинка и никеля из хлоридно-аммонийного электролита с учетом вклада побочной реакции выделения водорода и изменения состава сплава Zn–Ni, формирующегося в ходе катодного совместного выделения металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электроосаждение цинка, никеля и цинк-никелевых покрытий проводили из водных растворов следующего состава (pH 3.5 ± 1.3): $0.04 \text{ M ZnCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ (1), $0.08 \text{ M NiCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ (2), $0.04 \text{ M ZnCl}_2 + 0.08 \text{ M NiCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ (3) при комнатной температуре ($\sim 20^\circ\text{C}$) в трехэлектродной электрохимической ячейке с неразделенны-

ми катодным и анодным пространствами, без перемешивания, в условиях естественной аэрации. Далее растворы (1) и (2) обозначаются в тексте как “индивидуальные растворы” соответствующих металлов, а раствор (3) как “раствор соосаждения” цинка и никеля. В качестве рабочего электрода в нестационарных исследованиях использовали золотой электрод, армированный в полимеризованную эпоксидную смолу (геометрическая площадь $S_{\text{геом, Au}} = 0.14 \text{ см}^2$). Для определения состава покрытия и токовой эффективности (выхода по току) осаждение проводили на медную пластину ($S_{\text{геом, Cu}} = 1 \text{ см}^2$). Перед электрохимическими исследованиями золотой электрод полировали на замше с водной суспензией MgO, многократно промывали дистиллированной водой, обезжиривали поверхность этанолом, снова промывали дистиллированной водой и сушили фильтровальной бумагой. Подготовка поверхности медной пластины к электрохимическому осаждению включала промывку дистиллированной водой, обезжиривание этиловым спиртом и сушку фильтровальной бумагой. Вспомогательным электродом являлась платиновая пластина, в качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод (х. с. э.).

Кинетику катодного осаждения цинка, никеля и цинк-никелевых покрытий изучали с применением нестационарных электрохимических методов вольтамперо- и хроноамперометрии. Измерения проводили с использованием компьютеризированного потенциостата-гальваностата IPC–Compact. Электродные потенциалы E в работе приведены по шкале стандартного водородного электрода, плотность тока i рассчитана на единицу видимой (геометрической) площади электрода. Катодные потенциодинамические кривые регистрировали, изменяя электродный потенциал во времени t от бестокового значения до $E = -1000 \text{ мВ}$ с заданной скоростью сканирования $v = dE/dt$. Кинетику нуклеации изучали методом хроноамперометрии, регистрируя токовые I, t -транзientы при разных потенциалах осаждения $E_{\text{dep}} = -860, -880, -900, -1000 \text{ мВ}$. Выход по току определяли гравиметрическим методом для цинк-никелевых сплавов, полученных в потенциостатическом режиме при пропущенном заряде, необходимом для осаждения покрытия толщиной $\sim 5 \text{ мкм}$. Химический состав цинк-никелевых покрытий определяли методом рентгеноспектрального микроанализа на установке JSM-6380LV JEOL, оснащенной системой INCA 250¹.

¹ Исследования проведены в Центре коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета. URL: <https://ckp.vsu.ru>.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным катодной вольтамперометрии электроосаждение металлов из раствора $0.08 \text{ M NiCl}_2 + 0.04 \text{ M ZnCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ становится возможным при потенциалах отрицательнее -850 мВ , когда на поляризационной кривой формируется четкий максимум, высота и положение которого зависят от скорости сканирования потенциала (рис. 1а). Наличие единственного пика на катодной вольтамперограмме позволяет предположить, что цинк и никель осаждаются одновременно в данной области потенциалов. При этом осаждение Ni из индивидуального электролита $0.08 \text{ M NiCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ начинается при намного менее отрицательных потенциалах (рис. 1а, кривая 3'). Видно, что при переходе к смешанному электролиту соосаждения $0.08 \text{ M NiCl}_2 + 0.04 \text{ M ZnCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ скорость осаждения резко снижается, а область потенциалов осаждения сплава цинк-никель соответствует электроосаждению цинка из $0.04 \text{ M ZnCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$. На вольтамперограмме, полученной в этом индивидуальном растворе, в исследуемой области потенциалов не наблюдается рост тока, связанный с выделением водорода: после прохождения максимума плотность тока только снижается вплоть до $E = -1000 \text{ мВ}$ (рис. 1а, кривая 3').

В случае же осаждения никеля, для которого характерна высокая каталитическая активность в реакции восстановления водорода, напротив, процесс сопровождается интенсивным выделением H_2 , что находит отражение в резком росте катодного тока на поляризационной

кривой (рис. 1а, кривая 3''). В свою очередь, при осаждении из $0.08 \text{ M NiCl}_2 + 0.04 \text{ M ZnCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ вклад реакции выделения водорода (РВВ) также становится заметным при потенциалах $E < -950 \text{ мВ}$, что косвенно подтверждает формирование никельсодержащей фазы.

Плотность тока максимума вольтамперограммы линейно увеличивается с ростом скорости сканирования потенциала в $i_{\text{max}}, v^{1/2}$ -координатах Рендлса—Шевчика, что свидетельствует о диффузионных ограничениях [40] процесса осаждения сплавов цинк-никель из хлоридно-аммонийного электролита (рис. 1б). При этом потенциал максимума сдвигается в отрицательную сторону при увеличении скорости потенциодинамического сканирования (рис. 1в), а зависимость E_{max} от $\lg v$ линейна, что позволяет сделать вывод о необратимости стадии переноса заряда [40].

Для установления кинетики гетерогенного зародышеобразования при катодном соосаждении цинка и никеля регистрировали токовые транзисты при потенциалах в окрестности вольтамперометрического пика (рис. 2а).

Независимо от потенциала осаждения на хроноамперограммах выявляется начальный участок спада тока с дальнейшим формированием максимума и выходом на стационарное значение при больших временах. Наблюдаемый пик на i, t -кривой характерен для нуклеационных процессов; его высота и положение зависят от потенциала осаждения: при более отрицательных значениях E_{dep} максимум тока формируется при меньших временах, а его высота увеличивается. Следует

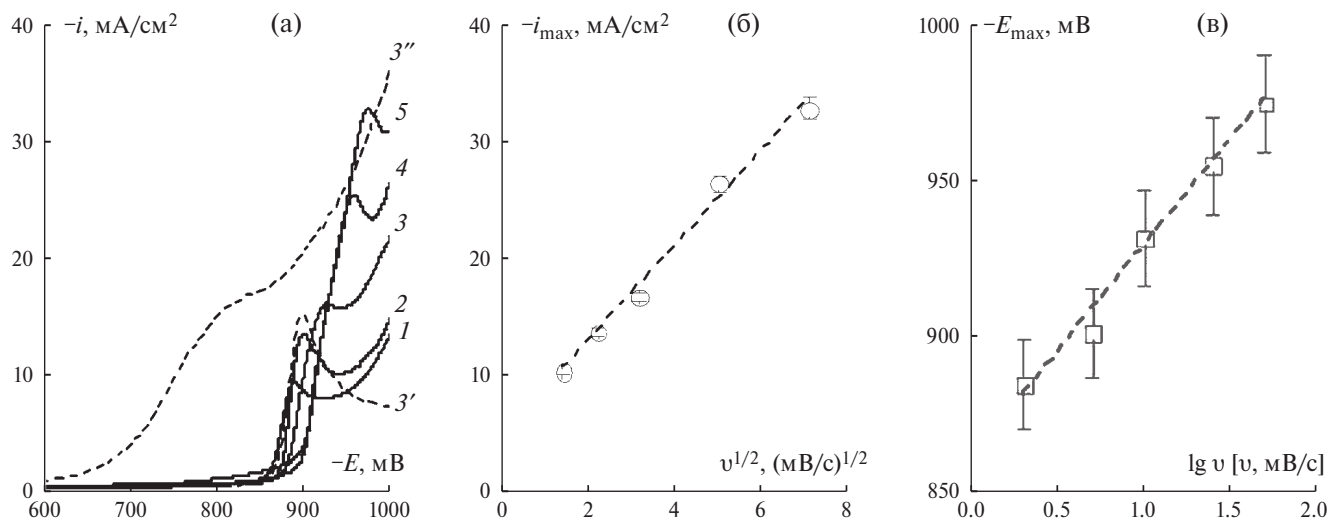


Рис. 1. (а) Катодные вольтамперограммы, полученные на Au-электроде в $0.08 \text{ M NiCl}_2 + 0.04 \text{ M ZnCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ (1–5), $0.04 \text{ M ZnCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ (3') и $0.08 \text{ M NiCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ (3'') при разных скоростях сканирования потенциала: 2 (1), 5 (2), 10 (3, 3', 3''), 25 (4), 50 (5) мВ/с. (б) Зависимость плотности тока максимума от квадратного корня из скорости сканирования потенциала. (в) Зависимость потенциала максимума от логарифма скорости сканирования потенциала.

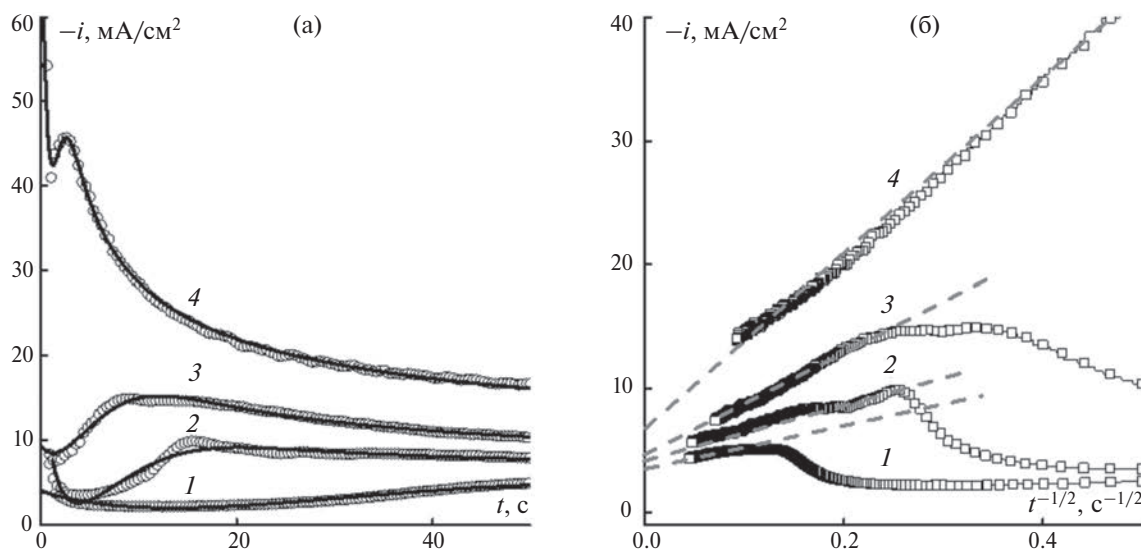


Рис. 2. (а) Катодные хроноамперограммы, полученные на Au-электроде в 0.08 M NiCl₂ + 0.04 M ZnCl₂ + 2 M NH₄Cl при разных потенциалах осаждения $E_{\text{dep}} = -860$ (1), -880 (2), -900 (3), -1000 (4) мВ. Пустые маркеры – экспериментальные данные, сплошные линии – результат нелинейного регрессионного анализа по формуле (15). (б) Хроноамперограммы, перестроенные в коттрелевых координатах.

отметить, что участок хроноамперограммы, отвечающий временам $t > t_{\text{max}}$, подчиняется уравнению Коттреля (рис. 2б). Наряду с критерием Рендлса–Шевчика, это подтверждает диффузионный контроль катодного соосаждения цинка и никеля из хлоридно-аммонийного электролита. При этом коттрелевы участки хроноамперограмм не совпадают при разных катодных потенциалах и не экстраполируются в начало координат, что противоречит теории потенциостатического диффузионно-контролируемого катодного процесса [40]. Это можно объяснить протеканием параллельного процесса восстановления водорода, скорости которого (i_{PR}) отвечает отрезок, отсекаемый

на оси ординат при экстраполяции линейных участков i , $t^{-1/2}$ -кривых на момент времени $t \rightarrow \infty$ (рис. 2б, пунктир). Видно, что вклад побочного процесса возрастает при смещении потенциала осаждения в отрицательную сторону, что можно объяснить ускорением реакции выделения водорода при увеличении катодного перенапряжения.

Сопоставление катодных хроноамперограмм, полученных в растворе соосаждения цинка и никеля, с i , t -кривыми в индивидуальных растворах солей металлов (рис. 3) позволяет выявить отличительные особенности катодного поведения исследуемых систем при потенциостатической поляризации.

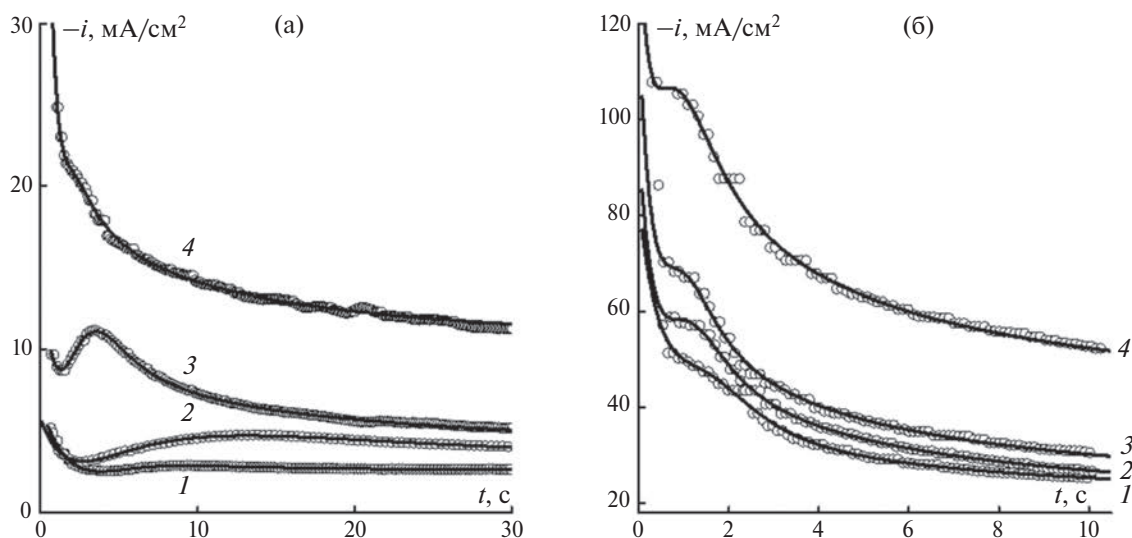


Рис. 3. Катодные хроноамперограммы, полученные на Au-электроде в 0.04 M ZnCl₂ + 2 M NH₄Cl (а) и 0.08 M NiCl₂ + 2 M NH₄Cl (б) при потенциалах осаждения $E = -860$ (1), -880 (2), -900 (3), -1000 (4) мВ. Пустые маркеры – экспериментальные данные, сплошные линии – результат нелинейного регрессионного анализа по формуле (14).

Видно, что токи осаждения при заданном потенциале снижаются в ряду $\text{Ni} \rightarrow \text{Zn-Ni} \rightarrow \text{Zn}$, а нуклеационные максимумы при осаждении индивидуальных металлов выражены в намного меньшей степени (особенно в случае никеля) по сравнению с системой цинк-никель. Очевидно, наиболее высокие катодные токи на никеле наблюдаются, в том числе, по причине относительного большого вклада реакции выделения водорода на этом металле. Однако учитывая данные вольтамперометрии, следует заключить, что и парциальная скорость процесса восстановления Ni будет сравнительно велика в исследуемой области потенциалов. При этом в присутствии цинка она сильно снижается, что можно объяснить механизмом гидроксидного подавления (hydroxide suppression mechanism) [41–43]. Согласно этому механизму, увеличение pH в приэлектродном слое раствора электролита в ходе реакции выделения водорода способствует образованию пленки гидроксида цинка $\text{Zn(OH)}_{2(\text{ads})}$, адсорбирующегося на катоде, которая препятствует переносу ионов никеля к его поверхности. Следствием гидроксидного подавления является аномальное соосаждение Ni и Zn , при котором соотношение скоростей восстановления электроположительного (никеля) и электроотрицательного (цинка) компонентов, а значит и их атомных долей в получаемом покрытии, ниже отношения концентраций ионов $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ в растворе электролита.

Аномальный характер катодного осаждения никеля и цинка в исследуемой системе подтверждается данными прямого измерения локального химического состава поверхностного слоя осаждаемого покрытия методом рентгено-спектрального анализа (рис. 4).

Действительно, содержание никеля в покрытии ниже значения $x_{\text{Ni}} = c_{\text{Ni}^{2+}}^0 / (c_{\text{Ni}^{2+}}^0 + c_{\text{Zn}^{2+}}^0) = 0.08 / (0.08 + 0.04) = 0.67$ (CRL-линия на рис. 4), отвечающего заданному отношению концентраций ионов в растворе $c_{\text{Ni}^{2+}}^0 / c_{\text{Zn}^{2+}}^0 = 0.08 / 0.04 = 2$. Пониженное по сравнению с ожидаемым содержание никеля в сплаве коррелирует с результатами катодной вольтамперометрии (рис. 1а, кривые 3'' и 3) и хроноамперометрии (рис. 2а и 3б), согласно которым скорость осаждения сплава намного ниже скорости осаждения никеля при данном E , т.е. восстановление ионов Ni^{2+} из электролита соосаждения существенно замедляется в присутствии ионов цинка. При этом на начальном этапе доля никеля в сплаве достаточно

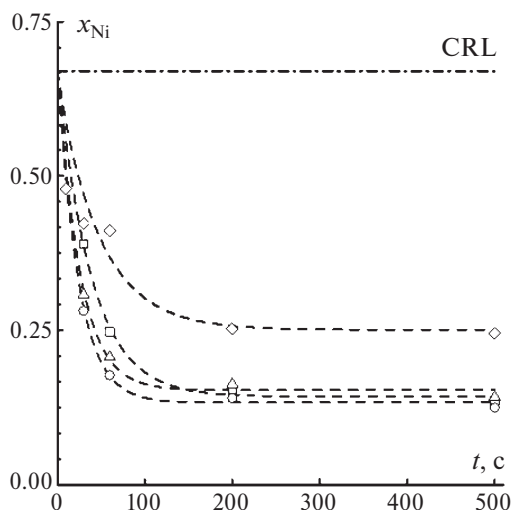


Рис. 4. Изменение атомной доли никеля в покрытии, осажденном из $0.08 \text{ M NiCl}_2 + 0.04 \text{ M ZnCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ при потенциалах $E_{\text{dep}} = -860$ ($\circ$), -880 ($\triangle$), -900 ($\square$), -1000 ($\diamond$) мВ. Пунктир – результат нелинейного регрессионного анализа по формуле (1). Уровень CRL (composition reference line) соответствует атомной доле никеля в случае нормального осаждения, когда соотношение концентраций металлов в сплаве и ионов в растворе совпадает ($x_{\text{Ni}}/x_{\text{Zn}} = c_{\text{Ni}^{2+}}^0 / c_{\text{Zn}^{2+}}^0 = 2$).

высокая, что позволяет предположить нормальный характер соосаждения непосредственно в момент инициации катодного процесса, когда механизм гидроксидного подавления, скорее всего, еще не реализуется. Исходя из данного предположения, зависимость атомной доли никеля в покрытии от времени удалось описать экспоненциальной формулой:

$$x_{\text{Ni}}(t) = a + b \cdot \exp(-c/t), \quad (1)$$

аппроксимационные коэффициенты которого (a, b, c) определены методом нелинейного регрессионного анализа (табл. 1).

По данным о химическом составе покрытий Zn-Ni гравиметрическим методом определили выход по току, который снижается при смещении потенциала в отрицательную сторону (табл. 1).

Таблица 1. Коэффициенты аппроксимации в уравнении (1) и выход по току для процесса катодного соосаждения никеля и цинка из $0.08 \text{ M NiCl}_2 + 0.04 \text{ M ZnCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$

E , мВ	a	b	c	Выход по току
–860	0.1433	0.5276	38.40	88.6%
–880	0.1338	0.5360	23.50	94.2%
–900	0.1538	0.5156	25.29	73.3%
–1000	0.2512	0.4067	48.08	57.4%

Это можно объяснить увеличением вклада реакции выделения H_2 в общий катодный ток.

Таким образом, при анализе потенциостатических хроноамперограмм в ходе установления механизма и кинетики нуклеации цинка и никеля при их соосаждении из хлоридно-аммонийного электролита необходимо принимать во внимание несколько факторов: аномальный характер соосаждения металлов, изменение химического состава покрытия во времени на начальном этапе процесса осаждения, а также протекание побочного процесса восстановления водорода.

Для установления механизма и определения диффузионно-кинетических параметров нуклеации и роста зародыша с учетом всех этих факторов проводили сопоставление экспериментальных хроноамперограмм с теоретическими соотношениями, описывающими токовый транзистент.

В случае процессов осаждения цинка и никеля из индивидуальных растворов использовали модель Шарифкера-Хиллса [35–37], в рамках которой зависимость плотности тока электрокристаллизации металла i_{dep} от времени нуклеации t подчиняется следующему уравнению:

$$i_{\text{dep}}^{\text{metal}}(t) = \frac{zFD^{1/2}c^0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \cdot \theta^{\text{metal}}(t). \quad (2)$$

Здесь

$$\theta^{\text{metal}}(t) = \left\{ 1 - \exp \left[-N_0 \pi D \left(8 \pi c^0 V_m \right)^{1/2} \left(t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right) \right] \right\} \quad (3)$$

представляет собой долю поверхности электрода, соответствующую площади диффузионных зон растущих кластеров осаждаемого металла, z — число электронов, участвующих в реакции восстановления иона металла ($z = 2$ для никеля и цинка), $F = 96485$ Кл/моль — постоянная Фарадея, D — коэффициент диффузии иона осаждаемого металла ($\text{см}^2/\text{с}$), c^0 — концентрация иона осаждаемого металла в объеме раствора (моль/дм³), V_m — молярный объем осадка ($V_{m,\text{Ni}} = 6.6 \text{ см}^3/\text{моль}$, $V_{m,\text{Zn}} = 9.2 \text{ см}^3/\text{моль}$), N_0 — плотность центров зародышеобразования (см^{-2}), A — константа скорости нуклеационного процесса (с^{-1}).

Для теоретического описания электроосаждения сплава Zn–Ni за основу взята модель нуклеации/роста биметаллической фазы при потенциостатической катодной поляризации [38], в рамках которой диффузионные задачи для двух различных ионов $M_1^{z_1+}$ и $M_2^{z_2+}$ с объемными концентрациями c_1^0 и c_2^0 объединены в нестационарную за-

дачу диффузионного массопереноса псевдоиона с объемной концентрацией $c^* = c_1^0 = \gamma c_2^0$ ($\gamma = c_1^0/c_2^0$) и кажущимся коэффициентом диффузии

$$D_a = \frac{\gamma D_1 + D_2}{\gamma + 1}. \quad (4)$$

Токовый транзистент электроосаждения бинарной системы описывается выражением

$$i_{\text{dep}}^{\text{alloy}}(t) = \frac{FD_w c^*}{\pi^{1/2} D_a^{1/2} t^{1/2}} \cdot \theta^{\text{alloy}}(t) \quad (5)$$

и включает z_1 и z_2 — число электронов, участвующих в соответствующих реакциях восстановления металлов (в настоящей работе 1 — Ni^{2+} , 2 — Zn^{2+} , $z_1 = z_2 = 2$), а также коэффициент электромассопереноса

$$D_w = \frac{z_1 \gamma D_1 + z_2 D_2}{\gamma \left[z_1 c_1^0 / (c_1^0 + c_2^0) + z_2 c_2^0 / (c_1^0 + c_2^0) \right]}, \quad (6)$$

который является средневзвешенной характеристикой, учитывающей соответствующие вклады обоих компонентов в общий поток [38]. Входящая в выражение (5) доля поверхности электрода $\theta^{\text{alloy}}(t)$, занимаемая диффузионными зонами кластеров осаждаемых металлов, в данном случае задается соотношением

$$\theta^{\text{alloy}}(t) = \left\{ 1 - \exp \left[-N_0 \pi D_a^{1/2} D_w^{1/2} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \left[8 \pi c V_m(t) \right]^{1/2} \left(t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right) \right] \right\}. \quad (7)$$

В отличие от аналогичного выражения (3) для индивидуального металла, в формуле (7) фигурирует молярный объем бинарного сплава. В случае нормального соосаждения V_m рассчитывается как средневзвешенное молярных объемов металлов с использованием соотношения концентраций их ионов в растворе [38, 44–47]:

$$V_m = V_{m,1} c_1^0 / (c_1^0 + c_2^0) + V_{m,2} \left[1 - c_1^0 / (c_1^0 + c_2^0) \right]. \quad (8)$$

Однако в рассматриваемой нами системе такой подход не применим из-за аномального соосаждения никеля и цинка. Поэтому в настоящей работе молярный объем сплава рассчитывали с использованием атомных долей металлов в сплаве. Кроме того, при регрессионном анализе опытных хроноамперограмм дополнительно учитывали, что V_m меняется во времени, поскольку атомные доли никеля и цинка в сплаве зависят от t :

$$V_m(t) = x_{\text{Ni}}(t) V_{m,\text{Ni}} + [1 - x_{\text{Ni}}(t)] V_{m,\text{Zn}}. \quad (9)$$

Выражения (2) и (5) имеют аналогичную математическую форму, но второе включает комплексные параметры $D_w/D_a^{1/2}$ и $N_0 D_a^{1/2} D_w^{1/2}$, зависящие от коэффициентов диффузии ионов двух различных металлов, без знания которых невозможно выделить значение плотности центров зародышеобразования N_0 , что затрудняет ее оценку для процесса соосаждения цинка и никеля. Поэтому коэффициенты диффузии Zn^{2+} и Ni^{2+} были независимо определены сопоставлением выражения Шарифкера-Хиллса (2) с опытными хроноамперограммами осаждения индивидуальных металлов из соответствующих хлоридно-аммонийных электролитов при тех же катодных потенциалах, что и Zn, Ni-сплав.

Наряду с основными процессами электроосаждения металлов учитывали вклад реакции выделения водорода в общий транзистент катодного тока, используя подход Паломара–Пардаве [39], в рамках которого скорость восстановления протона



в токовых единицах может быть описана следующими выражениями:

$$i_{PR}^{metal}(t) = k_{PR} F \left(\frac{2}{\pi} c^0 V_m \right)^{1/2} \cdot \theta^{metal}(t) \quad (11)$$

для осаждения индивидуального металла и

$$i_{PR}^{alloy}(t) = k_{PR} F \left(\frac{2c^*}{\pi} \left[x_{Ni}(t) V_{m,Ni} + [1 - x_{Ni}(t)] V_{m,Zn} \right] \right)^{1/2} \cdot \theta^{alloy}(t) \quad (12)$$

в случае осаждения сплава. Здесь k_{PR} — константа скорости реакции восстановления водорода (моль $cm^{-2} s^{-1}$).

Наблюдаемый экспериментально начальный резкий спад тока на катодных хроноамперограммах (рис. 2а и 3) противоречит рассмотренным выше моделям нуклеации, согласно которым в момент времени $t = 0$ скорость процесса равна нулю. Обычно такое снижение тока приписывается процессу заряжения двойного электрического слоя. Так, согласно [48, 49], соответствующий вклад в катодную плотность тока коррелирует со скоростью адсорбционных процессов с участием ионов на поверхности электрода и в ленгмюровском приближении задается экспоненциальной формулой:

$$i_{decay}(t) = k_1 \cdot \exp(-k_2 t). \quad (13)$$

Альтернативная причина начального спада тока [50] связана с осаждением металла на подложке, помимо его восстановления на поверхности растущих кластеров новой фазы. Принимая во внимание, что в рамках обоих подходов снижение катодной плотности тока описывается экспоненциальной функцией (13), в настоящей работе мы не уточняли причин начального спада тока, но учитывали $i_{decay}(t)$ в виде формулы (13) при численном сопоставлении экспериментальных и теоретических хроноамперограмм.

Нелинейный регрессионный анализ и определение диффузионно-кинетических параметров гетерогенной нуклеации и роста новой фазы (коэффициентов диффузии ионов цинка $D_{Zn^{2+}}$ и никеля $D_{Ni^{2+}}$, плотности центров зародышеобразования N_0 , константы скорости нуклеационного процесса A , константы скорости реакции восстановления водорода k_{PR} , кажущегося коэффициента диффузии D_a , коэффициента электромассопереноса D_w) проводили в программе TableCurve методом наименьших квадратов по алгоритму Левенберга-Марквардта, используя соотношения

$$i^{metal}(t) = i_{dep}^{metal}(t) + i_{PR}^{metal}(t) + i_{decay}(t), \quad (14)$$

$$i^{alloy}(t) = i_{dep}^{alloy}(t) + i_{PR}^{alloy}(t) + i_{decay}(t) \quad (15)$$

для обработки хроноамперограмм осаждения индивидуальных металлов и соосаждения сплава соответственно. Для увеличения сходимости в некоторых случаях (обычно при менее отрицательных потенциалах) в первых двух слагаемых формул (14) и (15) учитывали индукционный период t_0 процесса нуклеации заменой $t = t - t_0$ [51, 52].

Экспериментальные транзистенты тока и хроноамперограммы, рассчитанные по соотношениям (14) и (15) с учетом формул (2)–(7), (9), (11)–(13), хорошо согласуются между собой (маркеры и сплошные линии на рис. 2а и 3) с коэффициентом регрессии не менее 0.98.

По результатам нелинейного регрессионного анализа были построены парциальные хроноамперограммы процессов электрокристаллизации металлов и восстановления водорода (рис. 5) во всех исследуемых электролитах.

