

Том 60, Номер 11

ISSN 0424-8570

Ноябрь 2024



ЭЛЕКТРОХИМИЯ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 60, номер 11, 2024

Спецвыпуск “Электрохимия-2023”, часть 2

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

Оксиды меди на латунях различного фазового состава: анодное формирование и фотоэлектрокаталитическая активность <i>И. А. Белянская, М. Ю. Бочарникова, С. Н. Грушевская, О. А. Козадеров, А. В. Введенский, С. В. Канныкин</i>	747
Электрохимия Азура С, адсорбированного на стеклоуглероде и печатном графитовом электроде из релина и фосфатного буферного раствора <i>А. В. Порфирьева, Т. Н. Куликова, Г. А. Евтюгин</i>	759
Строение электрохимической границы раздела механически обновляемого графитового электрода с водными растворами поверхностно-неактивного электролита <i>В. А. Сафонов, М. А. Чоба</i>	770
Рекомбинация носителей заряда в аморфных органических полупроводниках <i>С. В. Новиков</i>	783

Регулярные статьи

Влияние толщины активного слоя из углеродной сажи на характеристики комбинированных электродов в составе ячейки ванадиевой проточной батареи <i>А. Н. Вороний, Е. Д. Владимир, Е. С. Осетров, А. А. Усенко, Е. О. Дерябина, В. В. Зуева</i>	793
НЕКРОЛОГ Памяти Геннадия Артуровича Евтюгина (29.07.1962–21.10.2024) <i>Коллектив кафедры аналитической химии Казанского федерального университета Г. К. Зиятдинова, М. А. Воротынцев, А. Н. Козицина, К. Н. Михельсон, Е. В. Супрун</i>	803

Contents

Vol. 60, No 11, 2024

Special issue “Electrochemistry-2023”, part 2

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

Copper Oxides on Brasses of Different Phase Composition:
Anode Formation and Photoelectrocatalytic Activity

*I. A. Belyanskaya, M. Yu. Bocharnikova, S. N. Grushevskaya,
O. A. Kozaderov, A. V. Vvedensky, S. V. Kannykin*

747

Electrochemistry of Azure C Adsorbed on Glassy Carbon
and Screen-printed Graphite Electrode from Reline and Phosphate Buffer

A. V. Porfireva, T. N. Kulikova, G. A. Evtugyn

759

Structure of the Electrochemical interface of Mechanically Renewable
Graphite Electrode with Aqueous Solutions of Surfaceinactive Electrolyte

V. A. Safonov, M. A. Choba

770

Charge Carrier Recombination in Amorphous Organic Semiconductors

S. V. Novikov

783

Regular articles

The Effect of the Thickness of the Carbon Black Active Layer on the Properties
of Combined Electrodes in a Vanadium Flow Battery Cell

793

*A. N. Voropay, E. D. Vladimir, E. S. Osetrov,
A. A. Usenko, E. O. Deriabina, V. V. Zueva*

OBITUARIES

To memory of Gennady Arturovich Yevtyugin (29.07.1962–21.10.2024)

*Staff of the Department of Analytical Chemistry of Kazan Federal University
G. K. Ziyatdinova, M. A. Vorotyntsev, A. N. Kozitsyna, K. N. Mikhelson, E. V. Suprun*

803

УДК 544.653

ОКСИДЫ МЕДИ НА ЛАТУНЯХ РАЗЛИЧНОГО ФАЗОВОГО СОСТАВА: АНОДНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ И ФОТОЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ¹

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

^a Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

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

Поступила в редакцию 04.03.2024 г.

После доработки 27.05.2024 г.

Принята к публикации 29.05.2024 г.

Оксиды меди в сочетании с другими материалами, например оксидом цинка, рассматриваются в качестве перспективных материалов для фотокаталитических процессов окисления органических примесей или фотоэлектрохимического разложения воды. Одним из способов одностадийного получения оксидных структур сложного состава является анодное окисление сплавов. Оценка фотокаталитической или фотоэлектрохимической активности полученных материалов возможна по фотоэлектрохимическим параметрам — величине фототока или фотопотенциала, генерируемых при освещении. Цель работы — определить эффективность применения оксидов Cu(I), анодно сформированных в щелочном растворе на сплавах системы Cu-Zn с концентрацией цинка от 34 до 50 ат. %, в процессе фотоэлектрохимического разложения воды. Элементный состав сплавов определен при помощи энергодисперсионного микроанализа. С ростом концентрации цинка в исследуемом диапазоне концентраций фазовый состав меняется от α - до β -фазы, что подтверждено результатами рентгеновской дифрактометрии. Изменение состава и структуры сплава находит отражение и в фотоэлектрохимических параметрах анодно сформированных на нем оксидных пленок. Наиболее перспективным материалом для фотоэлектрокаталитических превращений является оксидная пленка, анодно сформированная в 0.1 М КОН на сплаве с концентрацией цинка 50 ат. % и структурой β -фазы. При сравнительно невысокой концентрации дефектов в ней регистрируются наибольшие значения фототока при довольно высоком значении квантовой эффективности.

Ключевые слова: латунь, оксид меди, оксид цинка, анодное окислообразование, вольтамперометрия, хроноамперометрия, фототок, фотопотенциал

DOI: 10.31857/S0424857024110017, EDN: NQDOAJ

COPPER OXIDES ON BRASSES OF DIFFERENT PHASE COMPOSITION: ANODE FORMATION AND PHOTOELECTROCATALYTIC ACTIVITY²

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

^a Voronezh State University, Voronezh, Russia

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

Copper oxides in combination with other materials, for example, zinc oxide, are considered promising materials for photocatalytic processes of oxidation of organic impurities or photoelectrochemical water splitting. One of the methods for one-stage production of oxide structures of complex composition is the anodic oxidation of alloys. Evaluation of the photocatalytic or photoelectrochemical activity of the obtained materials is possible using photoelectrochemical parameters — the value of photocurrent

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.

or photopotential generated under illumination. The purpose of the work is to determine the effectiveness of using Cu(I) oxides, anodically formed in an alkaline solution on alloys of the Cu-Zn system with a zinc concentration of 34 to 50 at. %, in the process of photoelectrochemical decomposition of water. The elemental composition of the alloys was determined using energy-dispersive microanalysis. With increasing concentration of zinc in the studied concentration range, the phase composition changes from α - to β -phase, which is confirmed by the results of X-ray diffractometry. The change in the composition and structure of the alloy is reflected in the photoelectrochemical parameters of the anodic oxide films formed on it. The most promising material for photoelectrocatalytic transformations is an oxide film anodically formed in 0.1 M KOH on an alloy with a zinc concentration of 50 at. % and a β -phase structure. At a relatively low concentration of defects, the highest values of photocurrent are recorded in it at a high enough value of quantum efficiency.

Keywords: brass, copper oxide, zinc oxide, anodic oxide formation, voltammetry, chronoamperometry, photocurrent, photopotential

ВВЕДЕНИЕ

Постоянно растущие потребности человечества в энергии приводят к появлению серьезных экологических проблем [1, 2]. Для их решения ведутся разработки методов замены традиционных энергоносителей на возобновляемые и экологически безопасные [3–6]. К таким методам относится, например, преобразование солнечной энергии с использованием фотоэлектрохимических систем. В этих системах на электродах протекают электрохимические реакции, в том числе под действием энергии поглощенного света. Стойки зрения практического применения, среди таких реакций на первый план выходит фотоэлектрохимическое разложение воды с образованием газообразного водорода [7–10]. Минимальным порогом для коммерческого производства водорода в результате фотоэлектрохимического разложения воды считается 10%-ная квантовая эффективность преобразования солнечной энергии и стабильность работы устройства в течение 1000 ч при высокой производительности [11]. Для достижения таких характеристик плотность фототока, измеряемого при освещении полупроводниковых электродов, должна быть не менее 8 mA cm^{-2} в условиях стандартного AM1.5 освещения мощностью 100 mW cm^{-2} .

Определяющую роль в формировании необходимых количественных характеристик играет материал фотоэлектрода. Для высокоэффективного разложения воды полупроводник должен иметь ширину запрещенной зоны более 3 эВ [11], что характерно для наиболее часто используемых оксидов титана и цинка. Однако такие полупроводники могут поглощать только ультрафиолетовый свет, а расширить диапазон поглощаемого света можно за счет применения полупроводников с более узкой шириной запрещенной зоны. Так, в качестве перспективных материалов для солнечной энергетики, фотокаталитических про-

цессов окисления органических примесей или фотоэлектрохимического разложения воды рассматриваются оксиды меди [5, 6, 12–16] благодаря нетоксичности, экономической выгоды, относительно узкой ширине запрещенной зоны (около 1.2–1.9 эВ [5, 16, 17] и 1.9–2.2 эВ [5, 14, 15, 18, 19, 20] для CuO и Cu₂O соответственно), а также оптимальному расположению зоны проводимости и валентной зоны. Максимальные теоретические значения фототока составляют 15 и 35 mA cm^{-2} для Cu₂O и CuO соответственно [17]. Недостатком этих оксидов являются высокая скорость рекомбинации носителей заряда и низкая фотоэлектрохимическая стабильность, обусловленная восстановлением до металлической меди фотоиндуцированными электронами [21–23]. Как следствие, квантовый выход не превышает 2% [6], а экспериментальные значения фототока гораздо ниже теоретически ожидаемых. Например, в [24] для CuO зарегистрирован фототок с абсолютным значением лишь 0.35 mA cm^{-2} при потенциале 0.5 В относительно обратимого водородного электрода. В [21] фототок регистрировался в оксиде Cu(II) при потенциале 0.4 В относительно обратимого водородного электрода. Фотовозбужденные электроны, создаваемые при освещении, преимущественно восстанавливают оксид, что приводит к неэффективности образования водорода, не превышающей 0.01%. При освещении фототок быстро уменьшается, достигая относительно стабильного уровня $0.1 \dots 0.2 \text{ mA cm}^{-2}$ после 15 мин измерения.

Улучшить фотоэлектрохимические характеристики оксидов меди можно созданием гетеропереходов или защитных слоев с применением дополнительных материалов. Так, в [22] исследована возможность повышения фотостабильности оксида меди (I) при помощи защищающих от фотокоррозии комплексных слоев. Катодный фототок, измеренный при потенциале 0 В относительно

равновесного водородного электрода, составил рекордно высокое значение 7.6 mA cm^{-2} с выходом по току процесса образования водорода, близким к 100%. В [23] обнаружено, что использование MoS_2 в качестве катализатора Cu_2O -фотокатода увеличивает и его стабильность. В условиях непрерывного освещения при $\text{pH} = 4.0$ в течение 10 ч регистрировалась практически постоянная плотность фототока около 4.5 mA cm^{-2} , при $\text{pH} 9.0$ — около 2.0 mA cm^{-2} .

Немаловажную роль играет и уровень кристалличности получаемых структур. Следует отметить, что высокую работоспособность во многих фотогенерируемых процессах демонстрируют гетероструктуры на основе оксидов Cu(I) и Zn , полученные различными способами [6, 18, 20, 25]. К таким способам относятся золь-гель-метод, напыление, термическое окисление, электрохимическое окисление, химическое и электрохимическое осаждение.

В отличие от оксидов меди, оксид цинка способен поглощать лишь ультрафиолетовую часть солнечного света, поскольку ширина запрещенной зоны достаточно велика и составляет $3.30\text{--}3.37 \text{ эВ}$ [20, 25–30]. Совместное же присутствие оксидов расширяет область поглощения на видимую часть спектра. Квантовая эффективность ZnO варьируется от 1 до 4% [6]. Комбинирование оксидов меди, как правило, обладающих p -типом проводимости, с оксидом цинка n -типа формирует гетеропереход II типа [20, 30], позволяющий повысить эффективность разделения носителей зарядов и, как следствие, снизить скорость их рекомбинации. Эти факторы приводят к повышению фотоэлектрокаталитических характеристик получаемого материала.

Например, в [25] показано, что электрохимическое осаждение оксида цинка на оксид Cu(I) приводит к повышению плотности катодного фототока в 3–4 раза в зависимости от толщины слоя ZnO . В качестве фотоэлектрода для разложения воды эффективным оказался материал $\text{ZnO/Cu}_2\text{O}$, полученный химическим и электрохимическим осаждением [26]. Для фотокаталитической очистки воды от органических примесей и красителей успешно применена композиция $\text{Cu}_2\text{O/ZnO}$, полученная двухстадийным химическим осаждением [18, 27]. Electroды для солнечных батарей состава $\text{ZnO/Cu}_2\text{O}$ были получены в [28, 29] при помощи электрохимического осаждения и последующего отжига.

Одним из достаточно простых, одностадийных способов получения подобных структур является анодное окисление сплавов системы

Cu-Zn в щелочной среде. В зависимости от потенциала окисления на поверхности таких сплавов термодинамически возможно формирование оксидов меди и цинка [31]. На поверхности цинка при его анодном окислении в щелочной среде формируется сложная структура, представленная тонким слоем оксида ZnO , который покрыт рыхлым оксидно-гидроксидным слоем, сформированным по механизму обратного осаждения [32]. При перенапряжении образования оксида цинка менее 1.5 В время существования оксидно-гидроксидного слоя не превышает трех секунд [33], поскольку параллельно с его формированием протекает растворение с преимущественным формированием комплексов Zn(OH)_4^{2-} . По данным [34], растворение цинка затрудняется и смещается в область более положительных потенциалов из-за присутствия пленки оксида меди на поверхности. По данным [35, 36], содержание цинка в сплаве отражается на свойствах анодно сформированных оксидных пленок, определяя концентрацию акцепторных дефектов в пленке оксида Cu(I) .

Ранее в наших работах обнаружено, что на меди [37] и ее сплавах с содержанием цинка до 30 ат. % (α -фаза) [38] в области потенциалов формирования оксида Cu(I) в 0.1 М КОН фиксируется катодный фототок и положительный фотопотенциал, что указывает на p -тип проводимости оксидной пленки. При переходе от меди к сплавам плотность фототока, зарегистрированного при потенциалах формирования оксида Cu(I) и мощности освещения 0.1 мВт см^{-2} , уменьшается от 2.2 [37] до $0.05\text{--}0.04 \text{ мкА см}^{-2}$ [38], т. е. фотокаталитическая активность оксидных пленок снижается.

В данной работе исследуются сплавы с концентрацией цинка от 34 до 50 ат. %, в структуре которых возможно появление β -фазы. Изменение структуры сплава может найти отражение и в фотоэлектрокаталитических свойствах анодно сформированных на нем оксидных пленок. Эти свойства оценивались по фотоэлектрохимическим параметрам — плотности фототока, регистрируемого во время поляризации, а также фотопотенциала, регистрируемого после ее отключения. Факт появления фототока и фотопотенциала свидетельствует о наличии на поверхности полупроводниковой фазы. Полярность фотоотклика указывает на тип проводимости, а амплитуда позволяет не только оценить эффективность применения оксида для фотоэлектрохимического разложения воды, но и рассчитать ряд его структурно-зависимых параметров.

Цель работы — определить эффективность применения оксидов Cu(I), анодно сформированных в щелочном растворе на сплавах системы Cu-Zn с концентрацией цинка от 34 до 50 ат. %, в процессе фотоэлектрохимического разложения воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллическая медь чистотой 99.99 ат. % была сплавлена с поликристаллическим цинком чистотой 99.99 ат. % в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 1373 К в течение 3 ч, длительность охлаждения до комнатной температуры составляла 12 ч.

Из полученных сплавов изготовлены электроды цилиндрической формы с площадью основания 0.3–0.6 см² (табл. 1), представляющего рабочую поверхность. К противоположному основанию цилиндра присоединен токоподвод. Вся поверхность, кроме рабочей, закрыта оболочкой из полимеризованной эпоксидной смолы.

Перед каждым экспериментом проводилась механическая подготовка рабочей поверхности электродов, которая заключалась в шлифовке на наждачной бумаге с последовательно уменьшающейся зернистостью (P1000, P2500), полировке на замше и обезжиривании изопропиловым спиртом.

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

Все исследования проведены в щелочной среде с рН 12.89. Приготовленный из бидистиллированной воды и “х. ч.” реактива раствор 0.1 М КОН деаэрировался “х. ч.” аргонном в течение 2 ч. Трехэлектродная ячейка из оргстекла с неразделенными катодным и анодным пространствами оснащена двумя платиновыми электродами.

Один из них используется как вспомогательный для поляризации электрода, другой — как электрод сравнения для регистрации фотопотенциала. Электродом сравнения в поляризационных измерениях служил оксидсеребряный электрод, изготовленный путем электрохимического окисления серебра в гальваностатическом режиме при $I = 5$ мА в течение 20 мин. Потенциал такого электрода относительно стандартного водородного равен 0.430 В. Далее все потенциалы приведены в шкале стандартного водородного электрода.

В дно ячейки вставлена кварцевая пластина толщиной 1 мм, через которую осуществлялось импульсное облучение электрода. Длительность импульса составляла 1 мкс, частота — 5 Гц, мощность освещения $P = 0.1$ мВт см⁻². Источник облучения — квазимонохроматический сверхъяркий светодиод фирмы “LIGITEK” с длиной волны 470 нм. Для удаления электромагнитных помех использовался металлический экран.

Механически подготовленный рабочий электрод подвергался катодной поляризации в условиях естественного освещения при $E_c = -1.1$ В в 0.1 М растворе КОН в течение 300 с для восстановления воздушно-окисных пленок и стандартизации состояния поверхности. После катодной поляризации осуществлялось сканирование потенциала со скоростью 1 мВ с⁻¹ от E_c до $E = 0.4$ В и в обратном направлении в условиях естественного освещения.

Оксид меди для фотоэлектрохимических измерений в условиях импульсного освещения светодиодом получали на сплавах после предварительной катодной подготовки при потенциалах формирования оксида Cu(I), определенных по результатам анодной вольтамперометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование элементного и фазового состава сплавов

Элементный состав полученных сплавов исследовали методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа на растровом

Таблица 1. Условные обозначения, элементный состав, параметр кристаллической решетки сплавов системы Cu-Zn и геометрическая площадь поверхности электродов

Образец	X_{Cu} , ат. %	X_{Zn} , ат. %	ω , % (α -фаза)	ω , % (β -фаза)	a , Å (α -фаза)	a , Å (β -фаза)	S , см ²
Cu34Zn	66.07 ± 0.50	33.93 ± 0.49	100	0	3.697 ± 0.001	—	0.34
Cu38Zn	61.55 ± 0.49	38.45 ± 0.47	88	12	3.706 ± 0.001	2.952 ± 0.002	0.39
Cu44Zn	55.65 ± 0.49	44.35 ± 0.47	29	71	3.730 ± 0.002	2.959 ± 0.001	0.58
Cu50Zn	49.95 ± 0.49	50.05 ± 0.47	0	100	—	2.960 ± 0.001	0.35

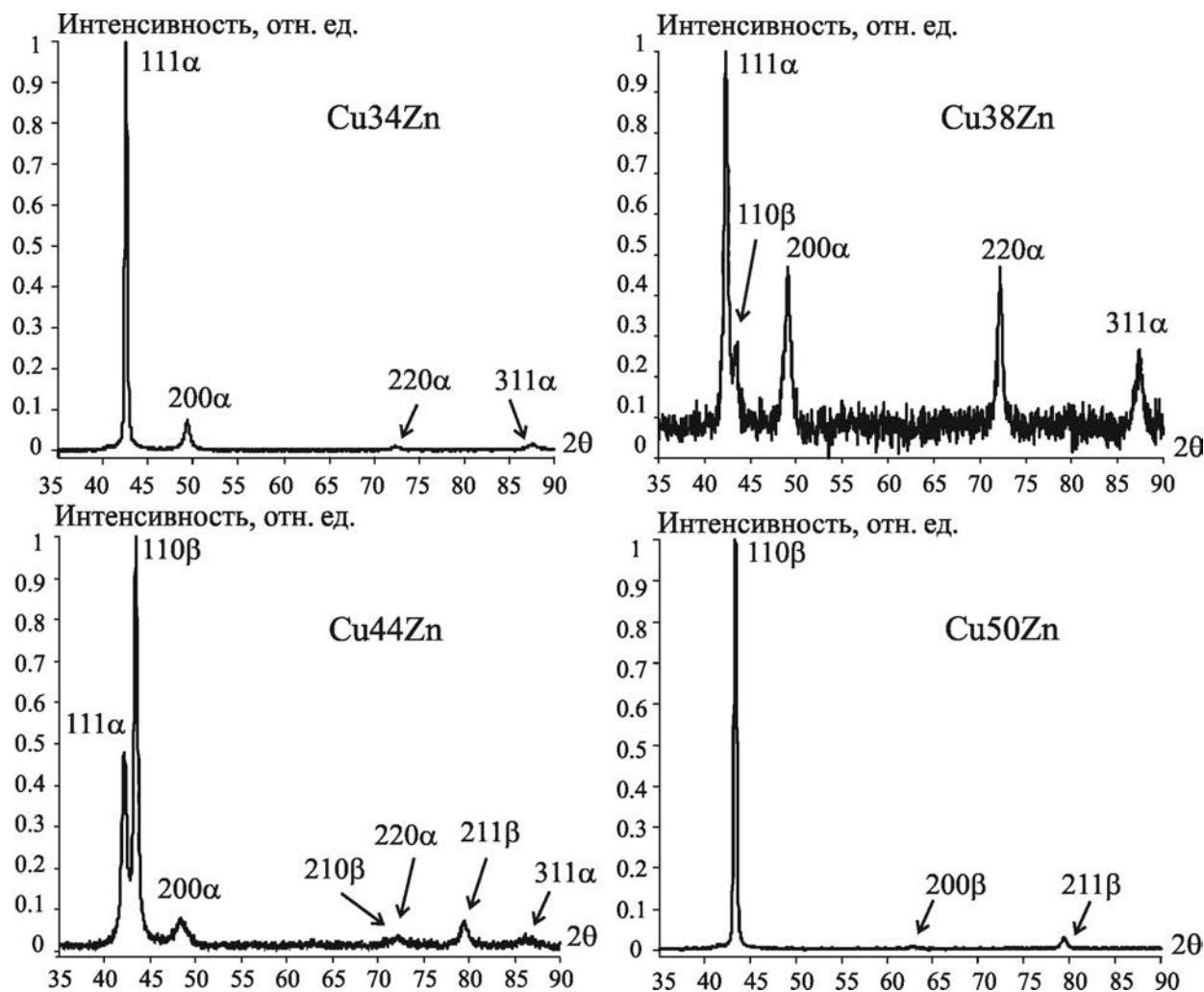


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы сплавов системы Cu-Zn.

электронном микроскопе JSM-6380LV JEOL с системой микроанализа INCA Energy 250¹ (Oxford Instruments). Установлено, что в их состав входят медь и цинк с атомной долей последнего от 0.34 до 0.50 (см. табл. 1). Образцы, изготовленные из этих сплавов, обозначены как Cu34Zn, Cu38Zn, Cu44Zn и Cu50Zn.

Фазовый состав сплавов определен методом рентгеновской дифрактометрии на приборе ARL X'TRA* (Thermo Scientific; Швейцария) в режиме θ - θ ; образцы помещались на кремниевую пластину с "нулевым фоном". В качестве источника использована рентгеновская трубка с медным анодом (CuK_α); дискриминация неупруго рассеянного излучения осуществлялась полупроводниковым энергодисперсионным детектором разрешением 250 эВ с охладителем на элементах Пельтье. Прибор откалиброван по стандартно-

му образцу NIST SRM-1976a, средняя погрешность положения рефлексов на оси 2θ относительно эталона не превышала 0.005° . Уточнение параметров кристаллической решетки образцов проведена по методу Паули [39] в программе HighScore Plus 3.05 [40].

Как следует из рис. 1, на рентгеновских дифрактограммах сплавов системы Cu-Zn регистрируются рефлексы, соответствующие α - и β -фазам латуни. Установлено, что с уменьшением концентрации меди в сплаве параметры кристаллической решетки α -фазы (ГЦК, пр.гр. $Fm\bar{3}m$) и β -фазы (ОЦК, пр.гр. $Pm\bar{3}m$) увеличиваются (см. табл. 1).

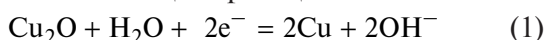
Сплав с атомной долей цинка 0.34 является однофазным и представлен α -фазой (рис. 1). При увеличении содержания цинка в сплаве появляется β -фаза, количество которой возрастает: в сплаве Cu38Zn ее доля составляет 12 мас. %, а в сплаве Cu44Zn — уже 71 мас. %. Завершение $\alpha \rightarrow \beta$ превращения происходит при концентрации цинка, равной 50 ат. %. Как следует из ана-

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

лиза дифрактограмм (рис. 1), преимущественная кристаллографическая ориентация для зерен α -фазы — {111}, для β -фазы — {110}.

Циклическая вольтамперометрия латуней

Для определения потенциалов формирования оксидов на латунях с атомной долей цинка от 0.34 до 0.50 получены циклические вольтамперограммы в 0.1 М КОН при скорости сканирования 1 мВ с^{-1} (рис. 2). На анодной ветви вольтамперограмм (рис. 2а) регистрируются несколько максимумов тока в области потенциалов от -0.2 до 0.3 В . Согласно термодинамическому анализу, пик А1 отвечает формированию оксида Cu(I). Равновесный потенциал реакции

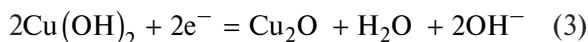
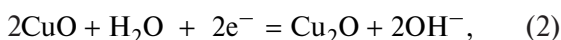


составляет

$$E_{\text{Cu}_2\text{O}} = -0.356 + 0.059 \text{ рОН} = -0.291 \text{ В.}$$

Потенциал пика А1 на всех сплавах в исследуемом диапазоне составов превышает расчетное значение равновесного потенциала, составляя -0.17 В .

При более высоких потенциалах возможно формирование оксида или гидроксида Cu(II). Для реакций



равновесные потенциалы составляют

$$E_{\text{CuO}} = 0.220 + 0.059 \text{ рОН} = 0.155 \text{ В} \quad (4)$$

и

$$E_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 0.080 + 0.059 \text{ рОН} = 0.015 \text{ В.} \quad (5)$$

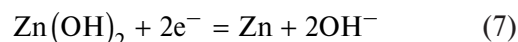
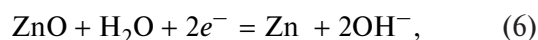
Выше этих значений по оси потенциалов расположены пики А2 и А2', которые, скорее всего, отвечают за формирование оксида и гидроксида

Cu(II).

Увеличение концентрации цинка в сплаве и доли β -фазы в его структуре приводит к постепенному появлению и все более значимому увеличению дополнительного пика А1' с невысокой амплитудой, потенциал которого выше равновесного значения формирования оксида Cu(I), но ниже равновесного значения образования окисленных форм Cu(II). Можно предположить, что этот пик отвечает росту оксида Cu(I) на структурных элементах β -фазы.

Восстановлению образовавшихся в анодный период труднорастворимых соединений меди отвечают максимумы на катодной ветви вольтамперограмм (рис. 2б).

Электрохимическое формирование труднорастворимых соединений цинка на поверхности электрода термодинамически возможно при более низких потенциалах. Для реакций



равновесные потенциалы близки:

$$E = -1.248 + 0.059 \text{ рОН} = -1.183 \text{ В,} \quad (8)$$

$$E = -1.245 + 0.059 \text{ рОН} = -1.180 \text{ В.} \quad (9)$$

На вольтамперограммах процессы (6)-(7) не находят отражения, так как при соответствующих потенциалах (8)-(9) доминирует ток катодного восстановления водорода; равновесный потенциал для этого процесса составляет $E = -0.76 \text{ В}$ при рН 12.89.

Анодная хроноамперометрия сплавов

Потенциостатическое формирование оксидных пленок на сплавах осуществлялось при по-

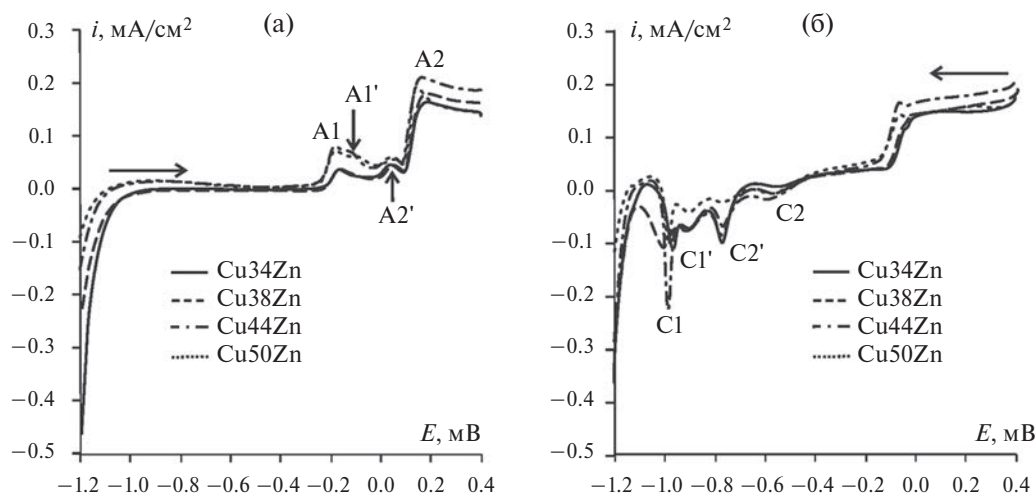


Рис. 2. Анодные (а) и катодные (б) вольтамперограммы сплавов Cu-Zn в 0.1 М КОН.

тенциале максимума А1, составляющего -0.17 В. Полученные хроноамперограммы характеризуются резким начальным спадом анодного тока и дальнейшим медленным его понижением до довольно низкого стационарного уровня (рис. 3). Плотности тока на сплаве со структурой α -фазы и наименьшим содержанием цинка (34 ат. %) минимальны, а на сплавах со структурой β -фазы и наибольшим содержанием цинка (50 ат. %) — максимальны. При временах около 200 с на сплавах с концентрацией цинка 44 и 50 ат. % удается зарегистрировать невысокий максимум тока, возможно, нуклеационной природы.

Измерение фототока

Синхронно с получением анодных хроноамперограмм регистрировался фототок как импульсная составляющая при кратковременном периодическом освещении. В первые минуты после включения анодной поляризации фототок не генерируется (рис. 4). Это может быть связано с тем, что первой стадией окисления латуней является образование на их поверхности именно оксида цинка [41]. Ширина запрещенной зоны оксида цинка превышает энергию облучения светодиода с длиной волны 470 нм, следовательно, фототок при освещении поверхности не генерируется.

По мере увеличения времени поляризации и количества оксида Cu(I) в оксидной пленке начинает регистрироваться катодный фототок, указывающий на р-тип проводимости оксидной пленки. Такой тип проводимости обусловлен преобладанием акцепторных дефектов структуры, связанных с недостатком атомов меди в кристаллической решетке оксида Cu(I). Абсолютное значение фототока i_{ph} увеличивается во времени, т. е. по мере утолщения оксидной пленки. Это характерно для полупроводниковых пленок, толщина которых не превышает ширину области пространственного заряда (ОПЗ) [42]:

$$i_{ph} = e\eta f\Phi_0(1-R)(1-e^{-2\alpha L}) = i_{ph}^{max}(1-e^{-2\alpha L}). \quad (10)$$

Здесь $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл — заряд электрона, η — квантовый выход, $\Phi_0 = P/(h\nu S)$ — интенсивность освещения, α — показатель поглощения света, L — толщина оксидной пленки, f — коэффициент, характеризующий разницу в скоростях процессов рекомбинации дырок и их потребления в электрохимической реакции на границе между фазой оксида и электролита, R — коэффициент отражения света от этой границы, i_{ph}^{max} — максимальный фототок, который достигается в пленке с толщиной, равной ширине ОПЗ.

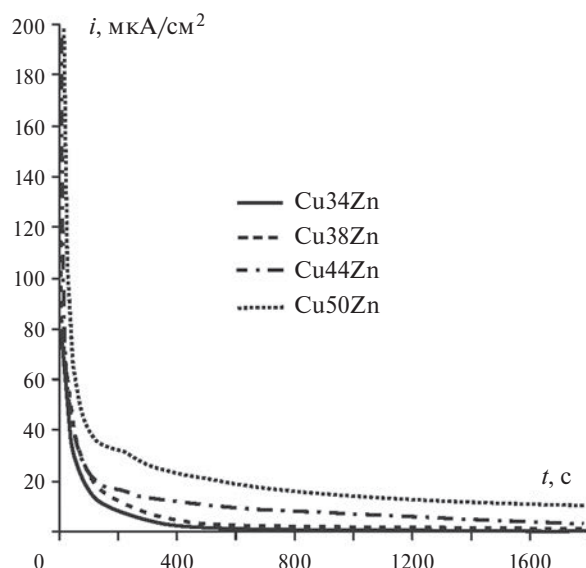


Рис. 3. Анодные хроноамперограммы на сплавах Cu-Zn в 0.1 М КОН при $E = -0.17$ В.

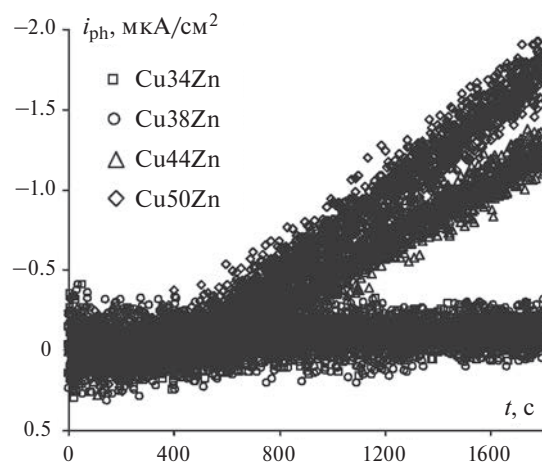


Рис. 4. Зависимость фототока от продолжительности анодного окисления сплавов Cu-Zn.

Принимая, что $f(1-R) = 1$, можно рассчитать квантовый выход в условиях регистрации максимального фототока:

$$\eta^{max} = i_{ph}^{max} / e\Phi_0. \quad (11)$$

Расчет количественных параметров оксидов

Зависимости плотности фототока от времени перестроены в координатах плотность фототока — толщина. Для расчета толщины оксидной пленки по закону Фарадея принимали, что выход по току анодного образования оксида Cu(I) составляет 99.5%, как и на чистой меди в аналогичных условиях [37]. Сопоставление зависимостей толщины пленки L от времени и плотности фототока i_{ph} от времени позволило перейти к зависимостям i_{ph} от L (рис. 5), которые для всех электродов удовлетворительно согласуются

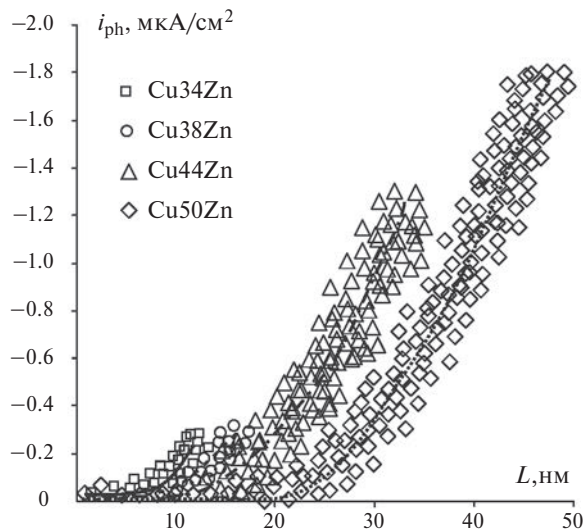


Рис. 5. Зависимость фототока от толщины оксида Cu(I) на сплавах Cu-Zn.

