

СОДЕРЖАНИЕ

Том 58, номер 12, 2022

Специальный выпуск журнала, посвященный памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021). Часть 5

Зависимость дифференциальной проводимости электрохимического транзистора от перенапряжения в полностью неадиабатическом режиме

И. Г. Медведев 821

Специфическое поведение электрохимически генерируемого никельорганического сигма-комплекса [NiBr(Tcpr)(bpy)], где Tcpr – 2,4,6-трициклопентилфенил, bpy – 2,2'-бипиридил

И. Ф. Саханов, З. Н. Гафуров, А. О. Кантюков, А. А. Кагилев, И. К. Михайлов, Е. М. Зуева, Д. Н. Бузюрова, В. М. Бабаев, С. А. Штейнгольц, Р. Р. Файзуллин, Г. Э. Бекмухамедов, Д. Г. Яхваров 838

Электрохимическое соосаждение Sm и Co в дицианамидной ионной жидкости

Е. Б. Молодкина, М. Р. Эренбург, А. В. Руднев 848

Регулярные статьи

Конгруэнтное электрохимическое осаждение пленок Co–Ni–Fe

Р. Д. Тихонов, А. А. Черемисинов, М. Р. Тихонов 860

Электрохимическое измерение коэффициента диффузии коиона через ионообменную мембрану

Д. В. Конев, О. И. Истакова, Н. В. Карташова, Л. З. Абунаева, П. В. Пырков, П. А. Локтионов, М. А. Воротынец 870

Теоретический анализ эволюции состава системы при электролизе кислого водного раствора хлорида в зависимости от pH раствора

П. А. Задер, Д. В. Конев, М. А. Воротынец 882

УДК 541.138

ЗАВИСИМОСТЬ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ПРОВОДИМОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ТРАНЗИСТОРА ОТ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ В ПОЛНОСТЬЮ НЕАДИАБАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ¹

© 2022 г. И. Г. Медведев*

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия

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

Поступила в редакцию 25.02.2022 г.

После доработки 25.05.2022 г.

Принята к публикации 01.06.2022 г.

Проведено теоретическое исследование зависимости дифференциальной проводимости электрохимического транзистора от перенапряжения при фиксированном напряжении смещения в рамках полностью неадиабатического (диабатического) режима работы транзистора. Электрохимический транзистор включает редокс-группу с одним вырожденным по спину электронным уровнем, для которого учитывается кулоновское отталкивание между электронами с противоположной проекцией спина. Electroды рассматриваются в модели с широкой зоной проводимости. На основании численных расчетов выявлены области максимальных значений дифференциальной проводимости, которые существенно зависят от параметров системы. Использование приближенных аналитических методов позволяет выяснить физический смысл этих областей. Знание указанных областей имеет важное практическое значение, так как именно в этих областях происходит резкое изменение туннельного тока с изменением напряжения на электродах.

Ключевые слова: электрохимический транзистор, дифференциальная проводимость, туннельный ток, неадиабатический электронный перенос, редокс-группа

DOI: 10.31857/S0424857022120040

ВВЕДЕНИЕ

Исследование электронного переноса на границе раздела двух фаз является одной из основных задач электрохимии. В настоящее время эта задача приобрела новый характер как задача об электронном переносе в мостиковых электрохимических туннельных наноконтактах. Практическое значение изучения электрохимических туннельных контактов связано с тем, что они представляют собой наиболее интересные системы для использования в элементах молекулярной электроники, поскольку, в отличие от вакуумных систем, могут функционировать при комнатных температурах и демонстрируют эффекты выпрямления и усиления туннельного тока (см. обзоры [1–6]). Наиболее простым, эффективным и перспективным способом контроля туннельного тока является использование электрохимического управления положением электронного уровня ϵ_b редокс-группы (РГ) в электрохимических мостиковых туннельных контактах посредством из-

менения потенциала одного из рабочих электродов относительно третьего электрода сравнения или, на электрохимическом языке, изменением перенапряжения η [1, 7–17]. Этот способ управления туннельным током посредством изменения перенапряжения был впервые предложен в работе [7], а возникающая в результате система может рассматриваться как электрохимический транзистор [18–20].

Вычислению туннельного тока j в мостиковых туннельных контактах (как вакуумных, так и электрохимических) посвящено обширное количество исследований, базирующихся на разных методах расчета и учитывающих как электрон-фононное взаимодействие, так и кулоновское отталкивание U между двумя электронами с противоположной проекцией спина на электронном уровне мостиковой молекулы (см., например, статьи, цитированные в [21]). В этих работах рассматривались различные возможные режимы работы мостикового туннельного контакта, в каждом из которых применяются различные алгоритмы вычисления туннельного тока. Наибольшую связь с классической электрохимией имеет метод расчета туннельного тока в полностью неадиабатическом режиме.

¹ Статья подготовлена для специального выпуска журнала, посвященного памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021).

тическом (диабатическом) режиме электронного переноса на рабочих электродах (предел слабого взаимодействия РГ с электродами) [22–25]. В этом режиме процесс состоит из двух последовательных diabaticких реакций электронного переноса и в результате полный электронный перенос между рабочими электродами имеет последовательный характер [23]. Сначала, вследствие флуктуации поляризации растворителя, происходит восстановление РГ путем переноса электрона из левого электрода (при $V_b > 0$) на валентный уровень РГ. Затем, после релаксации полярного растворителя и последующей его активации происходит окисление РГ в результате переноса электрона с валентного уровня РГ на правый электрод. Таким образом, в diabaticком режиме имеет место кратковременная локализация электрона на РГ, что соответствует прыжковому механизму электронного транспорта, который имеет активационный характер. Напротив, в механизме суперобмена происходит виртуальный перенос электрона через валентный уровень РГ, и медленные степени свободы растворителя не успевают отреагировать на этот процесс.

Диабатический предел важен тем, что в его рамках можно аналитически получить важные корреляции для ряда характеристик туннельного контакта, которые позволяют на качественном уровне понять экспериментальные результаты. Тем не менее, этот предел дает заниженные значения туннельного тока, которые много меньше значений, наблюдаемых в эксперименте.

Помимо вычислений и экспериментальных измерений туннельного тока в мостиковых контактах большое значение имеет исследование дифференциальной проводимости (ДП) $G = dj/dV_b$, которая является одной из важнейших характеристик туннельного контакта и позволяет обнаружить более тонкие черты поведения туннельного тока с изменением напряжения смещения. Эти черты, связанные с существенными изменениями туннельного тока в разных областях значений V_b , часто бывает трудно увидеть на кривых $j(V_b)$, полученных теоретически или экспериментально. В то же время, указанные черты находят свое отражение на соответствующих пиках ДП и их ширине.