Сравнение кривых для реакции выделения водорода показывает, что значения скорости данного побочного процесса на цинке и покрытиях цинк-никель близки и относительно невелики по сравнению с никелем (рис. 5, кривые 2). Аналогичный вывод можно сделать, анализируя значения константы скорости k_{PR} (рис. 6а). Видно, что

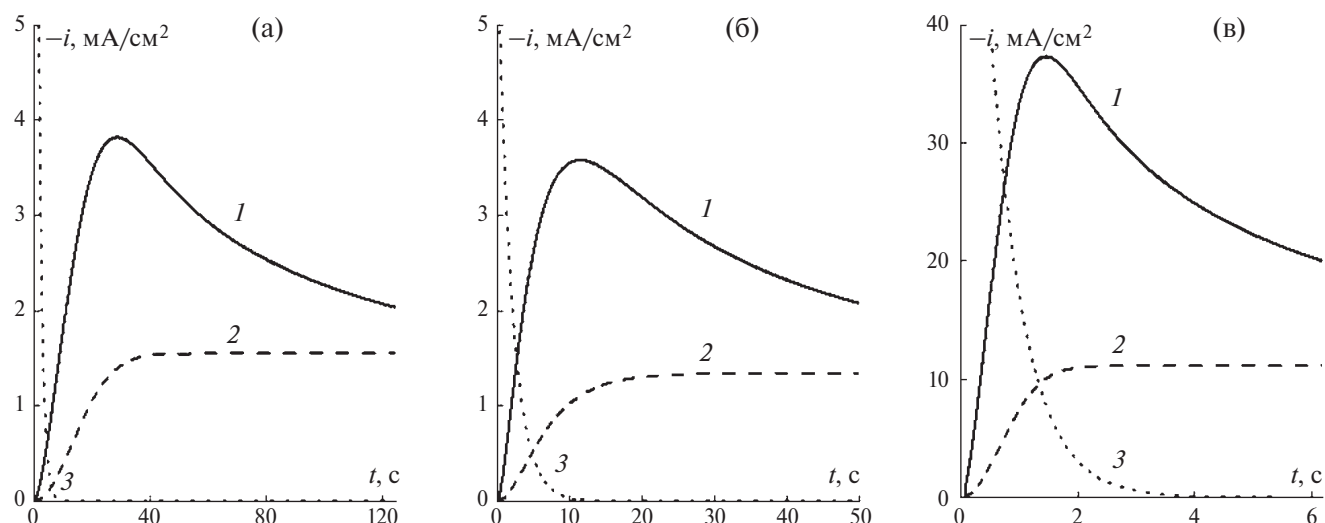


Рис. 5. Парциальные токовые транзиенты электрокристаллизации (1), реакции восстановления водорода (2) и заряжения двойного электрического слоя (3), полученные по результатам нелинейного регрессионного анализа экспериментальных хроноамперограмм на Au-электроде в 0.08 M NiCl₂ + 0.04 M ZnCl₂ + 2 M NH₄Cl (а), 0.04 M ZnCl₂ + 2 M NH₄Cl (б) и 0.08 M NiCl₂ + 2 M NH₄Cl (в) при потенциале $E = -880$ мВ.

при смещении потенциала осаждения в катодную область k_{PR} увеличивается во всех исследуемых электролитах и растет в ряду $Zn < Zn-Ni < Ni$, что можно объяснить снижением перенапряжения выделения водорода при разблагораживании электродного потенциала и переходе от цинка к каталитически активному никелю.

Константа скорости нуклеации A увеличивается с потенциалом и слабо меняется при переходе от одной металлической системы к другой (рис. 6б). В зависимости от значения A процесс активации потенциальных центров зароды-

шеобразования классифицируется как мгновенный (при $A \gg 1/t$) или непрерывный (если $A \ll 1/t$) [53]. Анализ полученных значений константы скорости нуклеации показывает, что отности исследуемые процессы осаждения цинка, никеля и их соосаждения из хлоридно-аммонийного электролита к одному из предельных случаев активации нуклеационных центров не представляется возможным. Однако учитывая, что кинетический параметр A в среднем не превышает 3 с^{-1} , независимо от состава электролита осаждения, можно сделать вывод о преимущественном

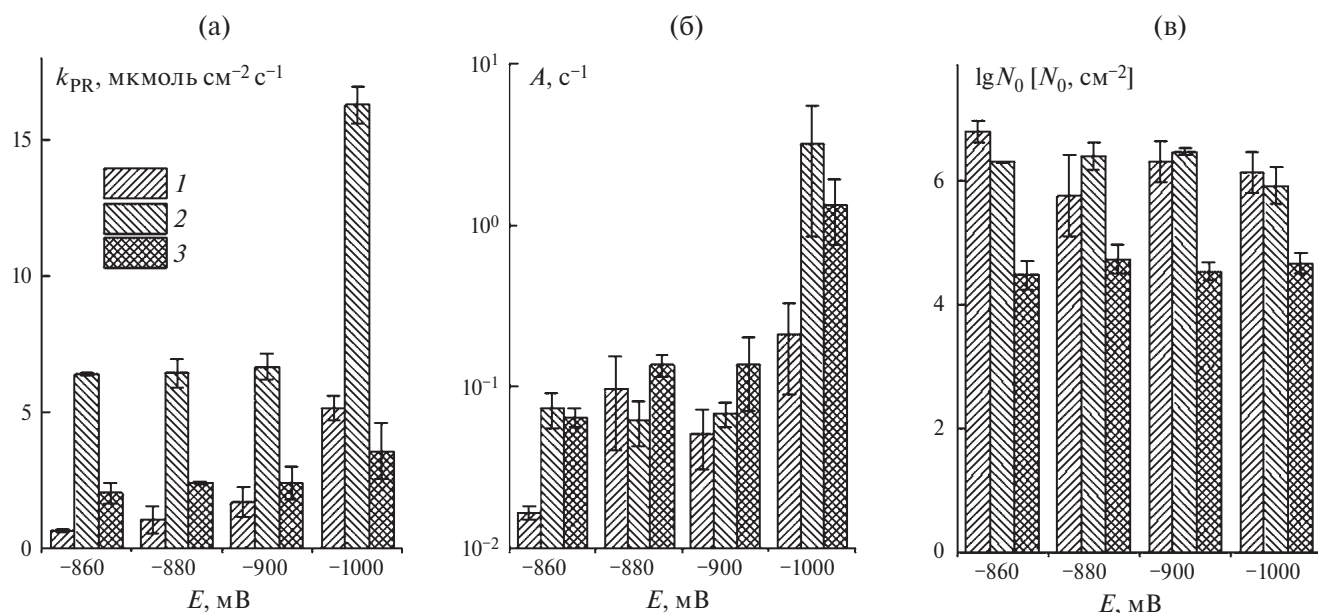


Рис. 6. Зависимости константы скорости реакции восстановления водорода (а), константы скорости нуклеационного процесса (б) и плотности центров зародышеобразования (в) от катодного потенциала, найденные по результатам нелинейного регрессионного анализа экспериментальных хроноамперограмм на Au-электроде, полученных в 0.04 M ZnCl₂ + 2 M NH₄Cl (1), 0.08 M NiCl₂ + 2 M NH₄Cl (2) и 0.08 M NiCl₂ + 0.04 M ZnCl₂ + 2 M NH₄Cl (3).

Таблица 2. Значения коэффициентов диффузии ионов цинка $D_{\text{Zn}^{2+}}$ и никеля $D_{\text{Ni}^{2+}}$ в индивидуальных растворах, кажущегося коэффициента диффузии D_a , коэффициента электропереноса D_w в растворе соосаждения

E , мВ	$D_{\text{Zn}^{2+}}$, см ² /с	$D_{\text{Ni}^{2+}}$, см ² /с	D_a , см ² /с	D_w , см ² /с	$D_w/D_a^{1/2}$, см/с ^{1/2} (регрессия)	$D_w/D_a^{1/2}$, см/с ^{1/2} (расчет)
–860	$1.69 \cdot 10^{-6}$	$3.48 \cdot 10^{-5}$	$2.38 \cdot 10^{-5}$	$3.56 \cdot 10^{-5}$	$6.13 \cdot 10^{-3}$	$7.31 \cdot 10^{-3}$
–880	$7.06 \cdot 10^{-6}$	$4.58 \cdot 10^{-5}$	$3.29 \cdot 10^{-5}$	$4.93 \cdot 10^{-5}$	$6.95 \cdot 10^{-3}$	$8.60 \cdot 10^{-3}$
–900	$1.35 \cdot 10^{-5}$	$4.06 \cdot 10^{-5}$	$3.16 \cdot 10^{-5}$	$4.74 \cdot 10^{-5}$	$5.35 \cdot 10^{-3}$	$8.43 \cdot 10^{-3}$
–1000	$2.08 \cdot 10^{-5}$	$9.25 \cdot 10^{-5}$	$6.86 \cdot 10^{-5}$	$1.03 \cdot 10^{-4}$	$1.83 \cdot 10^{-2}$	$1.24 \cdot 10^{-2}$

механизме непрерывной нуклеации, вероятность реализации которого возрастает при снижении катодного потенциала. Данный вывод коррелирует с данными для цинка [54, 55] как основного компонента осаждаемых сплавов Zn–Ni, согласно которым в растворе ZnCl_2 при малых концентрациях (от 0.01 до 0.1 М) 3D-нуклеация характеризуется непрерывной активацией центров зародышеобразования. Аналогичный режим непрерывной активации и влияние катодного потенциала ранее выявлены для хлоридных электролитов осаждения сплавов Zn–Ni в [56]: снижение вероятности реализации механизма мгновенной нуклеации связывается с образованием адсорбированных частиц $\text{ZnOH}_{(\text{ад})}$, блокирующих активные центры осаждения на катодной поверхности, тем самым препятствуя доступу и восстановлению Ni^{2+} -ионов.

Оценка плотности активных центров зародышеобразования в рассматриваемой системе осложняется необходимостью разделения на составляющие комплексного параметра регрессии $N_0 D_a^{1/2} D_w^{1/2}$, входящего в соотношение (7). Разделить параметры N_0 , D_a и D_w становится возможным, только если известны значения коэффициентов диффузии ионов цинка и никеля в растворе соосаждения. В первом приближении для расчета значений D_a и D_w по формулам (4) и (6) использовали коэффициенты диффузии Zn^{2+} и Ni^{2+} , найденные по хроноамперограммам в индивидуальных растворах (табл. 2).

Найденные значения $D_{\text{Zn}^{2+}}$ и $D_{\text{Ni}^{2+}}$, как и их небольшой рост при увеличении катодного потенциала, согласуются с литературными данными [57, 58]. Комплексный параметр $D_w/D_a^{1/2}$, рассчитанный альтернативными способами: по формулам (4) и (6), а также регрессионным анализом по выражению (5), – принимает близкие значения (табл. 2). Наблюдаемое различие, вероятно, связано с изменениями $D_{\text{Zn}^{2+}}$ и $D_{\text{Ni}^{2+}}$

при переходе от индивидуальных растворов к раствору соосаждения, в том числе по причине снижения диффузионной подвижности ионов из-за образования барьерного слоя гидроксида цинка в ходе реализации механизма гидроксидного подавления.

Оценка значений D_a и D_w позволила по значениям комплексного параметра $N_0 D_a^{1/2} D_w^{1/2}$, найденного в ходе регрессионного анализа экспериментальных хроноамперограмм, определить плотность центров зародышеобразования N_0 . Анализ показывает, что данная характеристика нуклеационного процесса практически не меняется при варьировании потенциала осаждения. Значения N_0 близки в случае осаждения цинка и никеля из индивидуальных растворов, но существенно (почти на два порядка величины) снижаются при переходе к цинк-никелевым покрытиям. Данный эффект наряду с уменьшением диффузионной подвижности ионов (табл. 2) может служить причиной снижения скорости восстановления ионов никеля и, как следствие, аномального соосаждения металлов из хлоридно-аммонийного электролита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Катодное соосаждение никеля и цинка из хлоридно-аммонийного электролита протекает электрохимически необратимо и контролируется стадией трехмерной диффузии к растущему осадку новой фазы бинарного сплава. Процесс осложнен протеканием параллельного процесса восстановления водорода, вклад которого в общий катодный ток увеличивается при более отрицательных потенциалах осаждения, что приводит к снижению выхода по току. Восстановление никеля в присутствии цинка сильно заторможено, что приводит к аномальному соосаждению металлов, которое подтверждается результатами рентгеноспектрального определения локального химического состава поверхностного слоя осаждаемого покрытия.

Установление механизма и диффузионно-кинетических параметров гетерогенной нуклеации при катодном осаждении покрытия цинк-никель из хлоридно-аммонийного электролита осложнено аномальным характером соосаждения металлов, изменением химического состава покрытия во времени на начальном этапе процесса осаждения, а также протеканием побочной реакции восстановления водорода.

В рамках модифицированной 3D-диффузионной модели зародышеобразования и роста новой фазы при электроосаждении бинарного сплава с применением нелинейного регрессионного анализа рассчитаны парциальные хроноамперограммы совместной электрокристаллизации никеля и цинка, а также побочного катодного процесса выделения водорода. Определены основные диффузионно-кинетические параметры нуклеационного процесса.

Значения константы скорости восстановления водорода, сопровождающей осаждение цинка и покрытий цинк-никель, близки, но ниже, чем в случае осаждения никеля, что можно объяснить невысоким содержанием каталитически активного никеля в осаждаемом покрытии.

Константа скорости нуклеации возрастает при смещении потенциала осаждения в катодную сторону и почти не изменяется при переходе от одной металлической системы к другой, не превышая 3 с^{-1} , что позволяет сделать вывод о преимущественной реализации механизма непрерывной нуклеации при соосаждении цинка и никеля из хлоридно-аммонийного электролита.

Плотность центров зародышеобразования почти не зависит от потенциала осаждения, принимает близкие значения для процессов осаждения цинка и никеля из индивидуальных растворов, но сильно уменьшается в случае сплавов цинк-никель, что коррелирует с замедлением восстановления ионов Ni^{2+} и аномальным характером соосаждения цинка и никеля из хлоридно-аммонийного электролита.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета за проведение рентгеноспектрального микроанализа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рам-

ках соглашения № 075-15-2021-1351 в части исследования свойств функциональных материалов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lotfi, N., Aliofkhazraei, M., Rahmani, H., and Barati Darband Gh., Zinc-nickel alloy electrodeposition: characterization, properties, multilayers and composites, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2018, vol. 54, p. 1102. <https://doi.org/10.1134/S2070205118060187>
2. Rashmi, D., Pavithra, G.P., Praveen, B.M. Devapal, D., Nayana, K.O., and Nagaraju, G., Electrodeposition of Zn–Ni monolithic coatings, characterization, and corrosion analysis, *J. Fail. Anal. and Preven.*, 2020, vol. 20, p. 513. <https://doi.org/10.1007/s11668-020-00848-3>
3. Anwar, Sh., Zhang, Y., and Khan, F., Electrochemical behaviour and analysis of Zn–Ni alloy anti-corrosive coatings deposited from citrate baths, *IOP Conference Series: Mater. Sci. and Engineering*, 2018, vol. 458, p. 012005. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/458/1/012005>
4. Feng, Zh. Li, Q., Zhang, J., Yang, P., Song, H., and An, M., Electrodeposition of nanocrystalline Zn–Ni coatings with single gamma phase from an alkaline bath, *Surf. Coat. Tech.*, 2015, vol. 270. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.03.020>
5. Benballa, M., Nils, L., Sarret, M., and Müller, C., Zinc–nickel codeposition in ammonium baths, *Surf. Coat. Tech.*, 2000, vol. 123, p. 55. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00397-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00397-7)
6. Barceló, G., García-Lecina, E., Sarret, M., Müller, C., and Pregonas, J., Characterization of zinc–nickel alloys obtained from an industrial chloride bath, *J. Appl. Electrochem.*, 1998, vol. 28, p. 1113. <https://doi.org/10.1023/A:1003461109203>
7. Hosseini, M.G., Abdolmaleki, M., and Ashrafpour, S., Preparation, characterization, and application of alkaline leached Ni/Zn–Ni binary coatings for electro-oxidation of methanol in alkaline solution, *J. Appl. Electrochem.*, 2012, vol. 42, p. 153. <https://doi.org/10.1007/s10800-012-0382-8>
8. Fukumizu, T., Kotani, F., Yoshida, A., and Katagiri, A., Electrochemical Formation of Porous Nickel in Zinc Chloride-Alkali Chloride Melts, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, p. C629. <https://doi.org/10.1149/1.2216401>
9. Kaluzhina, S.A., Kozaderov, O.A., Marygina, Yu.I., and Protasova, I.V., Cathodic behavior of the dealloyed Ni–Zn coating in sodium hydroxide solution, *Int. J. Corr. Scale Inhib.*, 2020, vol. 9, p. 334. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-1-22>

10. Cai, J., Xu, J., Wang, J., Zhang, L., Zhou, H., Zhong, Y., Chen, D., Fan, H., Shao, H., Zhang, J., and Cao, Ch., Fabrication of three-dimensional nanoporous nickel films with tunable nanoporosity and their excellent electrocatalytic activities for hydrogen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38, p. 934. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.10.084>
11. Barceló, G., García, J., Sarret, Müller, M.C., and Pregonas, J., Properties of Zn–Ni alloy deposits from ammonium baths, *J. Appl. Electrochem.*, 1994, vol. 24, p. 1249. <https://doi.org/10.1007/BF00249889>
12. Fratesi, R. and Roventi, G., Electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings from a chloride bath containing NH_4Cl , *J. Appl. Electrochem.*, 1992, vol. 22, p. 657. <https://doi.org/10.1007/BF01092615>
13. Elkhatabi, F., Sarret, M., and Müller, C., Chemical and phase compositions of zinc + nickel alloys determined by stripping techniques, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, vol. 404, p. 45. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04359-4](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04359-4)
14. Byk, T., Gaevskaya, T.V., and Tsybulskaya, L., Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings, *Surf. Coat. Tech.*, 2008, vol. 202, p. 5817. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.05.058>
15. Soleimangoli, F., Hosseini, A., Davoodi, A., Mokhtari, A., and Alishahi, M., Effect of NH_4Cl on the microstructure, wettability and corrosion behavior of electrodeposited Ni Zn coatings with hierarchical nano/microstructure, *Surf. Coat. Tech.*, 2020, vol. 394, p. 125825. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125825>
16. Burlyaev, D.V., Tinaeva, A.E., Tinaeva, K.E., and Kozaderov, O.A., Electrodeposition of zinc–nickel coatings from glycine-containing ammonium-chloride electrolyte, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2020, vol. 56, p. 552. <https://doi.org/10.1134/S2070205120030077>
17. Kozaderov, O.A., Tinaeva, K.E., Tinaeva, A.E., and Burlyaev, D.V., Cathodic deposition of zinc-nickel coatings from a dilute ammonium chloride electrolyte with a high glycine concentration, *Condensed Matter and Interphases*, 2020, vol. 22(3), p. 320. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2962>
18. Brenner, A., *Electrodeposition of alloys*, vol. I, New York and London: Acad. Press, 1963, p. 84.
19. Roventi, G., Fratesi, R., Guardia, R.D., and Barucca, G., Normal and anomalous codeposition of Zn–Ni alloys from chloride bath, *J. Appl. Electrochem.*, 2000, vol. 30, p. 173. <https://doi.org/10.1023/A:1003820423207>
20. Rodriguez-Torres, I., Valentin, G., and Lapicque, F., Electrodeposition of zinc–nickel alloys from ammonia-containing baths, *J. Appl. Electrochem.*, 1999, vol. 29, p. 1035. <https://doi.org/10.1023/A:1003610617785>
21. Lin, Y.P. and Selman, J.R., Electrodeposition of corrosion-resistance Ni–Zn alloy. I. Cyclic voltammetric study, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, vol. 140(5), p. 1299. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2220974>
22. Rizwan, R., Mehmood, M., Imran, M., Ahmad, J., Aslam, M., and Akhter, J., Deposition of nanocrystalline zinc-nickel alloys by D.C. plating in additive free chloride bath, *Mater. Trans.*, 2007, vol. 48, p. 1558. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MER2007022>
23. Chang, B.-Y. and Park, S.-M., Relative contributions of Ni^{2+} and Zn^{2+} reduction currents to anomalous electrodeposition of Zn–Ni alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151(12), p. C786. <https://doi.org/10.1149/1.1814032>
24. Müller, C., Sarret, M., and Benballa, M., Some peculiarities in the codeposition of zinc–nickel alloys, *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 46, p. 2811. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00493-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00493-5)
25. Pinto, J., Quiroz, D., Delvasto, P., and Blanco, S., Characterization of a zinc-nickel alloy coating obtained from an electrolytic bath produced with spent batteries as raw materials, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2018, vol. 1119, p. 012005. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1119/1/012005>
26. Zakiyya, H. and Kekesi, T., Potentiodynamic study of the effects of nickel on the electrodeposition of zinc from chloride media, *Int. J. Eng. Manag. Sci.*, 2023, vol. 8, p. 15. <https://doi.org/10.21791/IJEMS.2023.2.2>
27. Shtin, S.V., Gabidulin, V.V., and Yusupova, L.I., Study of the composition and structure of zinc-nickel coatings deposited from slightly acidic electrolytes on an iron sublayer, *Bull. South Ural State Univer. Ser. Metallurgy*, 2016, vol. 16(4), p. 147. <http://dx.doi.org/10.14529/met160417>
28. Eliaz, N., Venkatakrishna, K., and Hegde, A., Electroplating and characterization of Zn–Ni, Zn–Co and Zn–Ni–Co alloys, *Surf. Coat. Tech.*, 2010, vol. 205, p. 1969. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.077>
29. Rehim, S., Fouad, E., Wahab, S., and Hassan, H., Electroplating of zinc-nickel binary alloys from acetate baths, *Electrochim. Acta*, 1996, vol. 41, p. 1413. [http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00327-4](http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(95)00327-4)
30. Lichusina, S., Chodosovskaja, A., Sudavicius, A., Juškėnas, R., Bučinskienė, D., Selskis, A., and Juzeliunas, E., Cobalt-rich Zn–Co alloys: Electrochemical deposition, structure and corrosion resistance, *Chemija*, 2008, vol. 19, p. 25.
31. Vasilache, T., Gutt, S., Sandu, I., Vasilache, V., Gutt, G., Risca, I.-M., and Sandu, A.V., Electrochemical Mechanism of Nickel and Zinc-Nickel Alloy Electrodeposition, *Recent Patents on Corrosion Sci.*, 2010, vol. 2, p. 1. <http://dx.doi.org/10.2174/1877610801002010001>
32. Hegde, A., Venkatakrishna, K., and Eliaz, N., Electrodeposition of Zn–Ni, Zn–Fe and Zn–Ni–Fe alloys, *Surf. Coat. Tech.*, 2010, vol. 205, p. 2031. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.102>

33. Fashu, S. and Khan, R., Recent work on electrochemical deposition of Zn–Ni (–X) alloys for corrosion protection of steel, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2018, vol. 66, 16 p.
<http://dx.doi.org/10.1108/ACMM-06-2018-1957>
34. Thangaraj, V. and Hegde, A., Electrodeposition and compositional behaviour of Zn–Ni alloy, *Ind. J. Chem. Tech.*, 2007, vol. 14, p. 246.
35. Scharifker, B. and Mostany, J., Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site, *J. Electroanal. Chem.*, 1984, vol. 177, p. 13.
[http://dx.doi.org/10.1016/0022-0728\(84\)80207-7](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0728(84)80207-7)
36. Scharifker, B. and Hills, G., Theoretical and experimental studies of multiple nucleation, *Electrochim. Acta*, 1983, vol. 28, p. 879.
[http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686\(83\)85163-9](http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(83)85163-9)
37. Scharifker, B., Mostany, J., Palomar-Pardavé, M., and Gonzalez, I., On the theory of the potentiostatic current transient for diffusion-controlled three-dimensional electrocrystallization processes, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, p. 1005.
<http://dx.doi.org/10.1149/1.1391713>
38. Díaz-Morales, O., Mostany, J., Borrás, C., and Scharifker, B., Current transient study of the kinetics of nucleation and diffusion-controlled growth of bimetallic phases, *J. Solid State Electrochem.*, 2013, vol. 17, p. 345.
<https://doi.org/10.1007/s10008-012-1881-6>
39. Palomar-Pardavé, M., Scharifker, B., Arce, E.M., and Romero-Romo, M., Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers: Reduction of protons during cobalt electrodeposition, *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50(24), p. 4736.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2005.03.004>
40. Galus, Z., Fundamentals of electrochemical analysis, *Ellis Horwood*, New York, 1976, p. 313.
41. Fukushima, H., Akiyama, T., Higashi, K., Kammel, R., and Karimkhani, M., Electrodeposition behavior of Zn–Ni alloys from sulfate baths over a wide range of current density, *Metall*, 1988, vol. 42, p. 242.
42. Ishihara, M., Yumoto, H., Akashi, K., and Kamei, K., Zinc-nickel alloy whiskers electrodeposited from a sulfate bath, *Mater. Sci. and Engineering B-advanced Functional Solid-state Mater.*, 1996, vol. 38, p. 150.
[http://dx.doi.org/10.1016/0921-5107\(95\)01429-2](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5107(95)01429-2)
43. Chouchane, S., Microstructural analysis of low Ni content Zn alloy electrodeposited under applied magnetic field, *Surf. Coat. Tech.*, 2007, vol. 201(14), p. 6212.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.11.015>
44. Ghaziof, S., Kilmartin, P.A., and Gao, W., Electrochemical studies of sol-enhanced Zn–Ni–Al₂O₃ composite and Zn–Ni alloy coatings, *J. Electroanal. Chem.*, 2015, vol. 755, p. 63.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.07.041>
45. Pires, M., The need for a more comprehensive model for the current transient in anomalous electrochemical deposition of metal alloys exemplified by Ni–Fe co-deposition, *Portugaliae Electrochim. Acta*, 2016, vol. 34, p. 295.
<https://doi.org/10.4152/pea.201605295>
46. Aldana-González, J., Sampayo-Garrido, A., Oca-Yemaha, M., Sánchez, W., Ramírez-Silva, M., Arce-Estrada, E., Romero-Romo, M., and Palomar-Pardavé, M., Electrochemical nucleation and growth of Mn and Mn–Zn Alloy from leached liquors of spent alkaline batteries using a deep eutectic solvent, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, p. D199.
<https://doi.org/10.1149/2.0761906jes>
47. Barreiros, P. and Pires, M., Analysis of the electrodeposition process of Fe–Mn films from sulfate electrolytes, *Mater. Res. Express*, 2019, vol. 7.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab59e8>
48. Hölzle, M., Retter, U., and Kolb, D., The kinetics of structural changes in Cu adlayers on Au(111), *J. Electroanal. Chem.*, 1994, vol. 371, p. 101.
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)03235-H](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)03235-H)
49. Garfias Garcia, E., Romero-Romo, M., María, T., Ramírez-Silva, and Palomar-Pardavé, M., Overpotential nucleation and growth of copper onto polycrystalline and single crystal gold electrodes, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, vol. 7, p. 3102.
[https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)13938-1](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)13938-1)
50. Altimari, P., Schiavi, P.G., Rubino, A., and Pagnanelli, F., Electrodeposition of cobalt nanoparticles: an analysis of the mechanisms behind the deviation from three-dimensional diffusion-control, *J. Electroanal. Chem.*, 2019, vol. 851, p. 113413.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113413>
51. Manh, T.L., Arce-Estrada, E.M., Mejia-Caballero, I., Rodriguez-Clemente, E., Sanchez, W., Aldana-Gonzalez, J., Lartundo-Rojas, L., Romero-Romo, M., and Palomar-Pardave, M., Iron electrodeposition from Fe(II) ions dissolved in a choline chloride: urea eutectic mixture, *J. Electrochem. Soc.*, 2018, vol. 165(16), p. D808.
<http://dx.doi.org/10.1149/2.0561816jes>
52. Rezaei, M., Ghorbani, M., and Dolati, A., Electrochemical investigation of electrodeposited Fe–Pd alloy thin films, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 56, p. 483.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.022>
53. Scharifker, B. and Mostany, J., Nucleation and growth of new phases on electrode surfaces. In *Developments in Electrochemistry: Science Inspired by Martin Fleischmann*. Chapter: 4; Pletcher, D., Tian, Z.-Q., Williams, D.E., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd.: Hoboken, NJ, USA, 2014.
<https://doi.org/10.1002/9781118694404.ch4>
54. Trejo, G., Ortega, R., and Meas, Y., Nucleation and growth of zinc from chloride concentrated solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, vol. 145(12), 4090.
<https://doi.org/10.1149/1.1838919>
55. Raeissi, K., Saatchi, A., and Golozar, M.A., Nucleation and growth of zinc electrodeposited onto electropolished and mechanically polished steel surfaces, *Transactions of the IMF*, 2003, vol. 81(6), p. 186.
<https://doi.org/10.1080/00202967.2003.11871537>

56. Asseli, R., Benaicha, M., Derbal, S., Allam, M., and Dilmi, O., Electrochemical nucleation and growth of Zn–Ni alloys from chloride citrate-based electrolyte, *J. Electroanal. Chem.*, 2019, vol. 847, p. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113261>
57. Song, Y., Tang, J., Hu, J., Liu, Sh., Fu, Y., and Ji, X., Insights into electrodeposition process of nickel from ammonium chloride media with speciation analysis and in situ synchrotron radiation X-ray imaging, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 210.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.06.033>
58. Patil, S.F. and Nath, M., Diffusivity of zinc ions in aqueous alkali-metal chlorides, *J. Chem. Eng. Data*, 1995, vol. 40(1), p. 40.
<https://doi.org/10.1021/je00017a011>

УДК 544.6.018

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ TiO_2 И “ЖИДКОФАЗНОЙ ТЕРАПИИ” НА СОПРОТИВЛЕНИЕ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ ЛИТИЙ / ПОЛИМЕРНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ С ВВЕДЕНИЕМ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ¹

© 2024 г. Г. Р. Баймуратова^{a,*}, А. В. Юдина^a, К. Г. Хатмуллина^{a,b},
А. А. Слесаренко^a, О. В. Ярмоленко^{a,**}

^a ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

^b Национальный исследовательский университет “Московский энергетический институт”,
Москва, Россия

* e-mail: guzalia.rb@yandex.ru

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

Поступила в редакцию 01.03.2024 г.

После доработки 10.04.2024 г.

Принята к публикации 19.04.2024 г.

Изучено влияние обработки 1 М раствором $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ в смеси диоксолан/диметоксиэтан (2:1) поверхности металлического лития на сопротивление границы литий/полимерный и литий/нанокомпозитный электролит на основе ионной жидкости тетрафторбората 1-этил-3-метилимидазолия. Показано, что “жидкофазная терапия” уменьшает сопротивление на границе Li/электролит в 2.5 раза при комнатной температуре и расширяет диапазон рабочих температур до -30°C . Введение наночастиц TiO_2 в состав полимерного электролита наряду с “жидкофазной терапией” как катода, так Li-анода обеспечивает высокую и стабильную разрядную емкость Li// LiFePO_4 -аккумулятора в течение 100 циклов заряда-разряда.

Ключевые слова: литиевый анод, LiFePO_4 -катод, полимерный электролит, тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия, наночастицы TiO_2 , электрохимический импеданс, заряд-разрядные характеристики

DOI: 10.31857/S0424857024100042, EDN: OHMEBT

THE EFFECT OF TiO_2 NANOPARTICLES AND THE “LIQUID PHASE THERAPY” ON THE RESISTANCE OF THE INTERPHASE LITHIUM/POLYMER ELECTROLYTE WITH THE INTRODUCTION OF IONIC LIQUID²

© 2024 G. R. Baymuratova^{a,*}, A. V. Yudina^a, K. G. Khatmullina^{a,b},
A. A. Slesarenko^a, O. V. Yarmolenko^{a,**}

^aFRC of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, Russia

^bNational Research University “Moscow Energy Institute”, Moscow, Russia

* e-mail: guzalia.rb@yandex.ru

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

The effect of treating a metal lithium surface with 1 M $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ solution in 1,3-dioxolane/1,2-dimethoxyethane (2:1) mixture on the resistance of the lithium/polymer and lithium/nanocomposite electrolyte based on the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate was studied. It has been shown that

¹ Статья представлена участником Всероссийской конференции “Электрохимия-2023”, состоявшейся с 23 по 26 октября 2023 года в Москве на базе ИФХЭ РАН.