с теоретической моделью (10). Численная обработка полученных зависимостей проведена в программе TableCurve 2.0, используемой для регрессионного анализа. В ходе обработки найдены значения максимального фототока i_{ph}^{max} и показателя поглощения света α .

Особенность состоит в том, что из-за крайне малой толщины формирующейся оксидной пленки на зависимости i_{ph} от L удастся наблюдать лишь начальный участок, близкий к линейному. Соответствующее уравнение можно получить из (10) при малом значении аргумента: $i_{ph} = 2\alpha L i_{ph}^{max}$.

Концентрация акцепторных дефектов N_A и дебаевская длина экранирования L_D определяются по их взаимосвязи с шириной ОПЗ в соответствии с выражениями:

$$N_A = \frac{2\epsilon\epsilon_0 |E - E_{fb}|}{eW^2}, \tag{12}$$

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{e^2 N_A}}. \tag{13}$$

Здесь $\epsilon = 10.5$ – диэлектрическая проницаемость Cu_2O [43]; $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ Ф м}^{-1}$ – диэлектри-

ческая постоянная; E – потенциал поляризации электрода; $E_{fb} = -0.23 \text{ В}$ – потенциал плоских зон Cu_2O [44]; $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж К}^{-1}$ – постоянная Больцмана; $T = 298 \text{ К}$ – температура.

Рассчитанные по (10)–(13) параметры для оксида Cu(I), сформированного на всех исследованных сплавах, приведены в табл. 2.

Анализ показывает, что фотоэлектрохимические параметры оксидных пленок определяются как элементным, так и фазовым составом исследуемых сплавов. Действительно, на сплавах, содержащих большее количество цинка и β -фазы, абсолютные значения максимального фототока в оксиде Cu(I) и квантового выхода выше, чем на сплавах с меньшим содержанием цинка и β -фазы. С ростом концентрации цинка от 0.34 до 0.50 и доли β -фазы от 0 до 100% максимальный фототок i_{ph}^{max} увеличивается более чем в 4 раза. Значения фототока в табл. 2 гораздо ниже представленных в [21–24], так как они получены при интенсивности освещения в 1000 раз ниже стандартной. Снижение интенсивности позволяет снизить вклад фотокоррозионных процессов. В результате квантовая эффективность сопоставима, например, с результатами, полученными в [45] для нанопроволок оксида цинка, составляющими 0.24...0.51% в зависимости от их длины.

Показатель поглощения света в оксиде Cu(I) на сплавах согласуется с данными литературы [19] и немонотонно возрастает с ростом концентрации цинка, обнаруживая максимум для оксида, сформированного на сплаве Cu44Zn. Для этого же сплава характерно максимальное значение концентрации акцепторных дефектов N_A в оксидной пленке. Соответственно, ширина области пространственного заряда W в оксиде Cu(I), сформированном на этом сплаве, минимальна.

Для оксида Cu(I), сформированного на меди в сходных условиях, в [37] зарегистрированы на порядок более высокие значения α и N_A , соответственно более низкие значения W . Снижение концентрации дефектов структуры оксида при

Таблица 2. Фотоэлектрохимические характеристики оксида Cu(I) на сплавах Cu-Zn

Электрод	$-i_{ph}^{max}$, мкА/см ²	η^{max} , %	$\alpha \cdot 10^{-5}$, см ⁻¹	$N_A \cdot 10^{-16}$, см ⁻³	W , нм
Cu [37]	2.20	0.19	7.60	4.80	40.7
Cu34Zn	0.81	0.07	0.50	0.06	460.5
Cu38Zn	0.74	0.06	0.46	0.05	500.6
Cu44Zn	2.48	0.33	1.54	0.57	149.5
Cu50Zn	3.54	0.28	0.96	0.22	239.9

переходе от чистой меди к сплавам способствует повышению кристалличности и фототокаталитической активности.

Отметим для сравнения, что при исследовании оксидов цинка, в которых часть атомов цинка замещалась атомами меди, обнаружено увеличение концентрации донорных дефектов от $2 \cdot 10^{18}$ до $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, с ростом доли атомов меди от 0 до 8 ат. % [46]. Концентрация акцепторных дефектов в оксиде Cu(I), определенная в [47] методом импедансометрии в темновых условиях, составила $5.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Для тонких пленок и нанопроволок Cu_2O эти значения еще выше: $5.6 \cdot 10^{22}$ и $1.9 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$ [48].

Системы, исследованные в данной работе, обладают меньшим количеством дефектов. Наиболее высокую эффективность в процессе фотоэлектрохимического разложения воды проявляет оксидная пленка, сформированная на сплаве Cu50Zn, характеризующемся максимальным содержанием цинка и представляющем собой β -фазу. При относительно невысокой концентрации акцепторных дефектов в ней генерируется фототок с наибольшей амплитудой. Кроме того, фототок и квантовая эффективность на сплаве Cu50Zn оказываются даже выше, чем в оксиде Cu(I), сформированном на чистой меди (см. табл. 2).

Измерение фотопотенциала

После отключения поляризации регистрируется положительный фотопотенциал, подтверждающий p -тип проводимости анодно сформированной оксидной пленки. Зависимость фотопотенциала от времени незначительна (рис. 6).

Небольшое увеличение во времени может быть связано с химическим доокислением материала электрода и утолщением оксидной плен-

ки. Фотопотенциал E_{ph} , достигаемый к моменту окончания его регистрации, увеличивается примерно в 8.5 раз с ростом концентрации цинка от 0.34 до 0.50 и доли β -фазы от 0 до 100%. Таким образом, оксидная пленка, анодно сформированная на сплаве Cu50Zn в щелочной среде при потенциалах формирования оксида Cu(I), может рассматриваться как наиболее активный материал с точки зрения фотоэлектрокаталитических превращений, поскольку генерирует и максимальный фототок, и максимальный фотопотенциал.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оксиды меди, анодно сформированные на сплавах меди с атомной долей цинка от 0.34 до 0.50, характеризуются p -типом проводимости и преобладанием акцепторных дефектов. С ростом концентрации цинка в сплаве от 34 до 50 ат. % и повышением доли β -фазы в структуре латуни от 0 до 100% фототок в анодно сформированных оксидных пленках увеличивается в 4.5 раза, а фотопотенциал — в 8.5 раз, что свидетельствует о значительном улучшении их фотоэлектрокаталитических характеристик. Наиболее перспективным материалом для фотоэлектрокаталитических превращений из исследованных является оксид Cu(I), анодно сформированный на сплаве с концентрацией цинка 50 ат. % и структурой β -фазы. При сравнительно невысокой концентрации дефектов он демонстрирует наибольшие значения фотопотенциала и фототока при довольно высоком значении квантовой эффективности.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках 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. Wan, X., Zhu, G., Zhou, Z., and Guan, X., Recent progress on molecular catalysts integrated photoelectrochemical systems for water oxidation, *Mater. Today Catal.*, 2024, vol. 4, 100042. <https://doi.org/10.1016/j.mtcata.2024.100042>
2. Fu, L., Li, Z., and Shang, X., Recent surficial modification strategies on BiVO_4 based photoanodes for

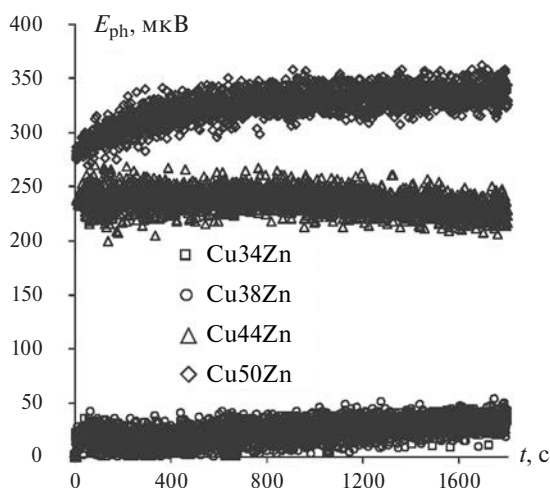


Рис. 6. Зависимость фотопотенциала от времени после окончания анодного окисления сплавов Cu-Zn.

- photoelectrochemical water splitting enhancement, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2024, vol. 55, p. 611. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.11.253>
3. Tezcan, F., A new synthesis route of Bi₂S₃ with solvothermal deposition in photoelectrochemical hydrogen production, *J. Molec. Structure*, 2024, vol. 1301, 137418. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.137418>
 4. Nabgan, W., Alqaraghuli, H., Owgi, A.H.K., Ikram, M., Vo, D.-V.N., Jalil, A., Djellabi, R., Nordin, A.H., and Medina, F., A review on the design of nanostructure-based materials for photoelectrochemical hydrogen generation from wastewater: Bibliometric analysis, mechanisms, prospective, and challenges, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2024, vol. 52, Part C, p. 622. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.05.152>
 5. Becerra-Paniagua, D.K., Torres-Arellano, S., Martinez-Alonso, C., Luévano-Hipólito, E., and Sebastian, P.J., Facile and green synthesis of Cu/Cu₂O composite for photocatalytic H₂ generation, *Mater. Sci. in Semiconductor Proc.*, 2023, vol. 162, 107485. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2023.107485>
 6. Arunodaya, J., Nayak, N., and Sahoo, T., Tailoring the optical and electrical behavior of Cu₂O/ZnO heterojunction by varying the Zn²⁺ ion concentration for solar-cell applications, *Micro and Nanostructures*, 2023, vol. 174, 207488. <https://doi.org/10.1016/j.micrna.2022.207488>
 7. Alruwaili, M., Roy, A., Alhabradi, M., Yang, X., Chang, H., and Tahir, A.A., Heterostructured WO₃-TiVO₄ thin-film photocatalyst for efficient photoelectrochemical water splitting, *Heliyon*, 2024, vol. 10, e25446. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e25446>
 8. Clarizia, L., Nadagouda, M.N., and Dionysiou, D.D., Recent advances and challenges of photoelectrochemical cells for hydrogen production, *Current Opinion in Green and Sustainable Chem.*, 2023, vol. 41, 100825. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2023.100825>
 9. Karaca, A.E. and Dincer, I., Development of a new photoelectrochemical system for clean hydrogen production and a comparative environmental impact assessment with other production methods, *Chemosphere*, 2023, vol. 337, 139367. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139367>
 10. Azizi-Toupkanloo, H., Karimi-Nazarabad, M., Eftekhari, M., and Beshkani, A., Load transfer engineering via synergy of BiOI heterojunction with Ag and loading cocatalyst of La₂O₂CO₃ in photoelectrochemical water splitting, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2024, vol. 57, p. 379. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.12.197>
 11. He, H., Liao, A., Guo, W., Luo, W., Zhou, Y., and Zou, Z., State-of-the-art progress in the use of ternary metal oxides as photoelectrode materials for water splitting and organic synthesis, *Nano Today*, 2019, vol. 28, 100763. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2019.100763>
 12. Li, J., Cui, M., Guo, Z., Liu, Z., and Zhu, Z., Synthesis of dumbbell-like CuO-BiVO₄ heterogeneous nanostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity, *Mater. Lett.*, 2014, vol. 130, p. 36. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.084>
 13. Septina, W., Gunawan, Shobih, Monov, X.I., and Nursam, N.M., Improved performance of protected CuO photocathodes evaluated by photoelectrochemical characterizations using hydrogen peroxide, *Mater. Lett.*, 2024, vol. 357, 135735. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135735>
 14. Li, J., Feng, Qian, F., Guo, C., Wang, N., Chen, Z., and Wang L., Photoelectrochemical effect of Cu₂O on the corrosion behavior of Cu in sodium sulfate solution, *J. Mater. Sci. & Technol.*, 2023, vol. 160, p. 46. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.03.020>
 15. Somasundaram, S., Chenthamarakshan, C.R.N., de Tacconi, N.R., and Rajeshwar, K., Photocatalytic production of hydrogen from electrodeposited p-Cu₂O film and sacrificial electron donors, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2007, vol. 32, p. 4661. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.06.028>
 16. Chen, Q., Zeng, X., and Flandre, D., Impact of passivation layer on the subthreshold behavior of p-type CuO accumulation-mode thin-film transistors, *Solid-State Electronics*, 2024, vol. 214, 108878. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2024.108878>
 17. Masudy-Panah, S., Siavash Moakhar, R., Chua, C.S., Tan, H.R., Wong, T.I., Chi, D., and Dalapati, G.K., Nanocrystal engineering of sputter-grown CuO photocathode for visible-light-driven electrochemical water splitting, *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, 2016, vol. 8, p. 1206. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b09613>
 18. Norouzi, A. and Nezamzadeh-Ejehieh, A., Investigation of the simultaneous interactions of experimental variables and mechanism pathway in the photodegradation of methylene blue by binary ZnO/Cu₂O photocatalyst, *Mater. Res. Bull.*, 2023, vol. 164, 112237. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2023.112237>
 19. Çetinel, A., Characterization of octahedral Cu₂O nanostructures grown on porous silicon by electrochemical deposition, *Mater. Chem. and Phys.*, 2022, vol. 277, 125532. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125532>
 20. Zhao, Y., Jiang, D., and Zhao, M., A spectrally selective self-powered photodetector utilizing a ZnO/Cu₂O heterojunction, *Appl. Surface Sci.*, 2023, vol. 636, 157800. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157800>
 21. Septina, W., Prabhakar, R.R., Wick, R., Moehl, T., and Tilley, S.D., Stabilized solar hydrogen production with CuO/CdS heterojunction thin film photocathodes, *Chem. Mater.*, 2017, vol. 29, p. 1735. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05248>
 22. Paracchino, A., Laporte, V., Sivula, K., Grätzel, M., and Thimsen, E., Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction, *Nat. Mater.*, 2011, vol. 10, p. 456. <https://doi.org/10.1038/nmat3017>

23. Morales-Guio, C.G., Tilley, S.D., Vrubel, H., Grätzel, M., and Hu, X., Hydrogen evolution from a copper(I) oxide photocathode coated with an amorphous molybdenum sulphide catalyst, *Nat. Commun.*, 2014, vol. 5, p. 3059.
<https://doi.org/10.1038/ncomms4059>
24. Lim, Y-F., Chua, C.S., Lee, C.J.J., and Chi, D., Sol-gel deposited Cu₂O and CuO thin films for photocatalytic water splitting, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, vol. 16, p. 25928.
<https://doi.org/10.1039/C4CP03241A>
25. Tezcan, F., Mahmood, A., and Kardaş, G., The investigation of Cu₂O electrochemical deposition time effect on ZnO for water splitting, *J. Molecular Structure*, 2019, vol. 1193, p. 342.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.052>
26. Ma, C., Liu, Z., Cai, Q., Han, C., and Tong, Z., ZnO photoelectrode simultaneously modified with Cu₂O and Co-Pi based on broader light absorption and efficiently photogenerated carrier separation, *Inorganic Chem. Frontiers*, 2018, vol. 5, p. 2571.
<https://doi.org/10.1039/C8QI00596F>
27. Kang, Z., Yan, X., Wang, Y., Bai, Z., Liu, Y., Zhang, Z., Lin, P., Zhang, X., Yuan, H., Zhang, X., and Zhang, Y., Electronic structure engineering of Cu₂O film/ZnO nanorods array all-oxide *p-n* heterostructure for enhanced photoelectrochemical property and self-powered biosensing application, *Scientific Reports*, 2015, vol. 5, p. 7882.
<https://doi.org/10.1038/srep07882>
28. Jiang, X., Lin, Q., Zhang, M., He, G., and Sun, Z., Microstructure, optical properties, and catalytic performance of Cu₂O-modified ZnO nanorods prepared by electrodeposition, *Nanoscale Res. Lett.*, 2015, vol. 10, p. 30.
<https://doi.org/10.1186/s11671-015-0755-0>
29. Abd-Ellah, M., Thomas, J.P., Zhang, L., and Leung, K.T., Enhancement of solar cell performance of *p*-Cu₂O/*n*-ZnO-nanotube and nanorod heterojunction devices, *Solar Energy Mater. and Solar Cells*, 2016, vol. 152, p. 87.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2016.03.022>
30. Zhao, Y., Zhao, M., Jiang, D., and Gu, J., Pyramidal island for enhance response in ZnO/Cu₂O heterojunction self-powered photodetector, *J. Luminescence*, 2024, vol. 267, 120378.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.120378>
31. Zhou, P., Erning, J.W., and Ogle, K., Interactions between elemental components during the dealloying of Cu-Zn alloys, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 293, p. 290.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.09.181>
32. Thomas, S., Cole, I.S., Sridhar, M., and Birbilis, N., Revisiting zinc passivation in alkaline solutions, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 97, p. 192.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.008>
33. Dirkse, T.P. and Hampson, N.A., The anodic behavior of zinc in aqueous KOH solution – II. Passivation experiments using linear sweep voltammetry, *Electrochim. Acta*, 1972, vol. 17, p. 387.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(72\)80037-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(72)80037-9)
34. Zhou, P., Hutchison, M.J., Scully, J.R., and Ogle, K., The anodic dissolution of copper alloys: pure copper in synthetic tap water, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 191, p. 548.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.093>
35. Chao, C.Y., Lin, L.F., and Macdonald, D.D., A point defect model for anodic passive films. I. Film growth kinetics, *J. Electrochem. Soc.*, 1981, vol. 128, p. 1187.
<https://doi.org/10.1149/1.2127591>
36. Lin, L.F., Chao, C.Y., and Macdonald, D.D., A point defect model for anodic passive films. II. Chemical breakdown and pit initiation, *J. Electrochem. Soc.*, 1981, vol. 128, p. 1194.
<https://doi.org/10.1149/1.2127592>
37. Vvedenskii, A., Grushevskaya, S., Ganzha, S., and Eliseev, D., Copper oxides: kinetics of formation and semiconducting properties. Part I. Polycrystalline copper and copper-gold alloys, *J. Solid State Electrochem.*, 2014, vol. 18, p. 2755.
<https://doi.org/10.1007/s10008-014-2522-z>
38. Нестерова, М.Ю., Грушевская, С.Н., Введенский А.В. Фотоэлектрохимия оксидов меди, анодно сформированных на Cu–Zn сплавах, *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2017. Т. 19. № 3. с. 384. [Nesterova, M. Yu., Grushevskaya, S.N., and Vvedenskii, A.V., Photoelectrochemistry of copper oxides anodically formed on Cu-Zn alloys, *Condensed Matter and Interphase*, 2017, vol. 19, no. 3, p. 384.]
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/215>
39. Pawley, G.S., Unit-cell refinement from powder diffraction scans, *J. Appl. Crystallography*, 1981, vol. 14, p. 357.
<https://doi.org/10.1107/S0021889881009618>
40. Degen, T., Sadki, M., Bron, E., König, U., and Nénert, G., The HighScore suit, *Powder Diffraction*, 2014, vol. 29, p. S13.
<https://doi.org/10.1017/S0885715614000840>
41. Dezfoolian, M., Rashchi, F., and Nekouei, R.K., Synthesis of copper and zinc oxides nanostructures by brass anodization in alkaline media, *Surface and Coatings Technol.*, 2015, vol. 275, p. 245.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.05.011>
42. Кудряшов, Д.А., Грушевская, С.Н., Ганжа, С.В., Введенский, А.В. Влияние ориентации кристаллической грани серебра и его легирования золотом на свойства тонких анодных пленок оксида Ag (I). Ч. 1. Фототок. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2009. Т. 45. № 5. С. 451. [Kudryashov, D.A., Grushevskaya, S.N., Ganzha, S.V., and Vvedenskii, A.V., Effect of the crystal face orientation and alloying with gold on the properties of thin anodic films of Ag(I) oxide: I. Photocurrent, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2009, vol. 45, no. 5, p. 501.]
<https://doi.org/10.1134/S2070205109050013>
43. *Новый справочник химика и технолога. Общие сведения. Строение вещества. Физические свойства*

- важнейших веществ. Ароматические соединения. Химия фотографических процессов. Номенклатура органических соединений. Техника лабораторных работ. Основы технологии. Интеллектуальная собственность, СПб.: НПО "Профессионал", 2006. 1464 с. [New Handbook of Chemist and Technologist. General information. Structure of substances. Physical properties of the most important substances. Aromatic compounds. Chemistry of photographic processes. Nomenclature of organic compounds. Technique of laboratory works. Fundamentals of technology. Intellectual property (in Russian), Saint Petersburg: SEO "Professional", 2006. 1464 p.]
44. Collisi, U. and Strehblow, H.-H., The formation of Cu_2O layers on Cu and their electrochemical and photoelectrochemical properties, *J. Electroanal. Chem.*, 1990, vol. 284, p. 385.
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(90\)85046-8](https://doi.org/10.1016/0022-0728(90)85046-8)
45. Vanalakar, S.A., Mali, S.S., Pawar, R.C., Dalavi, D.S., Mohalkar, A.V., Deshamukh, H.P., and Patil, P.S., Farming of ZnO nanorod-arrays via aqueous chemical route for photoelectrochemical solar cell application, *Ceram. Intern.*, 2012, vol. 38, p. 6461.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.023>
46. Hsu, Y.-K. and Lin, C.-M., Enhanced photoelectrochemical properties of ternary $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ nanorods with tunable band gaps for solar water splitting, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 74, p. 73.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.165>
47. Hsu, Y.-K., Yu, C.-H., Chen, Y.-C., and Lin, Y.-G., Synthesis of novel Cu_2O micro/nanostructural photocathode for solar water splitting, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 105, p. 62.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.003>
48. Sunkara, S., Vendra, V.K., Kim, J.H., Druffel, T., and Sunkara, M.K., Scalable synthesis and photoelectrochemical properties of copper oxide nanowire arrays and films, *Catalysis Today*, 2013, vol. 199, p. 27.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.03.014>

УДК 544.653

ЭЛЕКТРОХИМИЯ АЗУРА С, АДсорБИРОВАННОГО НА СТЕКЛОУГЛЕРОДЕ И ПЕЧАТНОМ ГРАФИТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ РЕЛИНА И ФОСФАТНОГО БУФЕРНОГО РАСТВОРА¹

© 2024 г. А. В. Порфирьева^{а, *}, Т. Н. Куликова^а, Г. А. Евтюгин^{а, **}

^аКазанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

*e-mail: Anna.Porfireva@kpfu.ru

**e-mail: Gennady.Evtugyn@kpfu.ru

Поступила в редакцию 12.03.2024 г.

После доработки 15.05.2024 г.

Принята к публикации 30.05.2024 г.

Изучена электрохимическая активность фенотиазинового красителя Азур С, адсорбированного путем однократного циклирования потенциала из фосфатного буферного раствора и глубокого эвтектического растворителя релина на стеклоуглеродном и печатном графитовом электродах. Установлена возможность получения устойчивого вольтамперометрического сигнала красителя, сохраняющегося при последующем многократном сканировании потенциала. При проведении адсорбции Азура С из фосфатного буферного раствора образуется полислоистое покрытие, в пределах которого электронный обмен формально соответствует диффузионно-сорбционному контролю лимитирующей стадии. Супернержстовский наклон рН-зависимости равновесного потенциала адсорбированного Азура С указывает на значительный вклад протонирования различных форм адсорбированного красителя и многостадийный характер процесса. При адсорбции Азура С из релина морфология вольтамперограмм меняется незначительно. Меньшая эффективность адсорбции выражается в снижении токов пика красителя и сорбционном контроле лимитирующей стадии. Различия в поведении Азура С, адсорбированного из фосфатного буферного раствора и релина, могут быть связаны с изменением степени агломерации красителя и его гидратации. Модифицированные Азуром С электроды показали способность к электростатической аккумуляции нативной и термически денатурированной ДНК, подавляющей редокс-пики Азура С на вольтамперограммах. Полученные данные могут найти применение при последующей разработке способов электрополимеризации фенотиазиновых красителей и создании электрохимических сенсоров и биосенсоров, основанных на количественной оценке редокс-активности красителей на электроде.

Ключевые слова: сорбция, Азур С, вольтамперометрия, глубокий эвтектический растворитель

DOI: 10.31857/S0424857024110022, EDN: NPZCJM

ELECTROCHEMISTRY OF AZURE C ADSORBED ON GLASSY CARBON AND SCREEN-PRINTED GRAPHITE ELECTRODE FROM RELINE AND PHOSPHATE BUFFER²

© 2024 A. V. Porfireva^{а, *}, T. N. Kulikova^а, and G. A. Evtugyn^{а, **}

^аKazan (Volga region) Federal University, Alexander Butlerov Institute of Chemistry, Kazan, Russia

*e-mail: Anna.Porfireva@kpfu.ru

**e-mail: Gennady.Evtugyn@kpfu.ru

Electrochemical activity of phenothiazine dye Azure C adsorbed by a single potential scanning from phosphate buffer and deep eutectic solvent (reline) at glassy carbon and screen-printed graphite electrodes was studied. The possibility to get a stable voltammetric signal was established. It remained constant after subse-

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.

quent multiple scans of the potential. The Azure C adsorption from phosphate buffer led to multilayer coating formation with the electron exchange properties formally corresponding to adsorption-diffusion control of the limiting step. Super-Nernstian slope of the pH dependence of the equilibrium potential of adsorbed Azure C demonstrates significant contribution of various forms of adsorbed dye and multistep process nature. After the Azure C adsorption from reline, the morphology of voltammograms changed insignificantly. Less efficiency of adsorption results in the dye currents decay and in the adsorption control of the limiting step. Difference in the behavior of the Azure adsorbed from phosphate buffer and from the reline can be attributed to changes in the dye agglomeration and its hydration. Electrodes modified with the Azure C showed capacity of electrostatic accumulation of native and thermally denatured DNA, that suppressed the redox peaks of Azure C on voltammograms. The data obtained can find application in the further development of the phenothiazine dyes electropolymerization protocols and for the electrochemical sensors and biosensors development based on quantitative evaluation of the dye redox activity at the electrode.

Keywords: adsorption, Azure C, voltammetry, deep eutectic solvent

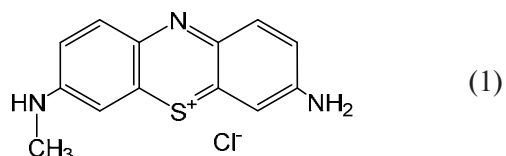
ВВЕДЕНИЕ

Электрополимеризованные материалы находят широкое применение в составе электрохимических сенсоров и биосенсоров [1]. В соответствии с их электрохимическими свойствами их подразделяют на электропроводящие (такие, как полианилин и полипиррол) [2], электроактивные (феназины, фенотиазины, феноксазины и трифенилметановые красители) [3] и непроводящие. Последние находят применение для обеспечения необходимых механических характеристик сенсоров и ограничения массопереноса в приэлектродном слое [4]. Получение подобных покрытий с помощью электрополимеризации часто ограничено недостаточной растворимостью мономеров в водных средах, формированием ассоциатов и агломератов, влияющих на воспроизводимость характеристик покрытий. Для повышения растворимости можно использовать растворители, смешивающиеся с водой [5], или проводить электролиз в неводных средах, что влечет за собой усложнение эксперимента и дополнительные затраты времени и ресурсов на соответствующие фоновые электролиты, очистку и абсолютирование растворителей и т. д. [6]. Альтернативным подходом, развиваемым в последнее время, является использование в электрохимии глубоких эвтектических растворителей, обеспечивающих необходимые условия электродных реакций, но получаемых из недорогих, нетоксичных и биосовместимых компонентов [7].

Несмотря на значительное число работ, посвященных сенсорам с включением электрополимеризованных покрытий, актуальна проблема дальнейшего расширения их возможностей в части электродных реакций и специфичности связывания определяемых соединений, поскольку они определяют аналитические и операционные характеристики сенсоров и биосенсоров. Сорбция мономеров на углеродных электродах может в значительной степени влиять на электродные

процессы. В свете вышесказанного, актуальна задача расширения круга мономеров и исследования их электрохимических свойств для использования в качестве медиаторов и получения электрополимеризованных покрытий.

Азур С (1) — краситель класса фенотиазинов, содержащий в молекуле одну амино- и одну метиламиногруппу



Его мономерная и полимерная формы нашли применение в составе электрохимических сенсоров [8], биосенсоров [7, 9], суперконденсаторов [10–12], биотопливных ячеек [13], полимерных катодов для Zn-органических батарей [14] и в электрохромных покрытиях [15]. При этом электрохимические реакции Азура С в различных средах исследованы недостаточно [16], хотя есть отдельные работы, посвященные электрохимическому исследованию взаимодействия Азура С с ионами меди (II) [17], железа (III) [18], а также его адсорбции на активированном угле [19].

Ранее адсорбцию Азура С из глубоких эвтектических растворителей электрохимически не исследовали. Глубокие эвтектические растворители образуются при взаимодействии донора и акцептора водородных связей — холин хлорида, органических кислот, мочевины, многоатомных спиртов, сахаров [20, 21]. Это вязкие жидкости [22], которые могут оказывать влияние на процессы массопереноса в приэлектродном слое в силу ограничения диффузии мономера. В свою очередь, это приведет к вариациям электрохимической активности и эффективности электронного обмена. В данной работе впервые проведено сравнительное исследование электрохимии Азура С, адсорбированного из фосфатного буфера и глубокого эвтектического растворителя релина

в различных условиях нанесения красителя на стеклоуглеродный (СУЭ) и печатный графитовый (ПГЭ) электроды. Полученные пленки адсорбированного Азура С также были опробованы в электростатическом накоплении нативной и термически поврежденной ДНК для оценки выявления повреждения ДНК по электрохимическим характеристикам сенсора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали Азур С (Alfa Aesar, Индия), холин хлорид (Acros Organics, Китай), мочевины (Sigma-Aldrich, Германия), ДНК из молока лосося (Sigma-Aldrich, Япония). Все остальные реагенты были категории “ч. д. а.” и analytical grade. Рабочие растворы реагентов и растворы для проведения электрохимических измерений готовили на деионированной воде Millipore®.

Глубокий эвтектический растворитель релин готовили смешением холин хлорида и мочевины в молярном соотношении 1:2. Точные навески компонентов сначала перемешивали на вортексе и далее помещали в ультразвуковую ванну на 30 мин. Для получения раствора Азура С в релине использовали точную навеску красителя или аликвоту его концентрированного раствора, которые добавляли к компонентам релина перед их перемешиванием и ультразвуковой обработкой.

Вольтамперометрические измерения проводили с помощью портативного бипотенциостата-гальваностата μ Stat 400 Metrohm DropSens (DropSens, S.L., Испания). В работе использовали дисковые СУЭ и ПГЭ на поликарбонатной основе.

СУЭ были изготовлены из стеклоуглерода СУ 2000 (НИИГрафит, Москва), помещенного в оболочку из политетрафторэтилена с токоъемником из нержавеющей стали. Рабочая площадь поверхности СУЭ составила 0.028 см^2 . Все потенциалы приведены относительно хлоридсеребряного электрода сравнения $\text{Ag}/\text{AgCl}/3.0 \text{ М KCl}$. Противоелектродом служила никелевая фольга. В случае СУЭ измерения проводили в нетермостатированной трехэлектродной ячейке объемом 5 мл.

ПГЭ изготавливали методом четырехпроходной трафаретной печати на пленке Lomond PE DS Laser Film (Lomond, остров Мэн) с помощью полуавтомата трафаретной печати DEK-248 (DEK, Англия). На подложку последовательно наносили электропроводящие дорожки, углеродную пасту C2030519P4 (Gwent group, Великобритания) и изоляционный слой D2140114D5 (Gwent group,

Великобритания). Псевдоэлектрод сравнения состоял из серебряной пасты PSP-2 (“НПП Дельтапасты”, Россия). Каждый слой ПГЭ отверждали при 90°C . В итоге получали трехэлектродную систему $11 \times 27 \text{ мм}$ на едином носителе. Площадь поверхности рабочего электрода ПГЭ составляла 0.038 см^2 . Для подключения ПГЭ к потенциостату использовали коннектор для планарных электродов DCS (Metrohm, Нидерланды). Вольтамперометрические измерения проводили без термостатирования. Для измерения pH использовали цифровой pH-метр-иономер “Экотест-001” (“Эконикс-Эксперт”, Москва).

Непосредственно перед использованием СУЭ полировали механически с помощью полировального набора CH Instruments (Кат. № CHI120, США), после чего ополаскивали деионированной водой, промывали ацетоном, серной кислотой, этанолом и дважды деионированной водой. Далее электрод очищали электрохимически путем десятикратного циклирования потенциала в 0.1 М фосфатном буферном растворе, содержащем 0.1 М NaNO_3 (далее — ФБ), pH 7.0, между -1.0 и 1.0 В при скорости сканирования 0.1 В/с . Для ПГЭ проводили только электрохимическую очистку в условиях, описанных выше. В измерениях на ПГЭ на рабочую поверхность электрода наносили 100 мкл раствора, замыкавшего контакты рабочего, вспомогательного электродов и электрода сравнения. В серии экспериментов по изучению pH-зависимости сигналов готовили растворы с pH от 2 до 9, наносили раствор с определенным pH на поверхность электрода либо помещали электрод в ячейку, после чего регистрировали вольтамперограмму, промывали электрод, сушили на воздухе и помещали в раствор с другим значением pH. При необходимости pH фосфатного буфера корректировали добавками NaOH и H_2SO_4 .

Азур С адсорбировали на СУЭ из 0.2 мМ раствора красителя в 0.1 М ФБ, pH 7.0, и на ПГЭ из 0.2 мМ или 0.1 М раствора красителя в релине.

Электрохимические характеристики адсорбированных слоев Азура С изучали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в диапазоне потенциалов, не затрагивающем высокие анодные значения, при которых протекает необратимое окисление мономера с образованием катион-радикала, инициирующего полимеризацию. При проведении инкубирования электроды выдерживали в растворе Азура С с перемешиванием (СУЭ) или без перемешивания (ПГЭ) в бестоковом режиме с последующей поляризацией и регистрацией циклической вольтамперограммы. Вре-

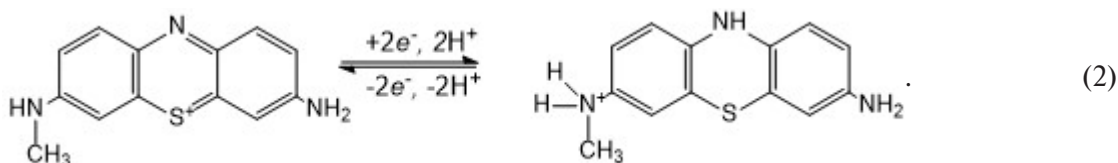
ма инкубирования составляло 0, 1, 3, 5 и 10 мин.