Вычисления зависимости ДП от V_b выполнялись, главным образом, при низких температурах для случая взаимодействия электронов, заполняющих электронный уровень мостиковой молекулы, с квантовыми фононами, обусловленными колебаниями самой мостиковой молекулы. Вычисления функции $G(V_b)$ в полностью неadiaбатическом режиме были проведены в [25] для симметричного взаимодействия РГ с электродами с учетом кулоновского отталкивания и для случая классических фононов, который является характерным именно для электрохимических туннельных контактов. Были обнаружены новые интерес-

ные черты в поведении функций $G(V_b)$, относящиеся к высоте пиков, их ширине и обусловленные эффектом реорганизации растворителя. Учет несимметричного взаимодействия РГ с электродами рассмотрен в [26]. Показано, что эффект асимметрии существенно влияет на вид кривых $G(V_b)$.

В цитированных выше работах [25, 26] ДП $G(V_b)$ вычислялась как функция напряжения смещения. При этом ДП характеризует скорость изменения тока с изменением V_b при данном перенапряжении η в разных областях значений V_b . Однако не меньший интерес представляет изучение зависимости ДП от перенапряжения (т.е., функции $G(\eta)$), которая характеризует скорость изменения тока с изменением V_b при данном значении напряжения смещения, но различных значениях перенапряжения. Для электрохимического транзистора линейная проводимость (ДП при $V_b = 0$) как функция перенапряжения исследовалась в [27] для полностью неadiaбатического режима. В [27] также рассматривалась ДП $G(\eta)$ при произвольных V_b с целью проверки точных соотношений для ДП, которые были получены в [27].

Цель настоящей работы состоит в более детальном изучении зависимости ДП электрохимического транзистора от перенапряжения η при данных фиксированных значениях V_b . Учитывается влияние энергии реорганизации растворителя E_r , энергии кулоновского отталкивания U и асимметрии взаимодействия электронов РГ с электродами. В частности, в полностью неadiaбатическом пределе получено выражение, устанавливающее связь между величинами и положениями максимумов ДП $G(\eta)$ с плотностью электронных состояний на валентном уровне РГ, а также с числами заполнения электронами этого уровня. Анализируется физический смысл того или иного положения максимумов ДП в зависимости от величины энергии реорганизации растворителя, напряжения смещения и энергии кулоновского отталкивания электронов.

Статья построена следующим образом. В следующем разделе сформулирована модель и приводятся основные соотношения, которые используются в статье. Затем рассмотрены два предельных случая: слабо полярные растворители ($E_r \approx 0$) и предел больших значений E_r . В основном разделе рассчитывается и обсуждается ДП при произвольных значениях энергии реорганизации растворителя и напряжения смещения. Статья завершается выводами и заключительными замечаниями.

МОДЕЛЬ И ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Модель аналогична модели, которая принята в работах [24, 25]. Электрохимический транзистор состоит из двух рабочих электродов, которые будем условно называть левым (L) и правым (R).

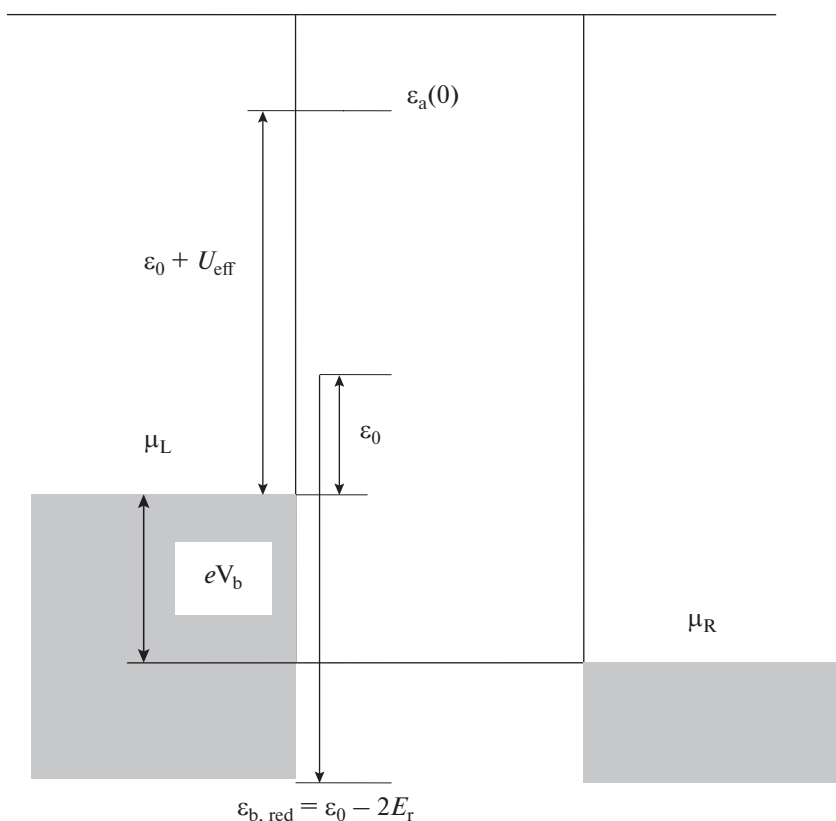


Рис. 1. Энергетическая диаграмма электрохимического транзистора. μ_L и μ_R – электрохимические потенциалы левого и правого электродов, $V_b = (\mu_L - \mu_R)/e$ – напряжение смещения, ε_0 и $\varepsilon_{b, red}$ – энергии электронного уровня РГ в окисленном и восстановленном состояниях, $\varepsilon_a(0)$ – уровень сродства РГ к электрону, $U_{eff} = U - 2E_r$ – эффективная энергия кулоновского отталкивания, E_r – энергия реорганизации растворителя. Энергии одночастичных состояний отсчитываются от μ_L .

Мостиковая молекула, содержащая РГ, погружена в раствор электролита и расположена между рабочими электродами. Потенциал левого рабочего электрода может изменяться относительно третьего электрода сравнения. При этом перенапряжение η определяется как “катодное” перенапряжение левого электрода $\eta = \phi_L^0 - \phi_L$, где ϕ_L^0 и ϕ_L являются равновесным потенциалом этого электрода и его потенциалом [24]. Рабочие электроды рассматриваются как макроскопические резервуары невзаимодействующих электронов. В ситуации, когда только небольшое количество электронов вовлечено в процесс туннелирования, рабочие электроды находятся в состоянии равновесия и их электронные подсистемы характеризуются электрохимическими потенциалами μ_α и функциями Ферми $f_\alpha = f(\varepsilon - \mu_\alpha)$ ($\alpha = L$ или R). Принимается, что рабочие электроды имеют одинаковую комнатную температуру T , совпадающую с температурой электролита. Если напряжение смещения V_b , где eV_b определяется как разность электрохимических потенциалов левого и правого рабочих электродов ($eV_b = \mu_L - \mu_R$, e – абсолютное значение заряда электрона, см. рис. 1),

не равно нулю, через электрохимический транзистор протекает ток, обусловленный электронными переходами между рабочими электродами и РГ. Прямое туннелирование электронов между рабочими электродами не учитывается. Принимается также, что РГ содержит только один активный электронный уровень, который может быть заполнен двумя электронами с противоположной проекцией спина. Взаимодействие электронов друг с другом характеризуется энергией кулоновского отталкивания U . Эти электроны взаимодействуют также с фононами раствора электролита, характеризующимися флуктуации поляризации растворителя, и фононами, возникающими вследствие колебаний мостиковой молекулы. В дальнейшем рассматриваются только классические фононы, так что средняя частота колебаний $\hbar\omega_{av} \ll kT$, где k – постоянная Больцмана.