² The article was presented by a participant in the All-Russian Conference “Electrochemistry-2023”, held from October 23 to October 26, 2023 in Moscow at the Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry named after A.N. Frumkin RAS.

“liquid-phase therapy” reduces the resistance at the Li/electrolyte interface by 2.5 times at room temperature and expands the operating temperature range to -30°C . The introduction of TiO_2 nanoparticles into the polymer electrolyte, along with “liquid-phase therapy” of both the cathode and the Li-anode, provides a high and stable discharge capacity of the Li// LiFePO_4 battery for 100 charge-discharge cycles.

Keywords: lithium anode, LiFePO_4 cathode, polymer electrolyte, 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, TiO_2 nanoparticles, electrochemical impedance, charge-discharge characteristics

ВВЕДЕНИЕ

Ионные жидкости (ИЖ) при комнатной температуре представляют собой расплавленные соли и имеют такие привлекательные свойства, как термостабильность, незначительная летучесть, низкая горючесть и высокая ионная проводимость [1, 2]. Благодаря этим свойствам они нашли свое применение в качестве компонентов электролитов для различных электрохимических устройств [3–5].

ИЖ, введенные в различные полимерные матрицы, могут образовывать гель-электролиты за счет пластификации полимера, образуя электролит с улучшенными термическими и механическими свойствами, но с низким значением числа переноса по Li^+ из-за конкурентного ионного транспорта катионов [6–8]. Одним из решений данной проблемы является введение наночастиц (SiO_2 , TiO_2 , и т. д.), поверхность которых участвует в координации ионов [9, 10].

Ранее в работах [11, 12] нами было начато исследование новых нанокомпозитных полимерных электролитов (НПЭ) на основе диакрилата полиэтиленгликоля (ДАК-ПЭГ), соли LiBF_4 , этиленкарбоната (ЭК) и ионной жидкости тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия (ЕМИБФ₄) с введением SiO_2 [11] и TiO_2 [12]. Присутствие ИЖ повышало термостабильность пленок до 350°C , но для сборки твердотельных аккумуляторов с такими НПЭ возникла проблема высокого сопротивления на границе электрод/электролит. Одним из подходов к решению этой проблемы является “жидкофазная терапия”, которая заключается во введении жидких органических электролитов на межфазную границу электрод/НПЭ для увеличения обратимости электродной реакции за счет пропитки пористых катодов. Данный подход был использован нами в работе по разработке электролитной системы ДАК-ПЭГ – SiO_2 – LiBF_4 – γ -бутиролактон [13], где поверхность LiFePO_4 смачивали 1 М LiTFSI в диоксолане/диметоксиэтаноле (2:1 об.), а поверхность Li-анода оставалась “сухой”. При использовании данного подхода к НПЭ на основе ЕМИБФ₄ циклирование твердотельного аккумулятора Li/НПЭ/ LiFePO_4 осуществить не

удалось. Тогда была добавлена обработка жидким электролитом поверхности Li-анода, что позволило испытать твердотельный аккумулятор. В литературе известны подходы для образования переходного слоя на границе твердого электролита с литием, но авторы использовали карбонатные электролиты в качестве пленкообразующих добавок для образования слоя solid electrolyte interphase (SEI) на литии [14, 15]. Известны и способы создания SEI путем предобработки Li-анода жидкими электролитами на основе ионных жидкостей [16, 17].

Таким образом, создание переходного слоя за счет введения некарбонатных растворителей (1,3-диоксолан и 1,2-диметоксиэтан) на границе лития и НПЭ на основе 50 мас. % ионной жидкости, обладающей конкурентным транспортом, требует дальнейшего изучения, что и явилось целью данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерной матрицы использовали диакрилат полиэтиленгликоля (ДАК-ПЭГ) (Aldrich), $M_n = 700$, который сшивался по связям $-\text{C}=\text{C}-$ под действием перекиси бензоила. Ионная жидкость ЕМИБФ₄, Aldrich, чистота $\geq 98\%$. Порошок TiO_2 AEROXIDE® P25 с $S_{\text{уд}}$ до $65 \text{ м}^2/\text{г}$ (БЭТ), размер частиц 21 нм, $T_{\text{пл}} = 1850^\circ\text{C}$ имел комбинацию кристаллической структуры анатаза и рутила.

Синтез образцов НПЭ проводили по ступенчатому режиму: $60^\circ\text{C} - 3 \text{ ч}$, $70^\circ\text{C} - 1 \text{ ч}$, $80^\circ\text{C} - 1 \text{ ч}$. При этом получались пленки толщиной $\sim 0.3 \text{ мм}$. Подробная методика описана в работе [12]. Поверхность электрода обрабатывали 1 М $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI) в смеси диоксолан/диметоксиэтан (ДОЛ/ДМЭ) (2:1 об.) ($\sim 5 \text{ мкл}$). В качестве анодов использовали литиевые диски толщиной 1 мм и площадью 2 см^2 . Катод LiFePO_4 /сажа/ПВДФ = 75/20/5 мас. % готовили, как описано в [12].

Электрохимический импеданс измеряли в дисковых Li//Li-ячейках CR2032 на импедансметре Z-2000 (Elins, Россия) (интервал частот $1 \text{ Гц} - 600 \text{ кГц}$) с амплитудой сигнала 10 мВ. Параметры эквивалентных схем рассчитывали по

программе ZView2. Для температурных измерений использовали криотермостат марки ТЖ-ТС-01 (Россия). Тестирование ячеек Li//LiFePO₄ проводили на приборе BTS-5V10mA (Neware Technology, LTD, Китай) в гальваностатическом режиме C/10 (17 мА/г) в диапазоне 2.6–3.8 В. Расчет удельной емкости проводили на массу активного вещества (LiFePO₄).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Реакцией радикальной полимеризации получены полимерный электролит (ПЭ) состава ДАК-ПЭГ-LiBF₄-EMIBF₄-ЭК (1:1:6:4 моль) и НПЭ на основе состава ПЭ + 2 мас. % TiO₂. Основной компонент электролитов – ионная жидкость (~50 мас. %). Проводимость пленок при 20°C, измеренная в ячейках с электродами из нержавеющей стали, составила 3 и 4 мСм/см соответственно.

Собраны и изучены 4 вида ячеек Li//Li без и с обработкой поверхности лития электролитом 1М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ. Годографы импеданса ячеек при 20°C и соответствующая им эквивалентная схема приведены на рис. 1, где R1 – со-

противление электролита, R2 – сопротивление границы электрод/электролит, CPE1 – элемент постоянного угла сдвига фаз, W1 – закрытый элемент Варбурга, который характеризует сопротивление диффузии конечной длины с пропускающей границей. Результаты расчета параметров эквивалентной схемы для всех ячеек приведены в табл. 1.

Из рис. 1 и табл. 1 видно, что “жидкофазная терапия” поверхности лития уменьшает сопротивления R1, R2 и W1–R. Это может быть связано не с образованием SEI, а наоборот, с присутствием жидкой фазы между двумя твердыми поверхностями для лучшей диффузии и растворения лития в органических электролитах. Тогда как ионная жидкость EMIBF₄, наоборот, способствует ассоциации катиона лития с двумя противоионами [18].

Для понимания полученного эффекта измерена зависимость импеданса ячеек от температуры в интервале от –30 до 80°C. Результаты приведены на рис. 2. Результаты расчета параметров эквивалентной схемы для всех ячеек приведены в табл. 2.

Таблица 1. Расчет параметров эквивалентной схемы для ячеек Li//Li при 20°C

Электролит	R1, Ом	W1-R, Ом	W1-T, с	W1-P	R2, Ом	CPE1-T, с	CPE1-P
ПЭ	29	1860	0.017	0.45	2900	$7 \cdot 10^{-6}$	0.75
ПЭ*	10	752	0.006	0.48	1786	$4 \cdot 10^{-6}$	0.71
НПЭ	21	1750	0.008	0.46	2600	$8 \cdot 10^{-6}$	0.73
НПЭ*	19	600	0.003	0.52	1820	$6 \cdot 10^{-6}$	0.60

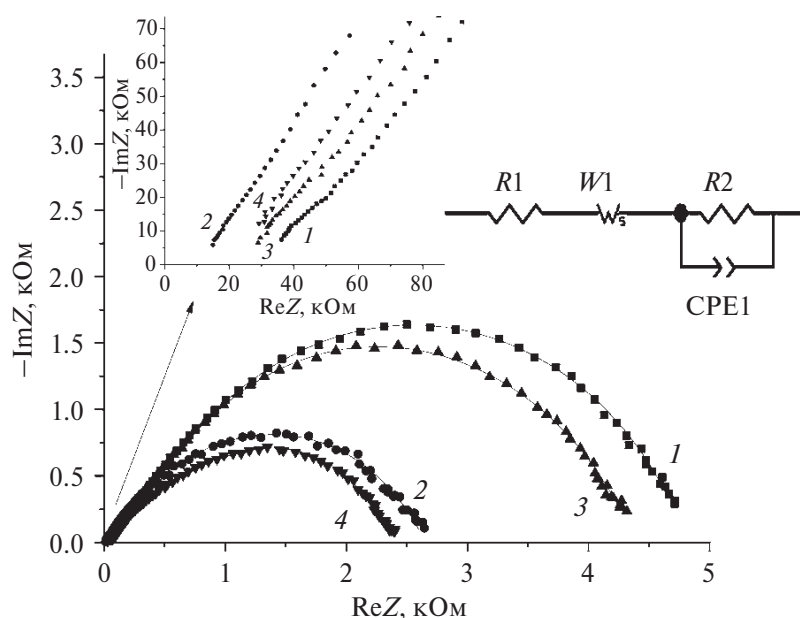
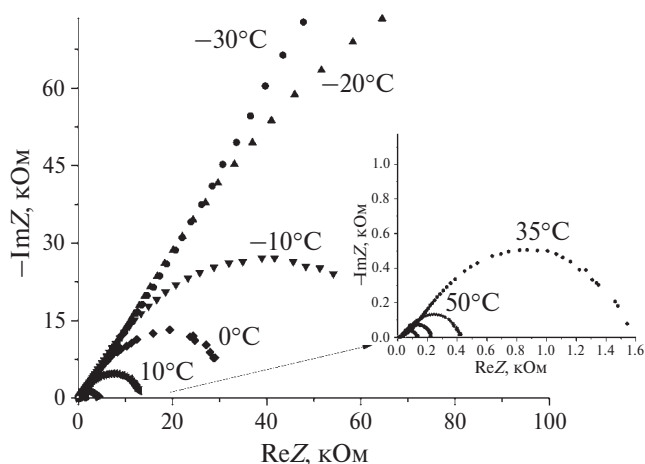
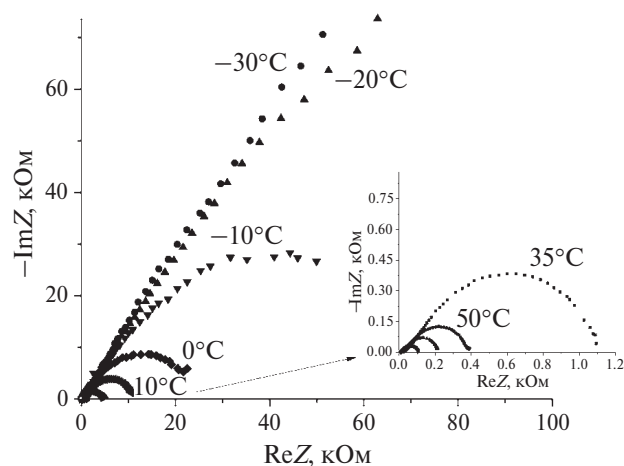


Рис. 1. Годографы импеданса ячеек Li//Li при 20°C с электролитами ПЭ (1), ПЭ* (2), НПЭ (3) и НПЭ* (4), где * – обработанные 1М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ, и соответствующая им эквивалентная схема.

(а)

(б)



(в)

(г)

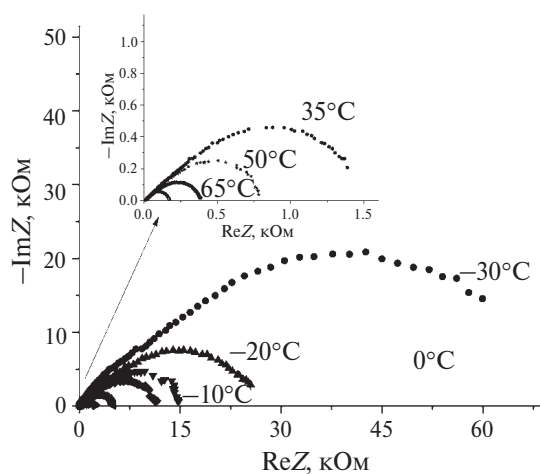
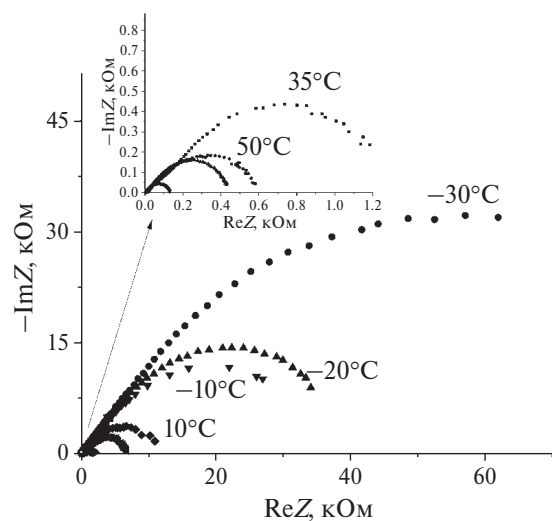


Рис. 2. Годографы импеданса ячеек Li/Li в температурном интервале от -30 до 80°C с электролитами ПЭ (а) и НПЭ (б) без обработки, с ПЭ* (в) и НПЭ* (г), обработанные 1М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ.

Таблица 2. Расчет параметров эквивалентной схемы, отвечающих за сопротивления (R , Ом) для ячеек Li/Li при разных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	ПЭ			ПЭ*			НПЭ			НПЭ*		
	R_1 , Ом	R_2 , Ом	$W-R$, Ом	R_1 , Ом	R_2 , Ом	$W-R$, Ом	R_1 , Ом	R_2 , Ом	$W-R$, Ом	R_1 , Ом	R_2 , Ом	$W-R$, Ом
-30	800	$>10^{10}$	$>10^6$	100	60800	31970	480	$>10^{10}$	$>10^6$	90	14340	41000
-20	370	$>10^{10}$	31190	32	26000	17100	220	$>10^{10}$	54230	60	7170	16240
-10	116	86600	20040	30	11000	9200	130	64050	22580	50	3880	8220
0	75	18720	6880	14	5090	4080	83	31920	8830	40	3100	5060
10	48	7670	3580	15	2550	3680	41	9190	4830	23	3510	1465
20	29	2900	1860	10	1786	752	21	2600	1750	19	1820	600
35	24	1105	910	10	980	700	30	640	570	15	780	500
50	19	120	240	11	220	260	20	48	350	10	270	390
65	13	115	90	7	125	230	15	49	160	7	88	295
80	10	30	60	5	70	55	13	18	100	6	60	196

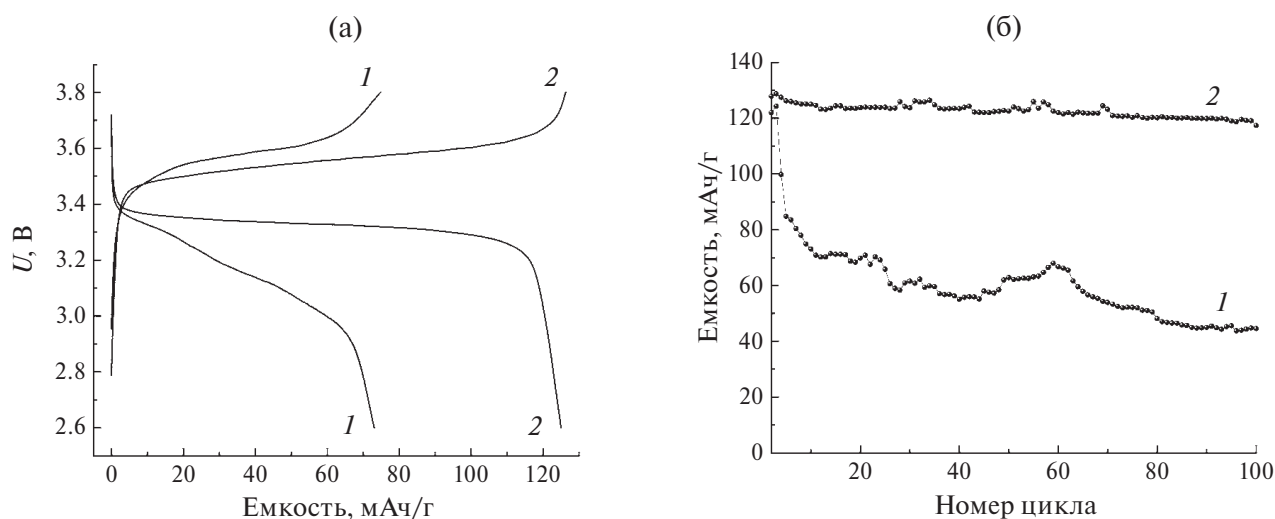


Рис. 3. Характеристики ячеек $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ с ПЭ* (1) и НПЭ* (2), где (а) профили заряда–разряда для 5-го цикла, (б) зависимость разрядной емкости катода для ячеек с ПЭ* (1) и НПЭ* (2) от номера цикла при плотности тока 17 мА/г в области 2.6–3.8 В.

Из рис. 2 видно, что для ячеек с жидкофазной обработкой годограф при -30°C аналогичен годографам ячеек с ПЭ и НПЭ при -10°C . Таким образом, можно сказать, что присутствие жидкого электролита увеличивает область рабочих температур до -30°C . В высокотемпературном интервале 35, 50, 65 и 80°C (рис. 2, врезки) виды годографов импеданса для разных ячеек не отличаются.

Из табл. 2 видно, что все сопротивления уменьшаются с ростом температуры. Для ячеек с ПЭ и НПЭ без “жидкофазной терапии” значения $R_2 > 10^{10}$ Ом при -30 и -20°C , что намного больше, чем у электролитов с жидкой фазой.

Для всех ячеек была рассчитана эффективная энергия активации проводимости ($E_{\text{эф}}^a$) электролита (по данным R_1). Для ПЭ и НПЭ без жидкофазной обработки она составила 25.6 и 23.8 кДж/моль, с обработкой 17.1 и 14.9 кДж/моль соответственно. Видно, что $E_{\text{эф}}^a$ уменьшается в 1.5 раза при введении жидкой фазы.

Собраны и испытаны $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ -аккумуляторы с ПЭ* и НПЭ*, где была проведена жидкофазная обработка как анода, так и катода. Результаты испытаний приведены на рис. 3.

Из рис. 3а видно, что разница между плато разряда и заряда для НПЭ* намного меньше, чем для ПЭ*, что говорит о меньшем сопротивлении. Ресурсные испытания в течение 100 циклов свидетельствуют о положительном вкладе наночастиц TiO_2 в стабильность и величину разрядной емкости в ячейке $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$. Это также может быть связано с высоким коэффициентом самодиффу-

зии лития ($4.6 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$) в НПЭ по сравнению с ПЭ ($2.0 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$), что было показано нами ранее в [12] методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля на ядрах ^7Li .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показана необходимость “жидкофазной обработки” 1 М LiTFSI в смеси ДОЛ/ДМЭ (2:1 об.) не только пористых катодов, но и поверхности металлического лития в случае присутствия в полимерном электролите большого количества (50 мас. %) ионной жидкости EMIBF_4 с конкурентным ионным транспортом. Показано, что “жидкофазная терапия” уменьшает сопротивление на границе $\text{Li}/\text{электролит}$ в 2.5 раза при комнатной температуре и расширяет диапазон рабочих температур до -30°C . Ресурсные испытания $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ -аккумуляторов показали преимущества нанокompозитного полимерного электролита, имеющего более высокое значение коэффициента самодиффузии ^7Li [12].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования и РФ, номер гос. регистрации 124013000743-3 (FFSG-2024-0008).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pei, Y., Zhang, Y., Ma, J., Fan, M., Zhang, S., and Wang, J., Ionic Liquids for Advanced Materials, *Mater. Today Nano*, 2022, vol. 17, p. 100159.
2. Dong, K., Liu, X., Dong, H., Zhang, X., and Zhang, S., Multiscale Studies on Ionic Liquids, *Chem. Rev.*, 2017, vol. 117, p. 6636.
3. Chen, N., Zhang, H., Li, L., Chen, R., and Guo, S., Ionogel Electrolytes for High-Performance Lithium Batteries: A Review, *Adv. Energy Mater.*, 2018, vol. 8, p. 1702675.
4. Watanabe, M., Thomas, M.L., Zhang, S., Ueno, K., Yasuda, T., and Dokko, K., Application of Ionic Liquids to Energy Storage and Conversion Materials and Devices, *Chem. Rev.*, 2017, vol. 117, p. 7190.
5. Yu, L. and Chen, G.Z., Ionic Liquid-Based Electrolytes for Supercapacitor and Supercapattery, *Front. Chem.*, 2019, vol. 7, p. 272.
6. Tripathi, A.K., Ionic Liquid-Based Solid Electrolytes (Ionogels) for Application in Rechargeable Lithium Battery, *Mater. Today Energy*, 2021, vol. 20, p. 100643.
7. Correia, D.M., Fernandes, L.C., Martins, P.M., García-Astrain, C., Costa, C.M., Reguera, J., and Lanceros-Méndez, S., Ionic Liquid-Polymer Composites: A New Platform for Multifunctional Applications, *Adv. Funct. Mater.*, 2020, vol. 30, p. 1909736.
8. Qiu, C., Li, Z., Pan, J., Hong, Y., Li, J., Lin, Y., Shi, K., and Liu, Q., Designing Stable Electrode Interfaces from a Pyrrolidine-Based Electrolyte for Improving $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ Batteries, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2022, vol. 61, p. 14173.
9. del Bosque, A., Muñoz, B.K., Sánchez, M., and Ureña, A., Thermomechanically Robust Ceramic/Polymer Nanocomposites Modified with Ionic Liquid for Hybrid Polymer Electrolyte Applications, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2022, vol. 5, p. 4247.
10. Li, M., Liao, Y., Liu, Q., Xu, J., Sun, P., Shi, H., and Li, W., Application of the Imidazolium Ionic Liquid Based Nano-Particle Decorated Gel Polymer Electrolyte for High Safety Lithium Ion Battery, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 284, p. 188.
11. Khatmullina, K.G., Slesarenko, N.A., Chernyak, A.V., Baymuratova, G.R., Yudina, A.V., Berezin, M.P., Tulibaeva, G.Z., Slesarenko, A.A., Shestakov, A.F., and Yarmolenko, O.V., New Network Polymer Electrolytes Based on Ionic Liquid and SiO_2 Nanoparticles for Energy Storage Systems, *Membranes*, 2023, vol. 13, p. 548.
12. Slesarenko, N.A., Chernyak, A.V., Khatmullina, K.G., Baymuratova, G.R., Yudina, A.V., Tulibaeva, G.Z., Shestakov, A.F., Volkov, V.I., and Yarmolenko, O.V., Nanocomposite Polymer Gel Electrolyte Based on TiO_2 Nanoparticles for Lithium Batteries, *Membranes*, 2023, vol. 13, p. 776.
13. Баймуратова, Г.Р., Хатмуллина, К.Г., Юдина, А.В., Ярмоленко, О.В. Дизайн твердотельного литиевого аккумулятора с LiFePO_4 -катодом и полимерным гелем-электролитом с наночастицами диоксида кремния. *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С. 188. [Baymuratova, G.R., Khatmullina, K.G., Yudina, A.V., and Yarmolenko, O.V., Design of a Solid-State Lithium Battery Based on LiFePO_4 Cathode and Polymer Gel Electrolyte with Silicon Dioxide Nanoparticles, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 329.]
14. Wu, J.-Y., Ling, S.-G., Yang, Q., Li, H., Xu, X.-X., and Chen, L.-Q., Forming solid electrolyte interphase in situ in an ionic conducting $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ – polypropylene (PP) based separator for Li-ion batteries, *Chin. Phys. B*, 2016, vol. 25, A. 078204.
15. Gao, H., Xue, L., Xin, S., Park, K., and Goodenough, J.B., A plastic-crystal electrolyte interphase for all-solid-state sodium batteries, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, vol. 56, p. 5541.
16. Basile, A., Bhatt, A., and O'Mullane, A., Stabilizing lithium metal using ionic liquids for long-lived batteries, *Nat. Commun.*, 2016, vol. 7, Article no. ncomms 11794.
17. Budi, A., Basile, A., Opletal, G., Hollenkamp, A.F., Best, A.S., Rees, R.J., Bhatt, A.I., O'Mullane, A.P., and Russo, S.P., Study of the initial stage of solid electrolyte interphase formation upon chemical reaction of lithium metal and N-methyl-N-propyl-pyrrolidinium-bis(fluorosulfonyl)imide, *J. Phys. Chem. C*, 2012, vol. 116, p. 19789.
18. Ярмоленко, О.В., Юдина, А.В., Игнатова, А.А., Шувалова, Н.И., Мартыненко, В.М., Богданова, Л.М., Черняк, А.В., Забродин, В.А., Волков, В.И. Новые полимерные электролиты состава диакрилат полиэтиленгликоля – LiBF_4 – тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия с введением алкиленкарбонатов. *Известия АН. Сер. хим.* 2015. Т. 64. С. 2505. [Yarmolenko, O.V., Yudina, A.V., Ignatova, A.A., Shuvalova, N.I., Martynenko, V.M., Bogdanova, L.M., Chernyak, A.V., Zabrodin, V.A., and Volkov, V.I., New polymer electrolytes based on polyethylene glycol diacrylate– LiBF_4 –1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate with the introduction of alkylene carbonates, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2015, vol. 64, p. 2505.]

УДК 543.424.2

ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫЙ КОМПОЗИТ ПОЛИ-3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА С ФУЛЛЕРЕНОЛОМ, ФОТОАКТИВНЫЙ В БЛИЖНЕЙ ИК-ОБЛАСТИ СПЕКТРА¹

© 2024 г. О. Л. Грибкова*, И. Р. Саяров, В. А. Кабанова,
А. А. Некрасов, А. Р. Тамеев**

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

* e-mail: oxgribkova@gmail.com

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

Поступила в редакцию 20.03.2024 г.

После доработки 26.04.2024 г.

Принята к публикации 02.05.2024 г.

Исследована электрохимическая полимеризация 3,4-этилендиокситиофена в присутствии водорастворимого Na⁺-содержащего фуллерена с гидроксильными группами. Спектральными методами контроля хода электросинтеза показано, что при полимеризации 3,4-этилендиокситиофена фуллеренол включается в состав пленки независимо от использованных концентраций фуллеренола в синтезе. Впервые изучена электронная структура, морфология, спектроэлектрохимические, электрохимические свойства и ИК-фотопроводимость композитных пленок поли-3,4-этилендиокситиофена с фуллеренолом. Предложен механизм фотопроводимости, связанный с тем, что при фотовозбуждении композита перенос электрона с поляронного (биполяронного) состояния поли-3,4-этилендиокситиофена на нижнюю свободную молекулярную орбиталь фуллеренола повышает концентрацию фотогенерированных носителей заряда.

Ключевые слова: ПЭДОТ, фуллеренол, электрохимическая полимеризация, спектроэлектрохимия, фотопроводимость

DOI: 10.31857/S0424857024100052, EDN: OHJLRV

ELECTRODEPOSITED COMPOSITE OF POLY-3,4-ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE WITH FULLERENOL PHOTOACTIVE IN THE NEAR-IR RANGE²

© 2024 O. L. Gribkova*, I.R. Sayarov, V.A. Kabanova,
A.A. Nekrasov, A.R. Tameev**

*Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry named after A.N. Frumkin RAS,
Moscow, Russia*

* e-mail: oxgribkova@gmail.com

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

The electrochemical polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene in the presence of a water-soluble Na⁺-containing fullerene with hydroxyl groups was studied. Spectral methods for monitoring the progress of electrosynthesis have shown that during the polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene, fullereneol is included in the film composition, regardless of the fullereneol concentrations used in the synthesis. The electronic structure, morphology, spectroelectrochemical, electrochemical properties and near-IR photoconductivity of composite films of poly-3,4-ethylenedioxythiophene with fullereneol were studied for the first time. A mechanism of photoconductivity has been proposed, related to the fact

¹ Статья представлена участником Всероссийской конференции “Электрохимия-2023”, состоявшейся с 23 по 26 октября 2023 года в Москве на базе ИФХЭ РАН.

² The article was presented by a participant in the All-Russian Conference “Electrochemistry-2023”, held from October 23 to October 26, 2023 in Moscow at the Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry named after A.N. Frumkin RAS.

that during photoexcitation of the composite, electron transfer from the polaron (bipolaron) state of poly-3,4-ethylenedioxythiophene to the LUMO level of fullerene increases the concentration of photogenerated charge carriers.

Keywords: PEDOT, fullerene, electrochemical polymerization, spectroelectrochemistry, photoconductivity

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическое осаждение проводящих полимеров сочетает в себе синтез и нанесение на проводящую подложку полимерных пленок контролируемой морфологии и толщины за один этап. Толщину полимерных пленок можно легко регулировать, контролируя общее количество электричества, пошедшего на синтез, что является преимуществом при изготовлении различных устройств органической электроники и фотоники. Поли-3,4-этилендиокситиофен (ПЭДОТ) является одним из наиболее интересных проводящих полимеров, благодаря таким свойствам, как отличная термическая и электрохимическая стабильность, высокая электропроводность, хорошая прозрачность и электроактивность. Кроме того, пленки на основе ПЭДОТ обладают высокой стабильностью на воздухе, а также достаточно прозрачны, чтобы не оказывать существенного влияния на оптическое пропускание электрода с проводящим слоем ИТО.

Создание композитов ПЭДОТ с фуллеренами может привести к получению продуктов с комбинированными свойствами, присущими обоим компонентам. ПЭДОТ может действовать как донор электронов, поглощающий свет в широком диапазоне спектра, тогда как фуллерен является хорошо известным акцептором электронов, который будет способствовать разделению фотогенерированных электрон-дырочных пар. Сочетание обоих соединений в одной тонкой пленке позволяет, как будет показано ниже, получать материал с уникальными свойствами. В литературе существует небольшое количество работ с описанием электрохимического синтеза композитных слоев ПЭДОТ с фуллеренами. Так, для получения функциональных слоев в органических солнечных элементах электроосаждение тиофена и C_{60} [1] и производного тиофена и C_{60} [2] проводили в широком диапазоне циклирования потенциалов в органических растворителях на подслое ПЭДОТ. В качестве другого способа получения композитных слоев использовали синтез мономера 3,4-этилендиокситиофена (ЭДОТ), содержащего подвесные фрагменты C_{60} , и дальнейшую его электрополимеризацию на электроде [3, 4]. В ряде работ C_{60} использовали в качестве допиру-

ющего аниона для компенсации положительного заряда окисленного полимера, поэтому он осаждался на пленку одновременно с электрополимеризованным ЭДОТ или его производными и равномерно распределялся внутри слоя [5, 6]. Во всех описанных случаях электрополимеризацию проводили в органических растворителях с фоновыми электролитами. Только в [7] пленки ПЭДОТ электрохимически осаждали на электроды с использованием водных растворов, содержащих ЭДОТ и фуллеренсульфированные каликсарены (C_{60} -каликсарен).