Для иммобилизации нативной ДНК из молок лосося на поверхность СУЭ или ПГЭ с адсорбированным красителем наносили 2 мкл раствора ДНК в деионированной воде с концентрацией 0.25, 0.5 или 1.0 мг/мл на 20 мин. Далее рабочую поверхность электрода с нанесенной каплей ДНК накрывали пластиковой пробиркой Эппендорфа для предотвращения ее высыхания. Затем электрод промывали деионированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. Для термической денатурации раствор ДНК из молок лосося в концентрации 0.25, 0.5 или 1.0 мг/мл нагревали в течение 30 мин при 95°C, затем ох-

лаждали во льду в течение 5 мин. После этого иммобилизацию ДНК проводили так, как описано выше для нативной ДНК.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимия Азура С в водной среде. В ФБ Азур С образует на вольтамперограмме на СУЭ одну пару обратимых пиков в области потенциалов $-0.25 \dots -0.32$ В (рис. 1). Они отвечают обратимому окислению фенотиазинового ядра молекулы, которое без учета возможных стадий протонирования отдельных компонентов может быть представлено уравнением (2):



Механизм окисления-восстановления типичен для аминофенотиазиновых красителей и ранее неоднократно подтверждался для различных их представителей [23–26], включая красители семейства Азура [7, 27, 28].

При многократной регистрации циклических вольтамперограмм из 0.2 мМ раствора пики увеличивались по высоте с 3 до 6–7 мкА к пятому циклу, после чего стабилизировались в результате достижения максимальной адсорбции красителя. Аналогичное влияние оказывало время накопления красителя в интервале от 1 до 10 мин. Токи окисления-восстановления адсорбированного Азура С стабилизировались к 5-й мин инкубирования. Соотношение анодного и катодного токов пиков составляло 0.81 без инкубирования

электрода в растворе мономера и до 0.91–0.95 при стабилизации пиков. Разность потенциалов пиков варьировалась между 54 и 60 мВ.

Циклические вольтамперограммы Азура С менялись при переносе электрода в ФБ, Азур С не содержащий. После переноса высота анодного пика составляла 67–84%, катодного тока – 64–80% от значений, полученных в растворе мономера. Соотношение токов пиков Азура С приближалось к 1 при инкубировании 5 и 10 мин. Разность потенциалов пиков слабо зависела от продолжительности инкубирования и находилась в пределах 56–63 мВ. Указанные значения разности потенциалов пиков свидетельствуют о полислойном заполнении поверхности электрода молекулами Азура С и сохранении электронного обмена в слое, формально совпадающем по кинетике с диффузионным переносом мономера к электроду.

Поскольку наиболее воспроизводимые сигналы Азура С были получены для инкубирования в течение 5 мин, последующие измерения проводили с указанным временем инкубирования. рН-зависимость сигнала адсорбированного красителя изучали в двух вариантах, последовательно меняя рН ФБ с погруженным в него электродом с адсорбированным красителем или проводя измерения однократно с одним электродом при заданном значении рН и меняя слой адсорбированного Азура С перед следующим измерением. Соответствующие варианты обозначены далее как регистрация всего диапазона рН на одном

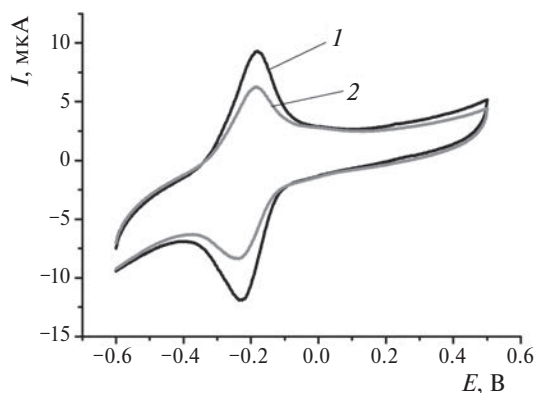


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы 0.2 мМ Азура С в 0.1 М ФБ, рН 7.0, в растворе мономера (1) и после переноса СУЭ в буферный раствор, не содержащий красителя (2). Время инкубирования – 5 мин, 0.1 В/с.

электроде и разовые измерения рН на индивидуальных электродах.

Циклические вольтамперограммы для указанных вариантов регистрации рН-зависимости представлены на рис. 2а и 2б. Токи пиков красителя увеличивались с рН в диапазоне 4.0–9.0 для обоих вариантов регистрации рН-зависимости (рис. 2в, 2г).

В кислых средах вольтамперограммы менялись незначительно. При последовательной регистрации рН-зависимости на одном электроде токи пика в щелочной области были несколько выше, возможно, в результате частичной дезагрегации сорбированного красителя при многократном взаимном переходе окисленной и восстановленной формы. Воспроизводимость токов пика для этого варианта регистрации рН-зависимости была хуже по сравнению с построением аналогичной зависимости по разовым измерениям на индивидуальных электродах.

Далее изучали рН-зависимость равновесного редокс-потенциала E_m адсорбированного Азура С, рассчитываемого как полусумма потенциалов

анодного и катодного пиков. При регистрации всей зависимости на одном электроде наблюдали два линейных участка с наклонами -91 ± 2 мВ/рС (рН = 2–5), и -40 ± 2 мВ/рС (рН = 5–9). Наклоны зависимости E_m – рН, построенной по отдельным точкам, имели сходные значения: -84 ± 4 мВ/рС (рН = 2–5), и -45 ± 1 мВ/рС (рН = 5–9).

В кислой среде указанные наклоны превышали нернстовское значение для равного числа переносимых ионов водорода и электронов в потенциалоопределяющей стадии, что свидетельствовало о многостадийном характере процесса с участием протонированных форм красителя. Подобное поведение было ранее описано для Нейтрального красного [29], где в электродной реакции с протонированной формой красителя в интервале рН 0.5–4.4 участвуют три иона водорода и два электрона. Превышение наклона рН-зависимости E_m в средах со значениями рН, близким к нейтральным, может быть связано с участием протонированной формы красителя в реакции с одним ионом водорода и двумя электронами.

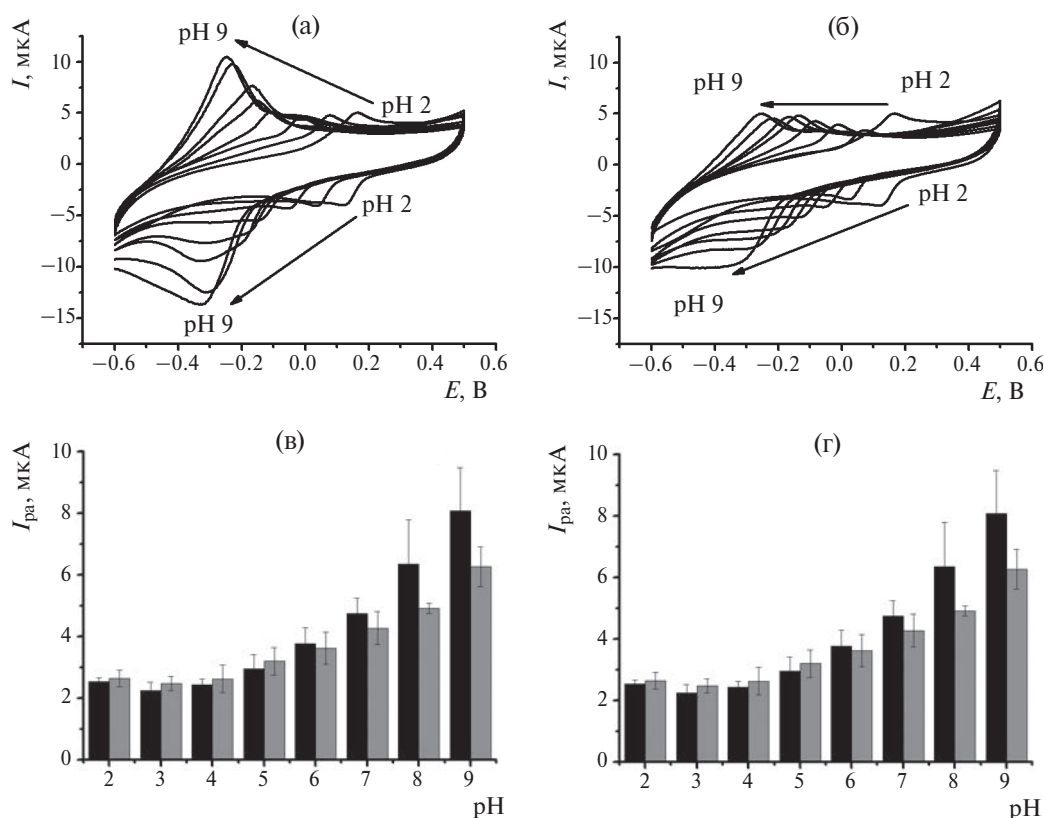


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы, полученные на СУЭ с адсорбированным Азуром С: (а) регистрация всего диапазона рН на одном электроде, (б) построение зависимости по результатам разовых измерений на индивидуальных электродах. рН-Зависимость: (в) токов пика окисления, (г) токов пика восстановления адсорбированного Азура С. Черные столбики отвечают регистрации всей рН-зависимости на одном СУЭ, серые – построению зависимости по разовым измерениям на индивидуальных электродах. ЦВА, 0.1 М ФБ, рН 2.0–9.0, диапазон сканирования потенциала $-0.6 \dots 0.5$ В, 0.1 В/с.

Для установления природы лимитирующей стадии электродной реакции строили билогарифмическую зависимость тока пика окисления/восстановления (I_p) от скорости сканирования потенциала (v). При этом использовали три варианта регистрации сигнала. В первом зависимость получали на одном СУЭ с адсорбированным Азуром С, во втором каждую вольтамперограмму регистрировали на отдельном электроде, применявшемся однократно. В третьем варианте электрод с адсорбированным красителем сначала стабилизировали пятикратным циклированием потенциала и далее регистрировали зависимость токов пиков от скорости сканирования потенциала.

Во всех вариантах регистрации сигнала токи окисления соответствовали формально смешанному диффузионно-адсорбционному характеру процесса. Тангенс угла наклона зависимости $\lg I_p - \lg v$ находился в диапазоне 0.72–0.82. Для токов пика восстановления первый и второй варианты регистрации сигнала демонстрировали наклоны, характерные для диффузионного контроля (0.65 и 0.55), тогда как после электрохимической стабилизации СУЭ тангенс угла наклона зависимости увеличивался до 0.82. Поскольку Азур С в указанных измерениях в растворе отсутствовал, найденные значения наклона свидетельствуют о торможении переноса электрона в агрегатах красителя в результате обменных процессов с участием окисленных и восстановленных форм красителя. Ранее подобное поведение было установлено для полимерных пленок поли(нейтрального красного) [30], а также для переноса электрона в поли(этиленгликоле), несущем изолированные группы ферроцена [31]. Промежуточное значение угла наклона зависимости $\lg I_p - \lg v$ между 0.5 (диффузионный контроль переноса электрона) и 1.0 (лимитирование поверхностной реакции переноса электрона)

свидетельствует в пользу предположения о агрегации Азура С на электроде и формировании полислоистых покрытий, в которых подобные обменные реакции возможны.

СУЭ с адсорбированных Азуром С использовали для иммобилизации нативной и денатурированной ДНК из молок лосося, наносимой на электрод путем физической адсорбции (рис. 3).

В присутствии увеличивающихся количеств ДНК наблюдалось прогрессирующее снижение пиков Азура С при сохранении потенциалов пиков. Очевидно, что положительно заряженные молекулы красителя электростатически аккумулируют молекулы ДНК с отрицательно заряженными фосфатными группами остова спирали. Денатурация ДНК увеличивает гибкость биомолекулы за счет ее частичной дегибридизации и формирования более гибких участков с однонитевой структурой. С одной стороны, это снижает влияние связывания ДНК вследствие нарушения регулярности расположения зарядов последней. С другой стороны, это увеличивает чувствительность слоя к количеству ДНК в растворе, что выражается в большем расхождении соответствующих вольтамперограмм (рис. 3б).

Электрохимия Азура С в релине. Выбор релина обусловлен его устойчивостью в условиях электрохимических измерений. Он активно применяется в сорбции, экстракции, в электрохимическом анализе для электрополимеризации органических соединений и электроосаждения металлов, а также в составе химических источников тока [21, 32]. Ранее нами была исследована реакция электрополимеризации Азура С в релине [7]. Поэтому представляло интерес установить особенности электрохимического поведения мономерного Азура С при его адсорбции из релина.

При адсорбции Азура С из его 0.2 мМ раствора, ранее использованного при исследовании

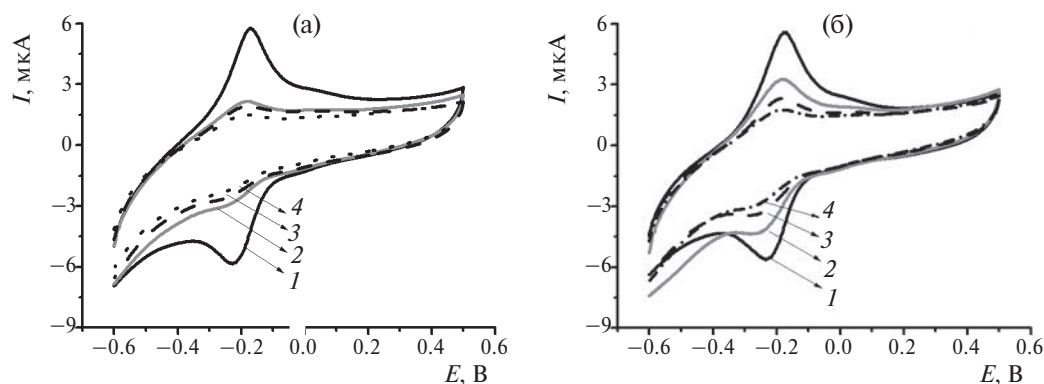


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы, полученные на СУЭ с Азуром С, адсорбированным из ФБ, при иммобилизации нативной (а) и денатурированной (б) ДНК в концентрации, мг/мл: 1 – 0, 2 – 0.25, 3 – 0.5 мг, 4 – 1.0. 0.1 М ФБ, pH 7.0, диапазон сканирования потенциала –0.6 ... 0.5 В, 0.1 В/с.

в ФБ, было установлено значительное искажение геометрии пиков на вольтамперограммах в силу большой вязкости среды. Поэтому скорость сканирования потенциала увеличили до 0.15 В/с. Адсорбцию в отличие от СУЭ проводили в капле релина, нанесенной на поверхность рабочего электрода. Сигнал 0.2 мМ Азура С регистрировали в интервале $-0.5 \dots 0.4$ В. При переносе ПГЭ с адсорбированным красителем в 0.1 М ФБ происходило заметное смещение пиков на вольтамперограмме в катодную область, а сами пики были существенно меньше, чем при адсорбции красителя в водной среде (менее 1 мкА). Последовательная регистрация нескольких вольтамперограмм приводила к снижению токов пика со стабилизацией к пятому циклу. Таким образом, при использовании 0.2 мМ Азура С в релине его перенос на поверхность ПГЭ был малоэффективен по сравнению с ФБ. Поэтому дальнейшие исследования адсорбции Азура С на ПГЭ проводили из 0.1 М концентрации красителя в релине. Именно эта концентрация была использована в литературе для получения электрополимеризованных покрытий Азура С из релина [7].

Вольтамперограммы адсорбированного из релина Азура С до и после переноса электрода в ФБ приведены на рис. 4. Как видно, перенос ПГЭ в ФБ приводит к существенному смещению пары пиков без заметного изменения их морфологии.

При последовательной регистрации нескольких вольтамперограмм из 0.1 М раствора Азура С в релине их вид усложнялся. В катодной области при увеличении числа циклов сканирования потенциала появлялась дополнительная пара пиков (рис. 5, пики I и II). Токи пиков редокс-пары (I) при потенциалах около -0.030 и 0.035 В снижались с увеличением числа циклов, а токи пика

новой пары пиков (II) при -0.26 и -0.18 В в тех же условиях росли.

Сравнение потенциалов пар пиков I и II при последовательном сканировании потенциала (рис. 5) и при переносе ПГЭ с адсорбированным красителем в ФБ (рис. 4) позволило предположить, что краситель переходит на поверхность электрода в разных формах в зависимости от природы растворителя. Это, возможно, связано с гидратацией или ассоциацией молекул красителя. При циклировании потенциала происходит обратимое изменение заряда адсорбированных на электроде молекул, что может провоцировать взаимный переход различных форм Азура С.

Токи пика восстановления Азура С незначительно снижались с увеличением времени накопления до 10 мин. При переносе ПГЭ из релина в ФБ ток пика восстановления красителя снижался на 25%. Возможно, отсутствие зависимости количества адсорбированного красителя от времени инкубирования связано со сложностями образования мультислойных агрегатов и более быстрым насыщением поверхностного слоя электрода, чем в случае адсорбции Азура С из ФБ. Соотношение между анодными и катодными токами пиков в 0.1 М Азуре С в релине было постоянным (0.75), а разность потенциалов пиков окисления и восстановления увеличивалась почти вдвое (с 61 до 108 мВ) при увеличении времени накопления до 10 мин.

При переносе ПГЭ с Азуром С, адсорбированным из релина, в ФБ, не содержащий красителя, ток пика окисления адсорбированного Азура С соответствовал 98–115%, ток пика восстановления – 70–79% первоначальных значений токов пиков в релине. Как и в случае адсорбции из водных сред, пики на вольтамперограммах стабилизировались

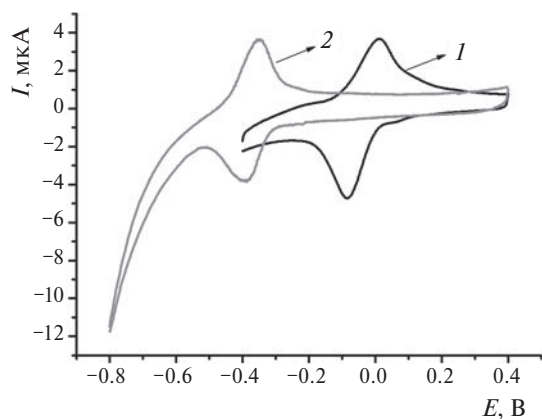


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы 0.1 М Азура С, адсорбированного на ПГЭ из релина, до (1) и после (2) переноса электрода в 0.1 М ФБ, pH 7.0, 0.15 В/с. Время инкубирования – 5 мин.

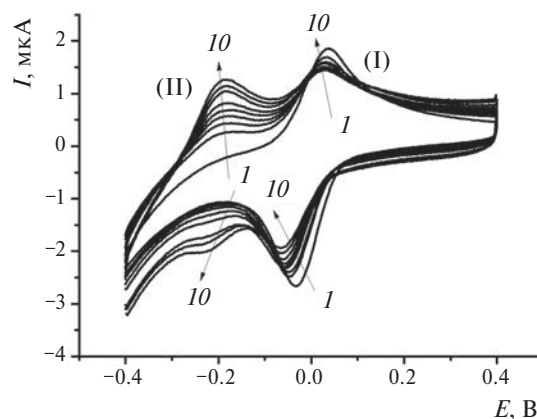


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы 0.1 М раствора Азура С в релине на ПГЭ при последовательной регистрации 10 вольтамперограмм. Стрелками показано изменение редокс-сигналов с ростом числа циклов.

при времени накопления, превышающем 5 мин. Соотношение анодного и катодного токов пиков Азура С не зависело от времени накопления и было близко к единице, тогда как разность потенциалов пиков (величина E_m) с увеличением времени накопления незначительно снижалась (от 28 к 22 мВ). Таким образом, перенос ПГЭ в водную среду способствовал увеличению обратимости электродной реакции Азура С по сравнению с релином. Вероятно, это можно связать с удалением водорастворимых компонентов глубокого эвтектического растворителя из слоя и увеличением эффективности переноса электрона в приэлектродном слое, насыщенном электролитами ФБ.

Для построения pH-зависимости токов пиков адсорбированного Азура С ПГЭ выдерживали 5 мин в 0.1 М растворе красителя в релине. Указанное время инкубирования соответствовало наилучшей стабилизации вольтамперограммы и воспроизводимости пиков. После этого электрод промывали деионированной водой и сушили на воздухе. pH-Зависимость регистрировали на одной рабочей поверхности без промежуточной механической зачистки ПГЭ, последовательно меняя pH 0.1 М ФБ (рис. 6).

Токи пиков адсорбированного красителя монотонно увеличивались во всем изученном диапазоне pH. Зависимость E_m – pH для Азура С, адсорбированного из релина, имела более сложный характер по сравнению с описанными ранее зависимостями, полученными в водных растворах. В кислых средах (pH 2.0–4.0) наклон составил -91 ± 7 мВ/рС, что превышало теоретический нернстовский наклон для равного числа ионов водорода и электронов, участвующих в лимитирующей стадии процесса. В диапазоне pH от 4.0 до 6.5 наклон составил -28 ± 1 мВ/рС (перенос двух электронов и одного иона водорода). В нейтральной и слабощелочной среде (pH 7.0–9.0) равновесный потенциал не менялся и составлял около -400 мВ. Таким образом, при адсорбции из релина уменьшился вклад в потенциалопределяющую стадию протонированных форм красителя и самого процесса протонирования. По-видимому, использование менее гидрофильного, чем ФБ, релина приводило к вытеснению воды из сорбционного слоя и, возможно, к изменению ориентации адсорбированных молекул красителя относительно электрода. В пользу последнего предположения говорит сохранение формы

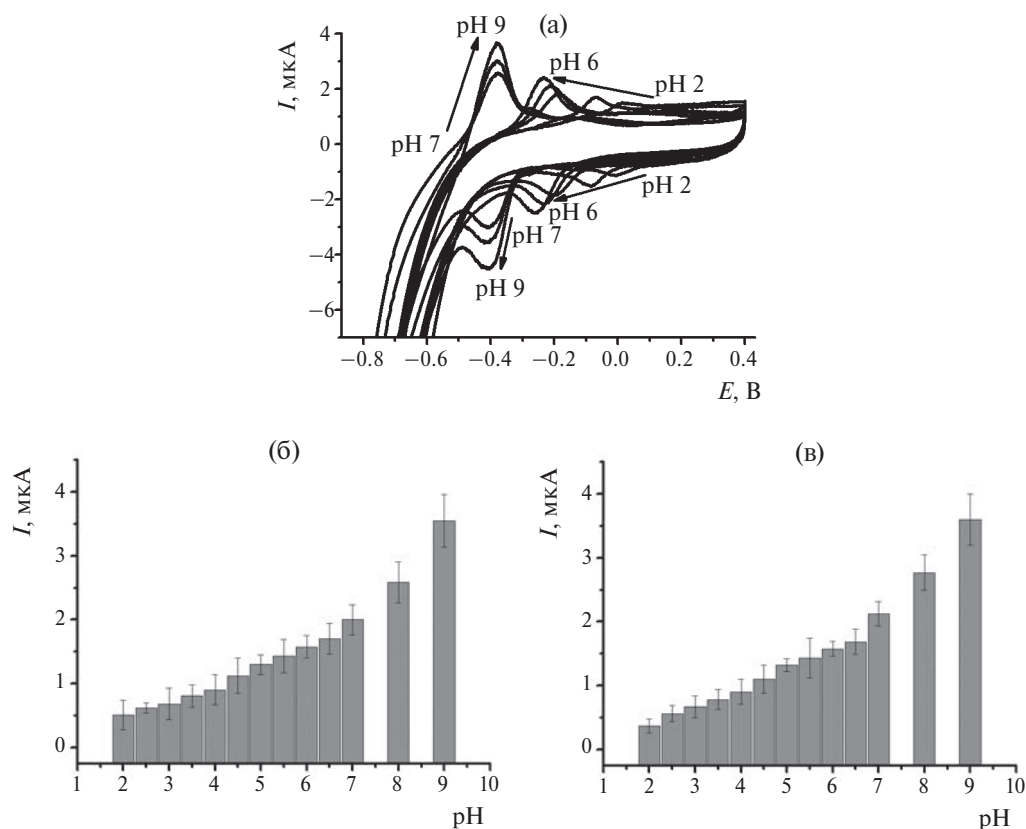


Рис. 6. (а) Циклические вольтамперограммы, полученные на ПГЭ при варьировании pH. pH-Зависимость (б) токов пика окисления, (в) токов пика восстановления Азура С, адсорбированного из релина. ЦВА, 0.1 М ФБ, диапазон сканирования потенциала $-0.8 \dots 0.4$ В, 0.15 В/с. Представлены средние значения и ошибки измерения для пяти электродов.

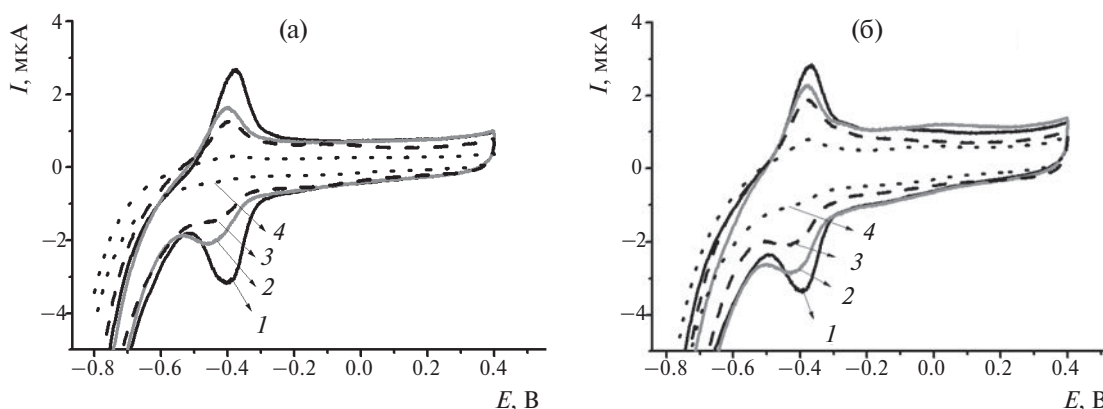


Рис 7. Циклические вольтамперограммы, полученные на ПГЭ с адсорбированным из релина Азуром С при иммобилизации нативной (а) и денатурированной (б) ДНК в концентрации, мг/мл: 1 – 0, 2 – 0.25, 3 – 0.5 мг, 4 – 1.0; 0.1 М ФБ, рН 7.0, диапазон сканирования потенциала –0.8 ... 0.4 В, 0.15 В/с.

и значительный сдвиг пары пиков при переносе ПГЭ в ФБ (ср. рис. 4).

Зависимость токов пика от скорости сканирования потенциала показала наклон зависимости 0.78 для анодных процессов (смешанный диффузионно-адсорбционный контроль) и 1.04 для катодного процесса (адсорбционный контроль). Это подтверждает высказанное выше предположение о сорбционном переносе меньших количеств Азура С из релина, чем из ФБ, и меньшей эффективности внутриэлектронного обмена в слое.

Полученные покрытия адсорбированного красителя были использованы для иммобилизации нативной и денатурированной ДНК из молок лосося. Соответствующие вольтамперограммы приведены на рис. 7. Нативная форма ДНК подавляла редокс-активность Азура С в большей степени по сравнению с термически денатурированной. При этом денатурированная ДНК демонстрировала более выраженную зависимость изменения токов пика от концентрации полимера, что может найти применение в создании сенсоров для оценки повреждения ДНК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Регистрация вольт-амперных кривых в области обратимого электронного переноса Азура С позволяет получить устойчивые слои адсорбированного красителя, которые сохраняют электрохимическую активность при последующем многократном сканировании потенциала. При проведении адсорбции из водного раствора (ФБ) происходит образование полислоного покрытия, в пределах которого электронный обмен между окисленными и восстановленными формами красителя формально соответствует смешанному диффузионно-сорбционному кон-

тролю лимитирующей стадии электродной реакции. Изменения токов пика при варьировании рН раствора (супернормальный наклон в кислой среде) указывают на значительный вклад протонирования различных форм адсорбированных молекул красителя и многостадийный характер процесса. Аналогичный процесс адсорбции из глубокого эвтектического растворителя релина происходит только при высоких концентрациях красителя. При этом морфология вольтамперограмм Азура С в релине и после переноса электрода в ФБ меняются незначительно и подобны результатам адсорбции из ФБ. Меньшие токи пика и сорбционный контроль лимитирующей стадии указывают на различия в поведении Азура С, адсорбированного из релина и из водной среды. Различия могут быть связаны как со степенью агломерации красителя, так и с различной сорбционной емкостью электродов в соответствующих средах. Многократное циклирование потенциала в релине приводит к формированию второй пары редокс-пиков Азура С, что косвенно подтверждает различия в природе и характеристиках слоя сорбированного красителя и может быть обусловлено обратимым переходом таких форм при изменении заряда молекул Азура С при регистрации вольтамперограмм. Также зависимость равновесного потенциала Азура С, адсорбированного из релина, от рН свидетельствует о меньшем вкладе протонированных форм и процесса протонирования красителя в кинетику его электродных реакций. Оба способа адсорбции красителя (из ФБ и релина) нашли применение в электростатическом аккумулировании ДНК и различении нативной и термически денатурированной ДНК по степени их участия в подавлении электрохимической активности адсорбированного красителя. Полученные данные могут найти применение

при последующей разработке способов электрополимеризации фенотиазиновых красителей и создании электрохимических сенсоров и биосенсоров, основанных на количественной оценке редокс-активности красителей на электроде.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 23-13-00163, <https://rscf.ru/project/23-13-00163/>, дата обращения 11.03.2024).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Evtugyn, G.A., Porfireva, A.V., and Belyakova, S.V., Electrochemical DNA sensors for drug determination, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2022, vol. 221, Art. 115058.
2. Golba, S. and Loskot, J., The alphabet of nanostructured polypyrrole, *Materials*, 2023, vol. 16, Art. 7069.
3. Dalkiran, B. and Brett, C.M.A., Polyphenazine and polytriphenylmethane redox polymer/nanomaterial-based electrochemical sensors and biosensors: a review, *Microchim. Acta*, 2021, vol. 188, Art. 178.
4. Samet, Y., Kraiem, D., and Abdelhédi, R., Electropolymerization of phenol, o-nitrophenol and o-methoxyphenol on gold and carbon steel materials and their corrosion protection effects, *Prog. Org. Coat.*, 2010, vol. 69, no. 4, p. 335.
5. Porfireva, A., Plastinina, K., Evtugyn, V., Kuzin, Y., and Evtugyn, G., Electrochemical DNA sensor based on poly(Azure A) obtained from the buffer saturated with chloroform, *Sensors*, 2021, vol. 21, Art. 2949.
6. Motshakeri, M., Phillips, A.R.J., and Kilmartin, P.A., Electrochemical preparation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) layers on gold microelectrodes for uric acid-sensing applications, *J. Vis. Exp.*, 2021, vol. 173, Art. e62707.
7. Porfireva, A., Begisheva, E., Evtugyn, V., and Evtugyn, G., Electrochemical DNA sensor for valrubicin detection based on poly(Azure C) films deposited from deep eutectic solvent, *Biosensors*, 2023, vol. 13, Art. 931.
8. Liu, Y., Song, N., Ma, Z., Zhou, K., Gan, Z., Gao, Y., Tang, S., and Chen, C., Synthesis of a poly(N-methylthionine)/reduced graphene oxide nanocomposite for the detection of hydroquinone, *Mater. Chem. Phys.*, 2019, vol. 223, p. 548.
9. Karra, S., Zhang, M., and Gorski, W., Electrochemistry and current control in surface films based on silica-azure redox nanoparticles, carbon nanotubes, enzymes, and polyelectrolytes, *Anal. Chem.*, 2013, vol. 85, no. 2, p. 1208.
10. Wu, C., Zhu, J., Zhang, B., Shi, H., Zhang, H., Yuan, S., Yin, Y., Chen, G., and Chen, C., Efficient pH-universal aqueous supercapacitors enabled by an azure C-decorated N-doped graphene aerogel, *J. Colloid Interface Sci.*, 2023, vol. 650, p. 1871.
11. Liu, F., Wu, C., Dong, Y., Zhu, C., and Chen, C., Poly(azure C)-coated CoFe Prussian blue analogue nanocubes for high-energy asymmetric supercapacitors, *J. Colloid Interface Sci.*, 2022, vol. 628, p. 682.
12. Gan, Z., Song, N., Zhang, H., Ma, Z., Wang, Y., and Chen, C., One-step electrofabrication of reduced graphene oxide/poly (N-methylthionine) composite film for high performance supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, vol. 167, Art. 085501.
13. Blackwell, A.E., Moehlenbrock, M.J., Worsham, J.R., and Minter, S.D., Comparison of electropolymerized thiazine dyes as an electrocatalyst in enzymatic biofuel cells and self powered sensors, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2009, vol. 9, p. 1714.
14. Li, P., Fang, Z., Zhang, Y., Mo, C., Hu, X., Jian, J., Wang, S., and Yu, D., A high-performance, highly bendable quasi-solid state zinc-organic battery enabled by intelligent proton-self-buffering copolymer cathodes, *J. Mater. Chem. A*, 2019, vol. 7, p. 17292.
15. Chen, C., Hong, X., Xu, T., Lu, J., and Gao, Y., Preparation and electrochemical and electrochromic properties of wrinkled poly(N-methylthionine) film, *Synth. Met.*, 2015, vol. 205, p. 175.
16. Chakraborty, A., Ahmed S., and Saha, S.K., Electrochemical studies of progressively alkylated thiazine dyes on a glassy carbon electrode (GCE) in water, ethanol and Triton X-100 media, *J. Chem. Eng. Data*, 2010, vol. 55, p. 1908.
17. Bayındır, O., Ersin, E., Nazır, H., Atakol, O., and Çelikkan, H., Spectroscopic and electrochemical characterizations of copper complexes with thionine, azure C and azure A, *Appl. Organomet. Chem.*, 2024, Art. e7356.
18. Ahmed, S. and Saha, S.K., Electrochemical study of the reaction between progressively alkylated thiazine leucodyes and Fe (III) on a glassy carbon electrode, *Can. J. Chem.*, 1996, vol. 74, p. 1896.
19. Al-Rufaie, M.M., Alsultani, Z.T.A., and Waheed, A.S., Adsorption kinetics and thermodynamics of Azure C dye from aqueous solution onto activated charcoal, *Koroze a Ochrana Mater.*, 2016, vol. 60, no. 3, p. 80.
20. Espino, M., de los Ángeles Fernández, M., Gomez, F.J.V., and Silva, M.F., Natural designer solvents for greening analytical chemistry, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2016, vol. 76, p. 126.
21. Shishov, A., Pochivalov, A., Nugbienyo, L., Andruch, V., and Bulatov, A., Deep eutectic solvents are not only effective extractants, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2020, vol. 129, p. 115956.
22. Морозова, О.В., Васильева, И.С., Шумакович, Г.П., Зайцева, Е.А., Ярополов, А.И. Глубокие эвтектические растворители в биотехнологии. *Усп. биол. хим.* 2023. Т. 63. С. 301. [Morozova, O.V., Vasil'eva, I.S., Shumakovich, G.P., Zaitseva, E.A., and

- Yaropolov, A.I., Deep eutectic solvents for biotechnology applications, *Biochem. Moscow*, 2023, vol. 88, p. S150.]
23. Murthy, A.S.N. and Reddy, K. S., Cyclic-voltammetric studies of some phenothiazine dyes, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1984, vol. 80, p. 2745.
 24. Schlereth, D.D. and Karyakin, A.A., Electropolymerization of phenothiazine, phenoxazine and phenazine derivatives: Characterization of the polymers by UV-visible difference spectroelectrochemistry and Fourier transform IR spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, vol. 395, p. 221.
 25. Munteanu, F.-D., Okamoto, Y., and Gorton, L., Electrochemical and catalytic investigation of carbon paste modified with Toluidine Blue O covalently immobilised on silica gel, *Anal. Chim. Acta*, 2003, vol. 476, p. 43.
 26. Dai, H., Xu, H., Wu, X., Lin, Y., Wei, M., and Chen, G., Electrochemical behavior of thionine at titanate nanotubes-based modified electrode: A sensing platform for the detection of trichloroacetic acid, *Talanta*, 2010, vol. 81, p. 1461.
 27. Priya, C., Anuja, S., Devendiran, M., Babu, R. S., and Narayanan, S. S., Non-enzymatic determination of hydrogen peroxide in milk samples using Graphite oxide/Nafion/Azure A modified electrode, *Ionics*, 2024. <https://doi.org/10.1007/s11581-024-05470-z>
 28. Tang, W., Li, J., Yang, P., He, Q., Liao, L., Zhao, M., Yang, L., Wang, Z., Wang, L., He, P., and Jia, B., Azure B microspheres/nitrogen-doped reduced graphene oxide: Non-covalent interactions based crosslinking fabrication for high-performance supercapacitors, *Electrochim. Acta*, 2023, vol. 441, Art. 141786.
 29. Halliday, C.S. and Matthews, D.B., Some electrochemical and photoelectrochemical properties of 3-amino-7-dimethylamino-2-methylphenazine (Neutral red) in aqueous solution, *Aust. J. Chem.*, 1983, vol. 36, p. 507.
 30. Smolko, V., Shurpik, D., Porfireva, A., Evtugyn, G., Stoikov, I., and Hianik, T., Electrochemical aptasensor based on poly(Neutral red) and carboxylated pillar[5] arene for sensitive determination of aflatoxin M1, *Electroanalysis*, 2018, vol. 30, p. 486.
 31. Steentjes, T., Sarkar, S., Jonkheijm, P., Lemay, S. G., and Huskens, J., Electron transfer mediated by surface-tethered redox groups in nanofluidic devices, *Small*, 2017, vol. 13, Art. 1603268.
 32. Azmi, S., Roudahi, M. F., and Frackowiak, E., Reline deep eutectic solvent as green electrolyte for electrochemical energy storage application, *Energy Environ. Sci.*, 2022, vol. 15, p. 1156.