Энергия электронного уровня РГ $\varepsilon_b(q_k)$ в случае, когда взаимодействие с рабочими электродами отсутствует, дается выражением [25]

$$\varepsilon_b(q_k) = \varepsilon_0 - \sum_k \gamma_k q_k. \quad (1)$$

Здесь q_k – безразмерные координаты колебаний с волновым числом k и частотой ω_k , ϵ_0 – энергия электронного уровня РГ в отсутствие электрон-фононного взаимодействия и γ_k – константы этого взаимодействия. Принимается, что энергия ϵ_0 , отсчитанная от μ_L , зависит линейно от η и V_b . Она имеет вид [25]:

$$\epsilon_0 = -e\xi\eta - e\gamma V_b + E_r + kT \ln(2), \quad (2)$$

где параметры ξ и γ описывают вклад, который перенапряжение и напряжение смещения дают в сдвиг электронного уровня РГ вследствие взаимодействия РГ с электростатическим потенциалом, существующим в туннельном зазоре, $E_r = \sum_k \gamma_k^2 / 2\hbar\omega_k$ – энергия реорганизации релаксатора. Параметры ξ и γ можно рассматривать как параметры, определяющие ϵ_0 независимо от модели, которая используется для их оценки. Это приближение позволяет рассмотреть в общем виде зависимость основных характеристик электрохимического транзистора от перенапряжения и напряжения смещения. Энергия ϵ_0 (или $\epsilon_b(0)$) имеет простой физический смысл и является энергией электронного уровня РГ в окисленном состоянии. Энергия однократно заполненного электронного уровня РГ $\epsilon_{b,red}$ (восстановленного состояния РГ) вычисляется как энергия $\epsilon_b(q_k)$ при отрелаксированных координатах фононных мод $q_{k,eq} = \gamma_k / \hbar\omega_k$ и равна $\epsilon_0 - 2E_r$ (рис. 1).

Обозначим через $V_{p\alpha}$ электронный матричный элемент, описывающий взаимодействие электронного уровня РГ с электронным состоянием $|p\alpha\rangle$ электрода α , имеющим энергию $\epsilon_{p\alpha}$. Тогда энергия $\Gamma_\alpha = 2\pi \sum_p |V_{p\alpha}|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_{p\alpha})$ представляет собой эффективный электронный матричный элемент, соответствующий взаимодействию электронного уровня РГ с электродом α . Энергия Γ_α имеет также физический смысл ширины электронного уровня РГ, возникающей вследствие взаимодействия РГ с электродом α . Полная ширина Γ электронного уровня РГ равна $\Gamma_L + \Gamma_R$. Для простоты электронный спектр рабочих электродов рассматривается в приближении широких зон проводимости. В этом случае эффективные матричные элементы Γ и Γ_α не зависят от энергии ϵ . В принципе Γ и Γ_α могут зависеть от напряжения смещения и перенапряжения, но эта зависимость ниже не рассматривается. Тогда условие применимости полностью неадиабатического приближения является условие $\Gamma_\alpha \ll \hbar\omega_{av}$. В стационарном режиме работы электрохимического транзистора фононная подсистема находится в равновесии при любом заполнении n электронного уровня РГ. В этом случае состояния РГ могут быть охарактеризованы только числом заполне-

ния n и вероятностями P_n обнаружить эти состояния. Для определения вероятностей P_n можно использовать кинетические уравнения [23]. Стационарные решения этих уравнений имеют вид [25]:

$$P_0 = k_{10}k_{21}/Z, \quad P_1 = 2k_{01}k_{21}/Z, \quad P_2 = k_{01}k_{12}/Z, \quad (3)$$

где $k_{ij} = k_{ij}^L + k_{ij}^R$ – суммарные константы скорости переноса одного электрона на рабочие электроды с РГ или с рабочих электродов на РГ в случае, если РГ имела первоначально i электронов ($i, j = 0, 1, 2, j = i \pm 1$). k_{ij}^α – соответствующая константа скорости для электрода α , $Z = k_{10}k_{21} + k_{01}(k_{12} + 2k_{21})$. Тогда туннельный ток в полностью неадиабатическом режиме может быть выражен через константы скорости и вероятности P_n . Используя формулы (3), имеем следующее окончательное выражение для туннельного тока:

$$j = 2e \left[k_{21} (k_{01}^L k_{10}^R - k_{10}^L k_{01}^R) + k_{01} (k_{12}^L k_{21}^R - k_{21}^L k_{12}^R) \right] / Z. \quad (4)$$

Ряд других важных для дальнейшего изложения выражений для туннельного тока помещен в Приложение.

Первое последовательное квантовомеханическое вычисление константы скорости неадиабатического электронного переноса между электродом и ионом с использованием явного выражения для предэкспоненциального множителя в константе скорости было проведено в работах [28, 29]. В этих работах полный электронный перенос рассматривался в рамках теории возмущений как результат совокупности независимых электронных переносов с уровня $|p\rangle$ электрода на электронный уровень иона и обратно. Более последовательное выражение, включающее функцию фермиевского распределения электронов в электроде, получено в работе [30]. Используемое в настоящей работе выражение для константы скорости неадиабатического электронного переноса с учетом кулоновского отталкивания электронов на электронном уровне РГ имеет вид:

$$k_{ij}^\alpha = \frac{\Gamma_\alpha}{\hbar} \left(\frac{kT}{\pi E_r} \right)^{1/2} \times \int \frac{d\epsilon}{2kT} f(\epsilon) \exp \left[- (E_r - \Delta F_{ji}^\alpha - \epsilon)^2 / 4E_r kT \right] \quad (5)$$

для $j > i$ и

$$k_{ij}^\alpha = k_{ji}^\alpha \exp(-\Delta F_{ij}^\alpha / kT) \quad (6)$$

для $j < i$. При получении формулы (6) использовался принцип детального равновесия. Здесь $f(\epsilon)$ – фермиевская функция распределения, энергия ϵ отсчитывается от Ферми-уровня $\epsilon_{F\alpha}$ электрода α и параметры ΔF_{ji}^α , $j > i$, являются свободными энергиями электронного переноса между состояниями i и j . Эти энергии определяются выражени-