Электропроводящий ПЭДОТ имеет электронные состояния поляронов и биполяронов, уровни которых находятся внутри запрещенной зоны и поглощают в ближней ИК-области. Введение фуллерена в ПЭДОТ может способствовать фотопроводимости в ближней ИК-области спектра. В настоящей работе впервые проведена электрополимеризация ЭДОТ в водных растворах, содержащих водорастворимый Na^+ -содержащий фуллерен с гидроксильными группами ($Na_4[C_{60}(OH)_x]$, где $x \sim 30$) (NaFl) [8], без фонового электролита. В таком фуллереноле наиболее вероятно локализация отрицательного заряда на атомах кислорода с частичной локализацией на углеродном каркасе [8, 9]. Другими словами, фуллеренол может выступать в качестве заряд-компенсирующего допирующего аниона при электроосаждении ПЭДОТ. Исследованы электронная структура, морфология, спектроэлектрохимические, электрохимические свойства и ИК-фотопроводимость композитных пленок ПЭДОТ с фуллеренолом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали NaFl, синтезированный по методике, описанной в [10]. На рис. 1 представлена структурная формула и спектр водного раствора NaFl.

Электрополимеризация ЭДОТ в присутствии NaFl

ЭДОТ ("Sigma-Aldrich") перегоняли в атмосфере аргона, использовали свежеперегнанный продукт. Растворение мономера проводили в предварительно приготовленном водном

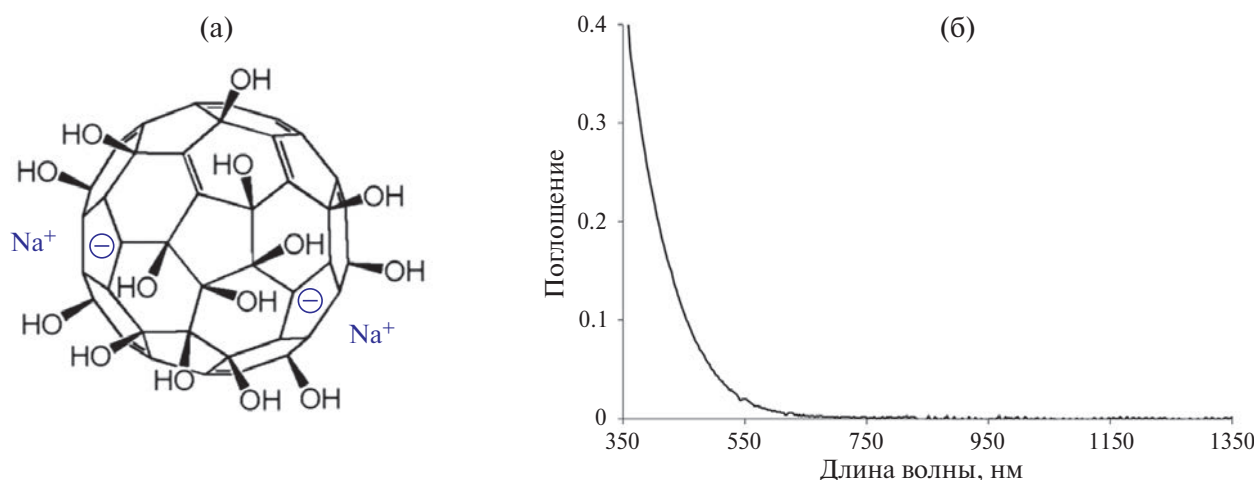


Рис. 1. Структура (а) [8] и электронный спектр поглощения (б) 0.00034 М водного раствора NaFl в 0.1-см кювете.

растворе NaFl при интенсивном перемешивании и нагреве до $\sim 60^\circ\text{C}$ в течение 2 ч.

Для полимеризации ЭДОТ в присутствии NaFl использовали водные растворы, содержащие 0.01М ЭДОТ и 0.00017, 0.00034, 0.00067 и 0.0014 М NaFl. Полимеризацию проводили в трехэлектродной ячейке на основе 2-см спектрофотометрической кюветы со специальной крышкой для фиксации электродов и солевого мостика к отдельному объему с электродом сравнения. Ход процесса полимеризации, электрохимические и спектроэлектрохимические свойства полученных пленок исследовали на оптически прозрачных электродах стекло-**FTO** (оксид олова, допированный фтором) площадью 1.3 см^2 . В качестве противоэлектрода использовали платиновую фольгу, электрода сравнения — насыщенный хлоридсеребряный электрод (н.х.с.э.). Все потенциалы в настоящей работе представлены относительно данного электрода. Электроосаждение проводили в потенциодинамическом (ПД), в диапазоне потенциалов -0.6 – 1.0 В при скорости развертки 50 мВ/с , и гальваностатическом (ГС), при плотности тока 0.05 мА/см^2 , режимах. Полимеризацию ЭДОТ вели до достижения заряда 50 мКл/см^2 (950 – 1000 с), которому соответствовала толщина пленок около 210 – 250 нм . Для сравнения ПЭДОТ был осажден из 0.1 М водного раствора NaClO_4 в ГС-режиме при плотности тока 0.05 мА/см^2 .

Для исследования энергетических уровней НСМО и ВЗМО композитный слой ПЭДОТ осаждали на Pt-электроде площадью 0.5 см^2 в ГС-режиме до достижения заряда 50 мКл/см^2 .

Для исследования фотоэлектрических свойств композитных пленок электрохимическую полимеризацию ЭДОТ проводили на оптически про-

зрачных электродах стекло-**ITO** (оксид индия-олова) площадью 2.25 см^2 в присутствии NaFl и NaClO_4 в ГС-режиме до достижения заряда 50 мКл/см^2 .

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В процессе полимеризации ЭДОТ регистрировали электрохимические данные и одновременно *in situ* спектры оптического поглощения в УФ-видимой области (350 – 950 нм). Контроль и регистрацию электрохимических параметров синтеза и электрохимические исследования полученных пленок осуществляли с помощью потенциостата Autolab PGSTAT302N (Metrohm, Нидерланды). Спектры оптического поглощения в процессе синтеза ПЭДОТ со скважностью 2 с , а также спектроэлектрохимические исследования полученных пленок при фиксированных потенциалах в водном растворе 0.5 М NaClO_4 , проводили с помощью скоростного сканирующего однолучевого спектрофотометра Avantes 2048 (Avantes BV, Нидерланды).

Для определения уровней ВЗМО и НСМО композитных пленок циклические вольтамперограммы записывали в инертной атмосфере аргона в трехэлектродной ячейке с разделенными пространствами для рабочего (Pt) и вспомогательного (Pt) электродов, а также псевдоэлектрода сравнения Ag/AgNO_3 (Ag-проволока в растворе электролита с добавлением AgNO_3). В качестве электролита использовали 0.2 М раствор тетрафлюоробората тетрабутиламмония (Bu_4NBF_4) в обескислороженном ацетонитриле. Псевдоэлектрод сравнения калибровали относительно пары ферроцен/феррициний, уровень энергии которой в ацетонитрильном растворе, согласно [11], составляет -4.988 эВ . Уровни энергий

ВЗМО и НСМО определяли путем построения касательных к фронтам тока окисления (ВЗМО) или восстановления (НСМО) до пересечения с осью потенциалов с последующим пересчетом значений электрохимических потенциалов на шкалу энергий с использованием ферроценового стандарта. Для этого эксперимента пленка ПЭДОТ-NaFl была получена в водной среде на Pt-электроде в ГС-режиме и высушена в вакууме.

Электронные спектры поглощения полученных пленок на воздухе в области 350–1350 нм снимали на спектрофотометре Shimadzu UV-3101PC (Shimadzu GmbH, Germany).

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

Фотоэлектрические характеристики фотоактивного композитного слоя ПЭДОТ-NaFl были исследованы в образцах диодной структуры ИТО/композит/ C_{60} /ВСП/Al, где C_{60} – 40-нм слой фуллерена в качестве транспортного слоя электронов, ВСП – 8-нм слой 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролина, блокирующий дырки, Al – электрод (80 нм), нанесенные методом вакуумного испарения.

Для проведения электрических измерений использовали стандартный источник-измеритель Keithley 2400. Образцы освещали ксеноновой лампой (симулятор солнечного излучения Newport 66028) через светофильтр KC19, который пропускает излучение с длиной волны более 700 нм. Мощность светового потока, падающего на образцы, измеряли с помощью измерителя Ophir. Все электрические измерения выполняли в герметичном перчаточном боксе в сухой атмосфере аргона.

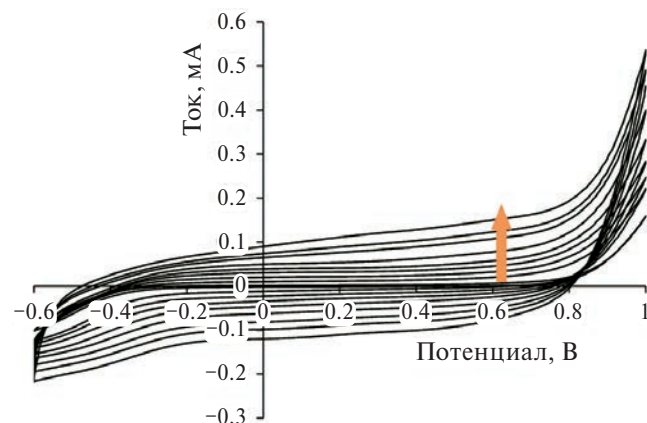


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма при осаждении пленки ПЭДОТ из водного раствора 0.01 М ЭДОТ и 0.00067 М NaFl. Представлены первый и каждый пятый последующие циклы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электрополимеризация ЭДОТ в присутствии NaFl

На рис. 2 приведена циклическая вольтамперограмма (ЦВА), полученная при синтезе ПЭДОТ в ПД-режиме в диапазоне от –0.6 до 1.0 В. Видно, что форма кривой является характерной для пленок ПЭДОТ, полученных в водных растворах [12]. Потенциал начала окисления ЭДОТ в водном растворе NaFl равен 0.86 В. Необходимо отметить, что NaFl в использованной области потенциалов циклирования не проявляет электроактивности.

Изменения потенциалов, полученные при полимеризации ЭДОТ в присутствии NaFl с различными соотношениями в ГС-режиме, представлены на рис. 3. Видно, что с увеличением содержания NaFl в растворе синтеза характер кривых меняется, а величина потенциала уменьшается, т.е. синтез проходит легче и NaFl в большей мере компенсирует положительные заряды на формирующихся цепях ПЭДОТ.

Параллельно с регистрацией электрохимических параметров процесса регистрировали электронные спектры поглощения в процессе синтеза, эволюция которых представлена на рис. 4. Следует отметить, что характер и динамика изменения спектров одинакова для всех использованных концентраций и является характерной для синтеза ПЭДОТ в водных растворах [13]. Наблюдается монотонный рост оптического поглощения, заметный наиболее интенсивно в области длин волн выше 600 нм и уходящий в ближнюю ИК-область, что говорит о формировании слоя ПЭДОТ в проводящей форме. Также заметен рост поглощения в области длин волн меньше

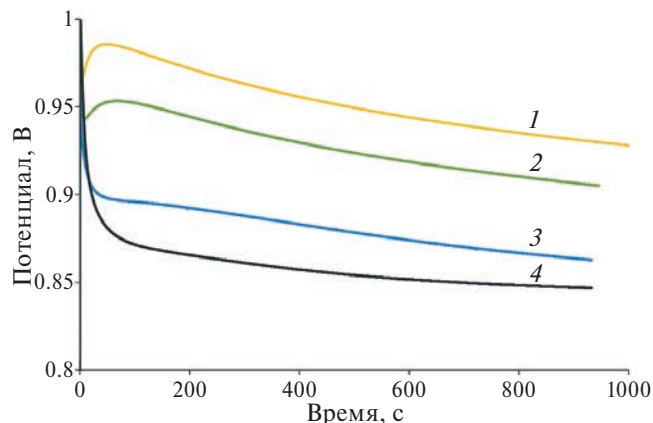


Рис. 3. Изменение потенциала в процессе ГС-электрополимеризации 0.01 М ЭДОТ в водных растворах NaFl с концентрациями, М: 0.00017 (1), 0.00034 (2), 0.00067 (3) и 0.0014 (4).

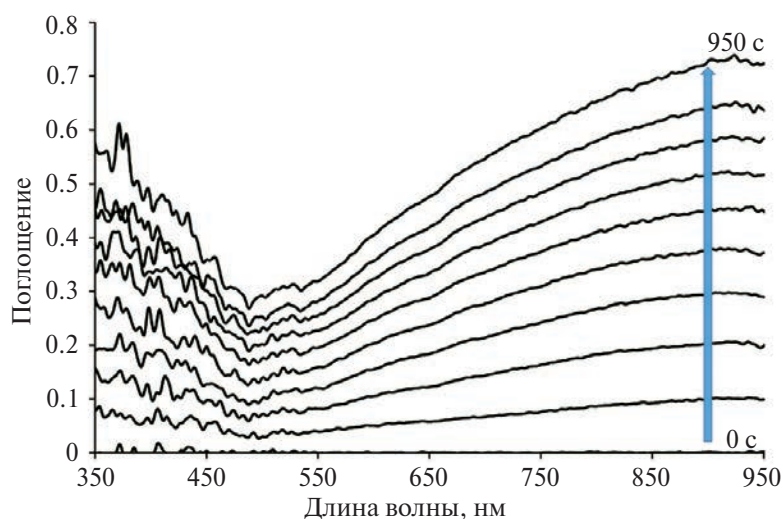


Рис. 4. Электронные спектры поглощения пленки ПЭДОТ, образующейся на рабочем электроде в процессе полимеризации ЭДОТ в ГС-режиме при плотности тока 0.05 mA/cm^2 в 0.00034 M водном растворе NaFl. Оптический путь в растворе – 1.6 cm .

350–450 нм, который свидетельствует, что фуллеренол (рис. 16) входит в состав слоя при полимеризации ЭДОТ. Сильная зашумленность в этой области связана с вычитанием интенсивного поглощения раствора NaFl (рис. 16), использованного в качестве фона при записи спектров.

На рис. 5 представлена динамика изменения поглощения при 700 нм (а) и 400 нм (б) в процессе ГС-электрополимеризации 0.01 M ЭДОТ на электродах FTO в присутствии NaFl. Видно, что поглощение на 700 нм, характерное для ПЭДОТ, быстрее растет в случае меньшего содержания NaFl в синтезе (рис. 5а, кривая 1). При этом поглощение NaFl на 400 нм растет одинаково независимо от содержания NaFl в растворе синтеза (рис. 5б). Это говорит о том, что в пределах использованных концентрации (от 0.00017 до 0.00134 M) достигается максимум вхождения NaFl в пленку ПЭДОТ. Если сравнить эти кривые с изменением

поглощения ПЭДОТ при его нанесении из 0.1 M водного раствора NaClO_4 , то видно, что обычный синтез идет с выраженным индукционным периодом (рис. 5а, кривая 5) и поглощение на 400 нм значительно ниже (рис. 5б, кривая 5).

Характеризация полученных композитных пленок. Электронная спектроскопия в УФ-видимой и ближней ИК-областях

На рис. 6 приведены электронные спектры поглощения в УФ-видимой и ближней ИК-областях композитных пленок ПЭДОТ с NaFl. Хорошо заметно более интенсивное поглощение в коротковолновой области по сравнению с пленкой ПЭДОТ, полученной в растворе NaClO_4 (кривая 5), которое соответствует поглощению NaFl (рис. 16). Поглощение в этой области практически одинаково для пленок всех композитов. В отличие от пленки ПЭДОТ, полученной

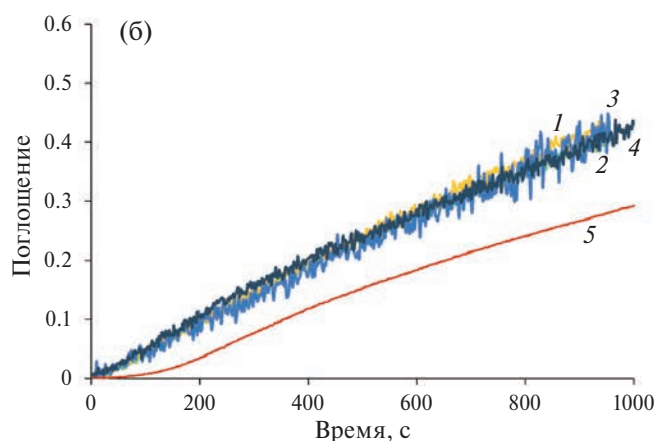
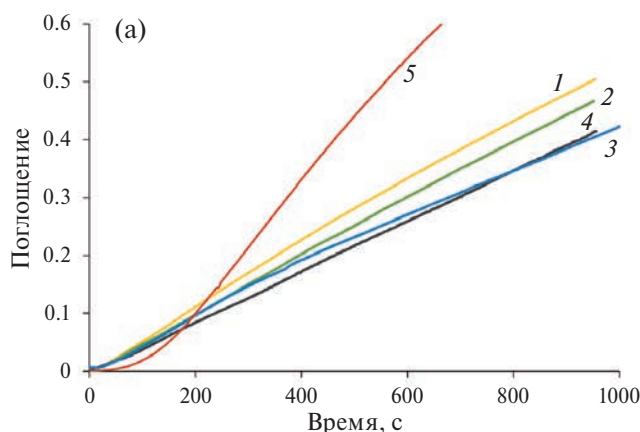


Рис. 5. Изменение поглощения на 700 нм (а) и 400 нм (б) в процессе ГС-осаждения гибридных пленок ПЭДОТ в присутствии NaFl при концентрациях, M : 0.00017 (1), 0.00034 (2), 0.00067 (3), 0.0014 (4), и в 0.1 M водном растворе NaClO_4 (5).

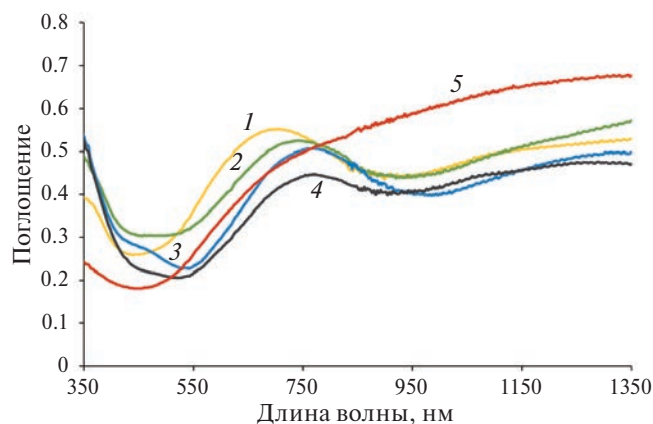


Рис. 6. Электронные спектры поглощения на воздухе композитных пленок ПЭДОТ, электроосажденных в водных растворах NaFI при концентрациях, М: 0.00017 (1), 0.00034 (2), 0.00067 (3), 0.0014 (4), и в 0.1 М водном растворе NaClO₄ (5).

в 0.1 М NaClO₄ (кривая 5), спектр которой свидетельствует о том, что она находится в высокопроводящем биполярном состоянии [14], для всех пленок композитов ПЭДОТ-NaFI (кривые 1–4) наблюдаются выраженный максимум поглощения около 750 нм, характерный для ПЭДОТ в полярной форме [15], и более низкое поглощение в ближней ИК-области, что связано с меньшим содержанием биполярной формы. Максимумы поглощения полярной формы смещаются в коротковолновую область по мере уменьшения концентрации NaFI (кривые 4, 3, 2, 1 соответственно), что говорит об уменьшении длины цепей полимера [16].

Спектроэлектрохимические исследования

Перед спектроэлектрохимическими исследованиями композитные пленки предварительно циклировали (50 мВ/с) в 0.5 М растворе NaClO₄ в диапазоне от –0.8 до 0.8 В, до получения стабильной кривой. Изменения спектров при фиксированных потенциалах имеют одинаковый характер для всех композитных пленок ПЭДОТ-NaFI. При низких потенциалах (–0.8 – –0.2 В) наблюдается полоса около 530 нм, обусловленная π - π^* -переходами восстановленной формы ПЭДОТ (рис. 7). При увеличении потенциала с –0.8 В до –0.2 В (окисление) интенсивность данной полосы снижается, при этом одновременно формируется полоса поглощения около 750 нм (–0.1 – 0.4 В) (полярная форма окисленного ПЭДОТ) и происходит увеличение поглощения в ближней ИК-области спектра (биполярная форма) [17], ярко выраженное при потенциалах от 0.4 до 0.8 В. Наблюдаемые изменения электронных спектров при окислении композитной плен-

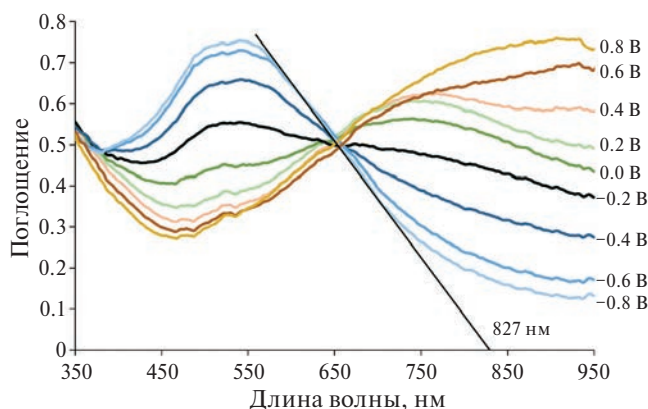


Рис. 7. Спектры электронного поглощения при фиксированных потенциалах композитной пленки ПЭДОТ – NaFI, измеренные в 0.5 М NaClO₄ водном растворе.

ки ПЭДОТ являются характерными для пленок ПЭДОТ, исследуемых в водной среде [14, 18]. Однако, максимумы поглощения восстановленной и полярной форм немного смещены в коротковолновую область по сравнению с обычными пленками ПЭДОТ (табл. 1). Причем это смещение увеличивается с уменьшением концентрации фурилленола в растворе синтеза. Это может быть связано с формированием более коротких цепей ПЭДОТ [16] из-за неполной компенсации положительных зарядов при формировании полимера.

Проведя касательную к спаду полосы, соответствующей π - π^* -переходу восстановленной формы ПЭДОТ, мы определили ширину оптической запрещенной зоны $E_g(\text{opt}) = 1240/827 = 1.50$ эВ.

Таблица 1. Значения длин волн максимумов поглощения слоев ПЭДОТ при –0.8 В (восстановленная форма ПЭДОТ) и 0.4 В (полярная форма ПЭДОТ)

Электролит	Восстановленная форма, нм	Полярная форма, нм
0.00017 М NaFI	518	710
0.00034 М NaFI	520	724
0.00067 М NaFI	538	749
0.0014 М NaFI	550	765
0.1 М NaClO ₄	578	800

Электрохимические исследования в неводной среде

На рис. 8 представлены ЦВА-кривые, снятые в разных диапазонах циклирования потенциала. В области потенциалов –1.5 – 0.2 В (рис. 8б) наблюдается фронт нарастания анодного тока окисления ПЭДОТ, по которому можно определить уровень ВЗМО ПЭДОТ, равный –4.50 эВ. Также виден фронт нарастания катодного тока, который

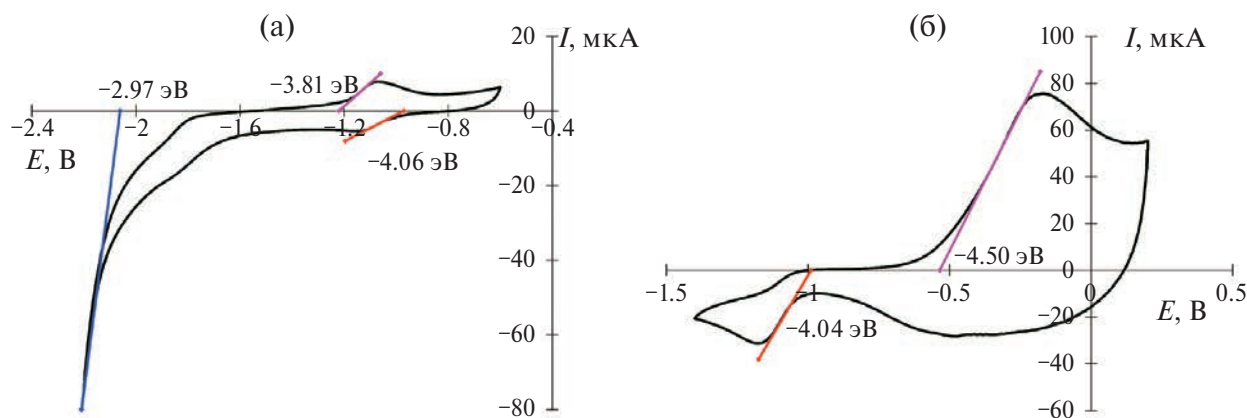


Рис. 8. Циклические вольтамперограммы композитной пленки ПЭДОТ – NaFl, измеренные в электролите 0.2 M Bu₄NPF₆ в ацетонитриле.

наиболее вероятно характеризует НСМО фуллерена ($E_{\text{НСМО}} = -4.04$ эВ) [19]. В области более отрицательных потенциалов (рис. 8а) тоже наблюдается фронт восстановления NaFl и фронт нарастания катодного тока восстановления ПЭДОТ ($E_{\text{НСМО}} = -2.97$ эВ). Из представленных данных можно рассчитать ширину запрещенной зоны композита $E_g(\text{elch}) = 4.50 - 2.97 = 1.53$ эВ. Полученная величина коррелирует с шириной оптической запрещенной зоны $E_g(\text{opt}) = 1.50$ эВ, рассчитанной по данным спектроскопических исследований (рис. 7).

Морфология

Морфологию поверхности композитных пленок ПЭДОТ–NaFl исследовали методом АСМ

(рис. 9а). Для сравнения приведено изображение поверхности пленки ПЭДОТ, полученной в 0.1 M NaClO₄ (рис. 9б). Видно, что поверхность обычного ПЭДОТ состоит из частиц округлой формы диаметром 100–150 нм. Шероховатость такой пленки – 22.1 нм. Поверхность композита ПЭДОТ–NaFl состоит из мелких объектов, менее 50 нм, которые формируют глобулы различных размеров от 400 нм до 1 мкм. Также наблюдаются впадины круглой формы от 100 до 200 нм и углубления неправильной формы. Создается впечатление, что в углублениях находятся кластеры фуллеренола, по внешней поверхности которых сформировались цепи ПЭДОТ. Шероховатость полученных композитных пленок больше в 2 раза и составляет 40–50 нм.

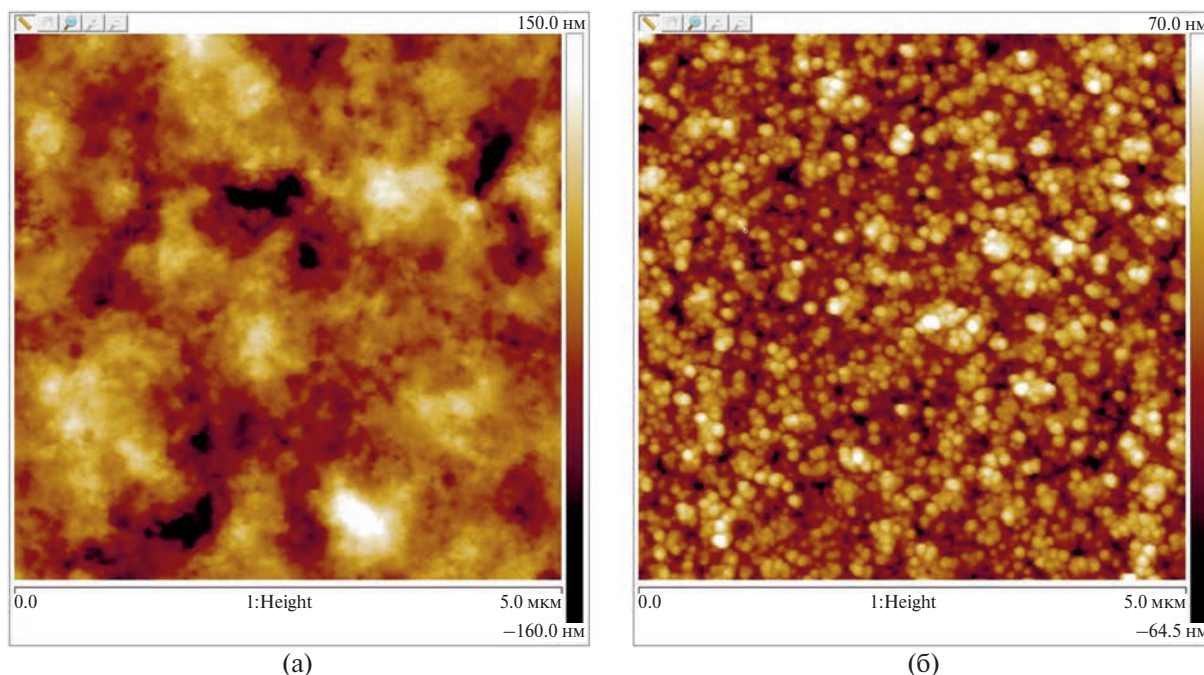


Рис. 9. АСМ-изображения поверхностей пленок ПЭДОТ, полученных на FTO-электроде, в присутствии NaFl (а) и NaClO₄ (б).