УДК 544.636.2

СТРОЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА МЕХАНИЧЕСКИ ОБНОВЛЯЕМОГО ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ПОВЕРХНОСТНО-НЕАКТИВНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА¹

© 2024 г. В. А. Сафонов^{a, *}, М. А. Чоба^a

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

*e-mail: safon@elch.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 14.03.2024 г.

После доработки 06.06.2024 г.

Принята к публикации 10.06.2024 г.

С использованием методики электрохимических измерений на электродах с механически обновляемой поверхностью исследовано поведение графитового электрода в водных растворах поверхностно-неактивных электролитов. Установлена область потенциалов, в которой данный электрод ведет себя как идеально-поляризуемый. Измеренные в этом интервале потенциалов емкостные кривые имеют характерные особенности: при потенциалах, отвечающих положительным зарядам поверхности ($\sigma > 0$), величины емкости двойного электрического слоя графитового электрода примерно в 1.5–2 раза ниже аналогичных величин, наблюдаемых на типичных ртутеподобных металлах; в то же время при смещении потенциала в область, отвечающую отрицательным зарядам поверхности ($\sigma < 0$), имеет место тенденция сближения (практического слияния) указанных выше величин. Анализ полученных данных показал, что характерные особенности емкостных кривых на графитовом электроде связаны с полупроводниковыми свойствами материала этого электрода. Предложен и обоснован новый подход к модельному описанию экспериментальных данных, который позволил оценить такие важные с точки зрения полупроводниковых свойств параметры материала исследованного электрода, как потенциал плоских зон и концентрация носителей заряда в зоне проводимости.

Ключевые слова: механически обновляемый графитовый электрод, импедансный метод, емкость двойного электрического слоя, полупроводниковые свойства

DOI: 10.31857/S0424857024110038, EDN: NPYNEZ

STRUCTURE OF THE ELECTROCHEMICAL INTERFACE OF MECHANICALLY RENEWABLE GRAPHITE ELECTRODE WITH AQUEOUS SOLUTIONS OF SURFACE INACTIVE ELECTROLYTE²

© 2024 V. A. Safonov^{a, *} and M. A. Choba^a

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

*e-mail: safon@elch.chem.msu.ru

Using the method of electrochemical measurements on electrodes with mechanically renewable surface, we studied the behavior of graphite electrode in aqueous solutions of surface inactive electrolytes. The potential region in which this electrode can be considered as ideally polarizable was found. Capacitance curves measured in this potential range have some characteristic properties. Namely, the values of double layer capacitance on graphite electrode at potentials corresponding to positive surface charges ($\sigma > 0$) are ca. 1.5–2 times lower than those values at typical mercury-like metals. At the same time, we can observe that these double

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.

layer capacitances draw together (up to practical confluence) at potentials corresponding to negative surface charges ($\sigma < 0$). Analysis of experimental data have shown that peculiarities of capacitance curves on graphite electrode are resulted from the semi-conductive properties of material of this electrode. We have proposed and substantiated new approach to the model description of experimental data that allowed us to quantitatively estimate the values of such important semi-conductive parameters as a flat-band potential and a concentration of charges in the conduction zone of the graphite material under consideration. Taking into account the active use of graphite and other carbon materials in science and practice, we believe that results of this investigation will promote to more deep understanding the mechanism of electrochemical processes realizing on like materials in different systems.

Keywords: mechanically renewable graphite electrode, impedance method, capacitance of double electrical layer, semi-conductive properties

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря своим уникальным свойствам различные углеродные материалы широко используются во многих практически важных областях, таких как преобразование и хранение энергии, электронике, медицине, науке об окружающей среде и т. д. Практический интерес к этим материалам и, в частности, к применяемому в качестве электрода графиту, который рассматривается в настоящей работе, во многом связан с тем, что они обладают достаточно высокой электронной проводимостью, стабильны в широком диапазоне потенциалов, являются относительно химически инертными и дешевыми в производстве. В большинстве вышеуказанных применений углеродсодержащий материал контактирует с электролитом на водной основе, и функциональность устройств во многом определяется физико-химическими процессами, протекающими на возникающей границе раздела. Вместе с тем, строение границы раздела между поверхностью электрода из углеродных материалов, в том числе графита, и водными растворами электролитов различной природы довольно сложное. Надо также отметить, что электрохимические измерения на графитовых электродах – весьма сложная экспериментальная задача. Следствием этого является тот факт, что, несмотря на очевидную привлекательность в качестве объекта исследования, строение этой границы раздела изучено далеко не полно. Результаты исследований на таких электродах сильно зависят от метода их синтеза и подготовки к измерениям. Как следует из анализа многочисленных литературных данных, интерпретация экспериментального материала зачастую затруднена рядом обстоятельств методического характера (в первую очередь, способом получения и подготовки к эксперименту различных видов графитовых материалов), а также сложностями при разработке моделей, позволяющих полно и адекватно описать экс-

периментальные данные (см. обзор [1] и ссылки в нем, а также, например, работы [2, 3]).

В литературе отмечается довольно существенный разброс результатов емкостных исследований строения двойного электрического слоя (ДЭС) даже на электродах, приготовленных из одного и того же углеродного материала. Так, например, в известных и многократно цитируемых работах [4, 5] сравниваются результаты измерений емкости двойного слоя на идентичных графитовых электродах и обсуждаются возможные причины существенного расхождения результатов разных авторов. Среди основных причин наблюдаемых различий отмечается наличие разных по своей природе и количеству дефектов на электродной поверхности, а также возможное присутствие следов аморфного углерода, которые могут существенно влиять на емкостную составляющую измеряемого импеданса. Еще одна причина существенного разброса экспериментальных данных, которая характерна для большинства твердых электродов, связана с тем, что их стабильность в контакте с электролитами ограничена определенным интервалом потенциалов (“потенциальным окном”). Выходы за пределы этого интервала приводят к протеканию процессов окисления и восстановления, которые часто являются необратимыми. В случае контакта графитового электрода с водными растворами электролитов протекание таких процессов может существенно изменить структуру и состав поверхности [6, 7] и, таким образом, повлиять на результаты емкостных измерений.

Суммируя сказанное выше, важно разработать условия, которые позволили бы получить исходное (стандартное) состояние поверхности электрода, хорошо воспроизводимое от одного эксперимента к другому. Перспективным в этом отношении является использование методики электрохимических измерений на электродах, поверхность которых механически обновляется

непосредственно в растворе электролита, т. е. без разрыва поляризационной цепи. Механическое обновление является очень эффективным методом стандартизации процесса формирования исходной поверхности электрода, свободной от неконтролируемых примесей (загрязнений) из раствора, и позволяет получать воспроизводимые результаты. С помощью этого метода нами были получены количественные данные о строении ДЭС на электродах из ряда металлов и сплавов различной природы, включая данные об их границе раздела как с водными, так и неводными средами (см., например, наши работы [8–14]).

В развитие исследований, начатых в [15], целью настоящей работы было получение с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА) и импедансного метода экспериментальных данных, характеризующих поведение механически обновляемого графитового электрода в водных растворах поверхностно-неактивного электролита. Ставилась также задача провести детальный анализ полученных данных в рамках развиваемых нами представлений об особенностях границы графитового электрода с растворами, связанных с необходимостью учета его полупроводниковых свойств. В литературе таких данных нет. В то же время они представляют очевидный интерес для понимания механизма процессов, реализуемых в различных практически важных системах.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для изготовления рабочего электрода был использован тонкоизмельченный графитовый порошок высокой чистоты марки “ос. ч.” 7–4 (для спектрального анализа, средний размер частиц 5–10 мкм). Электрод представлял собой композит эпоксидной смолы и графита и готовился по следующей методике. К графитовому порошку постепенно добавляли жидкую смесь эпоксидной смолы, содержащую отвердитель, и тщательно перемешивали до получения состава, в котором частицы графита находились в непосредственном контакте друг с другом, обеспечивая надежную проводимость образца. Соответствующие пропорции компонентов были подобраны экспериментально и составляли примерно 0.3–0.7 г эпоксидной смолы на 2 г графитового порошка. Эту смесь запрессовывали в полимерную трубку с внутренним диаметром 2 мм. Токопроводом служил медный стержень диаметром 1 мм, располагающийся внутри графитового электрода.

Завершающий этап подготовки электрода (полимеризация эпоксидной смолы внутри трубки) проводился при температуре 80°C в специальной камере. Рабочей поверхностью электрода служил торец полученного таким образом стержня диаметром 2 мм. Учитывая высокую хрупкость графита, именно такая методика приготовления, разработанная в ИХТТМ СО РАН, позволила успешно решить проблему создания хорошо воспроизводимой поверхности при механическом обновлении данного электрода.

Обновление рабочей поверхности электрода осуществлялось срезанием тонкого слоя графита (~10 мкм) непосредственно в растворе электролита. Описание специальной ячейки, снабженной устройством для обновления поверхности, и особенности методики измерений на таких электродах приводятся в оригинальной работе [16], а также в наших работах [8–15].

Для приготовления растворов в качестве основного электролита использовали соль KPF_6 (Sigma-Aldrich, 99.9+%), дополнительно осушенную при 100°C в течение нескольких часов, и воду, перегнанную на установке ELIX, MILLIPORE и дополнительно очищенную с помощью “Simplicity Ultrapure Water System”, MILLIPORE (удельное сопротивление получаемой воды составляло 18 МОм см). Растворы готовили в атмосфере очищенного аргона. Непосредственно перед измерениями и в ходе измерений растворы деаэрировали аргоном. В качестве электрода сравнения использовался водный насыщенный каломельный электрод (нас. к. э.), относительно которого (если не оговорено иное) приводятся результаты измерений.

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) и зависимости составляющих электродного импеданса от потенциала (E) и частоты переменного тока измеряли с помощью установки AUTOLAB PGSTAT 100, включающей систему FRA (Frequency Response Analyzer). Приведенные в работе величины плотности тока, составляющих импеданса и дифференциальной емкости рассчитывались на единицу истинной поверхности с учетом коэффициента шероховатости поверхности исследуемого электрода. Процедура определения коэффициента шероховатости описана в разделе “Результаты и их обсуждение”. За экспериментальные значения дифференциальной емкости и других измеряемых величин принимались результаты, усредненные по 5 последовательным срезам (обновлениям) рабочего электрода. Воспроизводимость результатов составляла 5–7%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На этапе предварительных исследований на механически обновленной поверхности графитового электрода измерялись ЦВА-кривые в водных растворах KPF_6 , NaBF_4 и LiClO_4 разных концентраций с разными скоростями развертки потенциала и пределами сканирования. Было установлено, что при сканировании E в интервале от -0.80 до 0.20 В (кривая на рис. 1 и на вставке к этому рисунку) величины плотности тока, измеренные при скорости сканирования 50 мВ/с, не превышали нескольких десятых долей мкА/см², т. е. величин, типичных для тока заряжения ДЭС. На рис. 1 приведена также ЦВА-кривая, измеренная в более широкой области потенциалов. Как видно, сканирование потенциала в диапазоне от -1.2 до 0.4 В приводит при $E < -0.9$ В к резкому росту катодного тока, связанного с началом реакции выделения водорода, и появлению небольших пиков тока при 0.35 В (анодный скан) и 0.20 В (катодный скан) в области положительных потенциалов. Поскольку природа пиков тока, наблюдаемых на ЦВА-кривых в области положительных потенциалов, нами не исследовалась, можно лишь высказать предположение об их связи с редокс-процессами, в которых участвуют присутствующие на поверхности графитового электрода функциональные группы. При этом важно отметить, что в указанном выше более узком диапазоне потенциалов эти, по-видимому, пришитые к графиту функциональные группы не проявляют редокс-активности. Отметим также, что, как следует из результатов нашей предыдущей работы, выполненной на обновляемом графитовом электроде [15], окно стабильности (область потенциалов, в которой отсутствуют фарадеевские процессы)

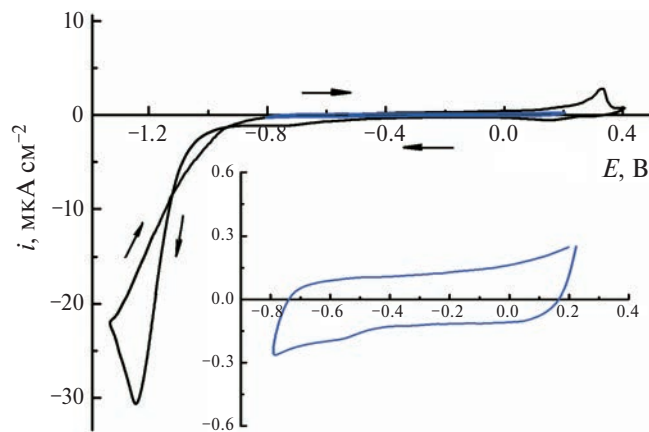


Рис. 1. ЦВА-зависимости, измеренные в узкой (от -0.8 до 0.2 В) и более широкой (от -1.2 до 0.4 В) областях потенциалов на графитовом электроде в водном растворе 0.05 М KPF_6 при скорости сканирования потенциала 50 мВ/с (пояснения в тексте).

аналогично приготовленного графитового электрода в растворах на основе пропиленкарбоната было заметно шире.

На данном графитовом электроде в установленном интервале потенциалов от -0.80 до 0.20 В, характеризующемся малыми величинами плотности тока и отсутствием пиков редокс-активности на ЦВА-зависимостях, проводились измерения спектров импеданса. В качестве примера на рис. 2 приведены диаграммы Найквиста, полученные на обновляемом графитовом электроде в водном растворе 0.05 М KPF_6 при трех потенциалах в области частот от 0.5 до 2000 Гц. Измерения проводились в указанной области при 30 частотах, значения которых программа прибора автоматически распределяла в логарифмической шкале (некоторые значения частот показаны на рис. 2). Как видно, поведение электрода в этой области потенциалов близко к поведению идеально поляризуемого электрода. Об этом свидетельствует тот факт, что экспериментальные спектры представляют собой близкие к прямолинейным линии с наклоном (83 – 86°), лишь немного меньшим 90° . Исходя из предположения, что в исследованном интервале потенциалов на графитовом электроде не протекают фарадеев-

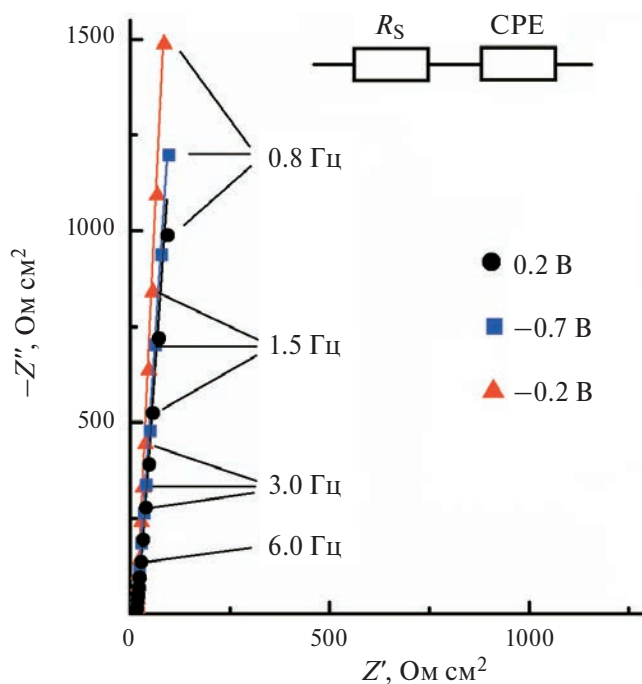


Рис. 2. Диаграммы Найквиста на обновляемом графитовом электроде в растворе 0.05 М KPF_6 , измеренные при трех значениях потенциала (указаны на рисунке) в области идеальной поляризуемости. Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — результаты расчета в рамках эквивалентной схемы, показанной на вставке (пояснения в тексте).

ские процессы, небольшие отклонения наклона линейных Z'' , Z' -зависимостей от 90° мы связываем, прежде всего, с существенной шероховатостью поверхности графитового электрода. Дополнительной аргументацией в пользу такой интерпретации являются данные сканирующей электронной микроскопии, полученные на образце, используемом для измерений (см. рис. 3 в нашей работе [15]).

Для количественного анализа экспериментальных диаграмм использовалась программа "ZVIEW2" [17]. Как следует из рис. 2, полученные спектры могут быть с хорошим приближением описаны приведенной на вставке к этому рисунку простой эквивалентной схемой, состоящей из последовательно соединенных элементов: сопротивления электролита R_s и элемента постоянного сдвига фазы (CPE), который замещает емкость двойного электрического слоя C . Иными словами, поведение обновляемого графитового электрода может быть описано схемой идеально поляризуемого электрода с границей, имеющей фрактальные характеристики. В этом случае импеданс CPE (Z_{CPE}) может быть выражен как [18]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha}, \quad (1)$$

где Q – константа, размерность которой $\Phi \text{ см}^{-2} \text{ с}^{\alpha-1}$, $\omega = 2\pi f$ – круговая частота [с^{-1}], f – частота переменного тока [Гц], α – безразмерная величина, связанная с углом поворота (γ) экспериментальной прямолинейной зависимости $Z'' - Z'$ относительно прямой линии, отвечающей на диаграмме Найквиста чисто емкостному сопротивлению, т. е. $\gamma = 90^\circ(1-\alpha)$. В случае, когда $\alpha = 1$, $Q = C$. Величина j в соотношении (1) – мнимая единица. Величины емкости C рассчитывались из импедансных диаграмм, измеренных при выбранных значениях потенциала в растворах разной концентрации KPF_6 . Для этого применялся описанный в [18, 19] традиционный метод, который ранее успешно использовался

нами (см., например, [15, 20]) и который базируется на соотношении:

$$Q = C^\alpha R_s^{-(1-\alpha)}. \quad (2)$$

В табл. 1 показаны результаты расчета элементов эквивалентной схемы, описывающей поведение обновляемого графитового электрода в 0.05 М KPF_6 . Определенным дополнительным аргументом в пользу корректности использованной модели являются весьма малые величины погрешностей рассчитанных значений параметров R_s , Q , α и C , составившие в среднем 2.5, 4, 1 и 4% соответственно (абсолютные величины погрешностей, которые были получены при расчетах этих параметров, приведены в таблице). Следует также обратить внимание на высокую точность рассчитанных величин R_s , среднее значение которых в исследованной области потенциалов составило $15.4 \pm 0.4 \text{ Ом см}^2$. Практическое постоянство вычисленных значений R_s свидетельствует о том, что, хотя отрезок, отсекаемый на оси абсцисс рис. 2 экспериментальными кривыми при частоте $f \rightarrow \infty$, действительно малозаметная величина при выбранном масштабе по осям координат, считать эту величину пренебрежимо малой нельзя. На рис. 3 приведены зависимости рассчитанных величин емкости двойного слоя от потенциала на механически обновляемом графитовом электроде в растворах KPF_6 нескольких концентраций. Как видно, эти зависимости характеризуются наличием хорошо выраженного минимума при $E = -0.24 \pm 0.02 \text{ В}$, глубина которого увеличивается по мере разбавления раствора. Поскольку потенциал минимума практически не зависит от концентрации электролита, есть основания полагать, что анионы и катионы электролита на поверхности графитового электрода в рассматриваемой области потенциалов не проявляют специфическую адсорбируемость, а потенциал минимума отвечает положению потенциала нулевого заряда ($E_\sigma = 0$) нашего графитового электрода в растворе поверхностно-неактивного электролита.

Таблица 1. Рассчитанные параметры эквивалентной схемы, моделирующей поведение составляющих импеданса обновляемого графитового электрода в 0.05 М KPF_6 при нескольких потенциалах в области идеальной поляризуемости. Параметры приведены в расчете на единицу видимой поверхности электрода

$E, \text{ В}$	$R_s, \text{ Ом см}^2$	$Q, \text{ мкФ см}^{-2} \text{ с}^{\alpha-1}$	α	$C, \text{ мкФ см}^{-2}$
0.2	14.9 ± 0.3	196 ± 7	0.97 ± 0.01	163 ± 5
-0.2	15.3 ± 0.4	143 ± 5	0.97 ± 0.01	118 ± 4
-0.5	15.6 ± 0.5	154 ± 7	0.98 ± 0.01	136 ± 6
-0.7	15.8 ± 0.4	171 ± 6	0.97 ± 0.01	142 ± 5
-0.8	15.6 ± 0.3	176 ± 7	0.96 ± 0.01	138 ± 5

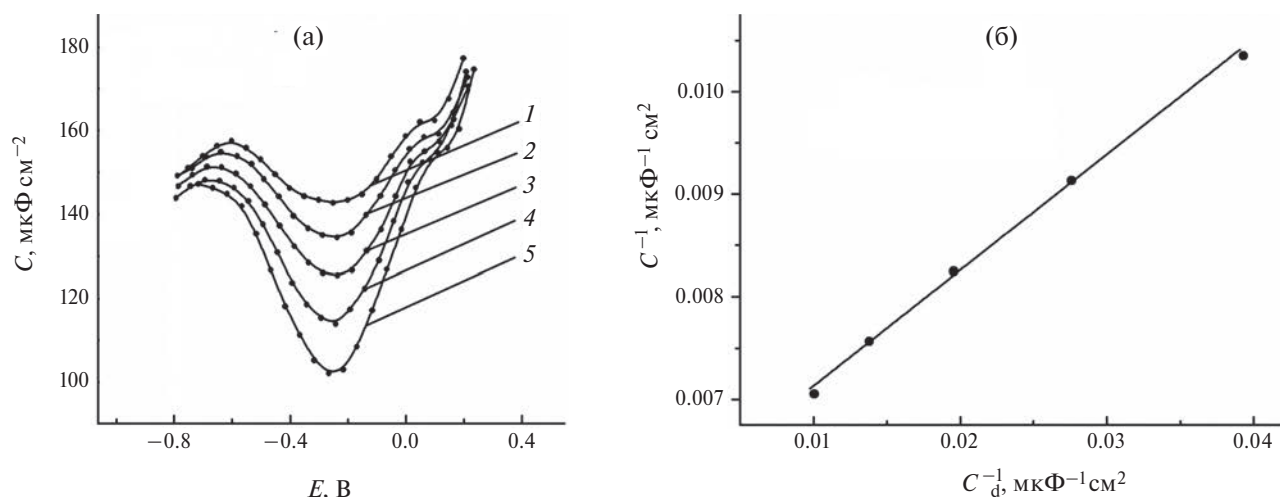


Рис. 3. (а) Рассчитанные из импедансных диаграмм зависимости емкости двойного электрического слоя графитового электрода (отнесенные к единице видимой поверхности) от потенциала в водных растворах KPF_6 разной концентрации, М: (1) 0.2, (2) 0.1, (3) 0.05, (4) 0.025, (5) 0.0125; (б) зависимость Парсонса-Цобеля, построенная из данных при потенциале минимума (т. е. при $E_{\sigma=0}$).

В пользу приведенной выше трактовки наблюдаемых минимумов емкости на C , E -кривых свидетельствуют также результаты, полученные в ходе анализа этих зависимостей в рамках классической модели ДЭС. Для этого по методу Парсонса-Цобеля [21] была построена зависимость $1/C$ от $1/C_d$, где C — рассчитанные из экспериментальных данных по формуле (2) значения емкости (см. рис. 3а) при потенциале минимума, а $1/C_d$ — рассчитанные на основе теории Гуи-Чапмена емкости диффузной части ДЭС при $\sigma = 0$ и разных концентрациях электролита. Из рис. 3б следует, что зависимость $1/C$ от $1/C_d$ является прямолинейной, т. е. поведение графитового электрода находится в согласии с классической феноменологической теорией ДЭС Гуи-Чапмена-Штерна-Грэма [22] при соответствующих концентрациях KPF_6 . В этих условиях тангенс угла наклона $1/C$, $1/C_d$ -зависимости представляет собой величину, обратную коэффициенту шероховатости поверхности электрода. В нашей системе, с учетом погрешности измерений, этот коэффициент оценивается величиной $\sim 8.5 \pm 0.2$. На рис. 4 показаны емкостные кривые на обновляемом графитовом электроде, пересчитанные из зависимостей на рис. 3а с учетом коэффициента шероховатости, т. е. отнесенные к истинной величине поверхности. Именно эти зависимости использовались нами в ходе дальнейшего анализа полученных данных.

Наряду с отмеченным выше согласием приведенных на рис. 3 и 4 зависимостей, полученных в растворах KPF_6 , с классической теорией ДЭС следует указать, что, по сути, аналогичные зависимости были получены в растворах NaBF_4 . В то

же время, измерения в растворах LiClO_4 на графитовом электроде показали, что с ростом концентрации соли наблюдается небольшое смещение потенциала минимума в сторону более отрицательных значений. Последнее, очевидно, свидетельствует о некоторой специфической адсорбируемости анионов ClO_4^- на данном электроде. В этой связи детально в настоящей работе анализировались лишь результаты, полученные в растворах KPF_6 .

Принципиальной особенностью емкостных кривых, измеренных на графитовом электроде в растворах поверхностно-неактивного электролита, является тот факт, что эти зависимости

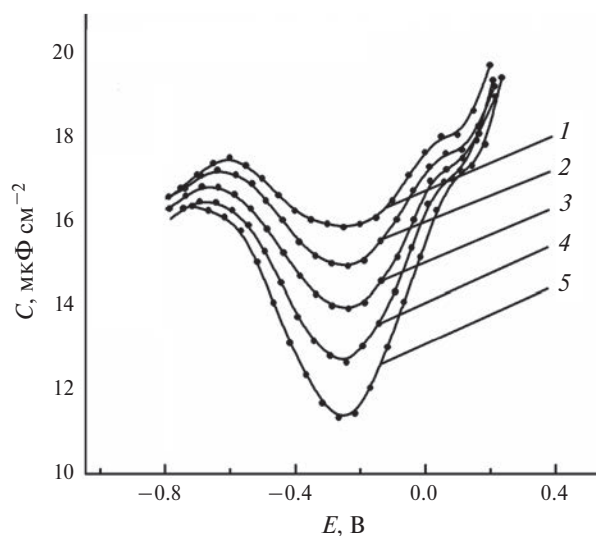


Рис. 4. Рассчитанные из импедансных диаграмм зависимости емкости ДЭС графитового электрода (отнесенные к единице истинной поверхности) от потенциала в водных растворах KPF_6 разной концентрации, М: (1) 0.2, (2) 0.1, (3) 0.05, (4) 0.025, (5) 0.0125.

весьма существенно отличаются от емкостных кривых, наблюдаемых на ртутеподобных металлах. Указанные отличия состоят в том, что, во-первых, при потенциалах положительнее $E_{\sigma=0}$ величины емкости на графитовом электроде примерно в 1.5–2 раза ниже, чем на Hg-электроде и электродах из других *s*, *p*-металлов, а во-вторых, наблюдаемые минимумы емкости на графите выглядят существенно более сильно растянутыми по оси потенциалов, чем это характерно для электродов из ртутеподобных металлов. Указанные особенности хорошо видны на рис. 5, на котором сопоставлены емкостные кривые на нашем графитовом электроде (зависимости 1 и 2) с известными (классическими) результатами прецизионных измерений, представленных в работе Р. Парсона и сотр. [23], на ртутном электроде в растворах KPF_6 тех же концентраций (кривые 3 и 4).

Кроме отмеченных выше особенностей C , E -кривых на графитовом электроде, из данного рисунка видно, что по мере смещения потенциала к более отрицательным величинам разница между емкостными кривыми на графитовом и ртутном электродах заметно сокращается и при смещении в область значительных отрицательных зарядов поверхности ($\sigma < -5$ мКл/см²) практически исчезает. Иными словами, при отрицательных зарядах поверхности графитовый электрод по своим свойствам близок к ртутному. Аналогичный эффект мы наблюдали в нашей предыдущей работе при сопоставлении емкостных кривых на графите с аналогичными кривыми на ртутеподобных металлах в растворах на основе пропиленкарбоната [15]. В ней было высказано и обосновано предположение, что заниженные значения измеряемой емкости на графитовом электроде по сравнению с аналогичными величинами на ртутном и других электродах из *s*, *p*-металлов при $E_{\sigma=0}$ и потенциалах, отвечающих положительным зарядам поверхности, связаны с полупроводниковыми свойствами графитового электрода.

Отметим, что впервые подобные эффекты были зафиксированы в работе Б.Б. Дамаскина (с коллегами из Тартуского университета, Эстония) на Вi-электроде и были качественно интерпретированы в [24] с точки зрения полупроводниковых свойств этого металла. Авторы [24] предположили, что общее падение потенциала на границе раздела Вi с водными растворами KF включает в себя две составляющие, а именно, падение потенциала в приповерхностном слое электрода (слое объемного заряда) и скачок на границе электрода с раствором электролита, т. е. в двойном слое. В этих условиях измеряемая емкость представляет собой

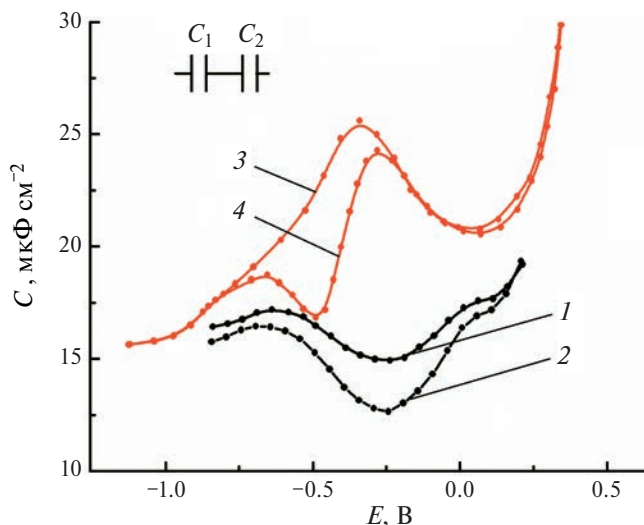


Рис. 5. Сопоставление рассчитанных с учетом коэффициента шероховатости C , E -зависимостей на графитовом электроде в растворах KPF_6 следующих концентраций, М: (1) 0.1, (2) 0.025 с C , E -зависимостями, приведенными в [23], на ртутном электроде (3, 4) в аналогичных растворах. На вставке показана эквивалентная схема, моделирующая строение границы полупроводникового электрода с раствором поверхностно-неактивного электролита, где C_1 — емкость, характеризующая приповерхностный слой электрода (область пространственного заряда), а C_2 — емкость двойного слоя на границе электрода с электролитом, которая может быть представлена в виде последовательно соединенных емкостей плотного и диффузного слоев.

суммарную емкость двух последовательно соединенных конденсаторов (см. вставку на рис. 5), характеризующих область объемного заряда (C_1) и двойной слой на границе висмута с раствором электролита (C_2). Очевидно, что эта суммарная емкость будет меньше емкости ДЭС на границе электрод/электролит.

В рамках рассмотренной выше модели границы полупроводникового электрода с электролитом Х. Геришером и сотр. [25] на примере графитового электрода была предложена оригинальная методика количественной обработки результатов емкостных измерений. Основная идея базировалась на том, что для описания ДЭС на границе графитового электрода с раствором (т. е., емкости C_2 на вставке к рис. 5) авторы [25] предложили использовать C , E -кривую для ртутного электрода в том же растворе, сместив ее по оси потенциалов до совпадения минимума емкости с положением $E_{\sigma=0}$ графитового электрода. Используя данный подход, из величин экспериментально измеренной суммарной емкости (C) на границе графитовый электрод/электролит и емкости ДЭС на модельной границе графита с раствором (C_2) можно рассчитать зависимость емкости области

объемного заряда (C_1) от скачка потенциала в этой области.