ями $\Delta F_{10}^L = e(\xi\eta + \gamma V_b) - kT \ln(2)$, $\Delta F_{10}^R = \Delta F_{10}^L - eV_b$, $\Delta F_{21}^L = \Delta F_{10}^L - U_{\text{eff}}$ и $\Delta F_{21}^R = \Delta F_{10}^L - eV_b - U_{\text{eff}}$ [24, 25], где $U_{\text{eff}} = U - 2E_r$ [25]. В частности, из формулы (2) следует, что $\epsilon_0 = -\Delta F_{10}^L + E_r$. Тогда средняя энергия $\epsilon_{b \text{ av}}$ флуктуирующего электронного уровня РГ равна $-e(\xi\eta + \gamma V_b) + kT \ln(2)$. Энергия электронного уровня $\epsilon_a = \epsilon_b + U_{\text{eff}}$ характеризует сродство РГ к электрону [25], так что $\epsilon_{a \text{ av}} = \epsilon_{b \text{ av}} + U_{\text{eff}}$ (рис. 1). Параметр $d = \Gamma_R/\Gamma_L$ описывает асимметрию взаимодействия РГ с рабочими электродами. Также можно показать, что константы скорости электронного переноса не превосходят Γ_α/\hbar [26].

Из формул (4) и (5) следует, что при прыжковом механизме электронного транспорта ток в целом пропорционален квадрату электронного матричного элемента, тогда как при суперобменном механизме он пропорционален его четвертой степени, поэтому в диабатическом режиме вкладом в ток от суперобменного механизма можно пренебречь.

На рисунках, приведенных в этой статье, графики ДП $G(e\xi\eta)$ вычисляются на компьютере с использованием формулы (4) для тока и точных констант скорости (5)–(6). Но для интерпретации и выяснения физического смысла полученных результатов необходимо проведение аналитических оценок, полученных для ряда предельных случаев. Все расчеты проводятся при комнатной температуре и принимается, что $kT = 0.025$ эВ.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ДЛЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ЭНЕРГИИ РЕОРГАНИЗАЦИИ

В этом разделе рассмотрено вычисление ДП для двух предельных случаев: $E_r \approx 0$ (вакуумные туннельные контакты или слабо полярные растворители) и предел больших $E_r \rightarrow \infty$. В обоих случаях можно получить приближенные аналитические выражения для ДП. Существенно, что в каждом из этих случаев пики ДП имеют разную физическую интерпретацию. Реальное значение E_r в электрохимическом транзисторе находится между указанными предельными случаями.

Случай, когда $E_r \approx 0$

Значения констант скоростей для этого случая хорошо известны и могут быть получены, например, из формул (5)–(6) в пределе $E_r \rightarrow 0$ [26]:

$$k_{01}^\alpha = \Gamma_\alpha f_\alpha(\epsilon_b), \quad k_{10}^\alpha = \Gamma_\alpha [1 - f_\alpha(\epsilon_b)], \quad (7)$$

$$k_{12}^\alpha = \Gamma_\alpha f_\alpha(\epsilon_a), \quad k_{21}^\alpha = \Gamma_\alpha [1 - f_\alpha(\epsilon_a)].$$

Отметим, что при $E_r \rightarrow 0$ значение U_{eff} совпадает с U . Тогда из уравнений (3)–(4) находим, что

$$P_0^0 = \frac{[1 - \tilde{f}(\epsilon_b)][1 - \tilde{f}(\epsilon_b + U)]}{1 + \tilde{f}(\epsilon_b) - \tilde{f}(\epsilon_b + U)}, \quad (8)$$

$$P_1^0 = \frac{2\tilde{f}(\epsilon_b)[1 - \tilde{f}(\epsilon_b + U)]}{1 + \tilde{f}(\epsilon_b) - \tilde{f}(\epsilon_b + U)},$$

$$P_2^0 = 1 - P_0^0 - P_1^0,$$

$$j^0 = \frac{2e\Gamma_L\Gamma_R \{ [1 - \tilde{f}(\epsilon_b + U)] [f_L(\epsilon_b) - f_R(\epsilon_b)] + \tilde{f}(\epsilon_b) [f_L(\epsilon_b + U) - f_R(\epsilon_b + U)] \}}{\hbar\Gamma [1 + \tilde{f}(\epsilon_b) - \tilde{f}(\epsilon_b + U)]}, \quad (9)$$

где верхний индекс 0 указывает на случай $E_r \approx 0$ и $\tilde{f}(\epsilon) = [\Gamma_L f_L(\epsilon) + \Gamma_R f_R(\epsilon)]/\Gamma$. Формулу (9) можно также получить из формулы (П3), если учесть, что $A_\nu(\epsilon) \rightarrow \delta(\epsilon - E_\nu)$ при $E_r \rightarrow 0$. Если $V_b = 0$, то формулы (8) дают значения равновесных вероятностей при $E_r = 0$. Формулы (8)–(9) важны также в связи с тем, что они определяют приближительные значения вероятностей и тока для $E_r > 0$ в случае, если $|eV_b| \gg E_r$. Если, кроме того, $|eV_b| \gg |e\xi\eta|, U$ и $0 < \gamma < 1$, то для произвольных E_r и U_{eff} абсолютная величина туннельного тока стремится к максимальному значению [26]:

$$j_{\text{max}} = \frac{2e\Gamma_L\Gamma_R}{\hbar\Gamma} = \frac{2e\Gamma_L d}{\hbar(1+d)}. \quad (10)$$

При выводе формулы (10) использовалось, что при указанных выше условиях и, например, $V_b > 0$, имеем $f_L(\epsilon_b) = f_L(\epsilon_b + U) \approx 1, f_R(\epsilon_b) = f_R(\epsilon_b + U) \approx 0$, а веро-

ятности P_n^0 (и, следовательно, P_n при больших V_b) даются равенствами $P_0 = d^2/(1+d)^2, P_1 = 2d/(1+d)^2, P_2 = 1/(1+d)^2$. В частности, $P_0 = 1/4, P_1 = 1/2, P_2 = 1/4$ при $d = 1$ [25] и $P_0 = 1, P_1 = P_2 = 0$ при $d \gg 1$. Последний результат имеет простой физический смысл, так как электронный уровень РГ является практически пустым при $V_b > 0$ и $d \gg 1$. Очевидно также, что $P_2 = 1$ при $V_b > 0$ и $d \ll 1$. Если $V_b < 0$, то вероятности P_n получаются из приведенных выше результатов с помощью формулы (П6) (в этом случае $d \rightarrow 1/d$). Можно также показать, что в пределе больших значений $|e\xi\eta|$ и произвольных E_r, V_b, U_{eff} имеем $P_0 = 0, P_1 = 0, P_2 = 1$ для положительных $\eta, P_0 = 1, P_1 = 0, P_2 = 0$ для отрицательных η .