Исследование фотопроводимости в ИК-области спектра

Для композитных пленок ПЭДОТ, электроосажденных в 0.0014 М растворе NaFl, была исследована фотопроводимость в ИК-области спектра. Облучение ИК-светом в полосе от 700 до 1100 нм вызывает повышение тока в образцах со слоем композита ПЭДОТ–NaFl и не влияет на ток в образцах со слоем ПЭДОТ, синтезированным в растворе NaClO₄ в отсутствие фуллеренола (табл. 2). В диодных образцах фототок выше темнового тока примерно в 1.8 раз при напряжении обратного смещения (–40 мВ) и интенсивности ИК-освещения 110 мВт/см². ПЭДОТ имеет полосы поляронного и биполярного поглощения (рис. 6), которые соответствуют диапазонам примерно от 760 до 1020 нм и от 1100 до 1850 нм соответственно, согласно расчетам [15]. Мы связываем фотопроводимость в композите ПЭДОТ–NaFl с тем, что после фотовозбуждения на уровень поляронного (биполярного) состояния происходит перенос электрона на акцепторную молекулу NaFl, как показано на рис. 10. Перенос электрона на NaFl исключает релаксацию возбужденного электрона на основное состояние и повышает концентрацию подвижных свободных носителей заряда в слое композита. Введение NaFl в слой ПЭДОТ приводит к снижению темнового тока по сравнению с током в чистом ПЭДОТ (табл. 2) из-за уменьшения концентрации тепловых носителей заряда, поскольку NaFl способствует снижению

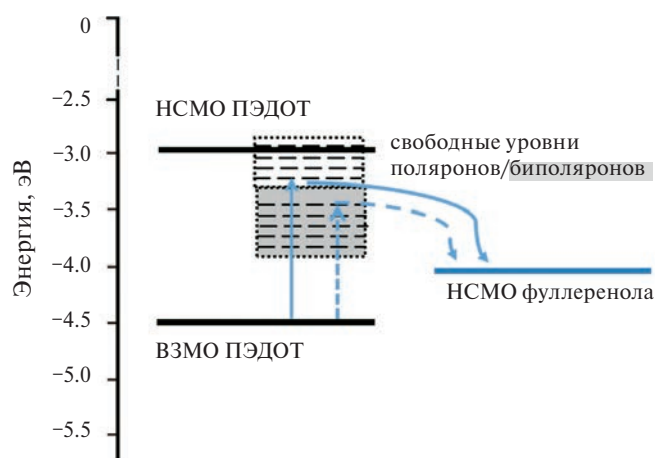


Рис. 10. Диаграмма электронных уровней молекул ПЭДОТ и NaFl (рис. 8), участвующих в поглощении фотонов в ИК-области спектра. Синими стрелками показано возбуждение электрона с основного уровня на уровень полярона или биполярона с переносом на уровень НСМО акцептора электронов – фуллеренола. Уровни поляронов и биполяронов даны согласно расчетам [15].

Таблица 2. Ток и фототок в образцах композита ПЭДОТ–NaFl и ПЭДОТ–NaClO₄ диодной структуры ИТО/слой ПЭДОТ/C₆₀/BCP/Al под действием ИК-излучения (110 мВт/см²) при напряженности поля 1430 кВ/см

Состав слоя	Темновой ток, мкА/см ²	Фототок, мкА/см ²
ПЭДОТ–NaFl	1.01	1.78
ПЭДОТ–NaClO ₄	5.09	—

биполяронных состояний в ПЭДОТ, как видно на спектрах поглощения (рис. 6). Заметим, что в работе [20] наблюдали повышение тока в пленках ПЭДОТ: ПСС под действием ИК-излучения и связывали эффект с повышением подвижности носителей заряда из-за нагревания образца. В исследованных нами образцах ПЭДОТ–NaClO₄ влияния ИК-излучения на ток не наблюдалось.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые исследован процесс электрополимеризации ЭДОТ в водном растворе Na⁺-содержащего фуллерена с гидроксильными группами без фонового электролита. Электрохимическими и спектроскопическими методами показано, что фуллеренол входит в состав пленок ПЭДОТ. При этом он выступает как допирующий анион, компенсирующий положительные заряды на растущих цепях ПЭДОТ.

Спектральные и спектроскопические исследования показывают, что с увеличением концентрации фуллеренола на электроде формируются более длинные цепи ПЭДОТ. Шероховатость полученных композитных пленок больше в 2 раза, чем пленок ПЭДОТ, полученных в присутствии неорганического аниона.

Впервые показана фотопроводимость композита ПЭДОТ-фуллеренол в ближней ИК-области спектра. Предложенный механизм фотопроводимости связан с повышением концентрации носителей заряда за счет переноса фотовозбужденного электрона с ПЭДОТ на акцепторную молекулу фуллеренола.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность П.А. Трошину и О. Краевой (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) за предоставление фуллеренола. Электронные спектры поглощения в УФ-видимой и ближней ИК-областях и АСМ-изображения поверхности пленок регистрировали на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-19-00884 (исследование фотофизических свойств), и Минобрнауки России (тема ИФХЭ РАН № 122011300052-1, электросинтез и исследование электрохимических и спектральных свойств).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fan, B., Wang, P., Wang, L., and Shi, G., Polythiophene/Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cell Fabricated via Electrochemical Co-Deposition, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2006, vol. 90, p. 3547. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.06.042>
2. Nasybulin, E., Cox, M., Kymissis, I., and Levon, K., Electrochemical Codeposition of Poly(Thieno[3,2-b]Thiophene) and Fullerene: An Approach to a Bulk Heterojunction Organic Photovoltaic Device, *Synth. Met.*, 2012, vol. 162, p. 10. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.10.024>
3. Reynoso, E., Durantini, A.M., Solis, C.A., Macor, L.P., Otero, L.A., Gervaldo, M.A., Durantini, E.N., and Heredia, D.A., Photoactive Antimicrobial Coating Based on a PEDOT-Fullerene C60 polymeric Dyad, *RSC Adv.*, 2021, vol. 11, p. 23519. <https://doi.org/10.1039/d1ra03417k>
4. Suárez, M.B., Aranda, C., Macor, L., Durantini, J., Heredia, D.A., Durantini, E.N., Otero, L., Guerrero A., and Gervaldo, M., Perovskite Solar Cells with Versatile Electropolymerized Fullerene as Electron Extraction Layer, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 292, p. 697. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.09.196>
5. Dominguez-Alfaro, A., Jéniffer Gómez, I., Alegret, N., Mecerreyes, D., and Prato, M., 2D and 3D Immobilization of Carbon Nanomaterials Into Pedot Via Electropolymerization of a Functional Bis-Edot Monomer, *Polymers*, 2021, vol. 13, p. 1. <https://doi.org/10.3390/polym13030436>
6. Alegret, N., Dominguez-Alfaro, A., Salsamendi, M., Gomez, I.J., Calvo, J., Mecerreyes, D., and Prato, M., Effect of the Fullerene in the Properties of Thin PEDOT/C60 Films Obtained by Co-Electrodeposition, *Inorganica Chim. Acta*, 2017, vol. 468, p. 239. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.04.059>
7. Dumitriu, C., Mousavi, Z., Latonen, R.M., Bobacka, J., and Demetrescu, I., Electrochemical Synthesis and Characterization of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Doped with Sulfonated Calixarenes and Sulfonated Calixarene-Fullerene Complexes, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 107, p. 178. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.140>
8. Bobylev, A.G., Kornev, A.B., Bobyleva, L.G., Shpagina, M.D., Fadeeva, I.S., Fadeev, R.S., Deryabin, D.G., Balzarini, J., Troshin, P.A., and Podlubnaya, Z.A., Fullerenolates: Metallated Polyhydroxylated Fullerenes with Potent Anti-Amyloid Activity, *Org. Biomol. Chem.*, 2011, vol. 9, p. 5714. <https://doi.org/10.1039/c1ob05067b>
9. Husebo, L.O., Sitharaman, B., Furukawa, K., Kato, T., and Wilson, L.J., Fullerenols Revisited as Stable Radical Anions, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2004, vol. 126, p. 12055. <https://doi.org/10.1021/ja047593o>
10. Troshin, P.A., Astakhova, A.S., and Lyubovskaya, R.N., Synthesis of Fullerenols from Halofullerenes, *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures*, 2005, vol. 13, p. 331. <https://doi.org/10.1080/15363830500237192>
11. Namazian, M., Lin, C.Y., and Coote, M.L., Benchmark Calculations of Absolute Reduction Potential of Ferricinium/Ferrocene Couple in Nonaqueous Solutions, *J. Chem. Theory Comput.*, 2010, vol. 6, p. 2721. <https://doi.org/10.1021/ct1003252>
12. Krukiewicz, K., Kruk, A., and Turczyn, R., Evaluation of Drug Loading Capacity and Release Characteristics of PEDOT/Naproxen System: Effect of Doping Ions, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 289, p. 218. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.09.011>
13. Gribkova, O.L. and Nekrasov, A.A., Spectroelectrochemistry of Electroactive Polymer Composite Materials, *Polymers*, 2022, vol. 14, p. 3201. <https://doi.org/10.3390/polym14153201>
14. Garreau, S., Duvail, J.L., and Louarn, G., Spectroelectrochemical Studies of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) in Aqueous Medium, *Synth. Met.*, 2001, vol. 125, p. 325. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(01\)00397-6](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00397-6)
15. Zozoulenko, I., Singh, A., Singh, S.K., Gueskine, V., Crispin, X., and Berggren, M., Polarons, Bipolarons, and Absorption Spectroscopy of PEDOT, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2019, vol. 1, p. 83. <https://doi.org/10.1021/acsapm.8b00061>
16. Janssen, R.A.J., Smilowitz, L., Sariciftci, N.S., and Moses, D., Triplet-State Photoexcitations of Oligothiophene Films and Solutions, *J. Chem. Phys.*, 1994, vol. 101, p. 1787. <https://doi.org/10.1063/1.467757>
17. Peintler-Kriván, E., Tóth, P.S., and Visy, C., Combination of in Situ UV-Vis-NIR Spectro-Electrochemical and a.c. Impedance Measurements: A New, Effective Technique for Studying the Redox Transformation of Conducting Electroactive Materials, *Electrochem. commun.*, 2009, vol. 11, p. 1947. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.08.025>
18. Kabanova, V., Gribkova, O., and Nekrasov, A., Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Electrosynthesis in the Presence of Mixtures of Flexible-Chain and Rigid-Chain Polyelectrolytes, *Polymers*, 2021, vol. 13, p. 3866. <https://doi.org/10.3390/polym13223866>

19. Nekrasov, A.A., Nekrasova, N. V., Savel'ev, M.A., Khuzin, A.A., Barachevsky, V.A., Tulyabaev, A.R., and Tuktarov, A.R., Electrochemical Investigation of a Photochromic Spiropyran Containing a Pyrrolidinofullerene Moiety, *Mendeleev Commun.*, 2023, vol. 33, p. 505.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2023.06.021>
20. Meskers, S.C.J., van Duren, J.K.J., and Janssen, R.A.J., Stimulation of Electrical Conductivity in a π -Conjugated Polymeric Conductor with Infrared Light, *J. Appl. Phys.*, 2002, vol. 92, p. 7041.
<https://doi.org/10.1063/1.1519948>

УДК 541.6

РОЛЬ НЕЛОКАЛЬНО-ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В СТАБИЛИЗАЦИИ МОНОВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ В ВОДНОЙ ПОЛОСТИ, ОКРУЖЕННОЙ СЛАБОПОЛЯРНОЙ СРЕДОЙ^{1, 2}

© 2024 г. А. А. Рубашкин^{a,*}, В. А. Вигонт^a, М. А. Воротынцев^{b,**}

^aИнститут цитологии РАН, Санкт-Петербург, Россия

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

*e-mail: andrey.rubashkin@gmail.com

**e-mail: mivo2010@yandex.com

Поступила в редакцию 08.02.2024 г.

После доработки 15.05.2024 г.

Принята к публикации 27.05.2024 г.

Развитый нами раньше (*Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 879) новый нелокально-электростатический (NE) метод расчета распределений электрического поля в системах, где имеются ограниченные в пространстве области, заполненные полярными средами с нелокально-диэлектрическими свойствами, использован для NE-анализа стабилизации моновалентного катиона в сферической полости, заполненной водой и окруженной локальным диэлектриком. Для одно- и трехмодовых моделей диэлектрической функции получены NE-формулы для распределения поля внутри такой полости при условии, что ион находится в ее центре. Выведены NE-соотношения для изменения энергии сольватации катиона ΔW при его переходе из раствора в центр такой полости. Показано, что при уменьшении корреляционной длины воды в полости по сравнению с раствором (при одинаковых значениях диэлектрической постоянной воды в полости и в объеме раствора) величина работы по переносу иона из раствора внутрь полости ($-\Delta W$) существенно уменьшается по сравнению с расчетом по локальной теории, использованной в работе (B. Roux, R. MacKinnon, *Science*, 1999, vol. 285, p. 100).

Ключевые слова: нелокальная электростатика, энергия сольватации иона, диэлектрическая проницаемость, ионный канал, KcsA K⁺-канал, водная полость, корреляционная длина воды

DOI: 10.31857/S0424857024100066, EDN: OHNFNE

ROLE OF NONLOCAL ELECTROSTATIC EFFECTS IN THE STABILIZATION OF MONOVALENT CATIONS IN AN AQUEOUS CAVITY SURROUNDED BY A WEAKLY POLAR ENVIRONMENT^{3, 4}

© 2024 A. A. Rubashkin^{a,*}, V. A. Vigont^a, M. A. Vorotyntsev^{b,**}

^aInstitute of Cytology RAS, St. Petersburg, Russia

^bInstitute of Physical Chemistry and Electrochemistry named after A.N. Frumkin RAS, Moscow, Russia

*e-mail: andrey.rubashkin@gmail.com

**e-mail: mivo2010@yandex.com

¹ Статья представлена участником Всероссийской конференции “Электрохимия-2023”, состоявшейся с 23 по 26 октября 2023 года в Москве на базе ИФХЭ РАН.

² Список используемых обозначений и сокращений можно найти в Приложении 2. Все формулы записаны в системе единиц СГСЭ, как это принято в теоретической физике и химии. Численные значения корреляционных длин, радиуса иона и радиуса полости, в которой находится ион, представлены в Ангстремах. Система единиц СИ не используется, поскольку на графиках представлены изменения свободной энергии в безразмерных единицах (нормированы на kT).

³ The article was presented by a participant in the All-Russian Conference “Electrochemistry-2023”, held from October 23 to October 26, 2023 in Moscow at the Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry named after A.N. Frumkin RAS.

⁴ The list of symbols and abbreviations used can be found in Appendix 2. All formulas are written in the CGS Electrostatic System of units, as is customary in theoretical physics and chemistry. Numerical values of correlation lengths, ion radius and radius of the cavity in which the ion is located are presented in Angstroms. The SI unit system is not used because the graphs represent free energy changes in dimensionless units (normalized to kT).

We developed earlier (*Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 879), a new nonlocal electrostatic (NE) method for calculating electric field distributions in systems where there are spatially limited regions filled with polar media with nonlocal dielectric properties. This method was used for NE analysis of the stabilization of a monovalent cation in a spherical cavity filled with water and surrounded by a local dielectric. For one- and three-mode models of the dielectric function, NE formulas were obtained for the field distribution inside such a cavity, provided that the ion is located at its center. NE relations have been derived for the change in cation solvation energy ΔW during its transition from solution to the center of such a cavity. It is shown that when the correlation length of water in the cavity decreases compared to the solution (at the same values of the dielectric constant of water in the cavity and in the volume of the solution), the amount of work to transfer an ion from the solution into the cavity ($-\Delta W$) decreases significantly compared to the calculation using the local theory used in the work (B. Roux, R. MacKinnon, *Science*, 1999, vol. 285, p. 100).

Keywords: nonlocal electrostatics, ion solvation energy, dielectric constant, ion channel, KcsA K⁺ channel, water cavity, water correlation length

ВВЕДЕНИЕ

Ионный транспорт сквозь каналы в биомембранах

Проблема объяснения, каким образом ионы входят внутрь биомембраны из водного раствора электролита, преодолевая ее выталкивающее действие ("входной барьер") и стабилизируясь в центре полостей внутри ее каналов, заполненных водой и окруженных слабополярной диэлектрической средой, является фундаментально важной для понимания функционирования ионных каналов [1, 2]. Отметим, что термин "барьер" является общепринятым для специалистов, изучающих ионные каналы клеточных мембран [1]. Вход иона в водную полость канала является первым этапом перед его последующим переходом внутрь селективного фильтра канала, а затем внеклеточного раствора. Поясним природу происхождения этого барьера при входе иона в канал. В растворе ион окружен полярной средой, которая сильно ослабляет электрическое поле иона, за счет чего понижается энергия иона на величину энергии сольватации. При переносе иона внутрь водной полости, находящейся в середине канала, часть пространства вокруг иона за пределами канала занята малополярной средой, которая гораздо слабее ослабляет поле. В результате при расчете в рамках локальной электростатики энергия сольватации существенно уменьшается, что означает большое положительное значение свободной энергии для перехода иона из объема раствора внутрь полости [2], следовательно, пренебрежимо малую вероятность нахождения ионов внутри канала. Такой результат находится в противоречии с экспериментальными наблюдениями о вполне измеримых потоках ионов по каналу между средами в контакте с биологической мембраной — раствором электролита и внутриклеточным раствором.

В работе [3] была впервые расшифрована молекулярная структура бактериального калиевого канала KcsA K⁺ и заложены основы понимания его ионной проводимости и селективности. Было обнаружено [3] существование водной полости в центре KcsA K⁺-канала, которая окружена спиралями белков, отделяющими ее от фосфолипидов биомембраны с меньшей диэлектрической проницаемостью. Кроме этих белковых спиралей имеются четыре α -спирали белков, направленные в центр полости, как это было показано на рис. 1 работы [2]. Электростатическое влияние центральной полости и поровых α -спиралей в KcsA K⁺-канале биомембраны на стабилизацию катиона K⁺ в полости было проанализировано теоретически в работе [2] с использованием конечно-разностного метода решения уравнения Пуассона. Было показано, что полость и α -спирали помогают катиону преодолевать выталкивающий барьер биомембраны, обусловленный уменьшением энергии сольватации иона внутри полости по сравнению с раствором. При этом авторам [2] для полного объяснения стабилизации иона K⁺ в полости пришлось провести расчет энергии системы в рамках *мульти-ионной модели* K⁺-канала. Было выдвинуто предположение об одновременном движении трех катионов K⁺, причем два из них находятся в селективном фильтре канала, в то время как третий ион — в центре водной полости, находящейся в середине канала. В расчетах работы [2] использовалась локальная электростатика (LE), при этом диэлектрическая проницаемость в водной полости канала принималась равной 80. Структура калиевого KcsA K⁺-канала во многом сходна с другими калиевыми каналами, поэтому появился ряд работ [4–9], в которых анализировалась селективность, проводимость и выпрямление в его водной полости.

Наша работа была инициирована вопросом: обязательно ли использовать для объяснения

высокой ионной проницаемости биоканалов столь сложную *мульти-ионную модель*, т.е. не могут ли *другие факторы* приводить к резкому уменьшению высоты электростатического барьера при входе иона внутрь канала?

В этом контексте вызывает вопрос описания при расчетах воды внутри полости как локального диэлектрика с диэлектрической постоянной, равной 80, которое противоречит информации относительно свойств воды внутри тонких пленок или полостей малого радиуса.

*Свойства растворов электролитов
внутри водных полостей нанометрового
масштаба*

Интерес к диэлектрическим свойствам межфазной воды [10] вызван тем, что они играют определяющую роль в таких явлениях, как гидратация поверхностей твердых электронных проводников и непроводящих материалов, сольватация ионов и межионные взаимодействия, а также молекулярный и ионный транспорт через нанопоры. Экспериментальные исследования [11–13] показали, что межфазная вода может образовывать упорядоченную структуру с малой поляризуемостью. Однако величины диэлектрической проницаемости и толщины слоя такой воды оставались неизвестными из-за сложности измерений. Значительный прогресс в исследовании свойств межфазной воды был достигнут в рабо-

те [14]. В ней экспериментально было доказано существование между плоскими стенками, разделенными различными расстояниями вплоть до 1 нанометра, слоя воды с исчезающе малой дипольной поляризацией, так что *эффективная диэлектрическая постоянная* этого слоя составляет около 2, что близко к оптической диэлектрической постоянной воды за счет поляризуемости электронной подсистемы.

*Изменение энергии иона при его переходе
из свободного раствора в сферическую водную
полость, окруженную диэлектриком: расчет
в рамках локальной электростатики (LE)*

Ввиду указанных выше данных о существенно пониженных величинах эффективной диэлектрической постоянной воды внутри полостей малого размера, необходимо прежде всего исследовать, как этот параметр влияет на высоту барьера для входа сферического иона радиуса a из объема раствора внутрь полости малого радиуса. Рассмотрим этот эффект, если его описывать в рамках LE, т.е. рассматривать воду как имеющую различные диэлектрические постоянные: $\epsilon_{\text{sol}} = 80$ в макроскопическом объеме, но иное (значительно меньшее) значение ϵ_{cav} внутри полости радиуса R , которая окружена локальным диэлектриком с диэлектрической постоянной ϵ_p (рис. 1а). Нижний индекс “cav” означает полость от английского “cavity”.

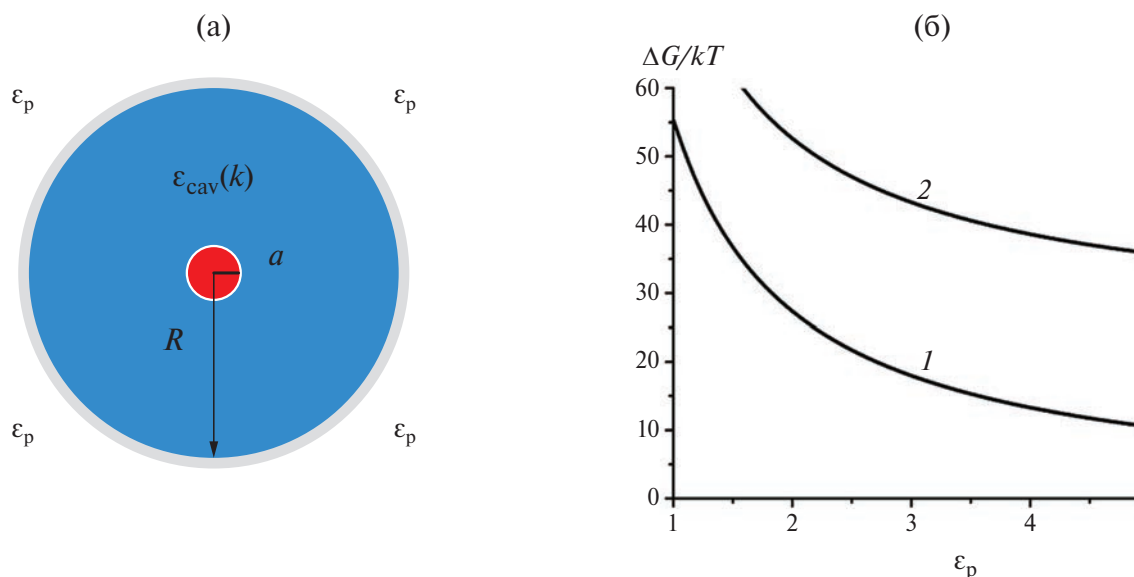


Рис. 1. (а) Схематическое изображение системы: ион радиуса a в центре сферической полости радиуса R (указана ее диэлектрическая проницаемость — в общем случае описываемая нелокальной диэлектрической функцией $\epsilon_{\text{cav}}(k)$), окруженной диэлектрической средой с проницаемостью ϵ_p . (б) Изменение свободной энергии Гиббса ($\Delta G = -\Delta W$ в единицах kT) при переходе иона K^+ из раствора в центр полости в зависимости от диэлектрической проницаемости белкового окружения водной полости ϵ_p . Расчет ($\Delta G = \Delta G_{\text{LE}}$) по формулам (1.1)–(1.2) модели локальной электростатики. Диэлектрическая проницаемость внутри полости ϵ_{cav} равна 80 (кривая 1) или 4.9 (кривая 2). Радиус полости $R = 5\text{ \AA}$. Радиус катиона K^+ ($a = 1.49\text{ \AA}$) взят по шкале Гурари и Адриана.

Тогда изменение свободной энергии иона ΔG_{LE} , т.е. работа по его переносу из объема раствора в центр полости может быть вычислена как разность энергий сольватации иона в объеме раствора W_{sol} и в центре полости W_{cav} :

$$\Delta G_{LE} = -\Delta W_{LE} = W_{sol} - W_{cav}, \quad (1.1)$$

для которой расчет для локальной модели дает формулу (1.2):

$$\Delta W_{LE}(R, a) = \frac{e^2}{2R} \left(\frac{1}{\epsilon_{cav}} - \frac{1}{\epsilon_p} \right) + \frac{e^2}{2a} \left(\frac{1}{\epsilon_{sol}} - \frac{1}{\epsilon_{cav}} \right), \quad (1.2)$$

где e — заряд иона, параметры a и R определены на рис. 1а. Нижний индекс LE в формулах (1.1)–(1.2) означает “локальная электростатика”.

Результаты расчетов по этой формуле показаны на рис. 1б.

Результат работы [2] получается, если диэлектрические постоянные воды в растворе (ϵ_{sol}) и внутри полости (ϵ_{cav}) равны 80, когда в формуле (1.2) остается только первый член. Как показывает кривая 1 на рис. 1б для этого случая, высота энергетического барьера для переноса иона внутрь полости составляет десятки kT при предполагаемых значениях диэлектрической постоянной среды, окружающей полость (ϵ_p) — в соответствии с работой [2].

Если в соответствии с данными о диэлектрических свойствах воды внутри малых объемов использовать *пониженную величину ее эффективной диэлектрической постоянной внутри полости* ϵ_{cav} (например, $\epsilon_{cav} = 4.9$, что отвечает диэлектрической проницаемости воды в промежуточном интервале длин волн k , см. ниже), то высота барьера *увеличивается* еще в несколько раз (кривая 2 на рис. 1б).

Таким образом, можно сделать вывод, что расчеты высоты электростатического барьера для иона *в рамках модели локальной электростатики исключают стабилизацию одиночного иона внутри полости* — не только при $\epsilon_{cav} = 80$, но и при пониженных значениях этого параметра, когда *высота электростатического барьера ΔG увеличивается* еще в несколько раз.

Этот результат кажется поразительным, поскольку считается, что пониженные значения диэлектрической постоянной воды внутри ее малых областей являются *непосредственным следствием экспериментальных данных*, см. выше. Однако этот вывод основан на *локально-электростатической модели системы*, в которой диэлектрические свойства среды определяются *единственным параметром* — его (эффективной) диэлектрической постоянной (которая в общем случае может зависеть от формы и размеров области, занимаемой средой).

Такое описание не учитывает эффектов структуры полярной среды, возникающих как за счет конечных размеров ее молекул, так и короткодействующих взаимодействий между ними. В результате поляризация среды P в точке r определяется не только электрическим полем E в этой же точке r , но и значениями поля в области, окружающей эту точку. В результате пространственные распределения $P(r)$, $E(r)$ и $D(r)$ (индукция: $D = E + 4\pi P$) связаны между собой *линейными интегральными соотношениями*, которые представляют основу *нелокальной электростатики (NE)*.

Более детальное изложение основ NE дается в разделе ниже. Применение этой концепции показывает, что экспериментально наблюдаемые низкие значения эффективной диэлектрической постоянной среды могут наблюдаться как внутри поверхностных областей макроскопической среды, так и внутри ее тонких слоев или полостей малого масштаба — даже если нелокальные диэлектрические свойства среды не зависят от размеров области, занимаемой средой. Поэтому величины эффективной диэлектрической постоянной среды, найденные в экспериментах одного типа, могут быть совершенно неприменимыми для интерпретации опытов другого типа.

Таким образом, для описания характеристик системы, в частности величин энергий сольватации ионов как в объеме раствора (W_{sol}), так и внутри полостей, заполненных средой (W_{cav}), необходимо применять соотношения NE. Такие нелокально-электростатические расчеты ΔW для перехода иона в сферическую водную полость (рис. 1а) выполнены в данной работе.

*Обсуждение предыдущих публикаций
по нелокально-электростатическому расчету
изменения энергии сольватации иона
в сферической водной полости, окруженной
локальным диэлектриком*

Отметим, что впервые на необходимость использования NE для рассмотрения процесса стабилизации иона K^+ в полости KcsA K^+ -канала было указано в работе [15], однако детального расчета представлено не было. При NE-описании этого процесса в [16, 17] оказывается, что изменение свободной энергии Гиббса ΔG при переходе иона из раствора в сферическую полость, т.е. высота электростатического барьера, понижается по сравнению с расчетом на основе локальной электростатики. Аналогичный вывод был сделан при использовании NE в работах [18, 19] в канале с плоскопараллельными стенками.

В работе Бардхана (Bardhan) [16] изменение энергии сольватации иона внутри сферической полости радиуса $13\text{\AA}$ по сравнению с объемом раствора (ΔW) рассчитывалось численными методами; не было получено какой-либо аналитической формулы для этой характеристики. В нелокальном уравнении Пуассона использовалось ядро $\varepsilon(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$:

$$\varepsilon(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \varepsilon^* \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') + (\varepsilon_w - \varepsilon^*) \frac{\exp(-|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|/\lambda)}{4\pi\lambda^2 |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \quad (2.1)$$

где выбирались следующие значения параметров: $\varepsilon_w = 80$ — диэлектрическая постоянная воды; $\varepsilon^* = 1.8$, т.е. равна величине высокочастотной (“оптической”) диэлектрической проницаемости воды ($\varepsilon_1 = 1.8$, см. ниже про трехмодовую модель); $\lambda = 24\text{\AA}$ [16].

Как было отмечено в работе [17], функциональный вид ядра (2.1) соответствует для фурье-образа диэлектрической функции воды $\varepsilon(k)$ ее однополюсной/одномодовой модели (1М) $\varepsilon_{1M}(k)$ [20]:

$$\varepsilon_{1M}(k) = \varepsilon_0 + (\varepsilon - \varepsilon_0) \left[1 + (k\Lambda)^2 (\varepsilon/\varepsilon_0) \right]^{-1}, \quad (2.2)$$

которое можно также записать в виде [20, 21]:

$$\frac{1}{\varepsilon_{1M}(k)} = \frac{1}{\varepsilon_0} - \left(\frac{1}{\varepsilon_0} - \frac{1}{\varepsilon} \right) \frac{1}{1 + (k\Lambda)^2}, \quad (2.3)$$

если положить в них $\varepsilon = \varepsilon_w$, $\varepsilon_0 = \varepsilon^*$, $\Lambda = \lambda$. Однако для моделирования диэлектрических свойств воды величина корреляционной длины Λ должна составлять несколько Ангстрем (например, $\Lambda = 5\text{\AA}$ в работе [20]), т.е. выбранное в работе [16] значение $24\text{\AA}$ для параметра Λ в формуле (2.1) слишком велико, чтобы используемое в [16] ядро (2.1) соответствовало принятой в НЕ одномодовой диэлектрической функции (2.2) для расчета электростатических полей внутри водной фазы.

Далее, величина ε_0 в формулах (2.2) и (2.3) должна соответствовать диэлектрической постоянной воды в зоне прозрачности, разделяющей дебаевские и инфракрасные моды [21], величина которой составляет $\varepsilon_0 = \varepsilon_2 = 4.9$ [20, 21], тогда как формула (2.1) была использована в работе [16] для гораздо меньшего значения параметра $\varepsilon^* = \varepsilon_1 = 1.8$.

Ввиду отсутствия в [16] аналитической формулы для ΔW , слишком большого радиуса полости, а также неудачно выбранных значений параметров (λ и ε_0) в ядре (2.1), результаты расчетов энергии сольватации иона в полости, получен-

ных в [16], невозможно использовать для анализа стабилизации иона в водной полости радиуса $5\text{\AA}$, который рассматривался в работе [2] и анализируется в настоящей работе.