Базируясь на основной идее, высказанной в [25], в нашей работе [15] была предложена более обоснованная, на наш взгляд, методика обработки и анализа экспериментальных емкостных кривых. Не вдаваясь в детали, изложенные в [15], суть нашего подхода применительно к данным, полученным в настоящей работе, заключается в том, что, моделируя ДЭС на графитовом электроде с помощью емкостной кривой на ртутном электроде, мы сдвигаем последнюю в область более положительных потенциалов не до совпадения ее минимума с положением $E_{\sigma=0}$ графитового электрода, а лишь на величину $\Delta W/e$, где $\Delta W = (W_{Gr} - W_{Hg})$ — разность между работами выхода электрона из графита и ртути. Основанием для такого подхода служат следующие соображения. Если, проинтегрировав экспериментальные C , E -кривые на графитовом и ртутном электродах, построить зависимости $\sigma - E$, где σ — заряд двойного слоя, то можно установить, что при зарядах отрицательнее -5 мкКл/см² они практически параллельны. При этом зависимость $\sigma - E$ на ртутном электроде в этой области зарядов оказывается сдвинутой в катодном (отрицательном) направлении примерно на ~ 0.11 В относительно аналогичной зависимости на графитовом электроде. Такое расположение наблюдаемых σ , E -зависимостей хорошо согласуется с представлениями, развитыми в известных работах А.Н. Фрумкина с сотр. (см. главы 7, 8 в [26]) и подробно проанализированными в [27–29]. Согласно этим представлениям, в условиях идеальной поляризуемости и предполагаемого отсутствия хемосорбционного взаимодействия поверхности электродов из разных s , p -металлов с молекулами растворителей, при одинаковых относительно больших отрицательных зарядах поверхности разность потенциалов между σ , E -зависимостями адекватно коррелирует с разностью величин работ выхода электрона из этих металлов.

Согласно [30], величина работы выхода для ртути W_{Hg} составляет 4.52 эВ. К сожалению, для графита величины W_{Gr} , представленные в литературе (см., например [31–33]), характеризуются довольно широким разбросом (от 4.5 до 4.8 эВ), что связано с существенным влиянием на его свойства методов получения образцов и методов их подготовки к измерениям. В этих условиях мы можем лишь констатировать, что наблюдаемая величина разности потенциалов ~ 0.11 В между σ , E -зависимостями графитового и ртутного электродов при одинаковых значительных отрицательных зарядах

поверхности (< -5 мкКл/см²) не противоречит литературным данным о разнице между величинами работ выхода электрона для графита и ртути.

Если предположить, что в условиях идеальной поляризуемости суммарный скачок потенциала ϕ между графитом и водным раствором KPF₆ включает две составляющие: скачок ϕ_1 в области пространственного заряда и ϕ_2 — скачок в двойном слое, то измеряемая емкость $C(\phi)$ (см. вставку на рис. 5) может быть представлена в виде двух последовательно соединенных конденсаторов $C_1(\phi_1)$ и $C_2(\phi_2)$, отвечающих, соответственно, емкости области объемного заряда и емкости двойного слоя на границе графит/раствор:

$$\frac{1}{C(\phi)} = \frac{1}{C_1(\phi_1)} + \frac{1}{C_2(\phi_2)}. \quad (3)$$

На рис. 6. представлены зависимости емкости и заряда (рассчитанного интегрированием емкостных кривых) от потенциала ϕ , отсчитанного

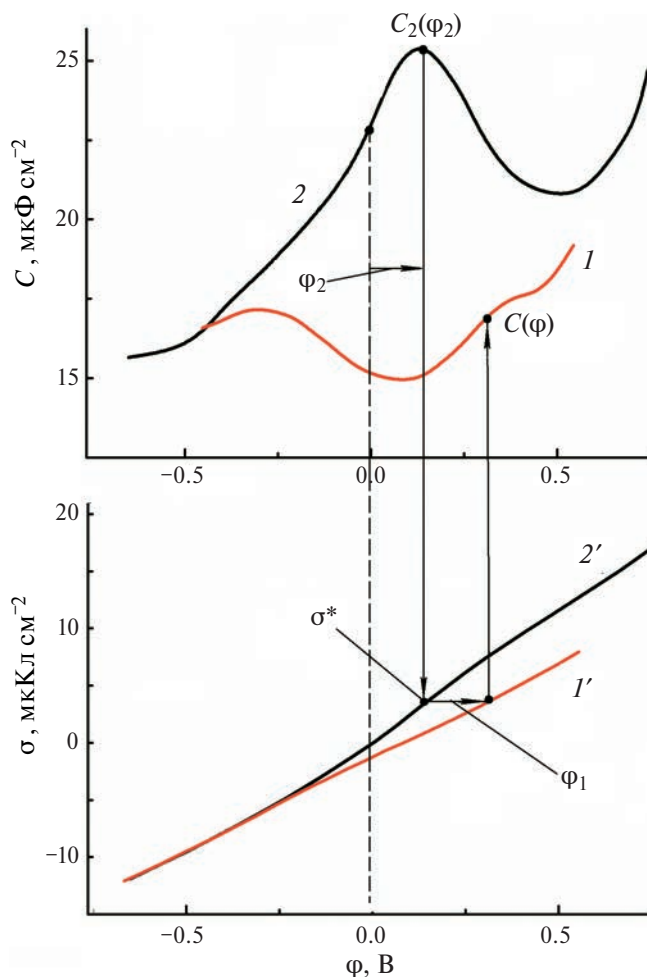


Рис. 6. Зависимости емкости (1, 2) и заряда (1', 2') ДЭС от потенциала ϕ в 0.1 М KPF₆ на обновляемом графитовом электроде (1 и 1') и ртутном электроде (2 и 2'), моделирующем границу графитового электрода с раствором электролита.

от потенциала нулевого заряда ртутного электрода, моделирующего границу графитового электрода с электролитом (его положение отмечено пунктиром). Таким образом, кривые 1 и 1' на рисунке относятся к экспериментальным данным, а 2 и 2' — к зависимостям, которые моделируют строение двойного слоя на границе графит/электролит.

Расчет зависимостей емкости области объемного заряда (C_1) от ϕ_1 (отметим, что при выполнении этих расчетов для описания границы графитового и, соответственно, ртутного электродов с раствором электролита не было необходимости разбивать емкость C_2 на емкости плотного и диффузного слоев) проводился следующим образом: на емкостной кривой 2 бралась произвольная точка $C_2(\phi_2)$. Этому значению емкости на границе графит/раствор отвечает заряд σ^* на кривой 2'. Поскольку заряды на последовательно соединенных конденсаторах одинаковы, величине σ^* отвечает суммарный скачок потенциала ϕ в двойном слое и в области объемного заряда, т. е. $\phi = \phi_1 + \phi_2$ на кривой 1', которому в свою очередь соответствует суммарная емкость $C(\phi)$. С помощью этой методики были рассчитаны зависимости скачков потенциала ϕ_1 и ϕ_2 от ϕ (рис. 7), а также зависимости емкости области объемного заряда (C_1) от скачка потенциала в этой области ϕ_1 в растворах разной концентрации KPF_6 (рис. 8). Зависимости $C_1 - \phi_1$ рассчитывали, используя вытекающее из соотношения (3) уравнение:

$$C_1(\phi_1) = \frac{C(\phi)C_2(\phi_2)}{C_2(\phi_2) - C(\phi)}. \quad (4)$$

Как следует из рис. 7, в рассматриваемом интервале потенциалов величина ϕ_1 положительна (т. е. графит является полупроводником n -типа)

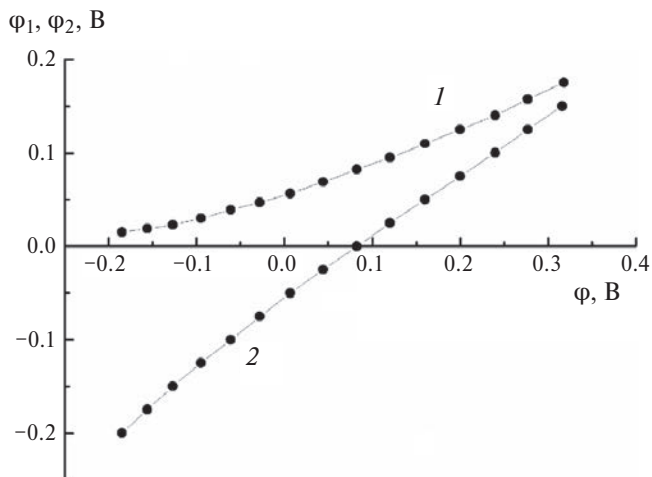


Рис. 7. Зависимости потенциалов ϕ_1 (1) и ϕ_2 (2) от суммарного скачка потенциала ϕ .

и увеличивается по мере смещения ϕ в положительную сторону. Это свидетельствует о том, что вклад скачка потенциала в поверхностном слое графита в общий скачок потенциала между электродом и раствором электролита увеличивается в том же направлении. И наоборот, при смещении ϕ в отрицательную сторону величина ϕ_1 уменьшается и $\phi_2 \rightarrow \phi$. Зависимость ϕ_2 от ϕ проходит через ноль при потенциале нулевого заряда графитового электрода.

На рис. 8а представлены результаты расчета зависимостей C_1 от ϕ_1 , выполненные для тех же двух концентраций электролита, приведенных на рис. 5. Как видно, при смещении ϕ_1 в положительном направлении (что соответствует сдвигу потенциала ϕ в ту же сторону) наблюдается монотонное снижение емкости C_1 от весьма больших значений к величинам, сопоставимым с емкостями двойного слоя на ртутном электроде и электродах из

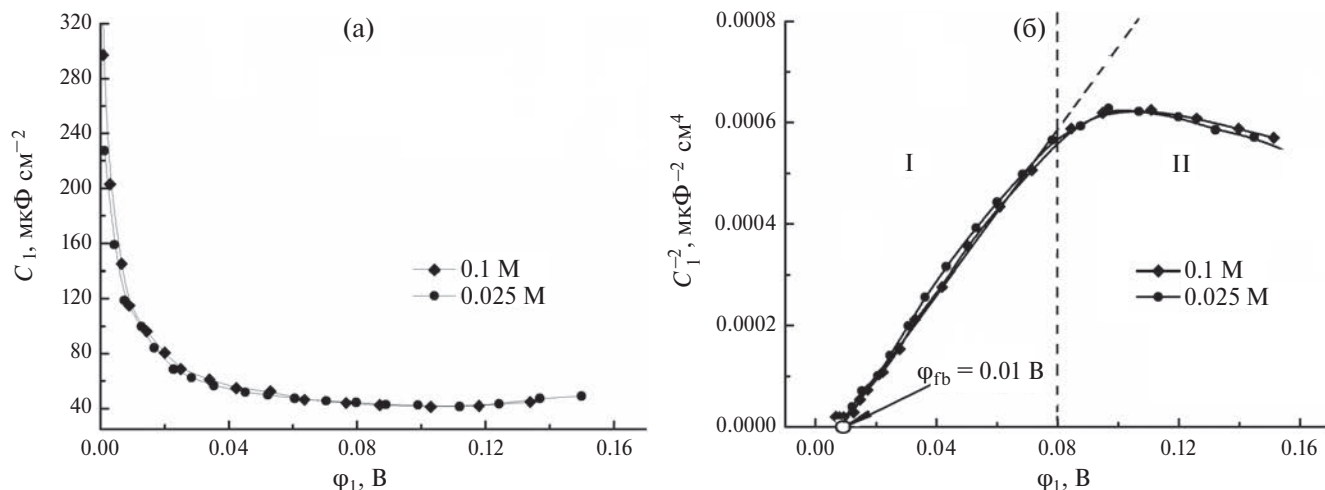


Рис. 8. Рассчитанные зависимости (а) $C_1 - \phi_1$ на обновляемом графитовом электроде в растворах KPF_6 разных концентраций (показаны на рисунке); (б) те же зависимости в координатах Мотта—Шоттки.

других s , p -металлов в водных растворах индифферентных электролитов [34, 35]. Очевидно, что результатом такого изменения C_1 от ϕ_1 является, с одной стороны, приближение измеряемой емкости C к емкости C_2 при наиболее отрицательных потенциалах. С другой стороны, ему должно отвечать значительное снижение измеряемой емкости графитового электрода (по сравнению с емкостями двойного слоя на ртутном электроде и электродах из других s , p -металлов) по мере смещения потенциала в область более положительных значений. Отметим, что именно такие зависимости наблюдаются нами на C , E -кривых, измеряемых на обновляемом графитовом электроде.

Еще одной особенностью экспериментальных C , E -зависимостей, фиксируемых на графитовом электроде, является наличие на них минимума (рис. 4) при $E_{\sigma} = 0$ в достаточно концентрированных растворах электролита, в которых такие минимумы на ртутном электроде (см. рис. 5 и 6) и на электродах из других s , p -металлов не наблюдаются. Эта особенность также, на наш взгляд, связана с влиянием емкости области пространственного заряда на суммарную емкость графитового электрода. Действительно, снижение измеряемой емкости C , связанное с последовательным присоединением емкости C_1 (примерно постоянной величины при потенциалах вблизи $\phi_1 = 0.08$ В) к емкости C_2 границы электрод/раствор, которая может быть представлена в виде последовательно соединенных емкостей плотного и диффузного слоев, формально эквивалентно эффекту снижения емкости плотной части ДЭС. Экспериментальные данные и расчеты показывают, что в подобных условиях минимумы емкости, связанные с максимальной диффузностью ДЭС при $E_{\sigma} = 0$, могут наблюдаться и в достаточно концентрированных растворах электролитов. При этом указанные минимумы являются менее выраженными и более растянутыми вдоль оси потенциалов. В качестве примера подобных систем могут быть приведены результаты исследований строения ДЭС на ряде металлов (см. [11, 36–38] и ссылки в этих работах) в условиях их сильного хемосорбционного взаимодействия с молекулами растворителей, приводящего к значительному снижению величин емкости плотной части ДЭС.

Изменение состава (концентрации) электролита несколько изменяет распределение суммарного скачка потенциала ϕ между областью пространственного заряда графитового электрода и на его границе с раствором. Вместе с тем, состав электролита не должен влиять на зависимость C_1

от ϕ_1 . Очевидно, что это условие будет соблюдаться, если емкостные кривые ртутного электрода, в качестве модели границы графит/электролит, действительно корректно характеризуют специфику взаимодействия графита с растворами электролитов. Как видно из рис. 8а, в пределах экспериментальной погрешности рассчитанные зависимости $C_1 - \phi_1$ действительно не зависят от концентрации электролита.

На рис. 8б рассчитанные зависимости C_1 от ϕ_1 показаны в координатах Мотта–Шоттки, т. е. $C_1^{-2} - \phi_1$ [39]. Условно, по характеру этих зависимостей, можно выделить следующие две области потенциалов (обозначены I и II на рис. 8б). Область I характеризуется наличием интервала потенциалов, в котором величина C_1^{-2} является линейной функцией ϕ_1 . Исходя из параметров этой прямой линии, можно получить важные характеристики полупроводникового материала, используемого в качестве электрода. Так, точка пересечения этой линии с абсциссой дает потенциал плоских зон ϕ_b , который составляет ~ 0.01 В, а концентрация носителей заряда в зоне проводимости N , рассчитанная из тангенса угла наклона этой линии b по соотношению:

$$b = \frac{d(C_1^{-2})}{d\phi_1} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N}, \quad (5)$$

где $\epsilon = 10-15$, $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ Ф/м, $e = 1.6 \times 10^{-19}$ Кл, оказалась равной довольно высокому значению $\sim 2.3 \times 10^{19}$ см $^{-3}$. Отметим, что полученная величина концентрации носителей заряда в зоне проводимости нашего графитового электрода не противоречит литературным данным, получаемым независимыми методами. Она достаточно близка к N , характерным для известных высоколегированных полупроводников, и примерно на 3–4 порядка меньше, чем у обычных металлов, для которых N по порядку величины составляет $10^{23}-10^{24}$ см $^{-3}$. На наш взгляд, используемый в работе графитовый электрод по своим характеристикам близок к висмутовому электроду [24]. Высокое значение величины N свидетельствует о том, что полупроводниковые свойства графитового электрода проявляются лишь при положительных зарядах его поверхности и при потенциалах, близких к $E_{\sigma=0}$, а при отрицательных зарядах он ведет себя как обычный металлический электрод.

В области потенциалов II, отвечающей значительным положительным зарядам поверхности графитового электрода, линейный ход зависимостей $C_1^{-2} - \phi_1$ нарушается. Подобные отклонения

от линейности наблюдаются для многих полупроводниковых систем. Основной причиной такого поведения зависимостей $C_1^{-2} - \varphi_1$ является, на наш взгляд, тот факт, что емкость C_1 области объемного заряда не может стремиться к нулю при смещении потенциала φ_1 в положительном направлении, т. е. ограничена определенной величиной. Другая возможная причина связана с тем, область потенциалов II характеризуется наличием так называемых “горбов” на емкостных кривых ртутного электрода, который используется нами в качестве модели для описания двойного слоя на границе графитового электрода с раствором. В литературе представлены результаты известных экспериментальных и теоретических исследований, посвященных детальному анализу возможных причин появления этих “горбов” на емкостных кривых. Так, в [40] их появление связывается с хемосорбционным взаимодействием молекул воды с металлами при высоких положительных зарядах поверхности, а в [23] с наличием эффекта специфической адсорбции анионов PF_6^- в этих условиях. Вполне вероятно, что учет этих особенностей строения границы ртутного электрода с водными растворами KPF_6 при высоких положительных потенциалах является дополнительным осложняющим фактором, который приводит к наблюдаемым отклонениям от линейности зависимостей $C_1^{-2} - \varphi_1$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что разработанная в ИХТТМ СО РАН методика приготовления графитового электрода для проведения электрохимических измерений в условиях механического обновления поверхности позволяет получать надежные и хорошо воспроизводимые данные о строении его границы раздела с растворами электролитов.

Установлено, что принципиальной особенностью графитового электрода являются его полупроводниковые свойства. При анализе результатов импедансных измерений это приводит к необходимости учета падения потенциала в поверхностном слое данного электрода (т. е. в области пространственного заряда). Именно этой особенностью объясняются весьма низкие величины измеряемой дифференциальной емкости при потенциалах, близких к $E_{\sigma=0}$ и отвечающих положительным зарядам поверхности.

Реализована новая методика обработки емкостных кривых, которая позволила рассчитать зависимость емкости в области пространственного заряда графитового электрода от скачка потенциала. Показано, что в условиях отсутствия

специфической адсорбции аниона PF_6^- , полученная зависимость вполне удовлетворительно описывается в рамках характерной для полупроводниковых материалов модели Мотта–Шоттки. Получены оценки потенциала плоских зон (0.01 В) и концентрации носителей заряда в зоне проводимости ($2.3 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$) исследованного графитового материала.

БЛАГОДАРНОСТИ

Настоящее исследование поддержано Программой развития Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, тема № АААА-А21-121011590088-4. Мы также выражаем глубокие благодарности сотруднику ИХТТМ СО РАН к. х. н. А.Г. Зелинскому за приготовление графитового электрода для измерений в условиях механического обновления и сотруднику кафедры электрохимии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова Э.Е. Левину за измерения на сканирующем электронном микроскопе.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Elliott, J.D., Papaderakis, A.A., Dryfe, R.A.W., and Carbone, P., The electrochemical double layer at the graphene/aqueous electrolyte interface: what we can learn from simulations, experiments, and theory, *Mater. Chem. C*, 2022, vol. 10, 15225. <https://doi.org/10.1039/d2tc01631a>
2. Kim, C.-H., Pyun, S.-I., and Kim, J.-H., An investigation of the capacitance dispersion on the fractal carbon electrode with edge and basal orientations, *Electrochim. Acta*, 2003, vol. 48, p. 3455. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00464-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00464-X)
3. Lobato, B., Suarez, L., Guardia, L., and Centeno, T.A., Capacitance and surface of carbons in supercapacitors, *Carbon*, 2017, vol. 122, p. 434. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.083>
4. Randin, J.-P. and Yeager, E., Differential Capacitance Study of Stress-Annealed Pyrolytic Graphite Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 1971, vol. 118(5), p. 711. <https://doi.org/10.1149/1.2408151>
5. Randin, J.-P. and Yeager, E., Differential Capacitance Study on the Basal Plane of Stress-Annealed Pyrolytic Graphite, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1972, vol. 36(2), p. 257. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(72\)80249-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(72)80249-3)
6. Goss, C.A., Brumfield, J.C., Irene, E.A., and Murray, R.W., Imaging the Incipient Electrochemical

- Oxidation of Highly Oriented Pyrolytic Graphite, *Anal. Chem.*, 1993, vol. 65(10), p. 1378.
<https://doi.org/10.1021/ac00058a014>
7. Panzer, R.E. and Elving, P.J., Nature of the Surface Compounds and Reactions Observed on Graphite Electrodes, *Electrochim. Acta*, 1975, vol. 20(9), p. 635.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(75\)90061-4](https://doi.org/10.1016/0013-4686(75)90061-4)
 8. Сафонов, В.А., Чоба, М.А., Булеев М.И. Кинетика поверхностной сегрегации атомов висмута на границе механически обновляемого электрода из сплава Ag-Bi с раствором поверхностно-неактивного электролита. *Электрохимия*. 2012. Т. 48. С. 181. [Safonov, V.A., Choba, M.A., and Buleev, M.I., Kinetic of surface segregation of bismuth atoms at the interface of a mechanically renewable Ag-Bi alloy electrode with a surface-inactive electrolyte solution, *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, p. 163.]
<https://doi.org/10.1134/S1023193512020152>
 9. Safonov, V.A. and Choba, M.A., Modeling of Surface Segregation Effects Observed on Renewed Electrodes of Eutectic Alloys, *Z. Phys. Chem.*, 2013, vol. 227(8), p. 1159.
<https://doi.org/10.1524/zpch.2013.0363>
 10. Safonov, V.A., Choba, M.A., and Petrii, O.A., The difference between interfaces formed by mechanically renewed gold and silver electrodes with acetonitrile and aqueous solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 2018, vol. 808, p. 278.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.12.020>
 11. Safonov, V.A., Choba, M.A., and Dolov, M.S., Specific features of the interaction of the surface of mechanically renewable aluminum electrode with molecules of aprotic solvents, *J. Electroanal. Chem.*, 2019, vol. 851, p. 113456.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113456>
 12. Safonov, V.A. and Choba, M.A., Structure of interfaces on mechanically renewed Sn, Pb, and Sn-Pb electrodes in acetonitrile solutions of surface inactive electrolytes, *J. Electroanal. Chem.*, 2022, vol. 904, p. 115951.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115951>
 13. Safonov, V.A. and Choba, M.A., Structure of the interface between a renewable Sn electrode and propylene carbonate solutions, *Mendeleev Commun.*, 2023, vol. 33, p. 726.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2023.09.043>
 14. Safonov, V.A. and Choba, M.A., Electrical double layer at the interface of a Pb electrode with propylene carbonate solutions, *Mendeleev Commun.*, 2024, vol. 34, p. 85.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2024.01.025>
 15. Safonov, V.A., Choba, M.A., and Dolov, M.S., Specific features of the interaction of a mechanically renewable graphite electrode with solutions based on propylene carbonate, *J. Electroanal. Chem.*, 2020, vol. 870, p. 114174.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114174>
 16. Зелинский, А.Г., Бек, Р.Ю. Твердый электрод с обновляемой путем среза поверхностью. *Электрохимия*. 1985. Т. 21. С. 66. [Zelinskii, A.G. and Bek, R.Y., Solid electrodes with surfaces renewed by cutting, *Sov. Electrochem.*, 1985, vol. 21, p. 62.]
 17. MacDonald, J.R., ZVIEW (Version 2.2) for Fitting Program, LEVM 6.0.
 18. Lasia, A., in: *Modern Aspects of Electrochemistry*, Conway B.E., Bockris J.O'M. and White R.E. (Eds.), N.Y.: Kluwer Acad., Plenum Pub., 1999, vol. 32, p. 143.
 19. Brug, G.J., Sluyters-Rehbach, M., Sluyters, J.H., and Hamelin, A., The kinetics of the reduction of protons at polycrystalline and monocrystalline gold electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 1984, vol. 181, p. 245.
[https://doi.org/10.1016/0368-1874\(84\)83633-3](https://doi.org/10.1016/0368-1874(84)83633-3)
 20. Сафонов, В.А., Чоба, М.А. Кинетика электровосстановления анионов $S_2O_8^{2-}$ на механически обновляемом серебряном электроде. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 21. [Safonov, V.A. and Choba, M.A., Kinetics of electroreduction of $S_2O_8^{2-}$ anions on mechanically renewable silver electrode, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 16.]
 21. Parsons, R. and Zobel, F.G.K., The interface between mercury and aqueous sodium dihydrogen phosphate, *J. Electroanal. Chem.*, 1965, vol. 9, p. 333.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-0728\(65\)85029-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-0728(65)85029-X)
 22. Grahame, D., The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity, *Chem. Rev.*, 1947, vol. 41, p. 441.
<https://doi.org/10.1021/cr60130a002>
 23. Baugh, L.M. and Parsons, R., The adsorption of potassium hexafluorophosphate at the mercury-water interface, *J. Electroanal. Chem.*, 1972, vol. 40, p. 407.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(72\)80386-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(72)80386-3)
 24. Дамаскин, Б.Б., Пальм, У.В., Сальве, М.А. Адсорбция диполей воды и строение плотной части двойного слоя на ртутном, висмутовом и кадмиевом электродах. *Электрохимия*. 1976. Т. 12. С. 232. [Damaskin, B.B., Palm, U.V., and Salve, M.A., Adsorption of water dipoles and structure of compact part of double-layer on mercury, bismuth, and cadmium electrodes, *Sov. Electrochem.*, 1976, vol. 12, p. 226.]
 25. Gerischer, H., McIntyre, R., Scherson, D., and Storck, W., Density of the electronic states of graphite: derivation from differential capacitance measurements, *J. Phys. Chem.*, 1987, vol. 91, p. 1930.
<https://doi.org/10.1021/j100291a049>
 26. Фрумкин, А.Н. Потенциалы нулевого заряда, М.: Наука, 1982. [Frumkin, A.N., Potentsialy nulevogo zaryada (Zero-Charge Potentials), Moscow: Nauka, 1982.]
 27. Damaskin, B.B., Safonov, V.A., and Petrii, O.A., Model of two limiting states for describing the properties of the electric double layer in the absence of specific adsorption of ions, *J. Electroanal. Chem.*, 1989, vol. 258, p. 13.
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(89\)85158-7](https://doi.org/10.1016/0022-0728(89)85158-7)
 28. Damaskin, B.B. and Safonov, V.A., Analysis of modern phenomenological approaches toward describing the

- structure and properties of the electrical double layer dense part on the metal solution interface, *Electrochim. Acta*, 1997, vol. 42(5), p. 737.
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(96\)00343-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(96)00343-X)
29. Емец, В.В., Дамаскин, Б.Б. Соотношение между потенциалом нулевого заряда и работой выхода электрона для *s*, *p*-металлов. *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 49. [Emets, V.V. and Damaskin, B.B., The relation between the potential of zero charge and work function for *s*, *p*-metals, *Russ. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, p. 45.]
30. Trasatti, S. and Lust, E., in: *Modern Aspects of Electrochemistry*, Conway, B.E., White, R.E., and Bockris, J.O'M. (Eds.), New York, Plenum Press, 1999, vol. 33, p. 1.
31. Jain, S.C. and Krishnan, K.S., The thermionic constants of metals and semi-conductors. I. Graphite, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1952, vol. 213, p. 143.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1952.0116>
32. Simonov, P.A. and Likholobov, V.A., Physicochemical Aspects of Preparation of Carbon-Supported Noble Metal Catalysts, in: *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*, Wieckowski, A., Savinova, E.R., and Vayenas, C.G. (Eds.), CRC Press, 2003, p. 409.
33. Rut'kov, E.V., Afanas'eva, E.Y., and Gall, N.R., Graphene and graphite work function depending on layer number on Re, *Diamond & Related Materials*, 2020, vol. 101, p. 107576.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107576>
34. Emets, V.V. and Damaskin, B.B., The structure of the electrical double layer on a liquid Pb-Ga alloy in aqueous, propylene carbonate and formamide solutions of electrolytes, *J. Electroanal. Chem.*, 2002, vol. 528, p. 57.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)00842-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)00842-2)
35. Емец, В.В., Дамаскин, Б.Б. Двойной электрический слой на жидком сплаве Sn-Ga в водных растворах. *Электрохимия*. 2004. Т. 40. С. 1017. [Emets, V.V. and Damaskin, B.B., Electrical double layer on liquid Sn-Ga alloy in aqueous solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 2004, vol. 40, p. 881.]
36. Damaskin, B.B., Safonov, V.A., and Petrii, O.A., Model of two limiting states for describing the properties of the electric double-layer in the absence of specific adsorption of ions, *J. Electroanal. Chem.*, 1989, vol. 258, p. 13.
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(89\)85158-7](https://doi.org/10.1016/0022-0728(89)85158-7)
37. Petrii, O.A. and Khomchenko, I.G., Electrochemical properties of platinum and palladium electrodes in acetonitrile solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 1980, vol. 106, p. 277.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(80\)80174-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(80)80174-4)
38. Сафонов, В.А., Соколов, С.А. Строение двойного электрического слоя на обновляемом алюминиевом электроде в диметилсульфоксидных и диметилформамидных растворах. *Электрохимия*. 1991. Т. 27. С. 1317. [Safonov, V.A. and Sokolov, S.A., Electric double-layer structure at the renewable aluminum electrode in dimethylsulfoxide and dimethylformamide solutions, *Sov. Electrochem.*, 1991, vol. 27, p. 1161.]
39. Gelderman, K., Lee, L., and Donne, S.W., Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott-Schottky Equation, *J. Chem. Educ.*, 2007, vol. 84(4), p. 685.
<https://doi.org/10.1021/ed084p685>
40. Damaskin, B.B. and Frumkin, A.N., Potentials of zero charge, interaction of metals with water, and adsorption of organic substances. III. Role of the water dipoles in the structure of the dense part of the electric double layer, *Electrochim. Acta*, 1974, vol. 19, p. 173.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(74\)85013-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(74)85013-9)

УДК 544.6.018.47-039.7

РЕКОМБИНАЦИЯ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В АМОРФНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ¹

© 2024 г. С. В. Новиков^{a, b, *}

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

^bНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 07.05.2024 г.

После доработки 19.06.2024 г.

Принята к публикации 20.06.2024 г.

Рассмотрена бимолекулярная рекомбинация носителей заряда в аморфных органических полупроводниках. Общей особенностью этих материалов является пространственная корреляция случайного энергетического ландшафта, в котором осуществляется прыжковый транспорт носителей заряда. Проведен расчет константы скорости рекомбинации, в том числе для случая локально упорядоченных материалов. Оказывается, что именно пространственная корреляция является причиной нарушения соотношения Ланжевена между подвижностями носителей заряда и константой скорости рекомбинации. Для разных источников энергетического беспорядка истинная константа скорости может быть как меньше, так и больше соответствующего ланжевеновского значения. Указаны перспективные классы органических полупроводников, константа скорости рекомбинации в которых может превышать ланжевеновское значение, что ведет к потенциальному увеличению эффективности генерации света в органических светодиодах. Органические полупроводники с малой величиной константы рекомбинации перспективны для использования в солнечных элементах. Рассмотрены особенности двумерной бимолекулярной рекомбинации в материалах на основе олиго- и политиофенов, в которых формируются двумерные ламеллы. Формальная константа скорости рекомбинации становится зависящей от концентрации носителей заряда, а учет пространственно-коррелированного энергетического беспорядка ведет к реализации разнообразных зависимостей константы скорости от концентрации носителей. Анализ вольт-амперных характеристик органических устройств позволяет сделать выбор между двумерной и трехмерной рекомбинацией.

Ключевые слова: аморфные органические полупроводники, плотность состояний, пространственная корреляция, бимолекулярная рекомбинация

DOI: 10.31857/S0424857024110049, EDN: NPOBJZ

CHARGE CARRIER RECOMBINATION IN AMORPHOUS ORGANIC SEMICONDUCTORS²

© 2024 S. V. Novikov^{a, b, *}

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

^bNational Research University Higher School of Economics, Moscow, Russia

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

Bimolecular recombination of charge carriers in amorphous organic semiconductors is considered. A common feature of these materials is the spatial correlation of the random energy landscape in which hopping transport of charge carriers occurs. The recombination rate constant for such materials was calculated including the case of locally ordered materials. It turns out that the spatial correlation of the random landscape causes violation of the Langevin relation between mobilities of charge carriers and the recombination rate constant. For different sources of energetic disorder the true rate constant can be either less or greater than the corresponding Langevin value. Promising classes of organic semiconductors are indicated where

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.

the recombination rate constant can exceed the Langevin value, leading to a potential increase in the efficiency of light generation in organic light-emitting diodes. Organic semiconductors with low recombination constants are promising for the use in solar cells. Features of two-dimensional bimolecular recombination in materials based on oligo- and polythiophenes, in which two-dimensional lamellae are formed, are considered. The formal recombination rate constant becomes dependent on the carrier concentration and effect of spatially correlated energetic disorder leads to the development of various rate constant dependences on the carrier concentration. Analysis of the current-voltage characteristics of organic devices gives the possibility to distinguish between two-dimensional and three-dimensional recombination.

Keywords: amorphous organic semiconductors, density of states, spatial correlation, bimolecular recombination

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших процессов с участием носителей заряда в аморфных органических полупроводниках является бимолекулярная рекомбинация носителей заряда. Рекомбинация носителей заряда имеет решающее значение для работы органических электронных устройств, таких как светодиоды [1, 2], солнечные элементы [3] и других электронных устройств [4, 5], а также для самого процесса создания проводящих органических полимеров, например электрохимического окисления [6–8]. В то же время основные характеристики бимолекулярной рекомбинации в аморфных материалах недостаточно изучены. Например, давно известен классический результат Ланжевена для константы скорости бимолекулярной рекомбинации

$$\gamma_L = \frac{4\pi e}{\epsilon} (\mu_+ + \mu_-), \quad (1)$$

где $\mu_{\pm}$ — соответствующие дрейфовые подвижности электронов и дырок, ϵ — диэлектрическая проницаемость. Однако же до сих пор нет общего согласия относительно справедливости соотношения Ланжевена для константы скорости γ в аморфных органических полупроводниках. Экспериментальные данные неоднозначны: в некоторых случаях γ оказывается довольно близко к γ_L [9–12], а в других ситуациях $\gamma \ll \gamma_L$ [13–16].