Физический смысл появления пиков у ДП легко понять, если изучить функцию $G(V_b)$. Для получения аналитических выражений рассмотрим сначала случаи, когда $|e\xi\eta| \gg kT, U \gg kT$. Ниже в статье ДП

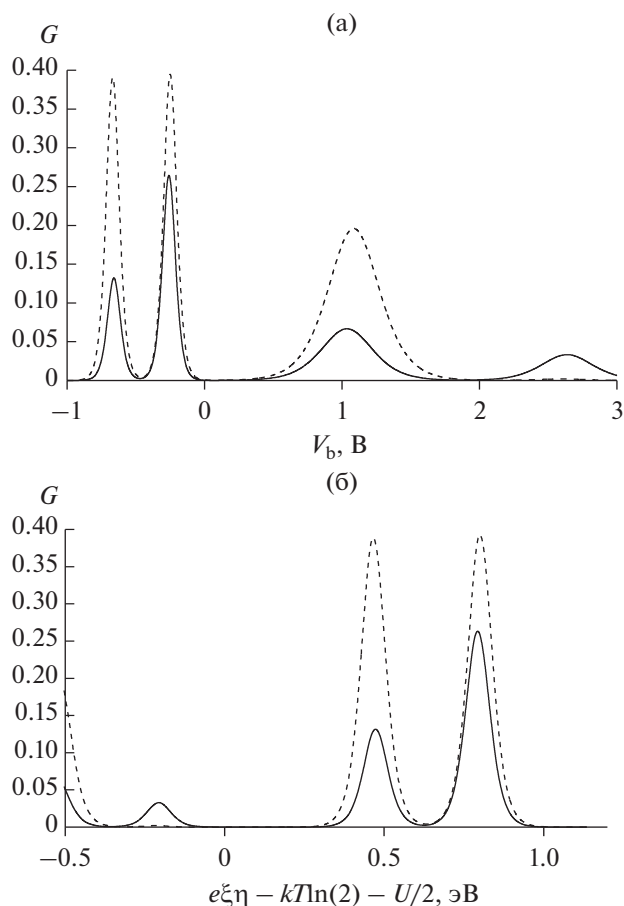


Рис. 2. Безразмерная дифференциальная проводимость G электрохимического транзистора в случае слабо полярного растворителя ($E_r \approx 0$) и параметров $U = 0.3$ эВ, $\gamma = 0.2$, $kT = 0.025$ эВ. Зависимость дифференциальной проводимости от напряжения смещения V_b при $e\xi\eta = -0.2$ эВ (а); от разности $e\xi\eta - kT\ln(2) - U/2$ при $V_b = 1$ В (б). Сплошная линия: $\Gamma_R = \Gamma_L$; пунктирная линия: $\Gamma_R = 100\Gamma_L$. Дифференциальная проводимость измеряется в единицах $G_0\pi\Gamma_L/(2kT)$ ($G_0 = e^2/(\pi\hbar)$).

будет измеряться в единицах $G_{\text{scale}} = G_0\pi\Gamma_L/(2kT)$, где $G_0 = e^2/(\pi\hbar)$. При этом возможны четыре сценария изменения энергий ϵ_b и $\epsilon_a = \epsilon_b + U$ при изменении V_b . Частично эти сценарии были рассмотрены в работах [31–33, 25]. В первом сценарии при $V_b = 0$ уровни ϵ_b и ϵ_a лежат выше уровня Ферми левого электрода, что возможно только при отрицательных η . Этот сценарий представляет практический интерес, так как для РГ при $V_b = 0$ в окисленном состоянии уровень $\epsilon_b > \epsilon_F^L$. С увеличением напряжения смещения в положительную сторону уровень ϵ_b пересекает уровень ϵ_F^L . В момент пересечения, с точностью до слагаемого порядка kT , имеем равенство $-\xi\eta - \gamma V_b = 0$. Соот-

ветствующее значение V_b обозначим через $V_{0\gamma}$, где $V_{0\gamma} = -\xi\eta/\gamma$. Как следует из формулы (8), в окрестности точки $V_{0\gamma}$ в интервале значений $e\gamma V_b$ порядка kT вероятность P_0^0 резко падает от 1 до $P_0^0 \approx d/(2+d)$ ($P_0^0 \approx 1/3$ при $d = 1$, но по-прежнему $P_0^0 \approx 1$ при $d \gg 1$), а вероятность P_1^0 возрастает от 0 до $P_1^0 \approx 2/(2+d)$ ($P_1^0 \approx 2/3$ при $d = 1$, но по-прежнему $P_1^0 \approx 0$ при $d \gg 1$). Значения $\tilde{f}(\epsilon_a)$ и $f_R(\epsilon_b)$ примерно равны нулю, а значение $f_L(\epsilon_b)$ возрастает от 0 до 1. При этом ток изменяется от 0 до $(1+d)j_{\text{max}}/(2+d)$, что равно $2j_{\text{max}}/3$ для $d = 1$ [33, 25] (это обусловлено спиновыми эффектами) и от 0 до j_{max} при $d \gg 1$ [33], так как в этом случае вероятность P_1^0 остается равной нулю, т.е. электрон сразу переходит на правый электрод. Высоту пика G_{max} и его ширину в половине максимума можно оценить, исходя из простых соображений [25]. Так как изменение тока происходит в интервале значений $e\gamma V_b$ порядка kT , то G_{max} имеет порядок $e j_{\text{max}} \gamma / kT$, а ширина пропорциональна kT/γ . Более точный анализ дает $G_{\text{max}0\gamma} \approx d\gamma/(2+d)$ (в единицах G_{scale}), $eV_{\text{max}} \approx -e\xi\eta/\gamma - kT \ln\{(2+d)/[2(1+d)]\}/\gamma$ и ширина пика $W = 3.5kT/\gamma$. Таким образом, $G_{\text{max}} = \gamma/3$ при $d = 1$ и $G_{\text{max}} = \gamma$ при $d \gg 1$.

При дальнейшем увеличении V_b уже уровень ϵ_a пересекает уровень Ферми левого электрода при значении напряжения смещения, которое обозначим через $V_{a\gamma} = (U - e\xi\eta)/e\gamma$. В результате анализа находим, что в окрестности точки $V_{a\gamma}$ $G_{\text{max}a\gamma} \approx d\gamma/[(1+d)(2+d)]$ при той же ширине $W = 3.5kT/\gamma$, так что $G_{\text{max}} = \gamma/6$ при $d = 1$ и $G_{\text{max}} = 0$ при $d \gg 1$, так как в последнем случае вероятность P_1^0 остается равной нулю и при $V \geq V_{a\gamma}$. Поэтому пик ДП в точке $V_{a\gamma}$ при $d \gg 1$ отсутствует.