В работе [17] рассматривался точечный заряд, находящийся в центре полости, заполненной средой с одномодовой диэлектрической функцией, причем ее параметры считались тождественными их величинам для бесконечного водного раствора. В отличие от работы [16] была выведена аналитическая формула (Δw_{DA} , см. ниже) для расчета энергии переноса иона из объема раствора в центр сферической полости в рамках “диэлектрического приближения” (DA) для нелокального диэлектрического отклика, которое было введено в работах [22, 23]. При расчетах по этой формуле работы [17], как и в работе [16], значение ε_0 в (2.3) считалось равным высокочастотной диэлектрической проницаемости воды $\varepsilon_0 = \varepsilon_1 = 1.8$, тогда как этот параметр следует выбирать равным $\varepsilon_2 = 4.9$, как это сделано в настоящей работе.

Диэлектрическое приближение для нелокального диэлектрического отклика (см. ниже) очень широко использовалось при НЕ-описании пространственно-ограниченных полярных сред [17, 22–37]. Следует, однако, отметить его принципиальный недостаток: даже для систем с высокой симметрией (плоской, цилиндрической или сферической) результаты для распределения потенциала или энергий сольватации удается получать в виде аналитических выражений только для одномодовой аппроксимации диэлектрической функции среды (2.2) или (2.3).

Из-за предположения в работе [17] о том, что параметры диэлектрического отклика воды внутри полости тождественны их величинам для воды вокруг иона в растворе, в выражении для изменения энергии сольватации ΔW этой работы отсутствует НЕ-аналог второго слагаемого в правой части формулы (1.2), обусловленного специфическими свойствами воды внутри полости. С другой стороны, для расчета [17], где ион симулировался точечным зарядом, предположение о совпадении диэлектрических функций воды (как минимум, совпадение значений диэлектрической постоянной ε_2) в объеме раствора и внутри полости является обязательным условием для получения конечной величины энергии переноса иона.

В последние годы был разработан альтернативный подход [38], который позволяет получать аналитические результаты для систем, где полярная среда занимает ограниченный объем, при произвольной модели фурье-образа ее диэлектрического отклика во всем пространстве $\varepsilon(k)$,

что позволяет, в частности, проводить расчеты для трехмодовой модели диэлектрической функции среды. Этот подход в работах [39, 40] получил название “*обратное диэлектрическое приближение*” (IDA), которое мы будем использовать далее. Краткий обзор этого метода можно найти в Приложении 1.

Цель данной работы — вывести в рамках НЕ аналитические выражения для изменения энергии сольватации иона в центре полости по сравнению с объемом раствора (ΔW) как для одно-, так и трехмодовой модели диэлектрической функции воды внутри полости $\epsilon_{\text{cav}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ (которая может совпадать с этой характеристикой в объеме раствора $\epsilon(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ или отличаться от нее), причем для иона конечного размера, и проанализировать, при каких ее параметрах величина свободной энергии переноса иона из объема раствора внутрь полости ΔG понижается до уровня, приводящего к значительному увеличению вероятности нахождения иона внутри подобной полости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методы нелокальной электростатики для пространственно ограниченных сред.

Сравнение общих соотношений для подходов, основанных на диэлектрическом приближении [23], и обратного диэлектрического приближения [38]

Решение уравнений НЕ для среды, занимающей все пространство. Отметим разницу между нелокальной и локальной электростатикой, которую необходимо учитывать при расчете энергии сольватации иона внутри полости (подробнее см. в [38]). При локальном подходе среда рассматривается как *локальный* и однородный (за исключением объемов, занятых растворенными веществами или другими средами) диэлектрик, характеризуемый своей диэлектрической постоянной ϵ_s . Это означает, что электрическое поле $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ (точнее, напряженность электрического поля) в точке $\mathbf{r}$ и его индукция (electric displacement) $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ в той же точке пропорциональны между собой: $\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \epsilon_s \mathbf{E}(\mathbf{r})$. Такое описание вполне оправдано для полей (создаваемых внешними по отношению к среде источниками поля), которые мало изменяются на молекулярных размерах. Однако в электрохимических системах это условие часто нарушается — например, для полей вокруг иона малого размера [20, 21, 38, 41, 42]. Поэтому поляризация $\mathbf{P}$ в точке $\mathbf{r}_1$ определяется электрическим полем $\mathbf{E}$ не только в той же точке $\mathbf{r}_1$, но и ее окрестности, что математически выражается в виде нелокальной связи между величинами $\mathbf{P}$

и $\mathbf{E}$ (пределы интегрирования в (3.1) — все пространство, включая внутренность иона):

$$\mathbf{P}_\alpha(\mathbf{r}_1) = \int \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \mathbf{E}_\beta(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2, \quad (3.1)$$

где $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ — тензор нелокальной (диэлектрической) восприимчивости, который отличен от нуля, только если расстояние между точками $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ не превышает (максимальной) длины корреляции системы (Λ или λ_3) [20, 21, 38, 41, 42], а по повторяющимся индексам β ведется суммирование от 1 до 3. Используя соотношение: $\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) + 4\pi \mathbf{P}(\mathbf{r})$, получаем нелокальное выражение для индукции через распределение электрического поля (пределы интегрирования в (3.2) — все пространство, включая внутренность иона):

$$\mathbf{D}_\alpha(\mathbf{r}_1) = \int \epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \mathbf{E}_\beta(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2, \quad (3.2)$$

где (тензорная и нелокальная) диэлектрическая функция системы $\epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ дается формулой:

$$\epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \delta_{\alpha\beta} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + 4\pi \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (3.3)$$

Для нахождения распределения потенциала диэлектрическая функция системы должна быть задана во всем пространстве, т.е. в областях, занятых как полярной средой (водой), так и локальным диэлектриком. Можно ввести обратную (тоже тензорную и нелокальную) диэлектрическую функцию системы $\epsilon_{\alpha\beta}^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, связанную интегральным соотношением с функцией $\epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, как это было сделано в [20, 21, 38, 41, 42] (пределы интегрирования в (3.4) и (4) — все пространство, включая внутренность иона):

$$\int \epsilon_{\alpha\beta}^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \epsilon_{\beta\gamma}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_2 = \delta_{\alpha\gamma} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3). \quad (3.4)$$

Тогда можно выразить электрическое поле через индукцию:

$$\mathbf{E}_\alpha(\mathbf{r}_1) = \int \epsilon_{\alpha\beta}^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \mathbf{D}_\beta(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2. \quad (4)$$

Соотношение (3.2) или (4) дополняется стандартными уравнениями электростатики:

$$\text{div } \mathbf{D}(\mathbf{r}) = 4\pi \rho(\mathbf{r}), \quad \mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\text{grad } \varphi(\mathbf{r}), \quad (5)$$

где $\rho(\mathbf{r})$ — плотность внешних зарядов, $\varphi(\mathbf{r})$ — потенциал электрического поля. Для нахождения всех этих распределений потенциала должна быть задана диэлектрическая функция системы (во всем пространстве) и распределение плотности зарядов $\rho(\mathbf{r})$.

Решение задачи может быть найдено в аналитическом виде для любой диэлектрической функции среды и любого распределения внешнего заряда при условиях *однородности среды и отсутствия межфазных границ: среда занимает все пространство*, а внешние заряды

распределены внутри среды без нарушения ее диэлектрических свойств [20, 21, 41, 42].

Решение уравнений НЕ для среды, занимающей лишь определенную пространственную область, в рамках “диэлектрического приближения” [23]. Расчет электрического поля $E(\mathbf{r})$ и его потенциала $\varphi(\mathbf{r})$ является гораздо более сложным, если полярная среда занимает лишь определенную пространственную область V , которая для рассматриваемой в настоящей работе системы заключена между двумя концентрическими сферами радиусов a и R (рис. 1а). Такая задача для систем, в которых необходимо учитывать эффект вырезания полости иона из растворителя, раньше решалась в основном в рамках “диэлектрического приближения”, предложенного в работах [22, 23]. Во-первых, как и во всех работах по этой проблеме, предполагается, что отсутствует корреляция между распределениями поляризации (3.1) в пространственных областях, занятых различными средами; в частности внутри областей, занятых локальным изотропным диэлектриком ϵ_p с диэлектрической постоянной ϵ_p , выполняются *локальные* соотношения:

$$\begin{aligned}\epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \epsilon_p \delta_{\alpha\beta} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2), \\ \epsilon_{\alpha\beta}^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= (\epsilon_p)^{-1} \delta_{\alpha\beta} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2),\end{aligned}$$

тогда как внутри области V , занятой нелокальной полярной средой (водой), выполняются интегральные соотношения (3.1), (3.2), (3.4) и (4), где обе пространственные координаты $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ лежат в области V , т.е. интегрирование выполняется только по области V . Во-вторых, предполагается, что нелокальная диэлектрическая функция среды в формуле (3.2) имеет такой же вид, что и для этой среды в неограниченном пространстве: $\epsilon_{\alpha\beta(\text{cav})}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \epsilon_{\alpha\beta(\text{cav})}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$. В частности, для рассматриваемой системы (см. рис. 1а), где полярная среда занимает область V в форме сферического пояса между поверхностью иона в центре полости ($r = a$) и границей полость/внешний диэлектрик ($r = R$), формула (3.2) принимает вид (интегрирование в (6.1) проводится по объему V):

$$\begin{aligned}D_{\alpha}(\mathbf{r}_1) &= \int_V \epsilon_{\alpha\beta(\text{cav})}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) E_{\beta}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2, \\ a < r_1 < R, a < r_2, &\end{aligned} \quad (6.1)$$

где (как и ниже) для всех радиус-векторов используется обозначение: $r = |\mathbf{r}|$.

Ее комбинация с уравнениями (5) приводит к интегральному уравнению для электрического поля или интегро-дифференциальному уравнению для его потенциала. Однако нахождение их решений в аналитическом виде (даже для самых про-

стых геометрий системы) возможно по существу только для одномодовой модели диэлектрической функции растворителя (2.2) – (2.3) [23], тогда как обобщение этой теории на более сложные формы диэлектрической функции затруднительно.

Решение уравнений НЕ для среды, занимающей лишь определенный объем, в рамках “обратного диэлектрического приближения” [38]. По указанной выше причине в работах [38–40] был предложен другой приближенный способ расчета электрических полей в системах, где полярная среда занимает ограниченную часть пространства. Подробнее об этом подходе можно прочитать в разделе “ПРИЛОЖЕНИЕ 1” в конце данной статьи. Вместо подхода [23], основанного на приближении для нелокальной диэлектрической функции (см. выше), предполагается [38–40], что пространственно-временная корреляция пульсаций поляризации нелокальной среды имеет такой же вид, как для этой среды в неограниченном пространстве. Это означает, что для рассматриваемой системы (см. рис. 1а), где полярная среда занимает область V в форме сферического пояса между поверхностью иона в центре полости ($r = a$) и границей полость/внешний диэлектрик ($r = R$), формула (4) принимает вид (интегрирование в (6.2) проводится по объему V):

$$\begin{aligned}E_{\alpha}(\mathbf{r}_1) &= \int_V \epsilon_{\alpha\beta(\text{cav})}^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) D_{\beta}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2, \\ a < r_1 < R, a < r_2 < R, &\end{aligned} \quad (6.2)$$

где индукция, создаваемая зарядом иона, имеет вид:

$$D_{\beta}(\mathbf{r}) = \frac{er_{\beta}}{r^3}, \quad r > a, \quad (7)$$

а функция $\epsilon_{\alpha\beta(\text{cav})}^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ связана по формуле (8) с фурье-образом диэлектрической функции воды внутри полости $\epsilon_{\text{cav}}(k)$ (пределы интегрирования во второй строчке (8) – все k пространство):

$$\begin{aligned}\epsilon_{\alpha\beta(\text{cav})}^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) &\equiv \delta_{\alpha\beta} \epsilon_{\text{cav}}^{-1}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \\ &= \delta_{\alpha\beta} (2\pi)^{-3} \int [\epsilon_{\text{cav}}(k)]^{-1} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] d\mathbf{k} = \\ &= \delta_{\alpha\beta} (2\pi^2 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)^{-1} \int_0^{\infty} [\epsilon_{\text{cav}}(k)]^{-1} k \sin[k|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|] dk, \\ a < r_1 < R, a < r_2 < R &\end{aligned} \quad (8)$$

Формула, аналогичная формуле (8), выведена в [20, 21] для связи функции $\epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ в “диэлектрическом приближении” с $\epsilon(k)$.

Ввиду сферической симметрии системы электрическое поле направлено вдоль радиус-вектора

из центра полости, так что распределения поля и его потенциала связаны соотношениями:

$$E_\alpha(\mathbf{r}) = (r_\alpha/r) E(r), \quad E(r) = -d\varphi(r)/dr, \\ \varphi(r) = \varphi(R) + \int_r^R E(r) dr. \quad (9)$$

Формулы (6.2)–(9) показывают важнейшее преимущество подхода обратного диэлектрического приближения (IDA) [38] по сравнению с более ранним методом диэлектрического приближения (DA) [23]: для систем с высокой симметрией (например, сферически симметричных, как в данной работе) новый подход позволяет получать аналитические решения для распределения электрического поля и его потенциала при произвольном функциональном виде диэлектрической функции среды $\varepsilon(k)$.

Общая формула для распределения потенциала вокруг иона в полости для произвольной модели $\varepsilon(k)$, вывод которой основан на подходе обратного диэлектрического приближения (IDA) [38]

В данном разделе выводятся формулы для распределения потенциала $\varphi(r)$ вокруг иона, находящегося в центре полости (рис. 1а), на основе соотношений (6.2)–(9).

Во внешней области (при $r > R$) находится локальный диэлектрик, так что

$$E(r_1) = \frac{e}{\varepsilon_p r_1^2}, \quad \varphi(r_1) = \frac{e}{\varepsilon_p r_1}, \quad r_1 > R, \\ \varphi(R) = \frac{e}{\varepsilon_p R}. \quad (10.1)$$

Для нахождения выражений для распределения поля и потенциала внутри сферического слоя ($a < r < R$), заполненного полярной средой, нужно упростить выражения (6.2)–(9). Для этого воспользуемся преобразованиями, проведенными в работе [38] для распределения поля вокруг иона радиуса a , находящегося в неограниченной нелокальной среде. Выведенная формула (17) работы [38] для распределения поля сохраняет тот же вид, за исключением ограничения области интегрирования по координате r_2 в соответствии с формулой:

$$E(r_1) = \frac{1}{r_1} \left[\int_a^R \varepsilon_{l=1}^{-1}(r_1, r_2) \frac{e}{r_2^2} r_2 dr_2 \right], \quad a \leq r_1, r_2 \leq R. \quad (10.2)$$

Функция $\varepsilon_{l=1}^{-1}(r_1, r_2)$ под интегралом в формуле (10.2) представляет коэффициент разложения обратной диэлектрической функции $\varepsilon_{\alpha\beta}^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ по сферическим функциям Y_{10} для нижнего индекса $l = 1$, см. формулу (16) работы [38]. Для нее сохраняется вывод формулы (20) работы [38]:

$$\varepsilon_l^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (2/\pi) r_1 r_2 \times \\ \times \int_0^\infty [\varepsilon(k)]^{-1} j_l(k r_1) j_l(k r_2) k^2 dk, \quad (10.3)$$

где $j_l(x)$ – сферическая функция Бесселя с индексом $l = 1$: $j_1(x) = x^{-1}(\cos x - x^{-1} \sin x)$. Подстановка выражения (10.3) в формулу (10.2) и последующее интегрирование по формуле:

$$\int_a^R j_l(kr) dr = (k^2 R)^{-1} \sin(kR) - (k^2 a)^{-1} \sin(ka) \quad (10.4)$$

дает распределение электрического поля внутри полости:

$$E(r) = -\frac{2e}{\pi} \int_0^\infty \frac{dk}{\varepsilon_{\text{cav}}(k)} \left[\frac{\sin ka}{a} - \frac{\sin kR}{R} \right] j_1(kr), \quad (10.5) \\ a \leq r \leq R.$$

Подстановка этого выражения в формулу (9) для потенциала $\varphi(r)$ и интегрирование по координате r по формуле (10.4) дает окончательное выражение для распределения потенциала:

$$\varphi_{\text{cav}}(r) = \frac{e}{\varepsilon_p R} + \\ + \frac{2e}{\pi} \int_0^\infty \frac{dk}{k^2 \varepsilon_{\text{cav}}(k)} \left\{ \frac{\sin ka}{a} - \frac{\sin kR}{R} \right\} \left\{ \frac{\sin kr}{r} - \frac{\sin kR}{R} \right\}, \quad (11)$$

в частности, для значения потенциала на поверхности иона:

$$\varphi_{\text{cav}}(a) = \frac{e}{\varepsilon_p R} + \frac{2e}{\pi} \int_0^\infty \frac{dk}{\varepsilon_{\text{cav}}(k)} \left\{ \frac{\sin ka}{ka} - \frac{\sin kR}{kR} \right\}^2. \quad (12)$$

При $R \rightarrow \infty$ формула (11) переходит в формулу (24) работы [38] для распределения потенциала вокруг иона радиуса a в бесконечном растворителе:

$$\varphi(r) = \frac{2e}{\pi} \int_0^\infty \frac{dk}{k^2 \varepsilon(k)} \left\{ \frac{\sin ka}{a} \right\} \left\{ \frac{\sin kr}{r} \right\}.$$

Одномодовая модель диэлектрической функции полярной среды. Сравнение результатов расчета изменения энергий сольватации иона на основе подходов диэлектрического приближения (DA) [23] и обратного диэлектрического приближения (IDA) [38]. Зависимость энергии сольватации от параметров диэлектрической функции воды в объеме раствора и внутри полости для подхода обратного диэлектрического приближения (IDA) [38]

Формулы для распределения потенциала вокруг иона внутри полости и изменения энергии сольватации иона в полости ΔW , для одномодовой модели $\varepsilon(k)$, вывод которой основан на диэлектрическом приближении (DA). В [17] для вывода формулы

распределения потенциала вокруг иона в полости, окруженной локальным диэлектриком, использовалось уравнение (6.1). Система уравнений (6.1)–(5) приводит к нелокальному интегро-дифференциальному уравнению Пуассона для электростатического потенциала $\varphi(\mathbf{r})$, и имеет вид:

$$\operatorname{div} \int_V \varepsilon(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \nabla \varphi(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = -4\pi\rho(\mathbf{r}_1). \quad (13.1)$$

Векторы $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ в (13.1) находятся внутри полости радиуса R : $a < r_1, r_2 < R$, где a – радиус борновской сферы, моделирующий ион, по поверхности которой распределен заряд с объемной плотностью $\rho(\mathbf{r})$.

В работе [17] было сделано дополнительное приближение: уравнение (13.1) рассматривалось для точечного иона. Для его решения было использовано ядро (2.1), соответствующее одномодовой модели диэлектрической функции (2.2). Тогда уравнение (13.1) сводилось к дифференциальному уравнению (см. уравнение (10) в [17]), решение которого для распределения потенциала $\varphi(r)$ вокруг точечного иона внутри полости имеет вид:

$$\varphi_{\text{cav}}(r, R) = \frac{e}{\varepsilon_{\text{cav}} r} \times \times [1 + [(\varepsilon_{\text{cav}}/\varepsilon_o) - 1] \exp(-r/\Lambda_{\text{cav}})] + C(\varepsilon_p, R), \quad (13.2)$$

$$C(\varepsilon_p, R) = \frac{e}{R} [1/\varepsilon_p - [1/\varepsilon_{\text{cav}} + (1/\varepsilon_o - 1/\varepsilon_{\text{cav}}) \exp(-R/\Lambda_{\text{cav}})]]. \quad (13.3)$$

Распределение потенциала $\varphi(\mathbf{r})$ вокруг точечного иона в полости бесконечного радиуса, но с параметрами такими же, как в полости конечного радиуса, имеет вид:

$$\varphi_{\text{cav}}(r, R = \infty) = \frac{e}{\varepsilon_{\text{cav}} r} \times \times [1 + [(\varepsilon_{\text{cav}}/\varepsilon_o) - 1] \exp(-r/\Lambda_{\text{cav}})]. \quad (13.4)$$

Отметим, что в работе [17] значение параметр ε_o было выбрано равным 1.8, а в данной работе при построении графиков принимается: $\varepsilon_o = 4.9$.

Поскольку в работе [17] при решении нелокального уравнения Пуассона в полости рассматривался ион точечных размеров, то для нахождения изменения энергии сольватации иона ΔW в полости надо осуществить предельный переход:

$$\Delta w(\varepsilon_p, R) = (e/2) \times \times \lim_{r \rightarrow 0} [\varphi_{\text{cav}}(r, R = \infty) - \varphi_{\text{cav}}(r, R)]. \quad (13.5)$$

Вывод формулы для ΔW осуществляется подстановкой соотношений (13.2)–(13.4) для потенциала в полости в формулу (13.5).

При сопоставлении с результатами публикации [17] следует отметить, что формула для Δw_{DA} работы [17] была выведена для одномодовой модели диэлектрической функции воды $\varepsilon(k)$ в неограниченном пространстве (см. формулу (2.2)), тогда как отличная от нее диэлектрическая функция в полости $\varepsilon_{1\text{M(cav)}}(k)$ может иметь другие параметры. В работе [17] в формуле (2.2) значение ε_o принималось равным 1.8. Здесь мы используем эту формулу для расчета изменения энергии сольватации при переходе иона радиуса a из раствора в центр водной полости при условии, что ε_o в диэлектрической функции равна $\varepsilon_o = \varepsilon_2 = 4.9$, так как такая модель, согласно [20, 21], лучше аппроксимирует расчетные энергии сольватации ионов соответствующим экспериментальным значениям. С учетом этой поправки, выведенную в [17] формулу для Δw_{DA} -иона в центре полости радиуса R можно представить в виде:

$$\Delta w_{\text{DA}}(R) = \frac{e^2}{2R} \left\{ \left(\frac{1}{\varepsilon_{\text{cav}}} - \frac{1}{\varepsilon_p} \right) + \left(\frac{1}{\varepsilon_o} - \frac{1}{\varepsilon_{\text{cav}}} \right) \exp(-R/\Lambda_{\text{cav}}) \right\}. \quad (14)$$

При ее выводе предполагалось, что ион имеет бесконечно малый размер, поэтому в формуле (14) нет зависимости от радиуса иона. Однако для случая, когда параметры воды в полости отличны от их значений в растворе, для расчета ΔW_{DA} необходимо к Δw_{DA} прибавить дополнительный член, как это сделано в формуле (15):

$$\Delta W_{\text{DA}}(R, a) = \Delta w_{\text{DA}}(R) + [w_{1\text{M(cav)}}(a) - w_{1\text{M}}(a)], \quad (15)$$

где $w_{1\text{M(cav)}}$ – энергия сольватации иона радиуса a в бесконечном растворителе, но с параметрами ε_{cav} и Λ_{cav} такими же, как в полости:

$$w_{1\text{M(cav)}}(a) = \frac{e^2}{2a} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_o} + \left(\frac{1}{\varepsilon_o} - \frac{1}{\varepsilon_{\text{cav}}} \right) f(2a/\Lambda_{\text{cav}}) \right), \quad (16)$$

а $w_{1\text{M}}$ – в свободном растворителе с неизмененными параметрами:

$$w_{1\text{M}}(a) = \frac{e^2}{2a} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_o} + \left(\frac{1}{\varepsilon_o} - \frac{1}{\varepsilon} \right) f(2a/\Lambda) \right). \quad (17)$$

Формула (17) имеет тот же функциональный вид, что и формула (16), но как диэлектрическая

проницаемость в ε ($\varepsilon = 80$), так и корреляционная длина Λ могут отличаться от их значений в полости. Энергии ΔW_{DA} приписан нижний индекс DA (диэлектрическая аппроксимация), чтобы отличать ее от формулы для ΔW , вывод которой, приведенный ниже, основан на новом НЭ-подходе работы [38].

Формулы для распределения потенциала вокруг иона в полости и изменения энергии сольватации иона в полости ΔW , для одномодовой модели $\varepsilon(k)$, вывод которой основан на теории обратного диэлектрического приближения (IDA) [38]. Используя общую формулу (11), получим выражение для распределения потенциала вокруг иона в полости для одномодовой модели $\varepsilon(k)$. Диэлектрическая функция для одномодовой модели воды для раствора $\varepsilon_{\text{IM}}(k)$ была определена ранее, см. формулу (2.3). Диэлектрическая функция в полости $\varepsilon_{\text{IMcav}}(k)$ (18) имеет такой же функциональный вид, как $\varepsilon_{\text{IM}}(k)$ в свободном растворе, но значения

параметров воды в полости: ε_{cav} (длинноволновая диэлектрическая постоянная) и Λ_{cav} (корреляционная длина) могут отличаться от их величин для раствора ε и Λ :

$$\frac{1}{\varepsilon_{\text{IM(cav)}}(k)} = \frac{1}{\varepsilon_0} - \left(\frac{1}{\varepsilon_0} - \frac{1}{\varepsilon_{\text{cav}}} \right) \frac{1}{1 + (k\Lambda_{\text{cav}})^2}, \quad (18)$$

Подставляя в формулу (11) диэлектрическую функцию воды в полости (18) и вычисляя интеграл, получим для распределения потенциала вокруг иона в полости в рамках одномодовой модели диэлектрической функции формулу:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{IM(cav)}}(R, r) = & \frac{e}{\varepsilon_p R} + \frac{e}{\varepsilon_0} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) - \\ & - e \left(\frac{1}{\varepsilon_0} - \frac{1}{\varepsilon_{\text{cav}}} \right) A_{\text{cav}}(R, r), \end{aligned} \quad (19.1)$$

где введена вспомогательная функция $A_{\text{cav}}(R, r)$ по формуле:

$$A_{\text{cav}}(R, r) = \frac{g(r/\Lambda_{\text{cav}}, a/\Lambda_{\text{cav}})}{r} - \frac{g(R/\Lambda_{\text{cav}}, r/\Lambda_{\text{cav}}) + g(R/\Lambda_{\text{cav}}, a/\Lambda_{\text{cav}}) - f(2R/\Lambda_{\text{cav}})}{R}, \quad (19.2)$$

где функция g двух аргументов x и y определяется как:

$$g(x, y) = 1 - \exp(-x) \frac{\sinh(y)}{y}, \quad (19.3)$$

а функция f аргумента y (в формуле (19.2) этот аргумент равен $y = 2R/\Lambda$) имеет вид:

$$f(y) = 1 - [1 - \exp(-y)]/y. \quad (19.4)$$

Потенциал на границе борновской сферы иона получается подстановкой $r = a$ в (19.1)–(19.2):

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{IMcav}}(R, a) = & \frac{e}{\varepsilon_p R} + \frac{e}{\varepsilon_0} \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{R} \right) - \\ & - e \left(\frac{1}{\varepsilon_0} - \frac{1}{\varepsilon_{\text{cav}}} \right) \Phi_{\text{cav}}(R, a), \end{aligned} \quad (20.1)$$

$$\Phi_{\text{cav}}(R, a) = \frac{f(2a/\Lambda_{\text{cav}})}{a} + \frac{B_{\text{cav}}(R, a)}{R}, \quad (20.2)$$

$$B_{\text{cav}}(R, a) = f(2R/\Lambda_{\text{cav}}) - 2g(R/\Lambda_{\text{cav}}, a/\Lambda_{\text{cav}}). \quad (20.3)$$

Потенциал на границе борновской сферы в неограниченном растворителе получается из (20.1) предельным переходом $R \rightarrow \infty$ и заменой значений параметров ε_{cav} и Λ_{cav} в полости на их значения в свободном растворе ($\varepsilon = 80$ и $\Lambda = 5 \text{ \AA}$):

$$\varphi_{\text{IM}}(a) = + \frac{e}{a\varepsilon_0} - \frac{e}{a} \left(\frac{1}{\varepsilon_0} - \frac{1}{\varepsilon} \right) f(2a/\Lambda). \quad (20.4)$$

Приведем теперь формулы для ΔW , выведенные в настоящей работе при использовании теории работы [38]. Для расчета энергии сольватации W иона радиуса a в неограниченном растворителе имеется известная формула, связывающая W с потенциалом на границе борновской сферы иона:

$$W(a) = (e/2) [e/a - \varphi(a)]. \quad (21)$$

Для иона в полости потенциал зависит от ее радиуса согласно выведенной выше формуле (12), поэтому для этого случая энергия сольватации иона тоже зависит от радиуса полости, а формула (21) примет вид:

$$W_{\text{cav}}(R, a) = (e/2) [e/a - \varphi_{\text{cav}}(R, a)]. \quad (22)$$

Подставляя в (22) потенциал на границе иона из (20.1), получим для энергии сольватации иона W_{IMcav} в полости в рамках одномодовой модели диэлектрической функции формулу:

$$\begin{aligned} W_{\text{IM(cav)}}(R, a) = & \frac{e^2}{2R} \left\{ \left(\frac{1}{\varepsilon_0} - \frac{1}{\varepsilon_p} \right) + \right. \\ & \left. + \left(\frac{1}{\varepsilon_0} - \frac{1}{\varepsilon_{\text{cav}}} \right) B_{\text{cav}}(R, a) \right\} + w_{\text{IM(cav)}}(a), \end{aligned} \quad (23)$$

где последний член $w_{\text{IM(cav)}}$ в (23), не зависящий от радиуса полости, был введен выше формулой (16),

а параметр B_{cav} определяется формулой (20.3). Формула для изменения энергии сольватации при переходе иона радиуса a из раствора в полость для одномодовой модели $\epsilon(k)$ имеет вид:

$$\Delta W_{1M(\text{cav})} = W_{1M(\text{cav})}(R, a) - w_{1M}(a), \quad (24)$$

в которой последний член w_{1M} рассчитывается по известной формуле, полученной в работе [20] для энергии сольватации иона в неограниченном растворителе для одномодовой модели диэлектрической функции и был определен выше формулой (17).

Сопоставление результатов расчета изменения энергий сольватации иона в полости на основе диэлектрического приближения (DA) [23] и обратного диэлектрического приближения (IDA) [38] при использовании одномодовой модели диэлектрической функции. Сравнение расчетов для модели IDA (23)–(24) (сплошные кривые) и для модели DA (14)–(16) (кружки и прямоугольники) при использовании одной и той же одномодовой диэлектрической функции представлены на рис. 2. Красная сплошная кривая 2 и синие точки (пря-

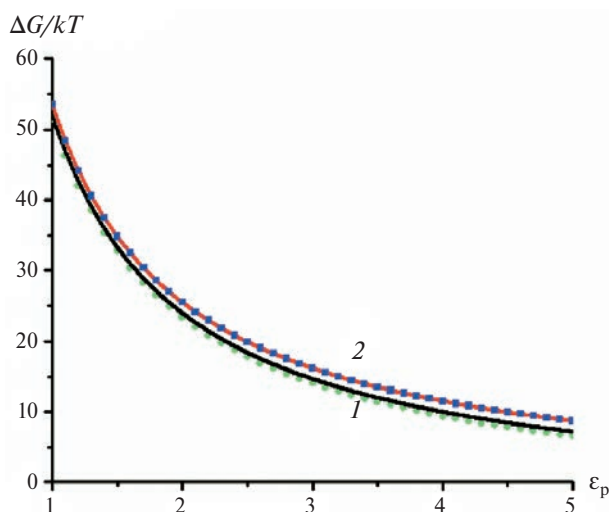


Рис 2. Изменение свободной энергии Гиббса ($\Delta G = -\Delta W$, в единицах kT) при переходе иона K^+ в центр полости в зависимости от диэлектрической проницаемости белкового окружения водной полости. Все расчеты выполнены по нелокальной электростатике (NE) и одномодовой модели диэлектрической функции воды. Сплошные кривые 1 и 2 рассчитаны по NE-формулам (23)–(24), выведенным в соответствии с обратным диэлектрическим приближением (IDA) [38]. Кружки и прямоугольники — расчет по NE-формулам (14)–(16), полученным на основе подхода диэлектрического приближения (DA) [23]. Для кривой 2 и прямоугольников диэлектрическая проницаемость в полости равна $\epsilon_{\text{cav}} = 4.9$, для кривой 1 и кружков $\epsilon_{\text{cav}} = 80$. Для всех случаев параметр $\epsilon_0 = 4.9$, корреляционные длины в свободном растворе (Λ) и в полости (Λ_{cav}) равны друг другу: $\Lambda = \Lambda_{\text{cav}} = 5 \text{ \AA}$; радиус полости $R = 5 \text{ \AA}$.