Одной из основных характеристик аморфных полупроводников является плотность состояний. Обычно принимается, что плотность состояний в органических полупроводниках имеет гауссову форму [17]. Кроме того, специфическим и очень общим свойством энергетического ландшафта в аморфных органических полупроводниках является очень сильная пространственная корреляция случайных энергий $U(\mathbf{r})$ носителя заряда [18–20]. Оказывается, пространственная корреляция случайного энергетического ландшафта сильно влияет на транспортные свойства органических полупроводников. В частности, полевая зависимость дрейфовой подвижности носителей

заряда $\mu(E)$ определяется функциональной формой пространственного убывания корреляционной функции случайной энергии носителя заряда $C(\mathbf{r}) = \langle U(\mathbf{r})U(0) \rangle$ (здесь угловые скобки означают статистическое усреднение по реализациям беспорядка) [19, 21, 22]. Во многих органических материалах доминирующий вклад в случайную энергию носителя заряда вносит электростатический вклад от случайно расположенных и ориентированных постоянных диполей или квадрупольей [19, 20]. В полярных органических материалах преобладает дипольный вклад и $C(\mathbf{r}) \propto 1/r$, а в неполярных — квадрупольный, при этом $C(\mathbf{r}) \propto 1/r^3$ [18, 19, 23]. Для точно решаемой модели одномерного транспорта показано, что при степенном затухании $C(\mathbf{r}) \propto 1/r^n$ полевая зависимость подвижности имеет вид $\ln \mu \propto E^{n/(n+1)}$ [19], компьютерное моделирование для трехмерной задачи дает такие же зависимости для дипольных и квадрупольных материалов [21], а размерность пространства влияет только на численные коэффициенты в соответствующих соотношениях [20]. Кроме того, пространственная корреляция случайного энергетического ландшафта сильно влияет на инжекцию носителей заряда в органические аморфные полупроводники [24, 25].

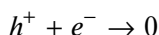
Можно ожидать столь же сильного влияния пространственной корреляции на рекомбинацию носителей заряда, поскольку рекомбинация в значительной степени зависит от взаимного движения носителей заряда противоположных знаков, приближающихся друг к другу. Ключевой вопрос заключается в следующем: ограничивается ли корреляционный эффект изменением величины подвижности, и, следовательно, мы можем ожидать применимости соотношения Ланжевена (1), или же эффект корреляции выходит за рамки тривиальной перенормировки значений подвижностей и соотношения (1) не выполняется? До недавнего времени однозначного ответа на этот вопрос не было.

В этой статье мы покажем, что эффект пространственной корреляции оказывает очень сильное влияние на рекомбинацию носителей

заряда и не сводится к простому изменению величины подвижностей.

БИМОЛЕКУЛЯРНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ КАК ДИФфуЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМАЯ РЕАКЦИЯ

Возможным приемлемым приближением для расчета константы скорости рекомбинации является рассмотрение динамики изолированной электронно-дырочной пары. Общей особенностью аморфных органических полупроводников является малая величина подвижности и коэффициента диффузии носителей. Следовательно, мы можем рассматривать процесс рекомбинации



как диффузионно-ограниченную реакцию. Возможным подходом к решению этой задачи является известный метод Смолуховского–Дебая [26]. Однако, даже эта ограниченная задача не может быть точно решена для случая рекомбинации зарядов в случайной среде. Важнейшим приближением является замена истинной случайной энергии носителя заряда в среде усредненным значением, при этом необходимо рассматривать условное среднее. Мы помещаем один из носителей в некоторую начальную точку $\mathbf{r} = 0$, в которой он имеет энергию U_0 , и считаем, что приближающийся заряд противоположного знака движется не в случайном ландшафте $U(\mathbf{r})$, а в усредненном $U(\mathbf{r} | U_0)$, для которого выполняется условие $U(0 | U_0) = U_0$. Для случайного гауссова ландшафта $U(\mathbf{r} | U_0) = U_0 \langle U(\mathbf{r}) U(0) \rangle / \sigma^2$, где дисперсия $\sigma^2 = \langle U^2 \rangle$ (существенно, что в нашем случае $\langle U \rangle = 0$). Это приближение по духу очень близко к приближению среднего поля. Используя этот подход, мы получаем константу рекомбинации $\gamma(U_0)$ для конкретного значения U_0 , и на последнем этапе нам необходимо провести усреднение $\gamma(U_0)$ по U_0 .

Полная энергия взаимодействия зарядов с учетом влияния среды равна

$$U(r) = -\frac{e^2}{\epsilon r} + qU_0 c(r), \quad (2)$$

где $c(r) = C(\mathbf{r})/\sigma^2$ (для изотропной и однородной среды корреляционная функция является функцией r). Фактор $q = \pm 1$ описывает конкретный тип случайного ландшафта среды. Например, для энергетического ландшафта, имеющего электростатическое происхождение (т. е. генерируемого диполями или квадрупольями), потенциальная яма для дырок является холмом для электронов,

поэтому эффективным дополнительным взаимодействием, генерируемым случайной средой, является отталкивание и $q = -1$ (заметим, что заряды в основном находятся в глубоких состояниях с $U_0 < 0$) [27]. Есть и другая возможность. Энергетический беспорядок может возникать из-за случайных флуктуаций конформаций молекул, при этом в некоторых случаях энергетические уровни электронов и дырок при изменении углов смещаются в одном направлении, поэтому эффективным дополнительным взаимодействием является притяжение и $q = +1$.

Используя подход Смолуховского–Дебая, мы получаем константу рекомбинации для энергии взаимодействия зарядов (2) и определенного значения U_0 [27]

$$\gamma(U_0) = \frac{4\pi D}{\lambda \exp[\beta U(R)] + \int_R^\infty \frac{dr}{r^2} \exp[\beta U(r)]}, \quad \beta = 1/kT, \quad (3)$$

где $D = D_+ + D_-$ — сумма коэффициентов диффузии, $R \approx 1$ нм — радиус рекомбинации и $\lambda = 4\pi D / k_g$, где k_g — константа скорости геминальной рекомбинации (мы будем рассматривать случай мгновенной геминальной рекомбинации с $k_g \rightarrow \infty$). Полную константу скорости рекомбинации можно получить усреднением выражения (3) по U_0 с использованием плотности занятых состояний

$$P_{\text{occ}}(U) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{(U - U_{\text{eq}})^2}{2\sigma^2}\right], U_{\text{eq}} = -\frac{\sigma^2}{kT},$$

которая смещена от начальной гауссовой плотности плотности заряда на среднюю энергию U_{eq} полностью отрелаксированных носителей (мы рассматриваем достаточно медленную рекомбинацию и предполагаем, что начальная быстрая энергетическая релаксация носителей закончилась). Окончательно

$$\gamma = \langle \gamma(U_0) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dU_0 \gamma(U_0) P_{\text{occ}}(U_0). \quad (4)$$

Основной результат уравнений (3) и (4) заключается в том, что беспорядок сам по себе не приводит к отклонению γ от γ_L . Причиной возможного отклонения является пространственная корреляция беспорядка.

Влияние электростатического дипольного беспорядка на константу скорости рекомбинации показано на рис. 1. Мы видим существенное

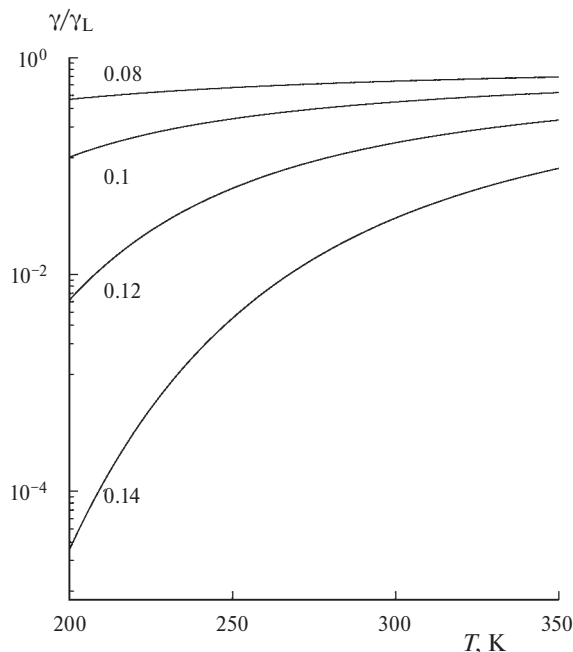


Рис. 1. Зависимость отношения γ/γ_L от температуры для беспорядка дипольного типа и различных значений σ (указано возле соответствующей кривой в эВ). Корреляционная функция имеет вид $c(r) = Aa/r$ с $A = 0.76$ (значение константы для простой кубической решетки [27]), а $a = 1$ нм — расстояние до ближайшего соседа; $\varepsilon = 3$.

уменьшение константы скорости, как и должно быть для беспорядка, обеспечивающего эффективное отталкивание зарядов противоположных знаков. Этот результат хорошо согласуется с экспериментальными данными по рекомбинации носителей в полярных органических материалах [13–15].

К настоящему времени нет экспериментальных подтверждений возможного увеличения γ по сравнению с γ_L (для случая $q = +1$ и дополнительного эффективного притяжения между носителями). Тем не менее, компьютерное моделирование показывает, что органические полупроводники с соответствующим энергетическим беспорядком могут существовать, конкретным примером является Spiro-DPVB_i [28]. Для этого соединения корреляционная функция имеет экспоненциальный вид $c(r) = \exp(-r/l)$ с $l \approx 1\text{--}2$ нм [29]. Аналитический расчет коэффициента усиления $\zeta = \gamma/\gamma_L$ можно провести только для $l \gg R$, и в результате получаем

$$\zeta \approx \frac{l}{R_{\text{Ons}}} \ln \left[\left(\frac{\sigma}{kT} \right)^2 \frac{l}{R_{\text{Ons}}} \right],$$

где $R_{\text{Ons}} = e^2/\varepsilon kT$ — радиус Онзагера; $R_{\text{Ons}} \approx 15$ нм при комнатной температуре и $\varepsilon = 3$. При

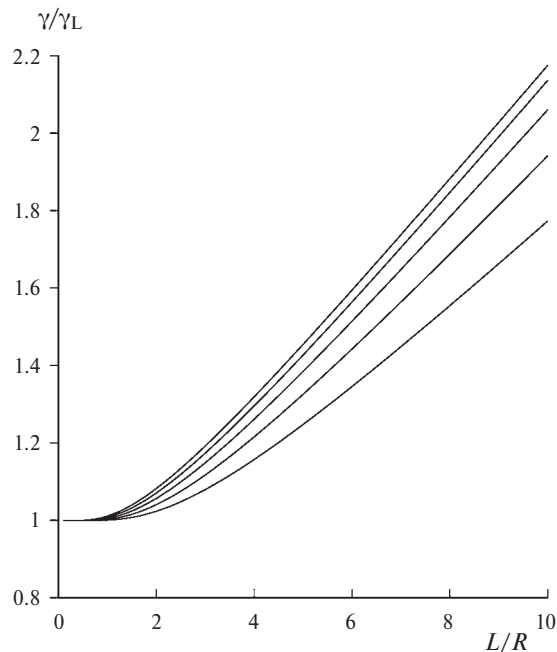


Рис. 2. Зависимость отношения γ/γ_L от l для притягивающего дополнительного взаимодействия и экспоненциальной корреляционной функции $c(r) = \exp(-r/l)$ для различных значений T , К: 150, 200, 250, 300 и 350 от нижней кривой к верхней соответственно; $R = 1$ нм, $\sigma = 0.1$ эВ и $\varepsilon = 3$.

ожидаемых значениях l и σ можно получить увеличение ζ на 10–20% (рис. 2).

Важность этой возможности трудно переоценить. Действительно, при прочих равных условиях увеличение γ приводит к соответствующему увеличению эффективности светодиодов. По этой причине важно указать перспективные классы органических полупроводников, в которых может быть реализован подходящий вид энергетического ландшафта и достигнуто увеличение константы скорости рекомбинации. Основными критериями являются: (1) необходим как можно более высокий локальный порядок (и, следовательно, максимальное значение l) и (2) следует избегать материалов, содержащих большое количество атомов азота или кислорода, что приводит к значительным дипольным или квадрупольным моментам и, следовательно, преобладанию электростатического вклада в общий энергетический беспорядок.

Именно так обстоит дело со Spiro-DPVB_i, его молекула не содержит ни атомов азота, ни кислорода, ни атомов галогенов. В крайнем случае, количество таких атомов должно быть минимальным. Некомпактная пространственная структура, опять-таки в духе структуры Spiro-DPVB_i, благоприятствует реализации большого конформационного вклада в σ .

Более проблематичной является возможность достижения большой длины корреляции. Перспективными материалами могут быть жидкокристаллические полупроводники [30]. Несмотря на достаточно упорядоченную природу жидкокристаллических полупроводников, было обнаружено, что эффекты беспорядка по-прежнему очень важны, и мы можем ожидать $l \approx 2\text{--}2.5$ нм или даже больше. Другими многообещающими материалами являются макроциклические ароматические углеводороды, которые также содержат только атомы С и Н, демонстрируют эффективный bipolarный транспорт носителей заряда и склонны к крупномасштабному упорядочению [31].

ДВУМЕРНАЯ БИМОЛЕКУЛЯРНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ

В некоторых органических полупроводниках, например в олиго- и политиофенах, при определенной обработке образуются плоские ламеллы, имеющие сильно различающуюся подвижность носителей заряда в плоскости ламеллы и вне плоскости [32]. В этих материалах можно рассматривать бимолекулярную рекомбинацию, происходящую в ламеллах, как двумерный процесс. Двумерная рекомбинация, рассматриваемая как диффузионно-контролируемая реакция, существенно отличается от трехмерной. Хорошо известно, что обычная схема расчета константы скорости рекомбинации, примененная в предыдущем разделе, дает $\gamma \rightarrow 0$ [33, 34]. Причина заключается в том, что при стремлении концентрации носителей заряда к 0 в пространстве малой размерности $d \leq 2$ невозможно обеспечить достаточную скорость поступления реагентов [35]. Это означает, что “константа” скорости рекомбинации в пространстве малой размерности зависит от концентрации носителей. Самый простой способ получить эту зависимость заключается во введении конечного верхнего предела $R_l \approx R/\sqrt{n}$ для интеграла в знаменателе (3), модифицированном для случая двумерного пространства (заметим, что n здесь двумерная концентрация носителей). Эта естественная модификация дает для двумерной $\gamma(U_0)$

$$\gamma(U_0) = \frac{2\pi D}{\lambda \exp[\beta U(R)] + \int_R^{R_l} \frac{dr}{r} \exp[\beta U(r)]}, \quad (5)$$

и для полной константы

$$\gamma = \langle \gamma(U_0) \rangle = \frac{n_R}{n} \int_{-\infty}^{\infty} dU_0 \frac{\gamma(U_0) P(U_0)}{1 + \exp[(U_0 - \mu)/kT]}, \quad (6)$$

где $n_R \approx 1/R^2$ — предельная концентрация носителей, μ — химический потенциал; для этого случая мы используем правильное усреднение с функцией Ферми-Дирака, а для трехмерного случая и $n \rightarrow 0$ мы использовали вместо него $P_{\text{occ}}(U_0)$.

Этот подход сразу же дает хорошо известный результат для случая отсутствия беспорядка $c(r) = 0$. Для рекомбинации, учитывающей только кулоновское взаимодействие между носителями $U(r) = -e^2/\epsilon r$, и для $n \ll 1/R_{\text{Ons}}^2$ интеграл в уравнении (5) примерно равен $\ln(R_l/R_{\text{Ons}}) = -\frac{1}{2} \ln(\pi R_{\text{Ons}}^2 n)$, поэтому главная логарифмическая асимптотика для γ имеет вид

$$\gamma \approx 4\pi D \left(\ln \frac{1}{R_{\text{Ons}}^2 n} \right)^{-1}, \quad (7)$$

точно такая же, как полученная ранее другим методом [36], а в противоположном пределе интеграл можно приближенно вычислить методом Лапласа, получив

$$\gamma \approx 2\pi^{3/2} D (R_{\text{Ons}}^2 n)^{1/2}, \quad (8)$$

которое отличается от известных результатов [36–38] численными коэффициентами порядка единицы, отражающими различную трактовку граничного условия при $r = R_l$. Очевидно, что это различие несущественно в силу приближенности всех подходов, использованных как ранее [36–38], так и в нашей работе: во всех случаях мы заменяем случайную смесь зарядов регулярной двумерной решеткой носителей и предполагаем, что форму ячейки решетки можно аппроксимировать идеальным кругом.

В аморфных материалах аналитический расчет даже в предельных случаях (7), (8) невозможен. Результаты численных расчетов показаны на рис. 3 для случая дипольной корреляционной функции. Особенностью же экспоненциальной корреляционной функции является возникновение широкой области, в которой $\ln(\gamma/\gamma_R)$ — линейная функция от $\ln(n/n_R)$, так что $\gamma/\gamma_R \propto (n/n_R)^s$ (рис. 4). Показатель s является функцией отношения kT/σ (рис. 5). Линейная область $\ln \gamma \propto \ln n$ хорошо выявлена при умеренных значениях $l = 5\text{--}10$ нм, и при этом s практически не зависит от l (рис. 5). При меньших и больших значениях l эта линейная область исчезает. Для дипольной корреляционной функции такой линейной области не существует (рис. 3).

Наши результаты показывают также, что увеличение константы скорости двумерной

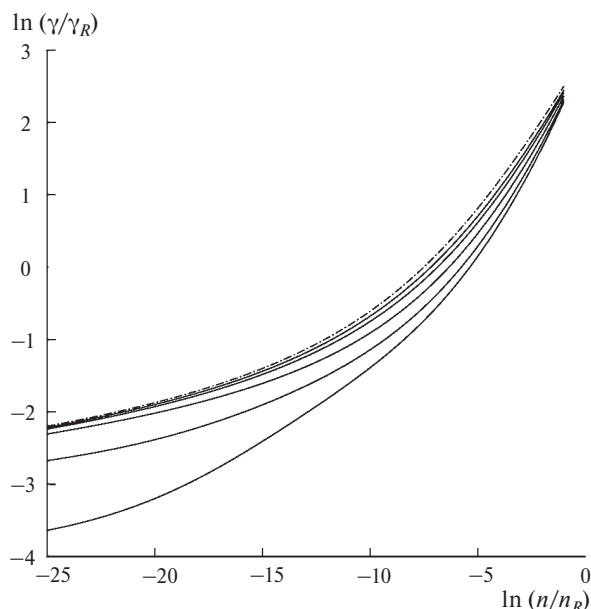


Рис. 3. Зависимость отношения γ/γ_R от концентрации носителей n/n_R для двумерной рекомбинации с отталкивающим дополнительным взаимодействием и дипольной корреляционной функцией $c(r) = 0.76a/r$ с $a = 1$ нм для различных значений σ , эВ: 0.05, 0.07, 0.1, 0.13 и 0.15; $T = 300$ К, $R = 1$ нм, $\epsilon = 3$, $\gamma_R = 2\pi D$. Пунктирная линия с точками соответствует случаю отсутствия беспорядка. Линии, расположенные ближе к этой линии разделения, соответствуют меньшим значениям σ .

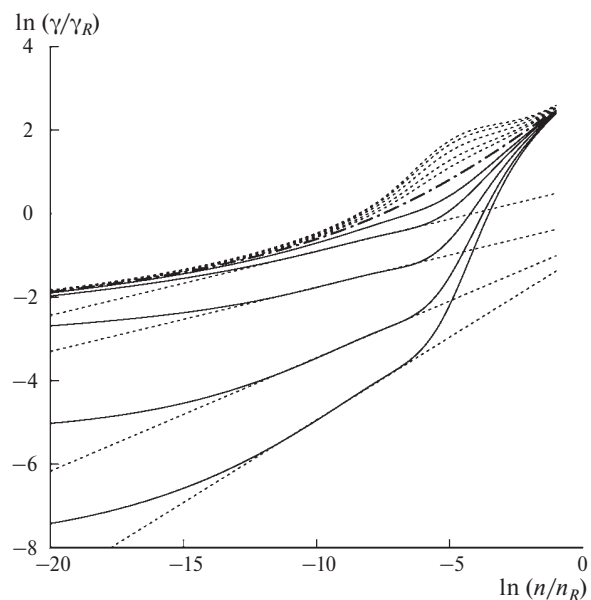


Рис. 4. Зависимость отношения γ/γ_R от концентрации носителей n/n_R для двумерной рекомбинации с притягивающим (штриховые линии) и отталкивающим (сплошные линии) дополнительным взаимодействием и экспоненциальной корреляционной функцией $c(r) = \exp(-r/l)$ с $l = 5$ нм для различных значений σ , эВ: 0.05, 0.07, 0.1, 0.13 и 0.15; $T = 300$ К, $R = 1$ нм, $\epsilon = 3$. Пунктирная линия с точками показывает случай отсутствия беспорядка. Линии, расположенные ближе к этой линии разделения, соответствуют меньшим значениям σ . Пунктирные прямые линии показывают область, где $\gamma \propto n^s$.

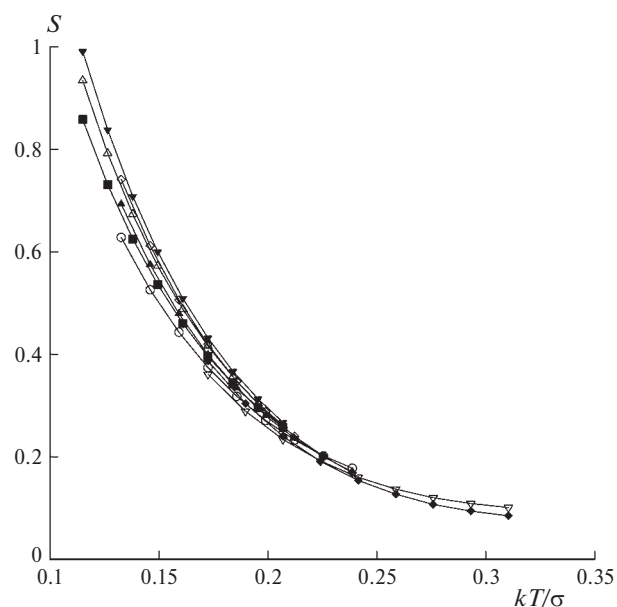


Рис. 5. Зависимость показателя степени s в отношении $\gamma \propto n^s$ от kT/σ при $q = -1$ и $c(r) = \exp(-r/l)$. Приведены разные кривые для l , равного 5 нм, 7 нм и 10 нм (мы используем разные символы для разных комбинаций l и σ , но все кривые довольно близки друг к другу, поэтому мы не даем более точных обозначений для отдельных кривых). Для меньшего и большего l линейная область на рис. 4 развита недостаточно.

рекомбинации для притягивающего взаимодействия между носителями более выражено, чем в случае трехмерной рекомбинации.

ТОК, ОГРАНИЧЕННЫЙ ПРОСТРАНСТВЕННЫМ ЗАРЯДОМ ДЛЯ СЛУЧАЯ ДВУМЕРНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ

Нетривиальная зависимость γ_{2D} от плотности носителей приводит к модификации кинетики рекомбинации. Экспериментальные данные по кинетике рекомбинации и простые оценки показывают, что типичный диапазон плотности носителей составляет $n/n_R = 10^{-5} - 10^{-3}$ [35, 38–40] (обычно 1–2 порядка величины). В ограниченном диапазоне изменения n степенная зависимость $\gamma \propto n^s$ приблизительно справедлива. Кинетическое уравнение рекомбинации в предположении равенства концентраций электронов и дырок имеет вид

$$\frac{dn}{dt} = \gamma_0 n^{2+s}$$

и $n(t) \propto t^{-p}$ с $p = 1/(1+s)$ для $t \rightarrow \infty$. Указанием на двумерный характер рекомбинации является малая величина p , а именно $p < 1$. К сожалению, во многих ситуациях возникает осложнение из-за эффектов дисперсионного (неравновесного)

транспорта, когда D и, следовательно, γ_0 зависит от t : $\gamma_0 \propto t^{-\alpha}$, $0 < \alpha < 1$, поэтому $p = (1 - \alpha)/(1 + s)$, и p может быть меньше 1 даже для $s = 0$. Исследование тока, ограниченного стационарным пространственным зарядом, могло бы преодолеть это осложнение.

Типичная полевая зависимость плотности тока инжекции $J_i(E_i)$ для органических полупроводников в различных моделях имеет вид

$$J_i = J_0 \frac{E_i}{E_0} \exp(\sqrt{E_i / E_0}),$$

где E_i — электрическое поле на электроде [41, 42]. Используя J_0 и E_0 в качестве масштабов поля и тока (для простоты мы предполагаем одинаковые параметры для обоих электродов), мы можем записать уравнение для поля и уравнения для тока, ограниченного объемным зарядом (**ТОПЗ**) в безразмерной форме

$$\frac{d\omega^2}{dz} = K(j_+ - j_-),$$

$$\frac{dj_+}{dz} = -G \frac{j_+ j_-}{\omega^2},$$

$$\frac{dj_-}{dz} = G \frac{j_+ j_-}{\omega^2},$$

где $\omega = E / E_0$, $j_{\pm} = J_{\pm} / J_0$, $J_{\pm} = e\mu_{\pm}E(p, n)$, $z = x/L$, где L — толщина транспортного слоя, а p и n — трехмерные концентрации дырок и электронов. Анод расположен в точке $z = 0$, а катод в точке $z = 1$ [43]. Как будет видно, наиболее благоприятной ситуацией для проявления существенной разницы между трехмерной и двумерной рекомбинациями является случай слабого поля, по этой причине мы не учитываем полевую зависимость подвижностей. Параметры K и G равны

$$K = \frac{8\pi L J_0}{e\mu_+ E_0^2} \left(1 + \frac{\mu_+}{\mu_-}\right),$$

$$G = \frac{\gamma L J_0}{e\mu_+ \mu_- E_0^2}.$$

Если рассматривать двумерную рекомбинацию с $\gamma = \gamma_0 n^s$ с простейшим разумным обобщением для случая неравных p и n , а именно $\gamma = \gamma_0 (p + n)^s$, то уравнение для j_+ следует модифицировать

$$\frac{dj_+}{dz} = -G_s \left(j_+ + \frac{\mu_+}{\mu_-} j_- \right)^s \frac{j_+ j_-}{\omega^{2+s}}$$

(с соответствующей модификацией для j_-) где

$$G_s = \frac{\gamma_0 L J_0^{1+s}}{e^{1+s} \mu_+^{1+s} \mu_-^{2+s} E_0^2}. \text{ Здесь мы используем трех-}$$

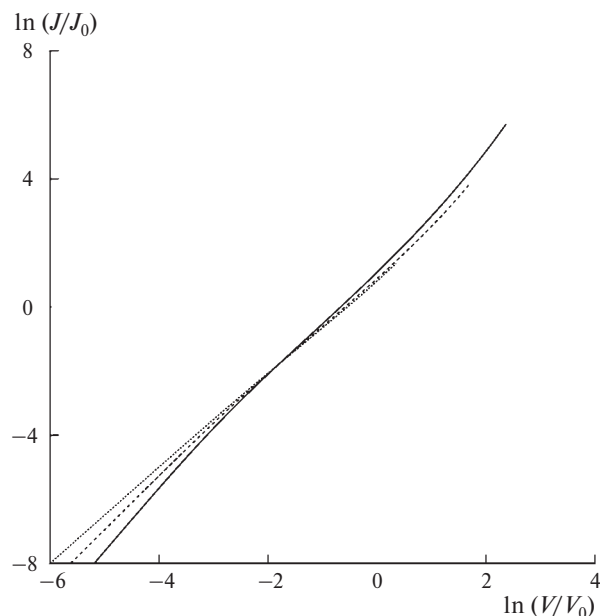


Рис. 6. ВАХ для случая равных подвижностей и также $\gamma = \gamma_0 n^s$ для $s = 1$ (пунктирная линия) и $s = 2$ (штрихпунктирная линия). Сплошная кривая соответствует трехмерной рекомбинации. $K = 1$, $G_s = 1$, $E_0 = 1 \times 10^5$ В/см и $T = 300$ К. Для $L = 1 \mu$ и типичных значений соответствующих параметров $V_0 = 1-10$ В.

мерную концентрацию носителей, считая, что $n_{2D} = n_{3D}d$, где d есть толщина ламеллы. Мы в основном будем рассматривать случай равных подвижностей $\mu_+ = \mu_- = \mu$.

Результат для вольт-амперных характеристик (**ВАХ**) показан на рис. 6. Оказывается, признаком двумерной рекомбинации является специфическое поведение логарифмической производной $\Omega = d(\ln J)/d(\ln V)$ при низких значениях V . Для 3D-рекомбинации и низких V $J \propto V^2$, и $\Omega \rightarrow 2$, а для двумерной рекомбинации с $\gamma = \gamma_0 n^s$ Ω стремится к некоторой константе, меньшей 2 и уменьшающейся с увеличением s (рис. 7). Существенно, что возможная вариация K или G_s не разрушает эту особенность ВАХ. Такое поведение является признаком двумерной рекомбинации носителей заряда. Однако сама возможность использовать этот критерий для наблюдения двумерной рекомбинации решающим образом зависит от тщательных измерений ВАХ при низком напряжении.

РЕКОМБИНАЦИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ С ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫМИ ХВОСТАМИ ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ

Гауссова плотность состояний естественным образом возникает в моделях органических аморфных полупроводников, в которых предполагается отсутствие локального порядка [17, 22].

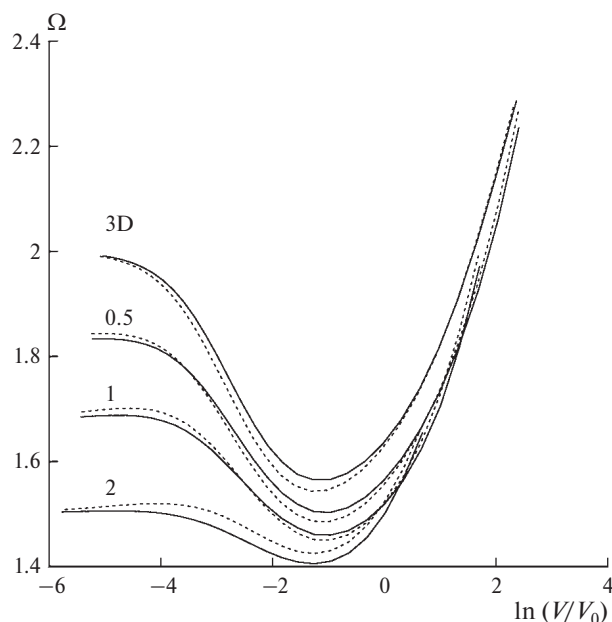


Рис. 7. Зависимость логарифмической производной $\Omega = d(\ln J)/d(\ln V)$ от $\ln V$ для различных значений s , указанных рядом с соответствующей кривой, $K = 1$ и $G_s = 1$; верхняя кривая – кривая трехмерной рекомбинации. Сплошные линии показывают зависимость для $\mu_+ = \mu_-$, пунктирные линии – зависимость для $\mu_+ = 2\mu_-$.

Если же в материале существует локальный порядок, то при достаточном размере локально-упорядоченных областей в дипольных и квадрупольных органических материалах возникают экспоненциально убывающие хвосты плотности состояний [44]. Такая модификация плотности состояний приводит к сильному изменению зависимости константы скорости рекомбинации от существенных параметров. Рекомбинация носителей заряда для полупроводников с пространственно-коррелированным беспорядком и экспоненциальными хвостами плотности состояний представляет собой обширную и практически неисследованную область органической электроники. Так, например, если хвост плотности совпадает с характерной энергией E_0 , то в режиме дисперсионного транспорта $kT < E_0$ естественным образом возникает существенная зависимость γ от концентрации носителей заряда. Здесь мы приведем только один частный, но интересный результат, а именно приближенную (но выполняющуюся с хорошей точностью) симметрию констант скорости рекомбинации для $q = \pm 1$ и дипольной корреляционной функции. Для определенного класса полупроводников с локальным порядком плотность состояний имеет симметричный вид и может быть аппроксимирована функцией

$$P(U) = \frac{1}{2E_0} \exp(-|U|/E_0), \quad (9)$$

поскольку в нашем случае наиболее важны именно хвосты плотности состояний [44]. Для симметричной плотности состояний константа γ вычисляется по тем же формулам (2), (3) и (5), только с использованием плотности состояний (9). Для $c(r) = r_0/r$ интеграл в знаменателе выражения (3) равен

$$\int_R^\infty \frac{dr}{r^2} \exp[\beta U(r)] \approx \frac{1}{R_e} \left(1 - e^{-R_e/R}\right),$$

$$R_e = R_{\text{Ons}} - q r_0 \beta U.$$

Для $kT \leq U_0$ наиболее важна область $U \rightarrow -\infty$, кроме того, обычно $R_{\text{Ons}} \gg R$, поэтому экспоненциальным членом можно пренебречь, и окончательно

$$\gamma^\pm \approx \gamma_L \mp 4\pi D r_0 \beta \frac{n_0}{n} \int_{-\infty}^\infty dU \frac{UP(U)}{1 + \exp\left(\frac{U - \mu}{kT}\right)},$$

$$\gamma^+ + \gamma^- \approx 2\gamma_L, \quad (10)$$

здесь $\gamma^\pm$ означает константу скорости рекомбинации для $q = \pm 1$. Проверка справедливости соотношения (10) показана на рис. 8. Когда γ^- становится очень мала и приближается к 0, соотношение (10) для суммы констант нарушается, но для γ^+ оно по-прежнему выполняется.