При уменьшении V_b от нуля уровень Ферми правого электрода пересечет последовательно уровни ϵ_b и ϵ_a . В соответствующих точках, которые обозначим через $V_0 = \xi\eta/(1-\gamma)$ и $V_a = (e\xi\eta - U)/e(1-\gamma)$, находим, что $G_{\text{max}0} \approx d(1-\gamma)/(1+2d)$ (что равно $(1-\gamma)/3$ при $d = 1$ и $(1-\gamma)/2$ при $d \gg 1$) и $G_{\text{max}a} \approx d^2(1-\gamma)/[(1+d)(1+2d)]$ (что равно $(1-\gamma)/6$ при $d = 1$ и $(1-\gamma)/2$ при $d \gg 1$). Ширина обоих пиков W равна $3.5kT/(1-\gamma)$.

На рис. 2а показана зависимость ДП от напряжения смещения при $e\xi\eta = -0.2$ эВ, $U = 0.3$ эВ, $\gamma = 0.2$ для двух значений d : $d = 1$ и $d = 100$ (такое значение d , моделирующее случай $d \gg 1$, выбрано не очень большим, чтобы на правом электроде сохранялся неадиабатический режим электронного переноса). Вычисления проводились с использованием формулы (9). Положения максимумов слева направо соответствуют точкам V_a , V_0 ,

$V_{0\gamma}$ и $V_{a\gamma}$. Из рисунка следует, что высоты максимумов и их ширина находятся в согласии с приведенными выше выражениями. Как уже отмечалось, вклад в ДП в окрестности точки $V_{a\gamma}$ при $d \gg 1$ отсутствует.

Если $U = 0$, то точка V_0 совпадает с точкой V_a , а точка $V_{0\gamma}$ совпадает с точкой $V_{a\gamma}$. При этом соответствующие значения G_{\max} складываются. Если дополнительно $e\xi\eta = kT \ln(2)$, то ДП имеет единственный максимум, расположенный в точке $V_b = 0$. Высота максимума равна $d/(1+d)$ и стремится к 1 при $d \gg 1$. В последнем случае размерная ДП равна G_{scale} , откуда и следует физический смысл выбранного нами масштаба для ДП.

Во втором сценарии уровни ϵ_b и ϵ_a при $V_b = 0$ находятся ниже уровня Ферми левого электрода, что возможно при положительном перенапряжении. График зависимости $G(V_b)$ для этого сценария можно получить из соответствующего графика для первого сценария, если воспользоваться формулой (П7). Для рис. 2а значение $\Delta(e\xi\eta) = e\xi\eta - kT \ln(2) - U/2$ равно -0.367 эВ. Тогда значение $-\Delta(e\xi\eta)$ отвечает значению $e\xi\eta$, равному приблизительно 0.5 эВ. Тогда зависимость ДП от V_b для $e\xi\eta = 0.5$ эВ, $U = 0.3$ эВ, $\gamma = 0.2$, $kT = 0.025$ эВ может быть получена из рис. 2а его зеркальным отражением относительно оси G . Однако при этом точки положения максимумов слева направо будут соответствовать точкам $V_{0\gamma}$, $V_{a\gamma}$, V_a и V_0 , так что, например, значение G_{\max} в точке $V_{0\gamma}$ для варианта 1 не будет совпадать со значением G_{\max} в точке $V_{0\gamma}$ для варианта 2.

В вариантах 3 и 4 при $V_b = 0$ уровень ϵ_b меньше уровня Ферми левого электрода (т.е., $\eta > 0$), но уровень ϵ_a лежит выше. В сценарии 3 при увеличении V_b сначала $\epsilon_b = \epsilon_F^R$, а затем $\epsilon_a = \epsilon_F^L$. При этом $V_0 < V_{a\gamma}$ (или $U_{\text{eff}} > e\xi\eta/(1-\gamma)$). В сценарии 4 при увеличении V_b сначала $\epsilon_a = \epsilon_F^L$, а затем уже ϵ_b доходит до ϵ_F^R , т.е. $V_0 > V_{a\gamma}$ (или $U_{\text{eff}} < e\xi\eta/(1-\gamma)$).

При изучении функции $G(\eta)$ возможны только два сценария. В обоих сценариях при данном V_b и увеличении перенапряжения от больших отрицательных значений уровни ϵ_b и ϵ_a опускаются вниз. Далее, в сценарии 1, сначала $\epsilon_b = \epsilon_F^L$, затем $\epsilon_a = \epsilon_F^L$. Потом $\epsilon_b = \epsilon_F^R$, а затем $\epsilon_a = \epsilon_F^R$. В сценарии 2 сначала $\epsilon_b = \epsilon_F^L$, затем $\epsilon_b = \epsilon_F^R$ и только потом $\epsilon_a = \epsilon_F^L$. Аналогично введенным выше характерным значениям напряжения смещения имеем точки $e\xi\tilde{\eta}_{0\gamma} = -e\gamma V_b$, $e\xi\tilde{\eta}_{a\gamma} = -e\gamma V_b + U$, $e\xi\tilde{\eta}_0 = e(1-\gamma)V_b$ и $e\xi\tilde{\eta}_a = e(1-\gamma)V_b + U$, где $e\xi\tilde{\eta} = e\xi\eta - kT \ln(2)$. В результате для сценария 1 $\tilde{\eta}_{a\gamma} < \tilde{\eta}_0$ (или $eV_b > U$), а для сценария 2 $\tilde{\eta}_{0\gamma} < \tilde{\eta}_0$ (или $eV_b < U$).

На рис. 2б приведена зависимость $G(\Delta(e\xi\eta))$. Как и для случая, представленного на рис. 2а, $U = 0.3$ эВ, $\gamma = 0.2$, $d = 1$ и $d = 100$. Значение $V_b = 1$ В выбрано таким образом, чтобы пик в точке $V_{0\gamma} \approx 1$ В на рис. 2а соответствовал левому пику в точке $\tilde{\eta}_{0\gamma} \approx -0.2$ В (или $\Delta(e\xi\eta) \approx -0.35$ В) на рис. 2б. Максимумы ДП, расположенные слева направо, находятся в точках $\tilde{\eta}_{0\gamma}$, $\tilde{\eta}_{a\gamma}$, $\tilde{\eta}_0$ и $\tilde{\eta}_a$. Высоты максимумов в первых двух точках равны $G_{\max 0\gamma}$ и $G_{\max a\gamma}$. Но для точек $\tilde{\eta}_0$ и $\tilde{\eta}_a$ высоты максимумов равны $G_{\max a}$ и $G_{\max 0}$. Ширина всех пиков равна приблизительно $3.5 kT$, а например, положение максимума в окрестности точки $\tilde{\eta}_{0\gamma}$ дается выражением $\tilde{\eta}_{\max 0\gamma} \approx \tilde{\eta}_{0\gamma} - kT \ln[(2+d)/(1+d)]$. В результате $\tilde{\eta}_{\max 0\gamma} \approx \tilde{\eta}_{0\gamma}$ при $d \gg 1$. В соответствии с формулой (П7), график функции $G(\Delta(e\xi\eta))$ при $V_b = -1$ В получается зеркальным отражением относительно прямой $\Delta(e\xi\eta) = 0$.