моугольники) рассчитаны при $\epsilon_{\text{cav}} = 4.9$, в то время как черная сплошная кривая 1 и зеленые точки (кружки) — для $\epsilon_{\text{cav}} = 80$. Считалось, что диэлектрическая функция в полости определяется по формуле (18), а в неограниченном растворителе формулой (2.3), причем параметры ϵ_0 и корреляционная длина как в свободном растворе (Λ), так и в полости (Λ_{cav}) были выбраны одинаковыми: $\epsilon_0 = 4.9$, $\Lambda = \Lambda_{\text{cav}} = 5 \text{ \AA}$.

Результаты расчета по обоим подходам дают численно практически одни и те же величины для изменения энергии сольватации иона, поэтому можно сделать вывод о надежности предсказаний различных подходов, основанных как на теории [23], так и теории [38] к решению уравнений нелокальной электростатики для иона в водной полости.

Вывод формулы для изменения энергии сольватации ΔW иона при его переходе в центр сферической полости для трехмодовой модели диэлектрической функции растворителя в рамках обратного диэлектрического приближения (IDA)

Формула (23)–(24) для ΔW справедлива только для одномодовой модели диэлектрической функции, которая позволяет дать лишь полуколичественное описание энергии сольватации. Для иона в бесконечном растворителе одномодовая модель использовалась в [20]. Однако для оценки изменения стандартной энергии Гиббса при переходе иона между двумя неограниченными растворителями в [42] приходилось применять трехмодовую модель. Поэтому для детального анализа процесса стабилизации катионов в полости канала следует проводить расчет изменения энергии сольватации для трехмодовой модели диэлектрической функции. Такой расчет выполнен в данном разделе в рамках обратного диэлектрического приближения [38–40].

Диэлектрическая функция в свободном растворе и в полости. Рассчитывается изменение энергии сольватации ΔW (а, следовательно, и изменение химического потенциала иона или его свободной энергии $\Delta G = -\Delta W$) при переходе иона радиуса a из неограниченной нелокальной среды с трехмодовой диэлектрической функцией (3М) $\epsilon_{3M}(k)$ в центр сферической водной полости (cav), окруженной локальным диэлектриком (диэлектрическая постоянная: ϵ_p), см. рис. 1а. Внутри полости нелокальная среда характеризуется трехмодовой диэлектрической функцией $\epsilon_{\text{cav}}(k)$. Параметры в полости и в наружном растворе могут различаться.

Приведем формулу $\varepsilon(k)$ для трехмодовой модели диэлектрической функции [21, 41] в свободном растворе ε_{3M} :

$$\frac{1}{\varepsilon_{3M}(k)} = 1 - \sum_{i=1}^3 \frac{C_i}{1 + (k\lambda_i)^2}, \quad (25)$$

где константы C_i выражаются через диэлектрические проницаемости ε_i :

$$C_1 = 1 - 1/\varepsilon_1, \quad C_2 = 1/\varepsilon_1 - 1/\varepsilon_2, \quad C_3 = 1/\varepsilon_2 - 1/\varepsilon_3. \quad (26)$$

Нижний индекс “1” относится к электронной моде, “2” – к инфракрасной моде, а “3” – к дебаевской (ориентационной моде). Значения диэлектрических проницаемостей соответствующих мод: $\varepsilon_1 = 1.8$, $\varepsilon_2 = 4.9$, $\varepsilon_3 = 80$, а значения корреляционных длин в свободном растворе: $\lambda_1 = 0.5\text{\AA}$, $\lambda_2 = 1\text{\AA}$, $\lambda_3 = 5\text{\AA}$.

Соответствующая формула для $\varepsilon_{3M(cav)}(k)$ для трехмодовой модели диэлектрической функции в водной полости имеет аналогичный вид:

$$\frac{1}{\varepsilon_{3M(cav)}(k)} = 1 - \sum_{i=1}^3 \frac{C_{i(cav)}}{1 + (k\lambda_{i(cav)})^2}, \quad (27)$$

где коэффициенты $C_{i(cav)}$, диэлектрические проницаемости $\varepsilon_{i(cav)}$ и значения корреляционных длин $\lambda_{i(cav)}$ в полости выбраны как:

$$C_{1(cav)} = C_1, \quad C_{2(cav)} = C_2, \quad C_{3(cav)} = 1/\varepsilon_2 - 1/\varepsilon_{3(cav)}. \quad (28)$$

$$A_{i(cav)}(R, r) = \frac{g(r/\lambda_{i(cav)}, a/\lambda_{i(cav)})}{r} - \frac{g(R/\lambda_{i(cav)}, r/\lambda_{i(cav)}) + g(R/\lambda_{i(cav)}, a/\lambda_{i(cav)}) - f(2R/\lambda_{i(cav)})}{R}. \quad (30)$$

Вспомогательные функции $g(x, y)$ и $f(y)$ в (30) были определены формулами (19.3)–(19.4).

Потенциал на границе борновской сферы иона получается из формулы (29):

$$\Phi_{3M(cav)}(R, a) = \frac{e}{\varepsilon_p R} + e \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{R} \right) - e \sum_{i=1}^3 C_{i(cav)} \Phi_{i(cav)}(R, a), \quad (31)$$

В которой три вспомогательные функции $\Phi_{i(cav)}(R, a)$ определяются как,

$$\Phi_{i(cav)}(R, a) = \frac{f(2a/\lambda_{i(cav)})}{a} + \frac{B_{i(cav)}(R, a)}{R}, \quad (32)$$

а три функции $B_{i(cav)}(R, a)$ определяются через введенные формулами (19.3)–(19.4) функции $g(x, y)$ и $f(y)$:

$$B_{i(cav)}(R, a) = f(2R/\lambda_{i(cav)}) - 2g(R/\lambda_{i(cav)}, a/\lambda_{i(cav)}). \quad (33)$$

В соотношениях (28) диэлектрические проницаемости соответствующих мод определяются как: $\varepsilon_{1(cav)} = \varepsilon_1 = 1.8$, $\varepsilon_{2(cav)} = \varepsilon_2 = 4.9$, $4.9 < \varepsilon_{3(cav)} < 80$, а корреляционные длины в формуле (27) как: $\lambda_{1(cav)} = \lambda_1 = 0.5\text{\AA}$, $\lambda_{2(cav)} = \lambda_2 = 1\text{\AA}$, для дебаевской моды корреляционная длина в полости может принимать значения в пределах $2\text{\AA} < \lambda_{3(cav)} < \lambda_3 = 5\text{\AA}$. Таким образом, предполагается, что диэлектрические отклики в неограниченном растворе и внутри полости различаются только величинами длинноволновой диэлектрической постоянной (ε_3 или $\varepsilon_{3(cav)}$) и соответствующей корреляционной длины (λ_3 или $\lambda_{3(cav)}$).

Распределение потенциала вокруг иона в полости для трехмодовой модели диэлектрической функции (обратное диэлектрическое приближение [38]). Подставляя в (12) диэлектрическую функцию воды в полости (27) и вычисляя интеграл, получим для распределения потенциала вокруг иона в полости в рамках трехмодовой модели диэлектрической функции формулу:

$$\Phi_{3M(cav)}(R, r) = \frac{e}{\varepsilon_p R} + e \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) - e \sum_{i=1}^3 C_{i(cav)} A_{i(cav)}(R, r), \quad (29)$$

в которой три функции $A_{i(cav)}(R, r)$ определяются как:

Изменение энергии сольватации иона в полости ΔW для трехмодовой модели диэлектрической функции (обратное диэлектрическое приближение [38]).

В данном разделе приводится вывод формулы для расчета изменения энергии сольватации иона ΔW (а, следовательно, и изменения свободной энергии Гиббса иона $\Delta G = -\Delta W$) при его переходе из раствора в центр сферической полости радиуса R , окруженной локальным диэлектриком (ε_p), см. рис. 1а. Использован новый подход в теории ограниченных в пространстве нелокальных диэлектрических сред, развитый в [38]. Диэлектрический отклик воды как в неограниченном растворе, так и внутри полости, описывается трехмодовой моделью, параметры которой в этих средах могут различаться: формула (25) для $\varepsilon_{3M}(k)$ и формула (27) для $\varepsilon_{3M(cav)}(k)$.

Для расчета энергии сольватации иона радиуса a внутри полости воспользуемся формулой (22).

Подставляя в нее формулу (31) для потенциала на границе борновской сферы, получим для энергии сольватации в рамках трехмодовой модели диэлектрической функции формулу:

$$W_{3M(cav)}(R,a) = \delta W_{3M(cav)}(R,a) + w_{3M(cav)}(a), \quad (34.1)$$

где зависимость от радиуса полости содержится только в первом члене:

$$\delta W_{3M(cav)}(R,a) = \frac{e^2}{2R} \left\{ \left(1 - \frac{1}{\epsilon_p} \right) + \sum_{i=1}^3 C_{i(cav)} B_{i(cav)}(R,a) \right\}, \quad (34.2)$$

а последний член в (34.1) зависит от радиуса иона a , но не зависит от радиуса полости R :

$$w_{3M(cav)}(a) = \left(e^2/2a \right) \sum_{i=1}^3 C_{i(cav)} f(2a/\lambda_{i(cav)}). \quad (35)$$

Коэффициенты $B_{i(cav)}$ в (34) были определены формулой (33). Корреляционная длина $\lambda_{3(cav)}$ внутри полости может отличаться от ее значения в свободном растворе, поэтому в (34)–(35) λ_3 заменена на $\lambda_{3(cav)}$. Энергия сольватации иона радиуса a в свободном растворе, согласно нелокально-электростатической теории [21, 41], рассчитывается как:

$$w_{3M}(a) = \left(e^2/2a \right) \sum_i C_i f(2a/\lambda_i). \quad (36)$$

Окончательная формула для расчета изменения энергии сольватации при переходе иона из раствора в полость для трехмодовой модели диэлектрической функции имеет вид:

$$\Delta W_{3M(cav)}(R,a) = \delta W_{3M(cav)}(R,a) + \delta w_{3M(cav)}(a), \quad (37)$$

в которой последний член определяется как:

$$\delta w_{3M(cav)}(a) = w_{3M(cav)}(a) - w_{3M}(a) = \left(e^2/2a \right) \left[C_{3(cav)} f(2a/\lambda_{3(cav)}) - C_3 f(2a/\lambda_3) \right]. \quad (38)$$

Нелокально-электростатические расчеты изменения свободной энергии при переходе моновалентного иона в центр водной полости из раствора

Сравнение результатов расчетов для одномодовой модели НЕ и для локально-диэлектрической модели. На рис. 3 приведено сравнение изменения свободной энергии при переходе иона K^+ в центр полости канала для одномодовой модели НЭ (корреляционная длина в полости: $5\text{\AA}$) и по формуле локальной электростатики (1).

Из рис. 3 следует, что в рамках локальной электростатики (штриховые линии) изменение свобод-

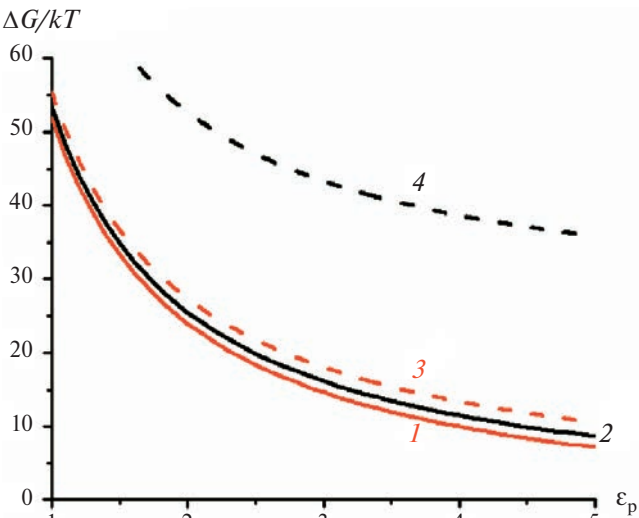


Рис. 3. Изменение свободной энергии Гиббса ($\Delta G = -\Delta W$, в единицах kT) при переходе иона K^+ в центр полости в зависимости от диэлектрической проницаемости белкового окружения водной полости. Сплошные кривые 1 и 2 – расчет по формулам (23)–(24) одномодовой модели (1М) нелокальной электростатики (НЕ), штриховые кривые 3 и 4 – расчет ($\Delta G = \Delta G_{LE}$) по формулам (1.1)–(1.2) локальной электростатики (LE). Для кривых 1 и 3 значение $\epsilon_{cav} = \epsilon = 80$, для кривых 2 и 4 $\epsilon_{cav} = \epsilon_o = 4.9$. Радиус полости $R = 5\text{\AA}$, другие параметры приведены в табл. 1.

ной энергии резко возрастает при уменьшении диэлектрической проницаемости в полости канала ϵ_{cav} от значения 80 (красная штриховая кривая 3) до 4.9 (черная штриховая 4), что заведомо делает невозможным объяснение стабилизации иона в полости.

Сравнение результатов расчетов (красные кривые) по локальной (штриховая линия 3) и одномодовой модели НЭ (сплошная линия 1) при диэлектрической проницаемости в полости канала

Таблица 1. Параметры, используемые при построении графиков на рис. 3. Для расчета по модели локальной электростатики (LE) $\epsilon_{sol} = \epsilon$.

Номер кривой на рис. 3	Свободный раствор или полость	LE или 1М	ϵ_o	ϵ или ϵ_{cav}	ϵ_p	Λ или Λ_{cav} , $\text{\AA}$
3 штриховая	Раствор	LE	—	80	—	—
	Полость	LE	—	80	$1 < \epsilon_p < 5$	—
1 сплошная	Раствор	1М	4.9	80	—	5
	Полость	1М	4.9	80	$1 < \epsilon_p < 5$	5
4 штриховая	Раствор	LE	—	80	—	—
	Полость	LE	—	4.9	$1 < \epsilon_p < 5$	—
2 сплошная	Раствор	1М	4.9	80	—	5
	Полость	1М	4.9	4.9	$1 < \epsilon_p < 5$	5

ϵ_{cav} , равной 80, показывает небольшое снижение ΔG при переходе от локально-диэлектрического расчета к NE-расчету с корреляционной длиной $\lambda_3 = 5\text{\AA}$.

Сравнение результатов расчетов по одномодовым нелокально-электростатическим моделям (сплошные кривые 1 и 2) показывает небольшой рост изменения свободной энергии при переходе от диэлектрической проницаемости в полости канала $\epsilon_{\text{cav}} = 80$ (красная сплошная кривая 1) к $\epsilon_{\text{cav}} = 4.9$ (черная сплошная кривая 2) и неизменным остальным параметрам в полости.

Сравнение результатов расчетов по 1-модовой и 3-модовой моделям диэлектрической функции, а также для локальной модели. Сравнение НЭ-расчетов по формулам (23)–(24) для 1-модовой модели и по формулам (34.1)–(37) для 3-модовой модели представлено на рис. 4. Расчеты проводились для двух значений корреляционной длины $\lambda_{3(\text{cav})}$ в полости.

Из рис. 4 следует, что при $\epsilon_p = 5$ и снижении корреляционной длины в полости канала наблюдается значительное уменьшение ΔG в полости, как это видно из сравнения штриховых (для $\lambda_{3(\text{cav})} = 2\text{\AA}$) и сплошных кривых (для $\lambda_{3(\text{cav})} = 5\text{\AA}$). При этом расчет по трехмодовой модели дает большие величины ΔG (которые на много превышают kT даже при $\epsilon_p = 5$, см. рис. 5), чем расчет по одномодовой модели. Наименьшее значение ΔG достигается для расчета по одномодовой модели при наименьшей корреляционной длине в полости, равной $2\text{\AA}$ (кривая 4).

Теперь приведем сравнение (рис. 5) результатов расчетов по формулам (23)–(24) одномодовой ($\Delta G_{1\text{М}}$) и по формулам (34.1)–(37) трехмодовой ($\Delta G_{3\text{М}}$) моделей при изменении корреляционной

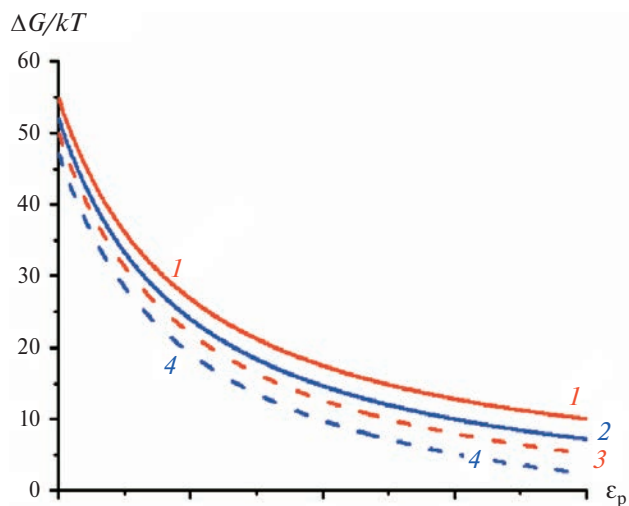


Рис. 4. Нелокально-электростатические (NE) расчеты изменения свободной энергии Гиббса ($\Delta G = -\Delta W$, в единицах kT) при переходе иона K^+ в центр полости в зависимости от диэлектрической проницаемости белкового окружения водной полости. Кривые 2 и 4 — расчет по формулам (23)–(24) одномодовой модели (1М) NE. Кривые 1 и 3 — расчет по формулам (34.1)–(37) трехмодовой модели (3М) NE. Для сплошных кривых 1 и 2 корреляционная длина воды в полости равна $\lambda_{3(\text{cav})} = 5\text{\AA}$, для штриховых 3 и 4 значение $\lambda_{3(\text{cav})} = 2\text{\AA}$. Радиус полости $R = 5\text{\AA}$, другие параметры приведены в табл. 2.

длины $\lambda_{3(\text{cav})}$ внутри полости со значением ΔG_{LE} , рассчитанным по формуле локальной электростатики (1.1)–(1.2) при двух значениях радиуса водной полости.

Для полости радиуса $5\text{\AA}$ расчет по формуле локальной электростатики (1) дает $\Delta G_{\text{LE}} = 10.5\text{ kT}$ (кривая 3), а расчет по трехмодовой модели НЭ при $\lambda_{3(\text{cav})} = 2\text{\AA}$ приводит к $\Delta G_{3\text{М}} = 5.1\text{ kT}$ (кривая 2), т.е. к уменьшению на 5.4 kT . Увеличение радиуса полости до $6\text{\AA}$ при той же величине $\lambda_{3(\text{cav})}$

Таблица 2. Параметры, используемые при построении графиков на рис. 4. Для одномодовой модели (1М) параметр ϵ_0 указан в колонке ϵ_2 , параметры ϵ и ϵ_{cav} в колонке ϵ_3 , а корреляционные длины в свободном растворе (Λ) и в полости (Λ_{cav}) помещены в колонку λ_3

№ кривой на рис. 4	Раствор или полость	1М или 3М	ϵ_1 или $\epsilon_{1(\text{cav})}$	ϵ_2 или $\epsilon_{2(\text{cav})}$	ϵ_3 или $\epsilon_{3(\text{cav})}$	ϵ_p	$\lambda_1, \text{\AA}$ или $\lambda_{1(\text{cav})}, \text{\AA}$	$\lambda_2, \text{\AA}$ или $\lambda_{2(\text{cav})}, \text{\AA}$	$\lambda_3, \text{\AA}$ или $\lambda_{3(\text{cav})}, \text{\AA}$
2 сплошная	Раствор	1М	—	4.9	80	—	—	—	5
	Полость	1М	—	4.9	80	$1 < \epsilon_p < 5$	—	—	5
4 штриховая	Раствор	1М	—	4.9	80	—	—	—	5
	Полость	1М	—	4.9	80	$1 < \epsilon_p < 5$	—	—	2
1 сплошная	Раствор	3М	1.8	4.9	80	—	0.5	1	5
	Полость	3М	1.8	4.9	80	$1 < \epsilon_p < 5$	0.5	1	5
3 штриховая	Раствор	3М	1.8	4.9	80	—	0.5	1	5
	Полость	3М	1.8	4.9	80	$1 < \epsilon_p < 5$	0.5	1	2

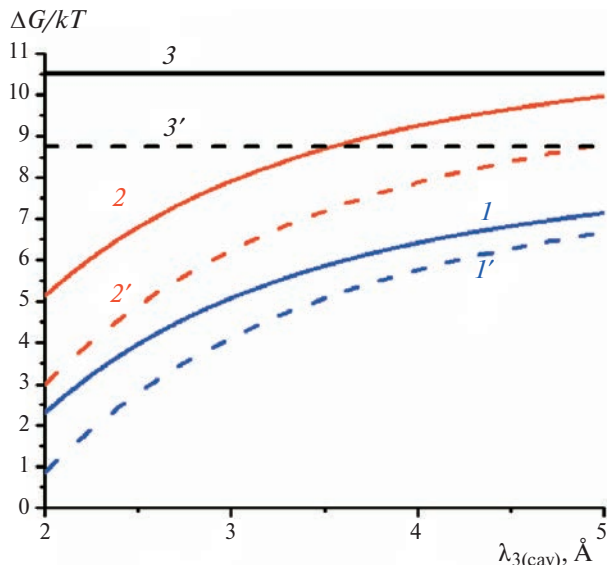


Рис. 5. Изменение свободной энергии ($\Delta G = -\Delta W$, в единицах kT) при переходе иона K^+ в центр полости в зависимости от корреляционной длины $\lambda_{3(cav)}$ в водной полости. Кривые 1, 1' – расчет по формулам одномодовой модели (1М) нелокальной электростатики (НЕ). Кривые 2, 2' – расчет по формулам трехмодовой модели (3М) НЕ. Горизонтальные прямые линии 3, 3' – расчет по локальной электростатике (ЛЕ). Для сплошных кривых 1, 2, 3 радиус полости $R = 5\text{ \AA}$, для штриховых кривых 1', 2', 3' радиус полости $R = 6\text{ \AA}$, другие параметры приведены в табл. 3.

($2\text{ \AA}$) приводит к понижению энергии $\Delta G_{3М}$ примерно еще на $2.2\text{ }kT$, т.е. до $3.0\text{ }kT$. Для одномодовой модели величина свободной энергии $\Delta G_{1М}$ при этих значениях параметров оказывается еще меньше: $0.86\text{ }kT$.

Таким образом, НЭ-расчеты, представленные на рис. 5, показывают значительное умень-

шение свободной энергии переноса иона ΔG при уменьшении корреляционной длины воды $\lambda_{3(cav)}$ в полости канала до значения $2\text{ \AA}$. Расчеты по НЭ демонстрируют большую чувствительность ΔG к изменению радиуса полости. Так при его увеличении всего на один ангстрем величина ΔG уменьшается на $2\text{ }kT$ при $\lambda_{3(cav)} = 2\text{ \AA}$ для расчета по трехмодовой модели, как это видно из рис. 5. Эти два обстоятельства открывают возможность объяснить стабилизацию иона в полости, если ввести в рассмотрение дополнительное взаимодействие иона с зарядами белковых α -спиралей, направленных в центр полости, как это сделано в работе [2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наше исследование посвящено проблеме преодоления катионом K^+ энергетического барьера при входе этого иона внутрь KcsA калиевого канала из его водного раствора, обусловленного значительным понижением его энергии сольватации в канале W_{cav} за счет областей с низкой диэлектрической проницаемостью вокруг него. Рассмотрение этого явления в основополагающей работе Роукса и МакКиннона (Roux и MacKinnon) [2], проведенное в рамках описания воды внутри полости радиуса $5\text{ \AA}$ как полярной среды с той же локальной диэлектрической проницаемостью, что и в объеме раствора ($\epsilon_{cav} = \epsilon_{sol}$), дало для высоты барьера слишком большую величину, чтобы канал мог функционировать для ионного транспорта между раствором и внутриклеточным пространством. Для преодоления этого

Таблица 3. Параметры, используемые при построении графиков на рис. 5. Для одномодовой модели (1М) параметр ϵ_0 указан в колонке ϵ_2 , параметры ϵ и ϵ_{cav} в колонке ϵ_3 , а корреляционные длины в свободном растворе (Λ) и в полости (Λ_{cav}) помещены в колонку λ_3 . Для локальной модели (ЛЕ) параметры ϵ_{sol} и ϵ_{cav} помещены в колонку ϵ_3

№ кривой на рис. 5	Раствор или полость	1М или 3М или ЛЕ	ϵ_1 или $\epsilon_{1(cav)}$	ϵ_2 или $\epsilon_{2(cav)}$	ϵ_3 или $\epsilon_{3(cav)}$	ϵ_p	$\lambda_1, \text{ \AA}$ или $\lambda_{1(cav)}, \text{ \AA}$	$\lambda_2, \text{ \AA}$ или $\lambda_{2(cav)}, \text{ \AA}$	$\lambda_3, \text{ \AA}$ или $\lambda_{3(cav)}, \text{ \AA}$
1, 1'	Раствор	1М	—	4.9	80	—	—	—	5
	Полость 1: $R=5\text{ \AA}$ 1': $R=6\text{ \AA}$	1М	—	4.9	80	$\epsilon_p = 5$	—	—	$2 < \lambda_3 < 5$
2, 2'	Раствор	3М	1.8	4.9	80	—	0.5	1	5
	Полость 2: $R=5\text{ \AA}$ 2': $R=6\text{ \AA}$	3М	1.8	4.9	80	$\epsilon_p = 5$	0.5	1	$2 < \lambda_3 < 5$
3, 3'	Раствор	ЛЭ	—	—	80	—	—	—	—
	Полость 3: $R=5\text{ \AA}$ 3': $R=6\text{ \AA}$	ЛЭ	—	—	80	$\epsilon_p = 5$	—	—	—

противоречия между результатом этого расчета и экспериментальными свидетельствами авторы работы [2] были вынуждены существенно усложнить модель системы, введя *гипотезу* о снижении энергетического барьера для входа иона *за счет промотирующей роли двух других ионов K^+ внутри канала*.

Целью нашей работы был поиск условий на диэлектрические свойства воды внутри полости столь малого размера, при которых изменение энергии сольватации при входе иона в полость ΔW оказывается во много раз меньше, что позволяет избежать введения *гипотетического* многочастичного механизма преодоления барьера.

Ввиду многочисленных указаний на возможность *резкого понижения эффективной диэлектрической проницаемости воды* внутри полостей или вблизи поверхностей твердых тел нами был, прежде всего, исследован вариант расчета ΔW в рамках той же *локальной* электростатической модели, но с *меньшим значением диэлектрической постоянной внутри полости*, т.е. при условии $\epsilon_{\text{cav}} < \epsilon_{\text{sol}}$. Однако такой расчет привел к *противоположному* эффекту, т.е. к *резкому увеличению* высоты барьера. Этот результат обусловлен тем, что уменьшение величины диэлектрической постоянной внутри полости ϵ_{cav} приводит к *уменьшению* энергии сольватации иона в полости.

Поэтому последующий поиск снижения энергетического барьера проводился прежде всего с учетом известного результата, что использованная в работе [2] локально-электростатическая модель М. Борна для энергии сольватации дает для нее *существенно завышенный* результат в объеме раствора по сравнению с ее экспериментальными значениями. Возможность успешной интерпретации этих экспериментальных данных для энергий сольватации дается *нелокально-электростатической* (NE) моделью описания диэлектрических свойств воды, которая была предложена Р.Р. Догонадзе и А.А. Корнышевым [41] и была успешно использована для описания как свойств ионов в растворах, так и электрических полей в пространственно-ограниченных полярных средах.

Основной трудностью теоретического анализа является использование NE-уравнений для расчета характеристик систем, где полярная среда (например, вода) занимает лишь *пространственно-ограниченную область* V , за пределами которой диэлектрические свойства системы резко отличаются. Такая проблема “вырезания объема” возникает уже при вычислении энергии сольватации отдельного иона, поскольку вода не проникает

внутрь области, занятой ионом. Аналогично, при расчете электрических полей в системах, где вода занимает полость, необходимо учитывать ее отсутствие за пределами полости.

Для решения подобных задач нами был предложен в 2018 г. подход, основанный на *обратном диэлектрическом приближении* (IDA), согласно которому напряженность электрического поля E в любой точке среды с НЭ-свойствами r выражается через интеграл по области V , занятой средой, от произведения индукции $D(r')$ и обратной нелокальной диэлектрической функции полярной среды $\epsilon^{-1}(r - r')$.

Важнейшим преимуществом подхода IDA является возможность для систем с высокой симметрией (в частности, сферически симметричных) получить решение для основных характеристик системы (напряженности и потенциала электрического поля, энергии сольватации иона) в аналитической форме — в виде интегралов для произвольного вида диэлектрической функции полярной среды и даже в виде комбинации известных функций для фурье-образа диэлектрической функции $\epsilon(k)$ дробно-рационального типа, например, для одно- и трехмодовой моделей. В широко используемом в литературе альтернативном подходе, основанном на “диэлектрическом приближении” (DA), который был предложен нами в 1977 году, для нахождения этих же характеристик необходимо решение интегрального уравнения, что в аналитическом виде удастся получить решение только для одномодовой модели диэлектрической функции среды.

В настоящей работе было проведено сопоставление результатов расчета изменения энергий сольватации иона в полости на основе методов DA и IDA при использовании одномодовой модели диэлектрической функции. Результаты расчета по обоим подходам дают практически одни и те же численные величины для изменения энергии сольватации иона, что позволило сделать вывод о надежности предсказаний обоих подходов относительно решения уравнений нелокальной электростатики для иона в водной полости.

Кроме того, было проведено сравнение результатов NE-расчетов энергии сольватации иона для 1-модовой и 3-модовой моделей диэлектрической функции, а также для локальной модели.

По сравнению с расчетом по формуле локальной электростатики (1) NE-расчеты показывают значительное уменьшение свободной энергии переноса иона ΔG при уменьшении корреляционной длины воды $\lambda_{3(\text{cav})}$ в полости канала до

значения $2\text{\AA}$. Расчеты по НЭ демонстрируют большую чувствительность ΔG к изменению радиуса полости. Так при его увеличении всего на один ангстрем величина ΔG уменьшается на $2kT$ при $\lambda_{3(\text{cav})} = 2\text{\AA}$ для расчета по трехмодовой модели. Эти два обстоятельства открывают возможность объяснить стабилизацию иона в полости, особенно если ввести в рассмотрение дополнительное взаимодействие иона с зарядами белковых α -спиралей, направленных в центр полости, как это сделано в работе [2].