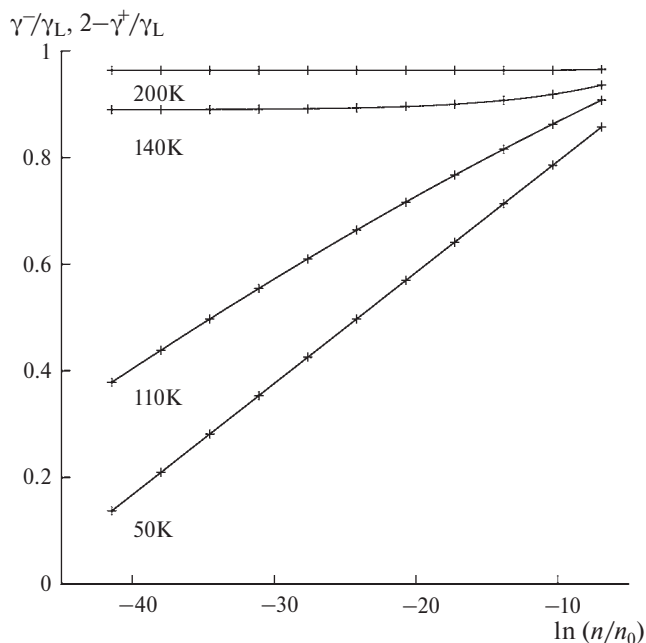


Рис. 8. Зависимость γ^-/γ_L (крестики) и $2 - \gamma^+/\gamma_L$ (линии) от концентрации носителей заряда для разных температур (указаны у кривых) для экспоненциальной плотности состояний с $E_0 = 0.01$ эВ и дипольной корреляционной функцией с $r_0 = 1$ нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрено влияние пространственной корреляции случайного энергетического ландшафта в аморфных органических полупроводниковых материалах на бимолекулярную рекомбинацию носителей заряда. Оказывается, корреляция приводит к отклонению константы скорости рекомбинации от ланжевеновского значения γ_L . Для электростатического беспорядка результирующая константа скорости становится меньше γ_L , тогда как для конформационного беспорядка может быть достигнут противоположный эффект. Учет локального упорядочивания ведет к появлению экспоненциально убывающих хвостов плотности состояний и существенно меняет поведение константы скорости рекомбинации. Мы рассмотрели также особенности двумерной рекомбинации в органических материалах, содержащих плоские ламеллы. В этом случае рекомбинация носит двумерный характер и формальная “константа” скорости рекомбинации зависит от плотности носителей, а коррелированный энергетический беспорядок существенно влияет на эту зависимость. Для тока, ограниченного пространственным зарядом, конкретная форма ВАХ может указывать на доминирование двумерной рекомбинации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (федеральный контракт ИФХЭ РАН № 122011300052-1) и Программы фундаментальных исследований Национального исследовательского университета “Высшая школа экономики”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shinar, J. and Shinar, R., Organic light-emitting devices (oleds) and oled-based chemical and biological sensors: an overview, *J. Physics D*, 2008, vol. 41, no. 13, p. 133001.
2. Kim, J.J., Han, M.K., and Noh, Y.Y., Flexible oleds and organic electronics, *Semicond. Sci. Technol.*, 2011, vol. 26, no. 3, p. 030301.
3. Günes, S., Neugebauer, H., and Sariciftci, N.S., Conjugated polymer-based organic solar cells, *Chem. Rev.*, 2007, vol. 107, no. 4, p. 1324.
4. Shim, Y.B. and Park, J.H., Humidity sensor using chemically synthesized poly (1, 5-diaminonaphthalene) doped with carbon, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, no. 1, p. 381.
5. Heremans, P., Gelinck, G.H., Muller, R., Baeg, K.J., Kim, D.U., and Noh, Y.Y., Polymer and organic non-volatile memory devices, *Chem. Mater.*, 2011, vol. 23, no. 3, p. 341.
6. *Organic electrochemistry*, Hammerich, O., Speiser, B., Eds, Boca Raton: CRC press, 2016. 1736 p.
7. *Solid state electrochemistry I: fundamentals, materials and their applications*, Kharton, V.V., Ed., Boca Raton: John Wiley-VCH, 2009. 527 p.
8. Bouwmeester, H. and Gellings, P., Handbook of solid state electrochemistry, Boca Raton: CRC press, 1997. 704 p.
9. Pivrikas A., Juška, G., Österbacka, R., Westerling, M., Viliunas, M., Arlauskas, K., and Stubb, H., Langevin recombination and space-charge-perturbed current transients in regiorandom poly(3-hexylthiophene), *Phys. Rev. B*, 2005, vol. 71, no. 12, p. 125205.
10. Kuik, M., Wetzelaer, G.A.H., Laddé, J.G., Nicolai, H.T., Wildeman, J., Sweelssen, J., and Blom, P.W.M., The effect of ketone defects on the charge transport and charge recombination in polyfluorenes, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, vol. 21, no. 23, p. 4502.
11. Kuik, M., Nicolai, H.T., Lenes, M., Wetzelaer, G.A.H., Lu, M., and Blom, P.W.M., Determination of the trap-assisted recombination strength in polymer light emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, vol. 98, no. 9, p. 093301.
12. Wetzelaer, G.A.H., Kuik, M., Nicolai, H.T., and Blom, P.W.M., Trap-assisted and langevin-type recombination in organic light-emitting diodes, *Phys. Rev. B*, 2011, vol. 83, no. 16, p. 165204.
13. Lakhwani, G., Rao, A., and Friend, R.H., Bimolecular recombination in organic photovoltaics, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2014, vol. 65, no. 1, p. 557.
14. Proctor, C.M., Kuik, M., and Nguyen, T.Q., Charge carrier recombination in organic solar cells, *Prog. Polym. Sci.*, 2013, vol. 38, no. 12, p. 1941.
15. Kniepert, J., Lange, I., van der Kaap, N.J., Koster, L.J.A., and Neher, D., A conclusive view on charge generation, recombination, and extraction in as-prepared and annealed p3ht: pcbm blends: Combined experimental and simulation work, *Adv. Energy Mater.*, 2013, vol. 4, no. 7, p. 1301401.
16. Deibel, C., Wagenpfahl, A., and Dyakonov, V., Origin of reduced polaron recombination in organic semiconductor devices, *Phys. Rev. B*, 2009, vol. 80, no. 7, p. 075203.
17. Bässler, H., Charge transport in disordered organic photoconductors. A Monte Carlo study, *Phys. Status Solidi B*, 1993, vol. 175, no. 1, p. 15.
18. Novikov, S.V. and Vannikov, A.V., Cluster structure in the distribution of the electrostatic potential in a lattice of randomly oriented dipoles, *J. Phys. Chem.*, 1995, vol. 99, no. 40, p. 14573.

19. Dunlap, D.H., Parris, P.E., and Kenkre, V.M., Charge-dipole model for the universal field dependence of mobilities in molecularly doped polymers, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, vol. 77, no. 3, p. 542.
20. Novikov, S.V. and Vannikov, A.V., Hopping charge transport in disordered organic materials: Where is the disorder? *J. Phys. Chem. C*, 2009, vol. 113, no. 6, p. 2532.
21. Novikov, S.V., Dunlap, D.H., Kenkre, V.M., Parris, P.E., and Vannikov, A.V., Essential role of correlations in governing charge transport in disordered organic materials, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, vol. 81, no. 20, p. 4472.
22. Novikov, S.V., Charge-carrier transport in disordered polymers, *J. Polym. Sci. B*, 2003, vol. 41, no. 21, p. 2584.
23. Novikov, S.V., Dunlap, D.H., and Kenkre, V.M., Charge-carrier transport in disordered organic materials: dipoles, quadrupoles, traps, and all that, *SPIE Proceedings*, 1998, vol. 3471, p. 181.
24. Novikov, S.V. and Malliaras, G.G., Energetic disorder at the metal-organic semiconductor interface, *Phys. Rev. B*, 2006, vol. 73, no. 3, p. 033308.
25. Tutis, E., Batistic, I., and Berner, D., Injection and strong current channeling in organic disordered media, *Phys. Rev. B*, 2004, vol. 70, no. 16, p. 161202.
26. Rice, S.A., *Diffusion-Limited Reactions*, Amsterdam: Elsevier, 1985. 404 p.
27. Novikov, S.V., Bimolecular recombination of charge carriers in polar amorphous organic semiconductors: Effect of spatial correlation of the random energy landscape, *J. Phys. Chem. C*, 2018, vol. 122, no. 40, p. 22856.
28. Massé, A., Friederich, P., Symalla, F., Liu, F., Meded, V., Coehoorn, R., Wenzel, W., and Bobbert, P.A., Effects of energy correlations and superexchange on charge transport and exciton formation in amorphous molecular semiconductors: An *ab Initio* study, *Phys. Rev. B*, 2017, vol. 95, no. 11, p. 115204.
29. Novikov, S.V., Enhanced bimolecular recombination of charge carriers in amorphous organic semiconductors: Overcoming the Langevin limit, *J. Phys. Chem. C*, 2019, vol. 123, no. 31, p. 18854.
30. *Liquid Crystalline Semiconductors: Materials, Properties and Applications*, Bushby, R.J., Kelly, S.M., and O'Neill, M., Eds, Dordrecht: Springer, 2012. 274 p.
31. Nakanishi, W., Yoshioka, T., Taka, H., Xue, J.Y., Kita, H., and Isobe, H., [n]cyclo-2,7-naphthylenes: Synthesis and isolation of macrocyclic aromatic hydrocarbons having bipolar carrier transport ability, *Angew. Chem.*, 2011, vol. 123, no. 23, p. 5435.
32. Sirringhaus, H., Brown, P.J., Friend, R.H., Nielsen, M.M., Bechgaard, K., Langeveld-Voss, B.M.W., Spiering, A.J.H., Janssen, R.A.J., Meijer, E.W., Herwig, P., and de Leeuw, D.M., Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers, *Nature*, 1999, vol. 401, no. 6754, p. 685.
33. Emeis, C.A. and Fehder, P.L., Microscopic mechanism for diffusion and the rates of diffusion-controlled reactions in simple liquid solvents, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, vol. 92, no. 8, p. 2246.
34. Freeman, D.L. and Doll, J.D., The influence of diffusion on surface reaction kinetics, *J. Chem. Phys.*, 1983, vol. 78, no. 10, p. 6002.
35. Novikov, S., Two-dimensional bimolecular recombination in amorphous organic semiconductors, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, vol. 22, no. 3, p. 1174.
36. Nenashev, A.V., Jansson, F., Baranovskii, S.D., Österbacka, R., Dvurechenskii, A.V., and Gebhard, F., Role of diffusion in two-dimensional bimolecular recombination, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, vol. 96, no. 21, p. 213304.
37. Greenham, N.C. and Bobbert, P.A., Two-dimensional electron-hole capture in a disordered hopping system, *Phys. Rev. B*, 2003, vol. 68, no. 24, p. 245301.
38. Juška, G., Genevičius, K., Nekrašas, N., Sliaužys, G., and Österbacka, R., Two dimensional Langevin recombination in regioregular poly(3-hexylthiophene), *Appl. Phys. Lett.*, 2009, vol. 95, no. 1, p. 013303.
39. Sliaužys, G., Juška, G., Arlauskas, K., Pivrikas, A., Österbacka, R., Scharber, M., Mozer, A., and Sariciftci, N.S., Recombination of photogenerated and injected charge carriers in π -conjugated polymer/fullerene blends, *Thin Solid Films*, 2006, vol. 511–512, p. 224.
40. Pivrikas, A., Sariciftci, N.S., Juška, G., and Österbacka, R., A review of charge transport and recombination in polymer/fullerene organic solar cells, *Prog. Photovoltaics*, 2007, vol. 15, no. 8, p. 677.
41. Scott, J.C. and Malliaras, G.G., Charge injection and recombination at the metal-organic interface, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, vol. 299, no. 2, p. 115.
42. Burin, A.L. and Ratner, M.A., Charge injection into disordered molecular films, *J. Polym. Sci. B*, 2003, vol. 41, no. 21, p. 260.
43. Lampert, M.A. and Mark, P., *Current Injection in Solids*, New York: Academic Press, 1970. 351 p.
44. Novikov, S.V., Density of states in locally ordered amorphous organic semiconductors: Emergence of the exponential tails, *J. Chem. Phys.*, 2021, vol. 154, no. 12, p. 124711.

УДК 544.65

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ АКТИВНОГО СЛОЯ ИЗ УГЛЕРОДНОЙ САЖИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМБИНИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В СОСТАВЕ ЯЧЕЙКИ ВАНАДИЕВОЙ ПРОТОЧНОЙ БАТАРЕИ

© 2024 г. А. Н. Воропай^{a, b, *}, Е. Д. Владимир^a, Е. С. Осетров^b,
А. А. Усенко^c, Е. О. Дерябина^a, В. В. Зуева^a

^aГосударственный университет “Дубна”, Дубна, Россия

^bАО “МПОТК “ТЕХНОКОМПЛЕКТ”, Дубна, Россия

^cФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

*e-mail: voropay@uni-dubna.ru

Поступила в редакцию 26.03.2024 г.

После доработки 15.05.2024 г.

Принята к публикации 26.05.2024 г.

Развитие ванадиевых проточных батарей требует разработки новых материалов для повышения их эксплуатационных характеристик. На сегодняшний день исследования электродных материалов для данных накопителей сосредоточены в области повышения удельной мощности и энергоэффективности. Как известно, энергоэффективность можно увеличить за счет снижения поляризации электродов вследствие потерь на транспорт ионов-переносчиков заряда между полуэлементами, и этого можно добиться, если расположить электрохимически активный слой непосредственно вблизи поверхности мембраны. В данной работе предлагается применение для этой цели двуслойных композитных электродов, где активный слой будет располагаться непосредственно у границы электрод/мембрана. При использовании в качестве активного слоя сажи СН210 со связующим PVDF при плотности покрытия 20 мг/см² сохраняется КПД по энергии на уровне 79.6% при плотности тока 150 мА/см², однако увеличение толщины нанесенного слоя при этом приводит к снижению разрядной емкости до 1% от исходной емкости, полученной на электродах без покрытия при плотности тока 25 мА/см². Таким образом, создание активного слоя на поверхности коммерчески доступного материала GFD4.6 EA методом распыления аэрографом представляет собой достаточно простой способ повышения КПД заряд-разрядного цикла ячейки ванадиевой проточной батареи.

Ключевые слова: пористые электроды, проточные ванадиевые батареи, композиты, комбинированные электроды, активный слой

DOI: 10.31857/S0424857024110058, EDN: NPMUNY

THE EFFECT OF THE THICKNESS OF THE CARBON BLACK ACTIVE LAYER ON THE PROPERTIES OF COMBINED ELECTRODES IN A VANADIUM FLOW BATTERY CELL

© 2024 A. N. Voropay^{a, b, *}, E. D. Vladimir^a, E. S. Osetrov^b,
A. A. Usenko^c, E. O. Deriabina^a, and V. V. Zueva^a

^aDubna State University, Dubna, Russia

^bTechnocomplekt LLC, Dubna, Russia

^cFederal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS,
Chernogolovka, Russia

*e-mail: voropay@uni-dubna.ru

The development of vanadium flow batteries requires the development of new materials to improve their performance. To date, research on electrode materials for these storage devices is focused on increasing specific power and energy efficiency. As is known, energy efficiency can be increased by reducing the polarization of the electrodes due to losses in the transport of charge carrier ions between half-elements, and this

can be achieved if an electrochemically active layer is located directly near the surface of the membrane. In this paper, we propose the use of two-layer composite electrodes for this purpose, where the active layer will be located directly at the electrode/membrane boundary. When using CH210 soot with PVDF binder as an active layer at a coating density of 20 mg/cm², the energy efficiency remains at 79.6% at a current density of 150 mA/cm², however, an increase in the thickness of the applied layer leads to a decrease in the discharge capacity to 1% of the initial capacity obtained on uncoated electrodes at a density of The current is 25 mA/cm². Thus, the creation of an active layer on the surface of a commercially available GFD4.6 EA material by airbrush spraying is a fairly simple way to increase the efficiency of the charge-discharge cycle of a vanadium flow battery cell.

Keywords: porous electrodes, vanadium flow batteries, composites, combined electrodes, active layer

ВВЕДЕНИЕ

Проточные ванадиевые батареи на сегодняшний день являются активно развивающейся областью науки и техники [1]. Одним из важнейших элементов разрядного блока проточной батареи является пористый электродный материал. Для изготовления электродов проточных ванадиевых батарей традиционно используют углеродные материалы из-за высокой стабильности и хорошей электронной проводимости [2–9], также данные материалы являются относительно дешевыми. Однако у таких материалов довольно низкая электрохимическая активность, особенно для пары V^{2+}/V^{3+} [10–12], и зачастую ее пытаются повысить за счет изменения состава поверхности электрода [13–16] или введения на поверхность катализаторов: металлических наночастиц [17–22] или наноразмерных форм углерода [23–25]. Любая модификация поверхности, будь то катализатор или травление поверхности [26], может улучшить кинетику на поверхности электрода, но транспорт иона гидроксония во многом зависит от толщины электрода и состава электролита. Локальная плотность тока в примембранной области на больших токах возрастает [27]. Для предотвращения активационных потерь в этих областях требуется локально увеличить эффективную площадь электрода. Для этого предлагается нанесение слоя сажи со связующим ближе к мембране. Такой подход представляется более технологичным по сравнению с использованием более тонких электродов, поскольку в последнем случае для равномерного распределения потока электролита требуется изготовление на поверхности токосъемной пластины системы проточных каналов [28, 29], где углеродная бумага толщиной 100–200 мкм находится над каналами, по которым течет электролит. Оптимизация геометрии при этом теоретически показывает внушительные результаты по удельному рабочему току. Но такая конструк-

ция технологически сложнее, поэтому в настоящей работе предлагается использовать преимущества тонкого активного слоя у мембраны и конструкции ячейки без змеевидных каналов. При этом нецелесообразно использовать углеродную бумагу, так как ее активность и площадь поверхности не превосходят заметным образом аналогичные характеристики углеродного войлока. Нам представляется, что для создания на примембранной стороне войлока слоя с увеличенным количеством реакционных центров для электродных реакций логично использовать пористые углеродные материалы [30–34] с развитой удельной поверхностью, как при изготовлении суперконденсаторов. Такие подходы, т. е. совмещение пористых углеродных материалов и углеродного войлока, уже применяются некоторыми научными группами, например группа под руководством Yuping Wu (Китай) использует пористый углеродный материал, полученный из кожуры фрукта помело [35], а группа под руководством Jaephil Cho (Южная Корея) использует пористый углеродный материал, полученный из кожуры апельсина [36]. На сегодняшний день большего успеха добились группы из College of Materials Science and Engineering и Institute of Energy Storage Technology (Китай), которые смогли повысить КПД до 83% при 100 мА/см² [37].

В данной работе используется подход формирования активного слоя вблизи мембраны, что позволит сократить длину пути иона и повысить эффективность работы батареи. Предлагаемый подход на сегодняшний день уникален в приложении проточных аккумуляторных батарей на основе ванадия, а также разрабатываемый способ модификации технологичен, что и определяет его актуальность. Настоящая работа посвящена апробации данного подхода, в частности установлению связи толщины наносимого слоя с характеристиками мембранно-электродного блока ванадиевой проточной батареи (МЭБ ВПБ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных электродных материалов использовались углеродный войлок GFD4.6 EA (производства SGL Carbon, Германия) и электропроводная углеродная сажа CH210 (производства Омск Карбон Групп, Россия).

В качестве электролита использовался раствор серной кислоты и сернокислых солей ванадия с общей его концентрацией 1.6 М: состав 0.8 М VO_2^{2+} и 0.8 М V^{3+} и 3 М SO_4^{2-} [38].

Перед нанесением углеродной сажи углеродный войлок GFD4.6 EA подвергался обработке в плазме сухого воздуха, как в работе [39], чтобы повысить его гидрофильность.

После сажи смешивалась с раствором связующего и наносилась на углеродный войлок. Приготовление связующего проводилось в сосуде с обратным холодильником, содержащим 10 мл ацетона (марка “ос. ч.”) и 0.354 г PVDF (производство Gelon-lib, Китай). Перемешивание проводилось 30 мин при температуре кипения ацетона с использованием магнитной мешалки до полного растворения PVDF.

Далее отбирались навески углеродной сажи массой 1.5 г и помещались в сосуд, содержащий 25 мл ацетона, 7 мл связующего PVDF, и перемешивались с использованием верхнеприводной мешалки и ультразвука в течение 45 мин, по мере загустевания подливалось 5 мл ацетона в процессе перемешивания. После суспензия загружалась в пневматический краскораспылитель и наносилась в 3 слоя на поверхность углеродного войлочного электрода GFD4.6 EA, при

этом температура электрода поддерживалась на уровне 130°C. Каждый слой просушивался в течение 3 мин.

Таким образом получены образцы электродов FBE-0 (исходный войлок без нанесения) и FBE-2 (flow battery electrode со слоем сажи 2 мг/см²), FBE-7.5 и FBE-20. Параметры электродов представлены в табл. 1.

Электрохимические испытания проводились в 2-электродной ячейке (внешний вид ячейки в сборе представлен на рис. 1а, а модель ячейки с разнесенными элементами представлена на рис. 1б) в гальваностатическом режиме на потенциостате Elins P20X8 (Elins, Россия) при токе от 25 до 150 мА/см², в диапазоне напряжений от 0.9 до 1.6 В. Размер электродов в ячейке оставлял 25×25×4 мм и определялся геометрией ячейки. Электроды устанавливались активным слоем к протон-проводящей мембране. Электролит при этом через ячейку не прокачивался, чтобы исключить гидродинамическое влияние на процесс заряда-разряда. Расчет электрических параметров ячейки проводился

Таблица 1. Параметры полученных электродов

Образец	Масса электрода, мг	Масса покрытия, мг	Плотность покрытия, мг/см ²
FBE-0	289	0	0.0
FBE-2	299	12.5	2.0
FBE-7.5	328	47.0	7.5
FBE-20	426	125.0	20.0

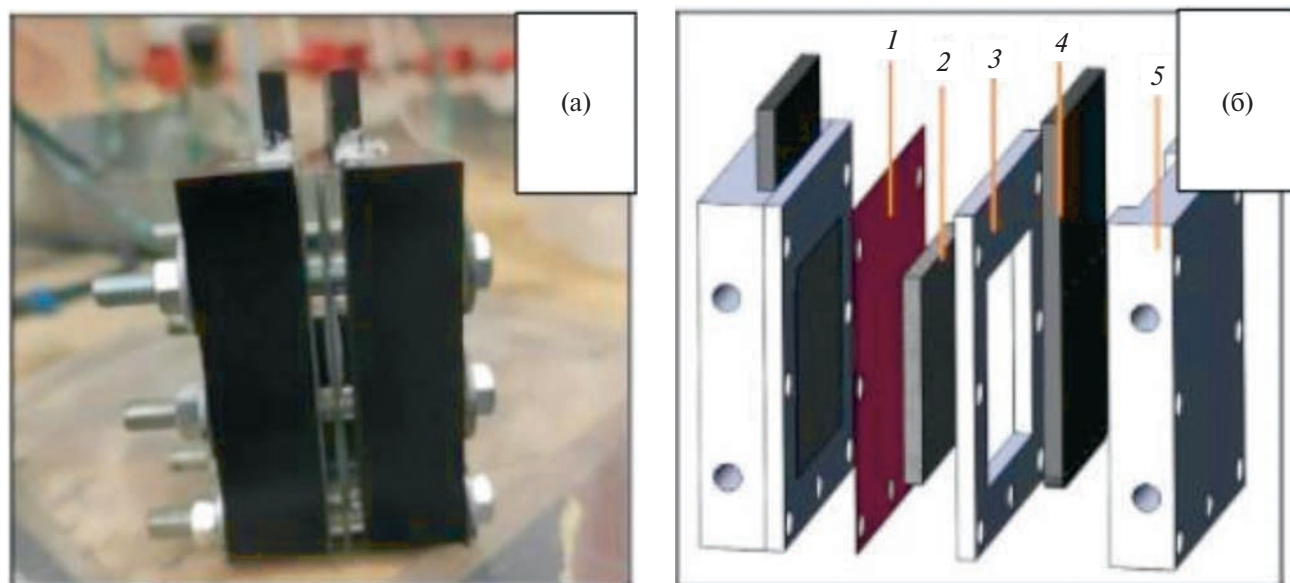


Рис. 1. Фото ячейки (а) и модель ячейки (б): 1 – протон-проводящая мембрана Nafion 117, 2 – пористый электрод, 3 – пластина, ограничивающая электродное пространство, 4 – графитовый электрод, 5 – внешний корпус ячейки.

в соответствии с формулами (1)–(4), как в работах [39, 40]:

$$E = \int_0^t U(t)I(t)dt \quad (1)$$

$$\eta(E) = \frac{E_{Disch}}{E_{Ch}} \quad (2)$$

$$\eta(Q) = \frac{Q_{Disch}}{Q_{Ch}} \quad (3)$$

$$\eta(U) = \frac{\eta(E)}{\eta(Q)}, \quad (4)$$

$$ASR = \frac{(E_{Ch} - E_{Disch})}{I^2(t_{Ch} + t_{Disch})} S, \quad (5)$$

где E_{Disch} и E_{Ch} — это энергия разряда и заряда соответственно, t_{Disch} и t_{Ch} — это время разряда и заряда соответственно, I — это ток при котором происходит измерение, Q_{Disch} и Q_{Ch} — это электрические заряды при разряде и заряде соответственно; ASR — среднее за цикл удельное поверхностное сопротивление МЭБ; $\eta(E)$, $\eta(Q)$ и $\eta(U)$ — это КПД по энергии, по заряду и по напряжению соответственно.

Спектры импеданса снимались на приборе BIO-LOGIC SP200 (BioLogic, Франция) при напряжении на электродах 1.3 и 1.5 В в диапазоне частот от 40 кГц до 1 МГц. Стабилизация потенциала проводилась в течение 3 ч в потенциостатическом режиме, при этом ток в ячейке снижался до 5 мА (около 1 мА/см²). Во время съемки ячейка находилась в клетке Фарадея.

Фото поверхности электродов проводились с использованием цифрового микроскопа Микромед м28972-ВИ (Микромед, Китай). Толщина электродов измерялась с использованием цифрового микрометра GRIFF МКЦ 25 (Griff, Китай), при этом электрод зажимался между 2 пластинами из оргстекла известной толщины, чтобы равномерно распределить давление и измерить усредненную толщину электрода. При этом толщина покрытия определяется вычитанием из толщины электрода с покрытием толщины электрода без покрытия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены фотографии поверхности электродов. Сам углеродный войлок (FBE-0) имеет хаотичную структуры из углеродных волокон. Видно открытую пористость, что должно быть благоприятно для транспорта ионов и не затруднять их движение. На поверх-

ности образца FBE-20 наблюдается плотный сплошной слой без каких-либо трещин. У образца FBE-2 напротив, наблюдается большое количество пор (отверстий) в поверхности, которые, судя по форме отверстий, могли образоваться при выходе газов из электрода в процессе получения. Трещины при этом в образце FBE-2 также наблюдаются, но не так часто, как отверстия и поверхность имеет большое количество неровностей, что связано с морфологией исходного войлока. В образце FBE-7.5 присутствуют неровности, но при этом отсутствуют отверстия и трещины. Этот образец как бы является переходным между FBE-2 и FBE-20. Определение толщины активного слоя с использованием микрометра показывает, что объемная плотность активного слоя практически не меняется (данные в табл. 2). Ввиду того, что состав и способ нанесения активных слоев одинаковые и объемная плотность слоев одинакова, то это свидетельствует о незначительности вклада отверстий и трещин в общий объем активного слоя.

На рис. 3а представлены заряд-разрядные кривые, при этом ось абсцисс нормирована на время заряд-разрядного цикла в соответствии с формулой (6). Мы наблюдаем, что форма кривой разряда для образцов с функциональным слоем несколько отличается от кривой разряда классического электродного материала. Мы полагаем, что это может быть связано с сильным влиянием вклада двойного электрического слоя в емкость всей системы в целом.

$$t_n = \frac{t_i}{t_{Ch} + t_{Disch}} \quad (6)$$

$$EU = \frac{E_{Disch}(j)}{E_{Disch}(25)}, \quad (7)$$

где t_n — это нормированное время; t_i — это текущее время заряд-разрядного цикла; EU — Energy Utilization является отношением текущей разрядной емкости ячейки ($E_{Disch}(j)$) к разрядной емкости ячейки с электродами без активного слоя при плотности тока 25 мА/см² ($E_{Disch}(25)$).

Таблица 2. Параметры полученных электродов

Образец	Толщина покрытия, мкм	Объемная плотность покрытия, мг/см ³
FBE-0	0	0
FBE-2	55	36.4
FBE-7.5	215	34.9
FBE-20	570	35.1

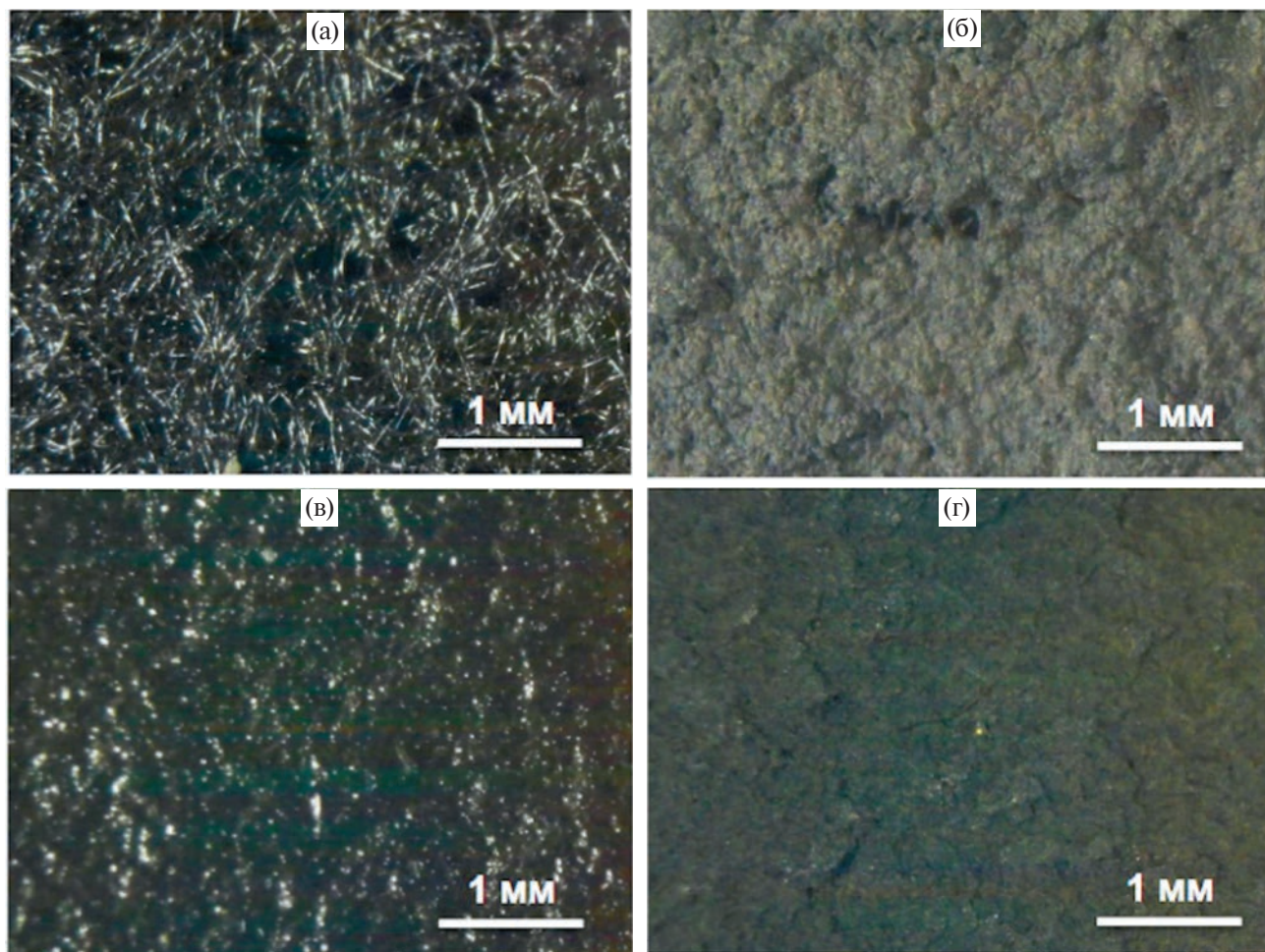


Рис. 2. Фото поверхности образцов FBE-0 (а), FBE-2 (б), FBE-7.5 (в) и FBE-20 (г).

Емкость для образца без активного слоя больше, чем для образцов с активным слоем. Возможно, это связано с тем, что плотность активного слоя выше, чем плотность углеродного войлока, и таким образом может работать следующий механизм: электрохимическая реакция в активном слое протекает значительно проще, чем в углеродном войлоке, и поэтому электрическое сопротивление в данных системах меньше (это наблюдается по величине разности напряжений между зарядом и разрядом на рис. 3а), но дальше обновление электролита происходит намного медленнее, и это приводит к быстрому падению напряжения.

Повышение рабочего тока также приводит к снижению емкости [41–43], что видно по уменьшению времени цикла заряда-разряда (пример кривых при разной плотности тока для образца FBE-2 представлен на рис. 3б). Зависимость нормированной разрядной емкости EU от плотности тока, рассчитанной по формуле (7), показывает, что повышение плотности активного слоя приводит к снижению разрядной емкости (рис. 3в).

Это также говорит в пользу того, что при повышении плотности активного слоя объем электролита, который будет включен в работу, уменьшается. Причем для слоя в 20 мг/см^2 это значение находится на уровне 1.5%. Но такое уменьшение рабочего объема электролита должно приводить к тому, что рабочая зона, в которой будет протекать электрохимическая реакция, должна смещаться ближе к мембране. Таким образом, потери, связанные с транспортом ионов гидроксония, должны сокращаться ввиду сокращения пути, это должно повышаться КПД ячейки. Также за счет более развитой удельной поверхности сажи сокращаться должны и потери, связанные с сопротивлением переноса заряда на электродах, т. е. с диффузией ионов ванадия. Такое поведение КПД мы и наблюдаем при повышении плотности тока (рис. 3г), чего ранее не наблюдалось, ведь классическая картина для таких систем — это снижение КПД при повышении плотности тока [44]. Особенно отчетливо это видно для образца FBE-20, у которого КПД при 25 мА/см^2

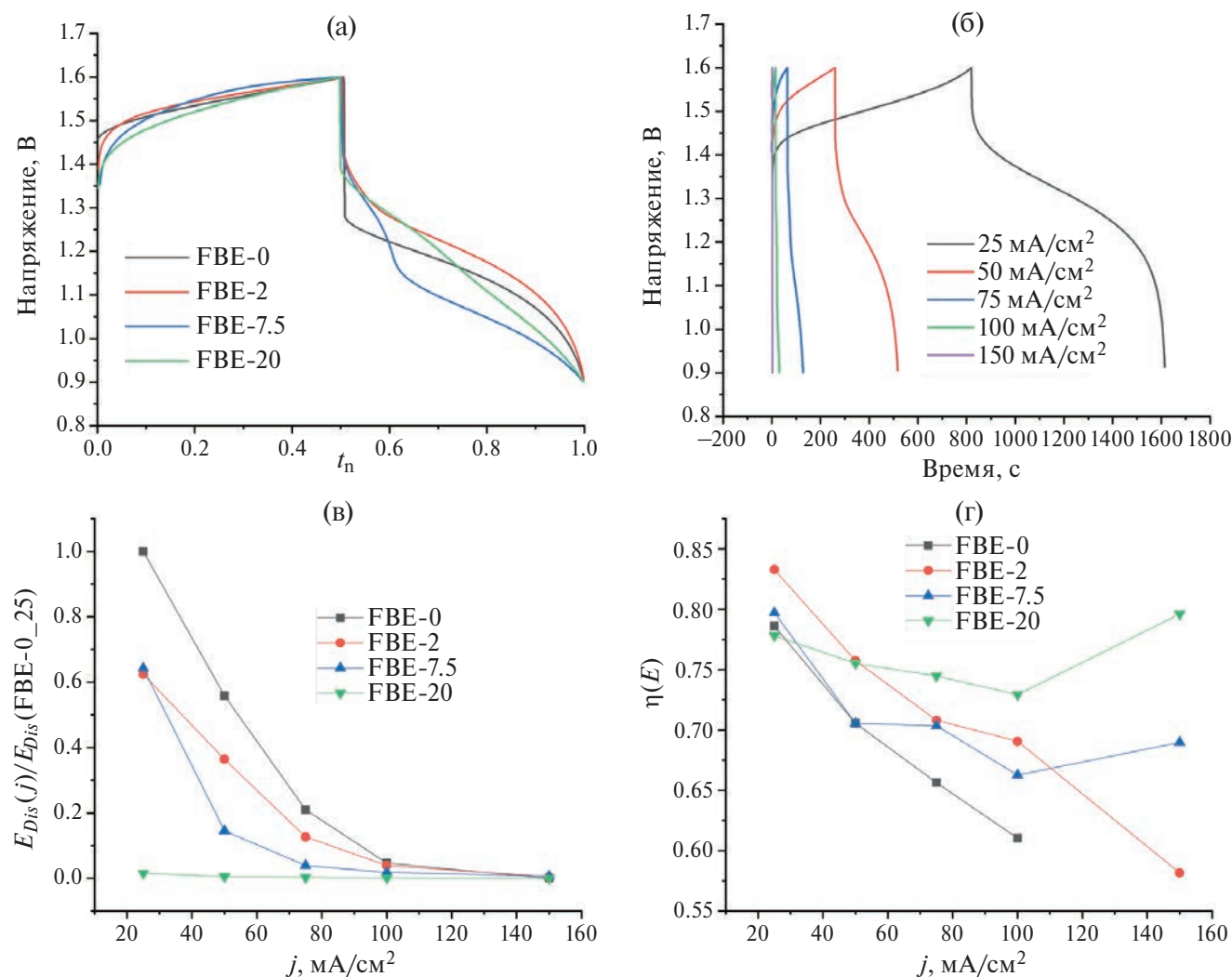


Рис. 3. Кривые заряда–разряда для образцов при плотности тока 50 мА/см² (а); кривые заряда–разряда для образца FBE-2 при разной плотности тока (б); кривые нормированной разрядной емкости EU от плотности тока (в); кривые зависимости КПД по энергии от плотности тока (г).