Таким образом, при $E_r \approx 0$ положения максимумов функций $G(V_b)$ и $G(\eta)$ соответствуют пересечению уровнями энергии ϵ_b и ϵ_a уровней Ферми левого и правого электродов. В связи с этим представляет интерес сравнение поведения функций $G(\eta)$ и $j^0(\eta)$ при $d = 1$. График зависимости функции $j^0(\eta)$ симметричен относительно точки $e\xi\eta_{\text{symm}} = e\xi\eta_{\text{symm}} = (0.5 - \gamma)eV_b + U / 2 + kT \ln(2)$ [27]. Ток $j^0(\eta)$ также можно приблизительно представить как сумму токов $j_{\infty}^0(\eta)$ и $j_a^0(\eta)$ при $U \gg kT$ и небольших значениях V_b (см. формулы (П1), (П2) и рис. 1а в работе [25]). Эти токи даются, например, формулой (35) работы [26] и имеют максимальные значения в точках $e\xi\eta_{\max\infty}^0 = (0.5 - \gamma)eV_b + kT \ln(2)$ и $e\xi\eta_{\max,a}^0 = (0.5 - \gamma)eV_b + U + 1.5kT \ln(2)$. Эти точки, физический смысл которых обсуждается в Приложении, не совпадают с точками максимумов функции $G(\eta)$, которые имеют абсолютного другой физический смысл. Но, используя формулу (35) работы [26], можно показать, что положения максимумов производных по V_b от функций j_{∞}^0 и j_a^0 при $|eV_b| \gg kT$ дают именно точки максимумов функции $G(\eta)$, как и должно быть. С увеличением напряжения смещения кривые, соответствующие $j_{\infty}^0(\eta)$ и $j_a^0(\eta)$, начинают перекрываться (см. рис. 1б в [25]), так как ширина каждой из кривых при положительном V_b равна eV_b и при $U \approx eV_b$ уже имеет место почти полное перекрывание. Перекрывание заведомо происходит в случае параметров, использованных при построении рис. 2б настоящей работы, так как при этом полный ток имеет единственный максимум, расположенный в точке $e\xi\eta_{\text{symm}}$. Однако по-прежнему этот ток приблизительно равен сумме токов $j_{\infty}^0(\eta)$

и $j_a^0(\eta)$. Точка $e\xi\eta_{\text{symm}}$ также не совпадает с точками максимумов функции $G(\eta)$, которые, тем не менее, получаются при вычислении производной $\partial j^0/\partial V_b \approx \partial(j_\infty^0 + j_a^0)/\partial V$.

Предел большой энергии реорганизации

Этот предел часто используется для интерпретации экспериментальных данных. В этом случае в показателе экспоненты формуле (5) для константы скорости удерживается только линейный по ΔF_{ji}^a член [24]. Выражение для тока j^{large} в этом пределе при произвольных d и U_{eff} дается формулой (41) работы [26]. При $U_{\text{eff}} > U_{\text{eff}}^* = 2kT \ln(2)$ [25] и умеренных значениях V_b , при которых нет перекрытия пиков, $j^{\text{large}}(\eta)$ также можно приближенно представить в виде суммы $j_\infty^{\text{large}}(\eta)$ и $j_a^{\text{large}}(\eta)$ (см. Приложение). Выражения для токов j_∞^{large} (при условии $E_r \gg |\Delta F_{01}^\alpha|, |\Delta F_{10}^\alpha|$) и j_a^{large} (при условии $E_r \gg |\Delta F_{12}^\alpha|, |\Delta F_{21}^\alpha|$) при любых d даются формулой (46) работы [26]. Ниже для определенности рассматриваются только случаи $d = 1$ и $d \gg \exp(eV_b/2kT)$.

Для этих случаев формула для $j_{\infty(a)}^{\text{large}}$ имеет простой вид и является обобщением формулы (43) работы [25]:

$$j_{\infty(a)}^{\text{large}} = \frac{e\Gamma^L (\pi kT/E_r)^{1/2} \exp(-E_r/4kT) \text{sh}(eV_b/2kT)}{2^{1/2} \hbar \text{ch}\{[e\xi(\eta - \eta_{\text{max}\infty(a)}^{\text{large}})]/2kT\}}, \quad (11)$$

где $c = 0$ при $d \ll 1$, $c = 0.5$ при $d = 1$ и $c = 1$ при $d \gg \exp(eV_b/2kT)$,

$$\begin{aligned} e\xi\eta_{\text{max}\infty}^{\text{large}}(V_b) &= (c - \gamma)eV_b, \\ e\xi\eta_{\text{max},a}^{\text{large}}(V_b) &= (c - \gamma)eV_b + U_{\text{eff}} + 2kT \ln(2). \end{aligned} \quad (12)$$

Физический смысл формул (11) и (12) для общего случая обсуждается в Приложении. Ширина пиков токов $j_\infty^{\text{large}}(\eta)$ и $j_a^{\text{large}}(\eta)$ одинакова, не зависит от d [26] и приблизительно равна $0.13 \text{ эВ}/e\xi$ [25].

Если $U_{\text{eff}} = 0$ (или $U = 2E_r$), то выражение для тока в пределе больших E_r также имеет вид, который дается формулой (11), но с дополнительным множителем $2^{1/2}$ в числителе и заменой $e\xi\eta_{\text{max}\infty(a)}^{\text{large}}$ на $e\xi\eta_{\text{max}\infty}^{\text{large}} + kT \ln(2)$. Формулу (11) можно также получить из формулы (П3). Например, учитывая только линейные по ε члены в экспонентах в формуле (П5), находим, что в пределе больших U_{eff} и E_r

$$A_\infty^{\text{large}}(\varepsilon) = \frac{2^{1/2} \exp(-E_r/4kT) \text{ch}[(\varepsilon + ceV)/2kT]}{(4\pi E_r kT)^{1/2} \text{ch}[e\xi(\eta - \eta_{\text{max}\infty}^{\text{large}})/2kT]}. \quad (13)$$

Из формулы (13) следует, что функция $A_\infty^{\text{large}}(\varepsilon)$ резко убывает, когда абсолютная величина разности $e\xi(\eta - \eta_{\text{max}\infty}^{\text{large}})$ становится больше kT . Этот факт объясняет малую ширину пиков тока $j^{\text{large}}(\eta)$, имеющую порядок kT , по сравнению со случаем $E_r = 0$.