Таким образом, изучение эффекта нелокальности диэлектрического экранирования полей применительно к иону в сферической полости, окруженной низкополярной средой, показало, что нелокально-электростатические эффекты существенно влияют на стабилизацию иона в полости. Поэтому для решения фундаментально важной для понимания функционирования ионных каналов проблемы объяснения, каким образом ионы преодолевают выталкивающее действие биомембраны и стабилизируются в центре полостей внутри ее каналов, заполненных водой и окруженных слабополярной диэлектрической средой, необходимо учитывать NE-эффекты.

Приведем пример, как полученные нами результаты можно будет использовать для оценки селективности транспорта моновалентных ионов при их прохождении полостей, рассмотренных в данной работе. В формуле для потока J ионов типа i должен появиться множитель $u_i \exp(-\Delta G_i)$, где u_i — подвижность, а ΔG_i изменение свободной энергии перехода иона из неограниченного раствора в полость. Отношение таких множителей для моновалентных ионов равно селективности транспорта ионов разного типа. Нелокально-электростатические расчеты величин ΔG_i представлены в данной работе. Таким образом, селективность транспорта различных моновалентных ионов зависит от параметров системы, изученной в данной работе, — соотношения диэлектрических проницаемостей полости и ее окружения, а также радиуса полости.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

*Методы нелокальной электростатики
для пространственно ограниченных сред.
Соотношения для подхода, основанного
на обратном диэлектрическом
приближении (IDA) [38]*

Метод обратного диэлектрического приближения был разработан М.А. Воротынцевым (М.А. Vorotyntsev) с соавторами в [38–40]. В связи

с тем, что он имеет решающее значение для получения результатов данной работы, целесообразно кратко обсудить его основные моменты.

При определенных условиях, установленных в работе [38] (см. также Приложение 2 в книге [21]), индукция $D(\mathbf{r})$ тождественно совпадает с полем в вакууме $G_{\text{vac}}(\mathbf{r})$, которое создается той же системой внешних зарядов $\rho(\mathbf{r})$, а именно:

1. Для локального однородного диэлектрика: поверхности всех непроводящих полостей должны быть эквипотенциальными поверхностями поля G_{vac} . Тогда $D(\mathbf{r}) \equiv G_{\text{vac}}(\mathbf{r})$.

2. Для локального неоднородного диэлектрика: если $\epsilon(\mathbf{r})$ меняется на границе скачком, то должно выполняться условие для локального однородного диэлектрика (поверхности всех непроводящих полостей должны быть эквипотенциальными поверхностями поля G_{vac}). Кроме того, должно выполняться условие: $G_{\text{vac}}(\mathbf{r})$ параллельно $\text{grad } \epsilon(\mathbf{r})$. Тогда $D(\mathbf{r}) \equiv G_{\text{vac}}(\mathbf{r})$.

3. Для диэлектрика с пространственной дисперсией: если $\epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ и границы раздела обладают той же симметрией, что и G_{vac} , то $D(\mathbf{r}) \equiv G_{\text{vac}}(\mathbf{r})$.

В частности, это условие выполняется в системах, где границы раздела сред и их диэлектрические функции обладают той же симметрией, что и поле в вакууме $G_{\text{vac}}(\mathbf{r})$, определяемое распределением внешнего заряда. К таким системам относятся: 1) однородная и изотропная среда, занимающая все пространство; 2) плоская граница раздела $z = 0$, разделяющая среды либо с локальным откликом, либо обладающие диэлектрическими функциями, которые являются однородными и изотропными вдоль поверхности раздела, где плотность внешних зарядов зависит только от z ; 3) сферически симметричная граница (или несколько сферически симметричных границ с тем же центром) $r = a$, разделяющая среды либо с локальным откликом, либо обладающие диэлектрическими функциями с той же сферической симметрией, где плотность внешних зарядов зависит только от r ; 4) аналогичная система с цилиндрической симметрией. В случаях 2–4 при контакте двух нелокально-диэлектрических сред предполагается, что отсутствует корреляция флуктуаций поляризации в точках по разные стороны от межфазной границы, т.е. для таких значений пространственных координат диэлектрическая функция в формуле (3.2) основного текста (интегрирование в ней проводится по всему пространству):

$$D_{\alpha}(\mathbf{r}_1) = \int \epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) E_{\beta}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2$$

равна нулю, и это свойство автоматически выполняется и в следующих формулах (интегрирование в них тоже проводится по всему пространству):

$$P_{\alpha}(\mathbf{r}_1) = \int \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) E_{\beta}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2,$$

$$E_{\alpha}(\mathbf{r}_1) = \int \varepsilon_{\alpha\beta}^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) D_{\beta}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2,$$

$$P_{\alpha}(\mathbf{r}_1) = \int \chi_{\alpha\beta}^{(D)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) D_{\beta}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2,$$

где восприимчивость среды $\chi_{\alpha\beta}^{(D)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ определяется соотношением:

$$\chi_{\alpha\beta}^{(D)}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = (4\pi)^{-1} [\delta_{\alpha\beta} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) - \varepsilon_{\alpha\beta}^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)]. \quad (\text{A1})$$

Тогда соотношение (A.2) дает окончательный ответ для распределения электрического поля внутри пространственной области V, занятой средой с обратной диэлектрической функцией $\varepsilon_{\alpha\beta}^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$:

$$E_{\alpha}(\mathbf{r}_1) = \int_V \varepsilon_{\alpha\beta}^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) (G_{\text{vac}})_{\beta}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2, \quad (\text{A2})$$

где поле в вакууме, естественно, зависит только от распределения внешних зарядов, но не зависит ни от формы границы раздела, ни от диэлектрических свойств среды. Потенциал поля $\phi(\mathbf{r})$ определяется согласно формуле (5), т.е. интегрированием выражения для электрического поля.

Аналогично, соотношение (A3) дает выражение для распределения поляризации среды внутри той же области V:

$$P_{\alpha}(\mathbf{r}_1) = \int_V \chi_{\alpha\beta}^{(D)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) (G_{\text{vac}})_{\beta}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2. \quad (\text{A3})$$

Заметим, что для любого распределения $G_{\text{vac}}(\mathbf{r})$, удовлетворяющего условию симметрии системы, существует соответствующее распределение плотности внешних зарядов. Поэтому формулу (A3) можно рассматривать как линейный отклик поляризации диэлектрической среды на произвольное внешнее поле. Тогда флуктуационно-диссипационная теорема выражает ядро $\chi_{\alpha\beta}^{(D)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ в формуле (A3) через коррелятор флуктуаций поляризации в отсутствие внешних полей $\langle P_{\alpha}(\mathbf{r}_1, t_1) P_{\beta}(\mathbf{r}_2, t_2) \rangle$, который отражает пространственно-временную структуру полярной среды [21, 43].

Если предположить, что эта структура среды остается неизменной вплоть до ее границ, то восприимчивость среды $\chi_{\alpha\beta}^{(D)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, однородной и изотропной вдали от ее границ, сохраняет этот вид во всей пространственной области, занятой средой, т.е. зависит только от расстояния между аргументами функции: $\chi_{\alpha\beta}^{(D)}(|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2|)$. Согласно со-

отношению (A1) такое свойство имеет и обратная диэлектрическая функция $\varepsilon_{\alpha\beta}^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$, которая в этом случае связана с фурье-образом диэлектрической функции $\varepsilon(k)$ [20, 21] (интегрирование во втором равенстве (A4) по всему $\mathbf{k}$ пространству):

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\alpha\beta}^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) &\equiv \delta_{\alpha\beta} \varepsilon^{-1}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \\ &= \delta_{\alpha\beta} (2\pi)^{-3} \int [\varepsilon(k)]^{-1} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] d\mathbf{k} = \\ &= \delta_{\alpha\beta} (2\pi^2 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)^{-1} \int_0^{\infty} [\varepsilon(k)^{-1} k \sin[k|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|]] dk. \end{aligned} \quad (\text{A4})$$

Таким образом, задание геометрии системы (в частности, пространственной области V, занятой полярной средой), фурье-образа ее диэлектрической функции в отсутствие границ $\varepsilon(k)$ и распределение электрического поля внешних зарядов в отсутствие диэлектрических сред $G(\mathbf{r})$ внутри этой пространственной области V позволяют найти распределение электрического поля в присутствии диэлектрических сред $E(\mathbf{r})$ по формулам (A2) и (A4).

Практически для систем, перечисленных выше (для которых индукция $D(\mathbf{r})$ совпадает с полем в вакууме), решение сводится к однократным интегралам по соответствующей переменной. Поэтому это вычисление может быть легко проведено численно для *любого функционального вида диэлектрической функции*, т.е. $\varepsilon(k)$. Эта особенность данного подхода дает ему огромное преимущество по сравнению с широко используемым альтернативным методом, основанным на “диэлектрическом приближении” (DA), в котором аналогичное предположение делается относительно диэлектрической функции среды $\varepsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ в соотношении (3), что приводит к необходимости решать интегральное уравнение для нахождения обратной диэлектрической функции *в ограниченной области*, где формула (A4) уже не применима.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Список обозначений

Сокращения в тексте:

NE	нелокальная электростатика
LE	локальная электростатика
DA	диэлектрическая аппроксимация
IDA	обратная диэлектрическая аппроксимация
ΔW ($\Delta W < 0$)	изменение энергии сольватации иона при его переходе из свободно-го раствора в центр водной полости ($\Delta G = -\Delta W$: работа по переносу иона из раствора внутрь полости)

1M	одномодовая модель диэлектрической функции воды	kT	по оси абсцисс на рисунках отложено изменение свободной энергии, деленное на kT , где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура
3M	трехмодовая модель диэлектрической функции воды	$P(\mathbf{r})$	поляризация в точке $\mathbf{r}$ (математически выражается в виде нелокальной связи между величинами $\mathbf{P}$ и $\mathbf{E}$: формула (3.1))
<i>Сокращения в индексах</i>		R	радиус сферической водной полости, рис. 1a
1M	одномодовая модель диэлектрической функции воды	$\mathbf{r}, r$	радиус-вектор, идущий из центра сферической водной полости в некоторую точку внутри полости; $r = \mathbf{r} $
3M	трехмодовая модель диэлектрической функции воды	V	область, заключенная между двумя концентрическими сферами радиусов a и R , см. рис. 1a
cav	полость (от английского “cavity”)	W_{sol}	энергия сольватации иона в свободном растворе
DA	диэлектрическая аппроксимация	W_{cav}	энергия сольватации иона в центре сферической водной полости
LE	локальная электростатика	ΔW	изменение энергии сольватации иона при его переходе из свободного раствора в центр водной полости, формула (1.2)
<i>Латинские</i>		$W_{1M(\text{cav})}(R, a)$	энергии сольватации иона радиуса a в центре сферической водной полости радиуса R в рамках одномодовой модели диэлектрической функции; формула (23), выведенная на основе метода обратного диэлектрического приближения работы [38]
a	радиус иона, рис. 1a	$w_{1M(\text{cav})}(a)$	энергия сольватации иона радиуса a в неограниченном растворителе, но с параметрами такими же, как в полости малого размера, в рамках одномодовой модели диэлектрической функции; формула (16)
$B_{\text{cav}}(R, a)$	функция радиуса полости и радиуса иона, определяемая формулой (20.3) и используемая в формуле (23)	$\Delta W_{1M(\text{cav})}$	изменение энергии сольватации при переходе иона из свободного раствора в полость для одномодовой модели диэлектрической функции; формула (24), выведенная на основе метода обратного диэлектрического приближения [38]
$B_{i(\text{cav})}(R, a)$	функции радиуса полости и радиуса иона, определяемые формулой (33) при $i = 1, 2, 3$ и используемые в формуле (34)	$w_{1M}(a)$	энергия сольватации иона радиуса a в свободном растворе в рамках одномодовой модели диэлектрической функции; формула (17)
C_1, C_2, C_3	константы в формуле (27) для трехмодовой модели диэлектрической функции воды, связанные по формулам (26) с диэлектрическими константами воды, соответствующими трем модам	$\Delta w_{\text{DA}}(R)$	изменение энергии сольватации при переходе иона бесконечно малых размеров из свободного раствора в полость с неизменными параметрами для одномодовой модели диэлектрической функции, выведенной в рамках диэлектрического приближения; формула (14)
$D(\mathbf{r})$	индукция электрического поля в точке $\mathbf{r}$ (electric displacement). Нелокальное выражение для индукции через распределение электрического поля для среды, занимающей все пространство, дается формулой (3.2)	ΔW_{DA}	изменение энергии сольватации при переходе иона радиуса a из свободного раствора в полость для одномодовой
e	заряд моновалентного иона, равный абсолютной величине заряда электрона		
$E(\mathbf{r})$	напряженность электрического поля в точке $\mathbf{r}$. Для среды, занимающей все пространство, электрическое поле связано с индукцией интегральным соотношением (4)		
$f(y)$	вспомогательная функция одного аргумента, определяемая формулой (19.4)		
$g(x, y)$	вспомогательная функция двух аргументов, определяемая формулой (19.3)		
$\Delta G = -\Delta W$	изменение свободной энергии иона при его переходе из свободного раствора в центр сферической полости, формула (1.1)		
$G_{\text{vac}}(\mathbf{r})$	поле в вакууме, которое создается системой внешних зарядов $\rho(\mathbf{r})$. Используется в Приложении 1, см. формулы (A2) и (A3)		
$j_1(x)$	сферические функции Бесселя; их определение, см. формулу (10.3)		
$\mathbf{k}, k$	волновой вектор и его модуль		

	модели диэлектрической функции, выведенной в рамках диэлектрического приближения; формула (15)	$\epsilon_{2(\text{cav})}$	диэлектрическая проницаемость воды, соответствующая колебательной моде в полости ($\epsilon_{2(\text{cav})} = \epsilon_2 = 4.9$)
$W_{3M(\text{cav})}(R, a)$	энергия сольватации иона радиуса a в центре сферической водной полости радиуса R для трехмодовой модели диэлектрической функции; формула (34), выведенная на основе метода обратного диэлектрического приближения работы [38]	$\epsilon_{3(\text{cav})}$	диэлектрическая проницаемость воды, соответствующая дебаевской (ориентационной) моде в полости $4.9 < \epsilon_{3(\text{cav})} < 80$
$w_{3M(\text{cav})}(a)$	энергия сольватации иона радиуса a в неограниченном растворителе, но с параметрами такими же, как в полости малого размера, в рамках трехмодовой модели диэлектрической функции; формула (35)	$\epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$	(тензорная и нелокальная) диэлектрическая функция системы; формула (3.3)
$w_{3M}(a)$	энергия сольватации иона радиуса a в свободном растворе в рамках трехмодовой модели диэлектрической функции; формула (36)	$\epsilon_{\alpha\beta(\text{cav})}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$	(тензорная и нелокальная) диэлектрическая функция системы в полости (см. формулу (6.1))
$\Delta W_{3M(\text{cav})}(R, a)$	изменение энергии сольватации при переходе иона из свободного раствора в центр сферической полости для трехмодовой модели $\epsilon(k)$; формула (37), выведенная на основе метода обратного диэлектрического приближения работы [38]	$\epsilon_{\alpha\beta}^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$	обратная (тензорная и нелокальная) диэлектрическая функция системы, связанная интегральным соотношением (3.4) с функцией $\epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$
<i>Греческие</i>		$\epsilon_{\alpha\beta(\text{cav})}^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$	обратная (тензорная и нелокальная) диэлектрическая функция в полости, связанная с фурье-образом диэлектрической функции воды внутри полости $\epsilon_{\text{cav}}(k)$ (формула (8))
ϵ	диэлектрическая постоянная воды ($\epsilon = \epsilon_3 = 80$)	$\epsilon(k)$	диэлектрическая функция неограниченной нелокальной среды
ϵ_0	диэлектрическая постоянная воды в зоне прозрачности, разделяющей дебаевские и инфракрасные моды ($\epsilon_0 = \epsilon_2 = 4.9$)	$\epsilon_{\text{cav}}(k)$	диэлектрическая функция водной фазы внутри полости
ϵ_{sol}	диэлектрическая постоянная воды в объеме свободного раствора ($\epsilon_{\text{sol}} = \epsilon = 80$)	$\epsilon_{1M}(k)$	диэлектрическая функция неограниченной нелокальной среды для одномодовой модели; формулы (2.2)–(2.3)
ϵ_{cav}	диэлектрическая постоянная воды внутри полости ($\epsilon_{\text{cav}} = \epsilon_{3(\text{cav})}$)	$\epsilon_{1M(\text{cav})}(k)$	диэлектрическая функция водной фазы внутри полости для одномодовой модели; формула (18)
ϵ_p	диэлектрическая проницаемость среды, окружающей сферическую полость	$\epsilon_{3M}(k)$	диэлектрическая функция неограниченной нелокальной среды для трехмодовой модели; формула (25)
ϵ_1	высокочастотная (“оптическая”) диэлектрическая проницаемость воды в свободном растворе ($\epsilon_1 = 1.8$)	$\epsilon_{3M(\text{cav})}(k)$	диэлектрическая функция водной фазы внутри полости для трехмодовой модели; формула (27)
ϵ_2	диэлектрическая проницаемость воды, соответствующая колебательной моде в свободном растворе ($\epsilon_2 = \epsilon_0 = 4.9$)	$\epsilon_{l=1}^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$	коэффициент разложения обратной диэлектрической функции $\epsilon_{\alpha\beta}^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ по сферическим функциям Y_{l0} для нижнего индекса $l = 1$
ϵ_3	диэлектрическая проницаемость воды, соответствующая дебаевской (ориентационной) моде в свободном растворе ($\epsilon_3 = \epsilon = 80$)	λ_1	корреляционная длина воды, соответствующая электронной моде в свободном растворе ($\lambda_1 = 0.5\text{\AA}$)
$\epsilon_{1(\text{cav})}$	высокочастотная (“оптическая”) диэлектрическая проницаемость воды в полости ($\epsilon_{1(\text{cav})} = \epsilon_1 = 1.8$)	λ_2	корреляционная длина воды, соответствующая колебательной моде в свободном растворе ($\lambda_2 = 1\text{\AA}$)
		λ_3	корреляционная длина воды, соответствующая дебаевской (ориентационной) моде в свободном растворе ($\lambda_3 = 5\text{\AA}$)
		$\lambda_{1(\text{cav})}$	корреляционная длина воды, соответствующая электронной моде в полости ($\lambda_{1(\text{cav})} = 0.5\text{\AA}$)

$\lambda_{2(\text{cav})}$	корреляционная длина воды, соответствующая колебательной моде в полости ($\lambda_{2(\text{cav})} = 1\text{\AA}$)
$\lambda_{3(\text{cav})}$	корреляционная длина, соответствующая дебаевской (ориентационной) моде в полости ($2\text{\AA} < \lambda_{3(\text{cav})} < 5\text{\AA}$)
Λ	максимальная из трех корреляционных длин воды в свободном растворе ($\Lambda = \lambda_3 = 5\text{\AA}$)
Λ_{cav}	максимальная из трех корреляционных длин воды в полости ($\Lambda_{\text{cav}} = \lambda_{3(\text{cav})}$)
$\rho(\mathbf{r})$	плотность внешних зарядов
$\varphi(\mathbf{r})$	распределение потенциала электрического поля
$\Phi_{1\text{M}(\text{cav})}(R, r)$	распределение потенциала вокруг иона в полости в рамках одномодовой модели диэлектрической функции, рассчитываемое по формуле (19.1) при $a < r < R$
$\Phi_{1\text{M}(\text{cav})}(R, a)$	потенциал на границе борновской сферы иона для одномодовой модели диэлектрической функции, рассчитываемый по формуле (20.1)
$\Phi_{3\text{M}(\text{cav})}(R, r)$	распределение потенциала вокруг иона в полости в рамках трехмодовой модели диэлектрической функции, рассчитываемое по формуле (29) при $a < r < R$
$\Phi_{3\text{M}(\text{cav})}(R, a)$	потенциал на границе борновской сферы иона для трехмодовой модели диэлектрической функции, рассчитываемый по формуле (31)
$\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$	тензор нелокальной (диэлектрической) восприимчивости

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Номер госзадания 124022600337-0 (Рубашкин А.А., Вигонт В.А.); номер госзадания 122011300058 (Воротынцев М.А.).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hille, B. *Ion Channels of Excitable Membrane*, Sunderland, MA: Sinauer, 3rd Ed., 2001. 814 p.
- Roux, B. and MacKinnon, R., The cavity and pore helices in the KcsA K⁺ Channel: Electrostatic stabilization of monovalent cations, *Science*, 1999, vol. 285, p. 100.
- Doyle, D.A., Cabral, J.M., Pfuetzner, R.A., Kuo A., Gulbis, J.M., Cohen, S.L., Chait, B.T., and MacKinnon, R., The structure of the potassium channel: molecular basis of K⁺ conduction and selectivity, *Science*, 1998, vol. 280, p. 69.
- Bichet, D., Grabe, M., Jan, Y.N., and Jan, L.Y., Electrostatic interactions in the channel cavity as an important determinant of potassium channel selectivity, *PNAS*, 2006, vol. 103, p. 14355.
- Zhou, Y. and MacKinnon, R., Ion binding affinity in the cavity of the KcsA potassium channel, *Biochemistry*, 2004, vol. 43, p. 4978.
- Kariev, A. and Green, M.E., Quantum calculations on water in the KcsA channel cavity with permeant and nonpermeant ions, *Biochim. Biophys. Acta – Biomembranes*, 2009, vol. 1788, p. 1188.
- Yao, Z., Qiao, B., and de la Cruz, M.O., Potassium ions in the cavity of a KcsA channel model, *Phys. Rev. E*, 2013, vol. 88, p. 062712.
- Song, Z., Cao, X., Horng, T.-L., and Huang, H., Selectivity of the KcsA potassium channel: Analysis and computation, *Phys. Rev. E*, 2019, vol. 100, p. 022406.
- Kariev, A.M. and Green, M.E., The pore of the KcsA channel, including the entire cavity up to the selectivity filter, participates in selectivity, rectification, and ion transport, *Biophys. J.*, 2023, vol. 122, SUPPLEMENT 1, p. 525A.
- Israelachvili, J.N. *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, 3rd Ed., 2011. 674 p.
- Israelachvili, J.N. and Pashley, R.M., Molecular layering of water at surfaces and origin of repulsive hydration forces, *Nature*, 1983, vol. 306, p. 249.
- Toney, M., Howard, J., Richer, J., Borges, G.L., Gordon, J., Melroy, O., Wiesler, D., Yee, D., and Sorensen, L., Voltage-Dependent Ordering of Water Molecules at an Electrode-Electrolyte Interface, *Nature*, 1994, vol. 368, p. 444.
- Velasco-Velez, J.-J., Wu, C.H., Pascal, T.A., Wan, L.F., Guo, J., Prendergast, D., and Salmeron, M., The structure of interfacial water on gold electrodes studied by x-ray absorption spectroscopy, *Science*, 2014, vol. 346, p. 831.
- Fumagalli, L., Esfandiari, A., Fabregas, R., Hu, S., Ares, P., Janardanan, A., Yang, Q., Radha, B., Taniguchi, T., Watanabe, K., Gomila, G., Novoselov, K.S., and Geim, A. K., Anomalous low dielectric constant of confined water, *Science*, 2018, vol. 360, p. 1339.
- Рубашкин, А.А., Исерович П. Новый подход к селективности ионных каналов. Нелокально электростатическое рассмотрение. Докл. Акад. наук. 2007. Т. 417. С. 121. [Rubashkin, A.A. and Iserovich, P., A new approach to the selectivity of ion channels: Nonlocal electrostatic consideration, *Dokl. Biochem. and Biophys.*, 2007, vol. 417, p. 302.]
- Bardhan, J.P., Nonlocal continuum electrostatic theory predicts surprisingly small energetic penalties for charge burial in proteins, *J. Chem. Phys.*, 2011, vol. 135, p. 104113–1.

17. Рубашкин, А.А. Роль пространственной дисперсии диэлектрической проницаемости сферической водной полости в уменьшении свободной энергии переноса иона в полость. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 1212. [Rubashkin, A.A., The role of spatial dispersion of the dielectric constant of spherical water cavity in the lowering of the free energy of ion transfer to the cavity, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 1090.]
18. Корнышев, А.А., Цицуашвили, Г.И., Ярошук, А.Э. Эффект структуры полярного растворителя в теории диэлектрического исключения ионов из пор полимерных мембран. Постановка задачи. Расчет потенциала. *Электрохимия*. 1989. Т. 25. С. 1027. [Kornyshev, A.A., Tsitsuashvili, G.I., and Yaroshuk, A.E., The effect of polar solvent structure in the theory of dielectric exclusion of ions from polymer-membrane pores. Setting of the problem. Calculation of potential, *Sov. Electrochem.*, 1989, vol 25, p. 923.]
19. Корнышев, А.А., Цицуашвили, Г.И., Ярошук, А.Э. Эффект структуры полярного растворителя в теории диэлектрического исключения ионов из пор полимерных мембран. Расчет свободной энергии переноса заряда из объема растворителя в пору. *Электрохимия*. 1989. Т. 25. С. 1037. [Kornyshev, A.A., Tsitsuashvili, G.I., and Yaroshuk, A.E., The effect of polar solvent structure in the theory of dielectric exclusion of ions from polymer-membrane pores. Calculation of free energy of charge transfer from the solvent into a pore, *Sov. Electrochem.*, 1989, vol 25, p. 932.]
20. Kornyshev, A.A., Nonlocal screening of ions in a structured polar liquid — new aspects of solvent description in electrolyte theory, *Electrochim. Acta*, 1981, vol. 26, p. 1.
21. Воротынцев, М.А., Корнышев, А.А., *Электростатика сред с пространственной дисперсией*. М.: Наука, 1993. 240 с. [Vorotyntsev, M. A. and Kornyshev, A.A., *Electrostatics of Media with Spatial Dispersion* (in Russian), Moscow: Nauka, 1993. 240 p.]
22. Kornyshev, A.A., Rubinshtein, A.I., and Vorotyntsev, M.A., Model nonlocal electrostatics: I, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1978, vol. 11, p. 3307.
23. Vorotyntsev, M.A., Model nonlocal electrostatics: II. Spherical interface, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1978, vol. 11, p. 3323.
24. Hildebrandt, A., Blossey, R., Rjasanow, S., Kohlbacher, O., and Lenhof, H.-P., Novel Formulation of Nonlocal Electrostatics, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, vol. 93, p. 108104—1.
25. Rubinstein, A. and Sherman, S., Influence of the Solvent Structure on the Electrostatic Interactions in Proteins, *Biophys. J.*, 2004, vol. 87, p. 1544.
26. Rubinstein, A.I., Sabirianov, R.F., and Namavar, F., Effects of the dielectric properties of the ceramic-solvent interface on the binding of proteins to oxide ceramics: a non-local electrostatic approach, *Nanotechnology*, 2016, vol. 27, p. 415703.
27. Rubinstein, A., Sabirianov, R.F., Mei, W.N., Namavar, F., and Khoynezhad, A., Effect of the ordered interfacial water layer in protein complex formation: A nonlocal electrostatic approach, *Phys. Rev. E*, 2010, vol. 82, p. 021915.
28. Paillusson, F. and Blossey, R., Slits, plates, and Poisson-Boltzmann theory in a local formulation of nonlocal electrostatics, *Phys. Rev. E*, 2010, vol. 82, p. 052501—1.
29. Kornyshev, A.A. and Sutmann, G., The shape of the nonlocal dielectric function of polar liquids and the implications for thermodynamic properties of electrolytes: a comparative study, *J. Chem. Phys.*, 1996, vol. 104, p. 1524.
30. Kornyshev, A.A., Leikin, S., and Sutmann, G., “Over-screening” in a polar liquid as a result of coupling between polarization and density fluctuations, *Electrochim. Acta*, 1997, vol. 42, p. 849.
31. Bopp, P.A., Kornyshev, A.A., and Sutmann, G., Static nonlocal dielectric function of liquid water, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, vol. 76, p. 1280.
32. Fedorov, M.V. and Kornyshev, A.A., Unravelling the solvent response to neutral and charged solutes, *Mol. Phys.*, 2007, vol. 105, p. 1.
33. Holub, K. and Kornyshev, A.A., Comment on the solvent structure in thermodynamics of electrolytes: anomalous behaviour of activity coefficients at low concentrations, *J. Electroanal. Chem.*, 1982, vol. 142, p. 57.
34. Kornyshev, A.A., Non-local dielectric response of a polar-solvent and Debye screening in ionic solution, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 1983, vol. 79, p. 651.
35. Kornyshev, A.A., Nonlocal electrostatics of solvation, in: R.R. Dogonadze, E. Kalman, A.A. Kornyshev, J. Ulstrup (Eds.), *The Chemical Physics of Solvation*. Amsterdam: Elsevier Science Ltd, 1985, p. 268.
36. Basilevsky, M.V. and Parsons, D.F., An advanced continuum medium model for treating solvation effects: nonlocal electrostatics with a cavity, an advanced continuum medium model for treating solvation effects: nonlocal electrostatics with a cavity, *J. Chem. Phys.*, 1996, vol. 105, p. 3734.
37. Basilevsky, M.V. and Parsons, D.F. Nonlocal continuum solvation model with exponential susceptibility kernels, *J. Chem. Phys.*, 1998, vol. 108, p. 9107.
38. Воротынцев, М.А., Рубашкин, А.А., Антипов, А.Е. Новый подход в теории ограниченных в пространстве нелокальных диэлектрических сред. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. № 10 ПРИЛОЖЕНИЕ. С. S54—S61. [Vorotyntsev, M.A., Rubashkin, A.A., and Antipov, A.E., A new approach in the theory of space-confined nonlocal dielectric media, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 879.]
39. Vorotyntsev, M.A. and Rubashkin, A.A., Uniformity ansatz for inverse dielectric function of spatially restricted nonlocal polar medium as a novel approach for calculation of electric characteristics of ion-solvent system, *Chem. Phys.*, 2019, vol. 521, p. 14.

40. Rubashkin, A.A., Iserovich, P., and Vorotyntsev, M.A., Physical origin of Na^+/Cl^- selectivity of tight junctions between epithelial cells. Nonlocal electrostatic approach, *J. Mol. Liq.*, 2020, 317, p. 113884–1.
41. Dogonadze, R.R. and Kornyshev, A.A., Polar solvent structure in the theory of ionic salvation, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 1974, vol. 70, p. 1121.
42. Kornyshev, A.A. and Volkov, A.G., On the evaluation of standard Gibbs energies of ion transfer between 2 solvents, *J. Electroanal. Chem.*, 1984, vol. 180, p. 363.
43. Зубарев, Д.Н. *Неравновесная статистическая термодинамика*. М.: Наука, 1971. 416 с. [Zubarev, D.N., *Non-Equilibrium Statistical Thermodynamics* (in Russian), Moscow: Nauka, 1971. 416 p.]