меньше, чем при 150 мА/см². Таким образом, мы полагаем, что anomальное повышение КПД при больших плотностях тока для образца FBE-20 вызвано тем самым эффектом блокировки, о котором говорилось выше.

Рассчитанные значения ASR и КПД по заряду и напряжению при токе 50 мА/см² представлены в табл. 3. Повышение КПД по энергии напрямую связано со значением ASR . Увеличение же КПД

Таблица 3. Расчетные значения характеристик заряд-разрядного цикла при токе ± 50 мА/см² для ячеек с различными образцами электродов

Образец	$\eta(Q)$, %	$\eta(U)$, %	ASR , Ом см ²
FBE-0	97.1	74.1	4.43
FBE-2	98.1	77.2	3.81
FBE-7.5	99.2	71.1	4.57
FBE-20	99.9	75.6	3.76

по заряду связано с тем, что по мере увеличения плотности покрытия время цикла сокращается и, следовательно, снижается влияние кроссовера ионов ванадия через мембрану на емкость полуэлементов, ведь падение емкости вследствие кроссовера прямо пропорционально длительности цикла заряд-разряд [45].

Для определения вкладов различных процессов в полное сопротивление ячейки с различными образцами электродов были сняты спектры импеданса (рис. 4) при установившемся напряжении 1.3 и 1.5 В. При напряжении 1.3 В, согласно уравнению связи напряжения разомкнутой цепи с величиной степени заряжения батареи [46, 47], концентрация ионов VO^{2+} и V^{3+} составляет 1.4 М, а концентрация ионов VO_2^+ и V^{2+} равна 0.2 М. При напряжении 1.5 В ситуация обратная: концентрация ионов VO^{2+} и V^{3+} составляет 0.2 М, а концентрация ионов VO_2^+ и V^{2+} равна 1.4 М. Таким

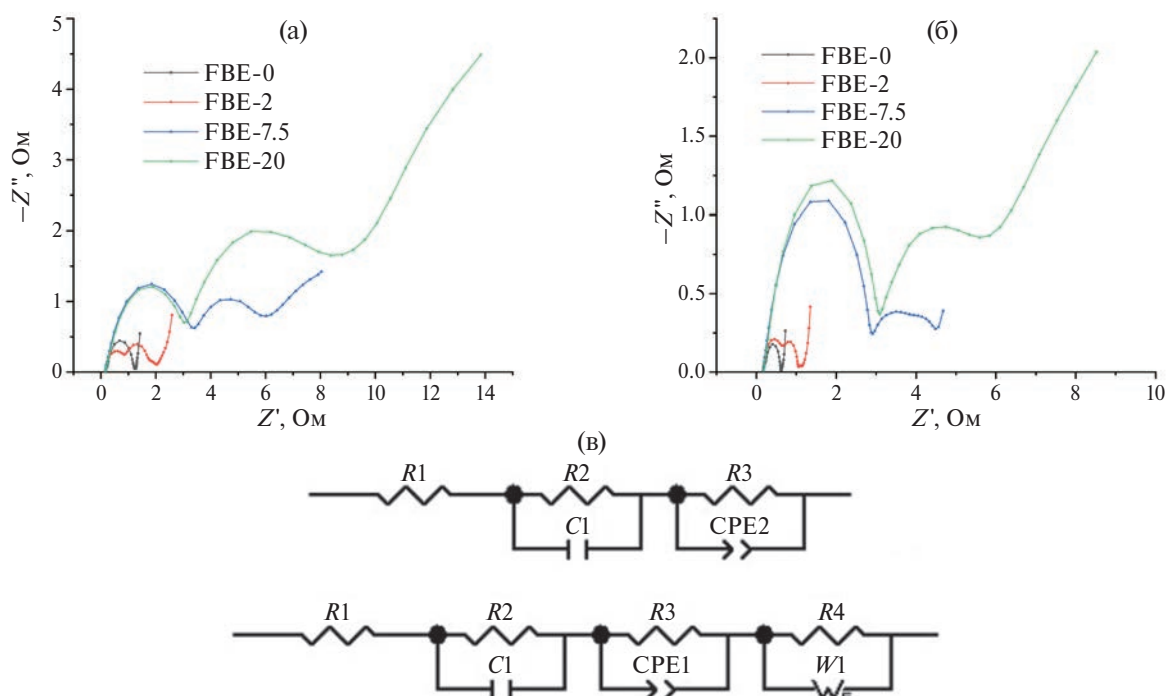


Рис. 4. Диаграммы Найквиста для напряжения 1.3 В (а) и 1.5 В (б). Эквивалентные схемы для описания диаграмм Найквиста (в).

образом, спектры при 1.3 В описывают состояние ячейки с преобладанием ионов H_3O^+ , VO_2^+ и V^{3+} , а при 1.5 В — наоборот, ионов H_3O^+ , VO_2^+ и V^{2+} .

На спектрах импеданса всех образцов мы наблюдаем две отчетливые полуокружности. Как отмечалось в работе [48] полуокружность более высокой частоты определяет сопротивление переносу заряда в электроде, а полуокружность более низкой частоты определяет диффузионные потери. Но, в отличие от работы [48], в нашей работе мы наблюдаем третью полуокружность, которая скорее всего связана как раз с процессами в активном слое. Попытка смоделировать данный вклад с использованием импеданса Варбурга дает нам следующий вклад сопротивлений, который представлен на рис. 5. Моделирование каждой

полуокружности проводилось отдельно соответствующим элементом схемы, сначала емкостным элементом, затем CPE, а затем W. Для образца FBE-0 вклад сопротивления R_4 равен 0. Таким образом, импеданс для образца FBE-0 моделировался по первой схеме на рис. 4в, а для образцов FBE-2, FBE-7.5 и FBE-20 по второй схеме на рис. 4в. Значение емкости, рассчитанное для элемента C_1 , монотонно увеличивается по мере увеличения толщины слоя с 0.1 мФ для образца без активного слоя до 2.7 мФ для образца FBE-20. Мы полагаем, что это может влиять на форму кривых разряда (рис. 3а).

Из рис. 5 видно, что транспорт ионов при напряжении 1.5 В имеет меньше диффузионных ограничений, чем при напряжении 1.3 В

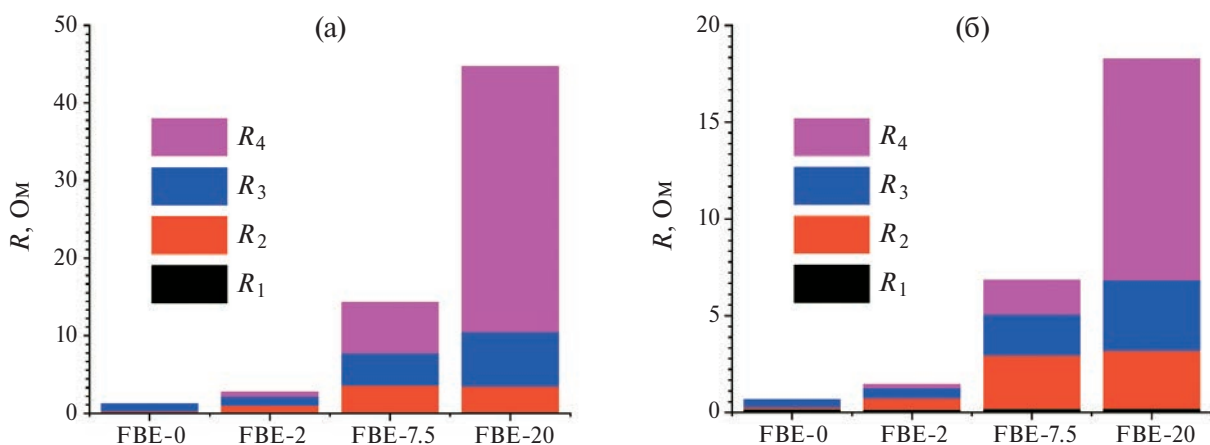


Рис. 5. Гистограммы вклада каждого сопротивления в процесс работы ячейки для напряжения 1,3 В (а) и 1,5 В (б).

(суммарные значения сопротивлений меньше при более высоком напряжении на ячейке). Этот эффект также наблюдался в работе [49] и объясняется тем, что при повышении напряжения больше ионов ванадия вступает в реакцию с поверхностными группами, что снижает массоперенос у поверхности электрода [50, 51]. Электрическое сопротивление (R_1) же у всех электродов практически не меняется, так как оно определяется электронной проводимостью ячейки.

Увеличение сопротивления R_2 по мере увеличения плотности слоя скорее всего связано с тем, что емкость активного слоя становится доминирующей и массоперенос ионов у поверхности именно активного слоя начинает лимитировать процесс, а так как данный слой не проходил этапа функционализации (углеродная сажа не обрабатывалась каким-либо образом для повышения концентрации кислородных групп), то и сопротивление переносу заряда у данного электрода выше, чем у обработанного в плазме войлока. Это объясняет и то, что для образцов FBE-7.5 и FBE-20 этот показатель практически одинаковый, а вот образец FBE-2 является переходным вариантом.

Сопротивления R_3 и R_4 в низкочастотной области спектра, скорее всего, связаны с диффузией ионов в активном слое и в электроде в целом соответственно. В линейке образцов FBE-0, FBE-2, FBE-7.5 и FBE-20 мы наблюдаем резкий рост сопротивления R_3 (от 0.99 до 7.08 Ом для 1.3 В и от 0.39 до 3.67 Ом для 1.5В) и R_4 (от 0.48 до 34.2 Ом для 1.3 В и от 0.20 до 11.4 Ом для 1.5В), при этом для образца FBE-0 мы не определяли R_4 . Мы полагаем, что эти сопротивления связаны преимущественно с транспортом ионов гидроксония и переносом заряда на поверхности электрода, а учитывая, что этот показатель с увеличением толщины слоя также увеличивается, то логично предположить, что именно транспорт ионов гидроксония определяет рост сопротивления. Это и есть эффект блокировки ионов, который может быть снижен за счет повышения пористости активного слоя, как это показывают результаты по образцу FBE-2, у которого суммарное сопротивление значительно ниже, чем у FBE-7.5 и FBE-20.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты исследования композитных электродов с активным слоем из пористого углеродного материала. При повышении плотности тока для образцов с толщиной активного слоя 570 мкм наблюдается аномальное (сначала значение уменьшает-

ся, а затем увеличивается) повышение КПД по энергии при плотности тока 150 мА/см², что, возможно, связано с тем, что из-за блокирования движения ионов начинает работать только верхний (близкий к мембране) слой электрода. КПД при этом достигает 79.6%. Однако при этом сильно снижается величина нормированной разрядной емкости EU и при плотности тока 100 мА/см² она составляет 4.7, 3.9, 1.8 и 0.1% для образцов FBE-0, FBE-2, FBE-7.5 и FBE-20 соответственно.

Наблюдается эффект блокирования движения ионов электролита. Оценка величины этого эффекта проводилась по эквивалентной схеме, включающей элемент Варбурга. Показано, что по мере увеличения толщины активного слоя повышается и сопротивление, связанное с транспортом ионов, примерно в 10–50 раз. Для образца с активным слоем, содержащим сквозные отверстия и трещины, наблюдается низкое сопротивление и большее значение коэффициента использования емкости по сравнению с другими образцами с активным слоем, таким образом, это может быть ключом к снижению эффекта блокирования наряду с оптимизацией состава активного слоя.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-73-00157.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Viswanathan, V.V., Crawford, A.J., Thomsen, E.C., Shamim, N., Li, G., Huang, Q., and Reed, D.M., An Overview of the Design and Optimized Operation of Vanadium Redox Flow Batteries for Durations in the Range of 4–24 Hours, *Batteries*, 2023, vol. 9, p. 221.
2. Skyllas-Kazacos, M., Chakrabarti, M.H., Hajimolana, S.A., Mjalli, F. S., and Saleem, M., Progress in Flow Battery Research and Development, *Electrochem. Soc.*, 2011, vol. 158, p. R55.
3. Kim, K.J., Park, M.S., Kim, Y.J., Kim, J.H., Dou, S.X., and Skyllas-Kazacos, M., A technology review of electrodes and reaction mechanisms in vanadium redox flow batteries, *Chem. mater. A*, 2015, vol. 3, p. 16913.
4. Parasuraman, A., Menikits, K., Lim T.M., Skill s-Kazakov, M., Review of research and development of materials for applications of vanadium redox batteries, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 101, p. 27.

5. Rabbow, T.J., Trampert, M., Pokorny, P., Binder, P., and Whitehead, A.H., Variability within a single type of polyacrylonitrile-based graphite felt after thermal treatment. Part I: physical properties, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 173, p. 17.
6. Cripps, E. and Michael, P.A., Bayesian nonlinear random effects model for identification of defective batteries from lot samples, *Power Sources*, 2017, vol. 342, p. 342.
7. Hu, Guangjian, Jing, Minghua, Wang, Da-Wei, Sun, Zhenhua, Xu, Chuan, Ren, Wencai, Cheng, Hui-Ming, Yan, Chuanwei, Fan, Xinzhuang, and Feng, Li, A gradient bi-functional graphene-based modified electrode for vanadium redox flow batteries, *Energy Storage Mater.*, 2018, vol. 13, p. 66.
8. Jiang, Y.Q., Cheng, H., Hua, L., Hui, Z.X., Zhou, J., Ming, W.I., Dai, L., and Wang, L., Promoting vanadium redox flow battery performance by ultra-uniform ZrO_2/C from metal-organic framework, *Chem. Engineering*, 2021, vol. 415, p. 129014.
9. Bourke, A., Oboroceanu, D., Quill, N., Lenihan, C., Alhaji Safi, M., Miller, M.A., Savinelli, R.F., Wainright, J.S., Sasikumar, V., and Rybalchenko, M., Electrode Kinetics and Electrolyte Stability in Vanadium Flow Batteries, *Electrochem. Soc.*, 2023, vol. 170, p. 030504.
10. Becker, M., Bredemeyer, N., Tenhumberg, N., and Turek, T., Kinetic studies at carbon felt electrodes for vanadium redox-flow batteries under controlled transfer current density conditions, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 252, p. 12.
11. Goulet, M.A., Eikerling, M., and Kjeang, E., Direct measurement of electrochemical reaction kinetics in flow-through porous electrodes, *Electrochem. Commun.*, 2015, vol. 57, p. 14.
12. Lee, J.W., Hong, J.K., and Jang, E., Electrochemical characteristics of vanadium redox reactions on porous carbon electrodes for microfluidic fuel cell applications, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 83, p. 430.
13. Jiang, Y., Du, M., Chen, G., Gao, P., Dong, T., Zhou, J., Feng, X., He, Z., Li, Y., Dai, L., Meng, W., and Wang, L., Nanostructured N-doped carbon materials derived from expandable biomass with superior electrocatalytic performance towards $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ redox reaction for vanadium redox flow battery, *Energy Chem.*, 2021, vol. 59, p. 706.
14. Sun, B. and Skllyas-Kazacos, M., Chemical modification and electrochemical behaviour of graphite fibre in acidic vanadium solution, *Electrochim. Acta*, 1991, vol. 36, p. 513.
15. Di Blasi, A., Di Blasi, O., Briguglio, N., Arico, A.S., Sebastian, D., Lazaro, M.J., Monforte, G., and Antonucci, V., Investigation of several graphite-based electrodes for vanadium redox flow cell, *Power Sources*, 2013, vol. 227, p. 15.
16. He, Z., Lv, Y., Zhang, T., Zhou, Y., Dai, L., Yao, S., Zhu, W., and Wang, L., Electrode materials for vanadium redox flow batteries: Intrinsic treatment and introducing catalyst, *Chem. Engineering*, 2022, vol. 427, p. 131680.
17. Ghimire, P. C., Schweiz, R., Scherzer, G.G., Wai, N., Lim, T.M., Bhattarai, A., Nguyenab, T.D., and Yan, Q., Titanium carbide-decorated graphite felt as high performance negative electrode in vanadium redox flow batteries, *Mater. Chem. A*, 2018, vol. 6, p. 6625.
18. Li, B., Gu, M., Nie, Z., Shao, Y., Luo, Q., Wei, X., Li, X., Xiao, J., Wang, C., Sprenkle, V., and Wang, W., Bismuth Nanoparticle Decorating Graphite Felt as a High-Performance Electrode for an All-Vanadium Redox Flow Battery, *ACS Publ.*, 2013, vol. 13, p. 1330.
19. Vazquez-Galvan, J., Flox, C., Jarvis, J.R., Jorge, A.B., Shearing, P.R., and Morante, J.R., High-power nitrated TiO_2 carbon felt as the negative electrode for all-vanadium redox flow batteries, *Carbon*, 2019, vol. 148, p. 91.
20. Lee, W., Joe, S., Yuk, S., Shin, H.Y., Lee, J., Chung, Yu., and Kwon, Y., Mesoporous tungsten oxynitride as electrocatalyst for promoting redox reactions of vanadium redox couple and performance of vanadium redox flow battery, *Appl. Surface Sci.*, 2018, vol. 429, p. 187.
21. Li, B., Gu, M., Nie, Z., Wei, X., Wang, C., Sprenkle, V., and Wang, W., Nanorod Niobium Oxide as Powerful Catalysts for an All Vanadium Redox Flow Battery, *ACS Publ.*, 2014, vol. 14, p. 158.
22. Ejigu, A., Edwards, M., and Walsh, D.A., Synergistic Catalyst–Support Interactions in a Graphene– Mn_3O_4 Electrocatalyst for Vanadium Redox Flow Batteries, *ACS Publ.*, 2015, vol. 5, p. 7122.
23. Gao, Y., Wang, H., Ma, Q., Wu, A., Zhang, W., Zhang, C., Chen, Z., Zeng, X.X., Wu, X., and Wu, Y., Carbon sheet-decorated graphite felt electrode with high catalytic activity for vanadium redox flow batteries, *Carbon*, 2019, vol. 148, p. 9.
24. Wang, R. and Li, Y., Twin-cocoon-derived self-standing nitrogen-oxygen-rich monolithic carbon material as the cost-effective electrode for redox flow batteries, *Power Sources*, 2019, vol. 421, p. 139.
25. Chung, Y., Noh, C., and Kwon, Y., Role of borate functionalized carbon nanotube catalyst for the performance improvement of vanadium redox flow battery, *Power Sources*, 2019, vol. 438, p. 227063.
26. Jiang, H.R., Sun, J., Wei, L., Wu, M.C., Shyy, W., and Zhao, T.S., A high power density and long cycle life vanadium redox flow battery, *Energy Storage Mater.*, 2020, vol. 24, p. 529.
27. Гуревич, И.Г., Вольфович, Ю.М., Багоцкий, В.С. *Жидкостные пористые электроды*. Минск: Наука и техника, 1974. 245 с. [Gurevich, I.G., Wolfkovich, Yu.M., and Bagotsky, V.S., *Liquid porous electrodes* (in Russian), Minsk: *Nauka i tekhnika*, 1974. 245 p.]
28. Tian, C.H., Chein, R., Hsueh, K.L., Wu, C.H., and Tsau, F., Design and modeling of electrolyte pumping power reduction in redox flow cells, *Rare Metals*, 2011, vol. 30, p. 16.
29. Houser, J., Clement, J., Pezeshki, A., and Bench, M.M., Influence of architecture and material properties on vanadium redox flow battery performance, *Power Sources*, 2016, vol. 302, p. 369.

30. Zhang, Chenguang, Du, Haozhe, Ma, Ke, and Yuan, Zhihao, Supercapacitors: Ultrahigh-Rate Supercapacitor Based on Carbon Nano-Onion/Graphene Hybrid Structure toward Compact Alternating Current Filter, *Adv. Energy Mater.*, 2020, vol. 10, p. 43.
31. Yu, Y., Lu, W., Pei, S., Gong, K., Wang, L., Meng, L., Huang, Y., Smith, J.P., Booksh, K.S., Li, Q., Byun, J.H., Oh, Y., Yan, Y., and Chou, T.W., Omnidirectionally Stretchable High-Performance Supercapacitor Based on Isotropic Buckled Carbon Nanotube Films, *ACS Publ.*, 2016, vol. 10, p. 5204.
32. Yu, Ma, Ding, Chen, Zhi, Fang, and Yang, Weiyu, High energy density and extremely stable supercapacitors based on carbon aerogels with 100% capacitance retention up to 65,000 cycles, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2021, vol. 118, p. 21.
33. Liu, K.L., Jiao, M.L., Chang, P.P., Wang, C.Y., and Chen, M.M., Pitch-based porous aerogel composed of carbon onion nanospheres for electric double layer capacitors, *Carbon*, 2018, vol. 137, p. 304.
34. Ma, Wen-Le, Cai, Zhi-Hao, Yi, Zhang, Wang, Zi-Yuan, Lun, Xia, Ma, Su-Ping, Li, Guang-Hao & Yi, Huang, An Overview of Stretchable Supercapacitors Based on Carbon Nanotube and Graphene, *Chin. J. Polym. Sci.*, 2020, vol. 38, p. 491.
35. Liu, J., Wang, Z.A., Wu, X.W., Yuan, X.H., Hu, J.P., Zhou, Q.M., Liu, Z.H., and Wu, Y.P., Porous carbon derived from disposable shaddock peel as an excellent catalyst toward VO₂⁺/ couple for vanadium redox battery, *Power Sources*, 2015, vol. 299, p. 301.
36. Ryu, J., Park, M., and Cho, J., Catalytic Effects of B/N-co-Doped Porous Carbon Incorporated with Ketjen black Nanoparticles for All-Vanadium Redox Flow Batteries, *Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, p. A5144.
37. Hu, Z., Miao, Z., Xu, Z., Zhu, X., Zhong, F., Ding, M., Wang, J., Xie, X., Jia, C., and Liu, J., Carbon felt electrode modified by lotus seed shells for high-performance vanadium redox flow battery, *Chem. Engineering*, 2022, vol. 450, p. 138377.
38. Rashitov, I., Voropay, A., Tsepilov, G., Kuzmin, I., Loskutov, A., Kurkin, A., Osetrov, E., and Lipuzhin, I., Vanadium Redox Flow Battery Stack Balancing to Increase Depth of Discharge Using Forced Flow Attenuation, *Batteries*, 2023, vol. 9, p. 464.
39. Комаров, В.А., Воропай, А.Н., Ильина, М.Н., Горячева, Т.В. Исследование наноструктурированных углеродных войлочных материалов в качестве электродов ванадиевых проточных аккумуляторных батарей. *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 485. [Komarov, V.A., Voropay, A.N., Il'ina, M.N., and Goryacheva, T.V., Research of Nanostructured Carbon Felt Materials as Electrodes of Vanadium Flow Batteries, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 892.]
40. Воропай, А.Н., Кузьмин, И.Н., Лоскутов, А.Б., Осетров, Е.С. Источник питания для автономных систем электроснабжения на базе проточной аккумуляторной батареи. *Электричество*. 2022. Т. 9. С. 45. [Voropai, A.N., Kuzmin, I.N., Loskutov, A. B., and Osetrov, E.S., Power supply for autonomous power supply systems based on a flow-through battery, *Electricity*, 2022, vol. 9, p. 45.]
41. Воропай, А.Н., Рашитов, И.О., Осетров, Е.С. Анализ разрядных параметров системы бесперебойного питания на базе ванадиевой проточной батареи. *Энергобезопасность и энергосбережение*. 2023. Т. 6. С. 75. [Voropai, A.N., Rashitov, I.O., and Osetrov, E.S., Analysis of discharge parameters of an uninterruptible power supply system based on a vanadium flow battery, *Energy security and energy conservation*, 2023, vol. 6, p. 75.]
42. Wu, Qi., Lv, Y., Lin, L., Zhang, X., Liu, Y., Zhou, X., An improved thin-film electrode for vanadium redox flow batteries enabled by a dual layered structure, *Power Sources*, 2019, vol. 152, p. 410.
43. Fetyan, A., Derr, I., Kayarkatte, M.K., Langner, J., Bernsmeier, D., Kraehnert, R., and Roth, C., Electrospun Carbon Nanofibers as Alternative Electrode Materials for Vanadium Redox Flow Batteries, *Chem. Europe*, 2015, vol. 2, p. 2055.
44. Sankaralingam, R.K., Seshadri, S., Sunarso, J., Bhatt, A.I., and Kapoor, A., Overview of the factors affecting the performance of vanadium redox flow batteries, *Energy Storage*, 2021, vol. 41, p. 102857.
45. Oh, K., Moazzam, M., Gwak, G., and Ju, H., Water crossover phenomena in all-vanadium redox flow batteries, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 297, p. 101.
46. Li, Y., Skyllas-Kazacos, M., and Bao, J., A dynamic plug flow reactor model for a vanadium redox flow battery cell, *Power Sources*, 2016, vol. 311, p. 57.
47. Pugach, M., Vyshinsky, V., and Bischi, A., Energy efficiency analysis for a kilo-watt class vanadium redox flow battery system, *Appl. Energy*, 2019, vol. 253, p. 113533.
48. Dewage, H. H., Yufit, V., and Brandon, N. P., Study of Loss Mechanisms Using Half-Cell Measurements in a Regenerative Hydrogen Vanadium Fuel Cell, *Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 163, p. 5236.
49. Lantao, Wu, Jianshe, Wang, Yi, Shen, Le, Liu, and Jingyu, Xi, Electrochemical evaluation methods of vanadium flow battery electrodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, vol. 19, p. 14708.
50. Choi, C., Kim, S., Kim, R., Choi, Y., Kim, S., Jung, H., Yang, J.H., and Kim, H.T., A review of vanadium electrolytes for vanadium redox flow batteries, *Renewable and Sustainable Energy Rev.*, 2017, vol. 69, p. 263.
51. Burk, A., Oboroceanu, D., Quil, N., Lenihan, S., Al haji Safi M., Miller, M.M., Savinell, R.F., Wainwright, D.S., Sasikumar, V., Rybalchenko, M., Amini, P., Dalton, N., Lynch, R.P., and Buckley, D.N., Electrode Kinetics and Electrolyte stability in Vanadium flow Batteries, *Electrochem. Soc.*, 2023, vol. 170, p. 030504.

НЕКРОЛОГ

**ПАМЯТИ
ГЕННАДИЯ АРТУРОВИЧА ЕВТЮГИНА
29.07.1962–21.10.2024**



21 октября 2024 г. ушел из жизни доктор химических наук, профессор Геннадий Артурович Евтюгин — выдающийся ученый в области электроаналитической химии и биосенсорики, заведующий кафедрой аналитической химии Казанского федерального университета.

Вся жизнь Геннадия Артуровича неразрывно связана с Казанским университетом. В 1984 г. он окончил химический факультет Казанского государственного университета и поступил в аспирантуру, по окончании которой защитил кандидатскую диссертацию (1987 г.). С 1988 г. работал научным сотрудником, а затем старшим научным сотрудником НИХИ им. А. М. Бутлерова. В 1991 г. перешел на экологический факультет, где с 1994 г. работал на кафедре прикладной экологии в должности доцента, а после защиты докторской диссертации (2000 г.) — профессора. В течение 7 лет он занимал должность заместителя декана эко-

гического факультета по учебной работе, а также был ученым секретарем диссертационного совета по экологии.

В 2004 г. Геннадий Артурович перешел в Химический институт им. А. М. Бутлерова на кафедру аналитической химии, которой заведовал с 2007 г., успешно совмещая преподавательскую, научную и административную работу. Он был замечательным педагогом, умевшим заинтересовать слушателя самого разного уровня подготовки и объяснить сложный материал доступным образом. Геннадий Артурович являлся одним из пионеров в области биосенсорики и ее преподавания в России. Он много занимался со школьниками, популяризуя науку в целом и химию в частности, руководил выпускными квалификационными работами студентов кафедры аналитической химии, тематика которых отражала передовые тренды развития электроанализа. Под его руководством успешно защищено 18 кандидатских диссертаций по экологии (химические науки) и аналитической химии. За выдающиеся результаты в научно-педагогической деятельности Геннадию Артуровичу присвоено почетное звание “Почетный работник сферы образования Российской Федерации” (2022 г.). Он награжден благодарственным письмом ректора Казанского федерального университета и почетной грамотой за выдающиеся заслуги в научно-педагогической деятельности в 2020 г. и активное участие в реализации стратегии развития университета, а также благодарственным письмом Министерства образования и науки Республики Татарстан за внесение огромного вклада в развитие экологического образования и воспитание школьников (2019 г.).

Являясь одним из ведущих российских специалистов в области электроаналитической химии и биосенсорики, Геннадий Артурович занимался развитием теоретических основ и прикладных аспектов применения ферментов и нуклеиновых кислот в составе биосенсоров для определения экотоксикантов и токсинов, лекарственных веществ и биомаркеров различных заболеваний

в различных матрицах. Основное внимание было уделено разработке химически модифицированных электродов, ферментативных и ДНК-сенсоров для решения задач аналитической и медицинской химии, контроля пищевых продуктов и экологических объектов. Им были разработаны оригинальные подходы к регистрации реакций молекулярного распознавания с участием синтетических и природных рецепторов и соединений биологического значения, что позволило создать большое число вольтамперометрических, потенциометрических и импедиметрических сенсоров на основе углеродных наноматериалов, макроциклических соединений, электрополимеризованных материалов и полиэлектролитных комплексов. Использование таких подходов соответствовало современным направлениям развития электроаналитической химии и биосенсорике в мире. Исследования были поддержаны многочисленными международными и российскими (РФФИ, РНФ) научными фондами. За выдающиеся успехи в области электрохимических биосенсоров Геннадий Артурович был награжден Премией Научного совета РАН по аналитической химии (2023 г.). Результаты его научной работы представлены в многочисленных монографиях и научных статьях и получили всеобщее признание как в России, так и за рубежом. Он вошел в список самых цитируемых ученых мира согласно сведениям из базы данных Scopus (2022, 2023 гг.).

Г. А. Евтюгин являлся председателем комиссии по электрохимическому анализу, членом бюро и нескольких комиссий Научного совета РАН по аналитической химии (по биохимическим методам анализа, фармацевтическому анализу и преподаванию аналитической химии). От Научного совета РАН по аналитической химии он представлял Российскую Федерацию в Европейской ассоциации химических и молекулярных наук. Геннадий Артурович был бессменным членом диссертационного совета по аналитической химии (с 2014 г. — заместителем председателя), членом Ученого совета Казанского федерального университета, а также ученым секретарем Аттестационной комиссии Казанского федерального университета. Он постоянно выступал в качестве эксперта научных фондов и оппонента диссертаций, принимал также активное участие во всероссийских и международных профиль-

ных научных мероприятиях как ключевой и приглашенный докладчик, а также как председатель и/или член организационного/программного комитета. Он плодотворно работал в качестве члена редколлегий ведущих научных изданий (“Журнал аналитической химии”, “Journal of Analytical Chemistry”, “Электрохимия”, “Russian Journal of Electrochemistry”, “Microchimica Acta”, “Bioelectrochemistry”). В последние годы он выполнял большую работу в журналах “Электрохимия” и “Russian Journal of Electrochemistry” также в качестве куратора (т. е. редактора) рукописей, поступавших в эти журналы в области электрохимических биосенсоров. Геннадий Артурович постоянно рецензировал рукописи статей для ведущих российских и мировых изданий по различным областям аналитической химии, биосенсорике и другим направлениям. В 2018 и 2019 гг. Геннадий Артурович стал лауреатом международного конкурса рецензентов Top Peer Reviewers (Publons, Web of Science) как вошедший в топ-1% рецензентов рукописей научных статей для международных рецензируемых журналов.

Геннадий Артурович был замечательным ученым и педагогом, добрым, порядочным и действительно незаурядным человеком, очень отзывчивым и тактичным. Его высочайший профессионализм, принципиальность и преданность науке служили примером для его учеников и коллег. Он создал научный коллектив с практически домашней атмосферой. За ним хотелось пойти, остаться в его группе, в науке, не терять связи. Геннадий Артурович вел за собой и очень много брал на себя, помогал своим сотрудникам, дипломникам и аспирантам. Общение с ним дарило положительные эмоции, иногда давало повод задуматься и найти правильное решение в сложных ситуациях. Его уход — невосполнимая утрата для близких, учеников, коллег и всего научного сообщества. Светлая память о Геннадии Артуровиче Евтюгине навсегда сохранится в сердцах тех, кто его знал.

*Коллектив кафедры аналитической химии
Казанского федерального университета
Гузель Камилевна Зиятдинова
Михаил Алексеевич Воротынцев
Алиса Николаевна Козицина
Константин Николаевич Михельсон
Елена Владимировна Сунрун*