Используя формулы (47)–(48) работы [26], запишем выражения для вероятностей P_n в пределе больших E_r в виде, который позволяет выявить ряд важных предельных случаев:

$$\begin{aligned} P_0 &= 1/\tilde{Z}; \quad P_1 = 2 \exp\{[e\xi\tilde{\eta} - (c - \gamma)eV]/kT\}/\tilde{Z}; \\ P_2 &= 1 - P_0 - P_1, \\ \tilde{Z} &= 1 + 2 \exp\{[e\xi\tilde{\eta} - (c - \gamma)eV]/kT\} + \\ &+ \exp\{2[e\xi\tilde{\eta} - (c - \gamma)eV - U_{\text{eff}}/2]/kT\}. \end{aligned} \quad (14)$$

Формула (14) интересна тем, что она дает не только вероятности в пределе больших E_r для параметров c , определенных выше, но и равновесные вероятности, которые не зависят от конкретных выражений для констант скоростей и поэтому справедливы для любых значений E_r . Так, при $V_b = 0$ получаем равновесные вероятности Гиббса. При $d \ll 1$ ($c = 0$) и $d \gg \exp(eV_b/2kT)$ ($c = 1$) формула (14) дает равновесные вероятности для случаев, когда РГ находится как бы в равновесии с левым и правым электродами (реально равновесие отсутствует, так как туннельный ток не равен нулю). Отметим, что при вычислении равновесных вероятностей по формуле (14) учитывается электростатическое взаимодействие электронов РГ с растворителем. Но так как в формуле (2) для ε_b в качестве слагаемого входит E_r , то в формулы (14) энергия реорганизации не входит. Случай, когда $c = 1$, будем далее условно называть случаем равновесия РГ с правым электродом. Из формулы (14) следует, что при $U_{\text{eff}} \gg kT$ и возрастании η вероятность P_0 экспоненциально уменьшается от 1 до 0, а вероятность P_1 экспоненциально увеличивается от 0 до 1 в окрестности точки $e\xi\eta = (c - \gamma)eV_b + kT \ln(2)$ в интервале порядка kT . Например, из формулы (14) находим, что в пределе $U_{\text{eff}} \rightarrow \infty$ $P_{0\infty} = 1/\{1 + \exp[(e\xi\eta - (c - \gamma)eV_b)/kT]\}$, $P_{1\infty} = 1 - P_{0\infty}$. В то же время вероятность P_1 экспоненциально уменьшается от 1 до 0, а вероятность P_2 экспоненциально возрастает от 0 до 1 в окрестности точки $e\xi\eta = (c - \gamma)eV_b + U_{\text{eff}} + kT \ln(2)$ также в интервале порядка kT . При этом абсолютные значения производных $\partial P_n/\partial(e\xi\eta)$ равны $1/(4kT)$ и очень велики. Отметим, что $\partial P_n/\partial(eV_b) = -(c - \gamma)\partial P_n/\partial(e\xi\eta)$.

Выражения для ДП получаются непосредственно из формулы (11). Например, в окрестно-

сти точки $e\xi\eta_{\max\infty}^{\text{large}}$ ДП $G_{\infty}^{\text{large}} = \partial j_{\infty}^{\text{large}} / \partial V_b$ в безразмерной форме имеет вид:

$$G_{\infty}^{\text{large}} = 2^{-1/2}(\pi kT/E_r)^{1/2} \exp(-E_r/4kT) \times \left\{ \frac{c \operatorname{ch}(ceV_b/2kT)}{\operatorname{ch}\{[e\xi\eta + (\gamma - c)eV_b]/2kT\}} + \frac{(c - \gamma) \operatorname{sh}(ceV_b/2kT) \operatorname{sh}\{[e\xi\eta + (\gamma - c)eV_b]/2kT\}}{\operatorname{ch}^2\{[e\xi\eta + (\gamma - c)eV_b]/2kT\}} \right\}. \quad (15)$$

Из формулы (15) следует, что, в отличие от случая $E_r \approx 0$, ДП $G_{\infty}^{\text{large}}$ при $c = \gamma$ в точности пропорциональна току $j_{\infty}^{\text{large}}$, поэтому ДП максимальна в точке $e\xi\eta_{\max\infty}^{\text{large}}$. Аналогично вклад в G , равный $\partial j_a^{\text{large}} / \partial V_b$, максимален в точке $e\xi\eta_{\max,a}^{\text{large}}$. Таким образом, ДП максимальна когда средние значения флуктуирующих уровней ϵ_b и ϵ_a лежат в центре энергетического окна электрохимического транзистора. Из формулы (15) следует, что поправка первого порядка по $c - \gamma$ к значению ДП в точках $e\xi\eta_{\max\infty}^{\text{large}}$ и $e\xi\eta_{\max,a}^{\text{large}}$ отсутствует. Однако поправка первого порядка по $c - \gamma$ к положению максимумов ДП отлична от нуля и равна $2kT \operatorname{Arcsh}[(c - \gamma) \times \operatorname{th}(ceV_b/2kT)/c] \approx 2kT(c - \gamma) \operatorname{th}(ceV_b/2kT)/c$ при малых значениях $(c - \gamma)/c$. При $eV_b \gg kT$ поправка равна $2kT(c - \gamma)/c = 1.2kT \approx 0.039$ эВ при $d = 1$, $\gamma = 0.2$, что много меньше, чем $e\xi\eta_{\max\infty}^{\text{large}}$ и $e\xi\eta_{\max,a}^{\text{large}}$. Максимальное значение ДП с учетом этой поправки получается из максимального значения ДП без учета этой поправки умножением на множитель $1 + [(c - \gamma) \operatorname{th}(ceV_b/2kT)/c]^2/2$.

В электрохимическом транзисторе энергия реорганизации может изменяться в пределах от 0.1 до 0.5 эВ [23]. Ниже для определенности рассматриваются варианты, когда $E_r = 0.25$ эВ и $E_r = 0.5$ эВ. Область, в которой применимо приближение больших E_r , можно оценить, используя рис. 1а работы [26]. На этом рисунке точная константа скорости как функция $\Delta F/E_r$ приблизительно совпадает с константой скорости, вычисленной в приближении больших E_r , при значениях $\Delta F/E_r$, меньших или порядка 0.1 для $E_r = 0.5$ эВ, что в точке максимумов ДП соответствует $V_b \leq 0.1$ В. ДП как функция перенапряжения для $V_b = 0.1$ В, $U_{\text{eff}} = 0.5$ эВ, $d = 1$ и $E_r = 0.5$ эВ, вычисленная с использованием точной формулы (4) для тока, представлена на рис. За при $\gamma = 0.5$ и $\gamma = 0.2$. При этом точные значения ДП в полностью неадиабатическом пределе и значения ДП, полученные в приближении большой энергии реорганизации, практически совпадают. Из рис. За видно, что для обоих значений γ ДП состоит из двух ярко выраженных пиков. При тех же параметрах, но $d = 100$ ДП в точке максимума больше, чем ДП при $d = 1$, приблизи-

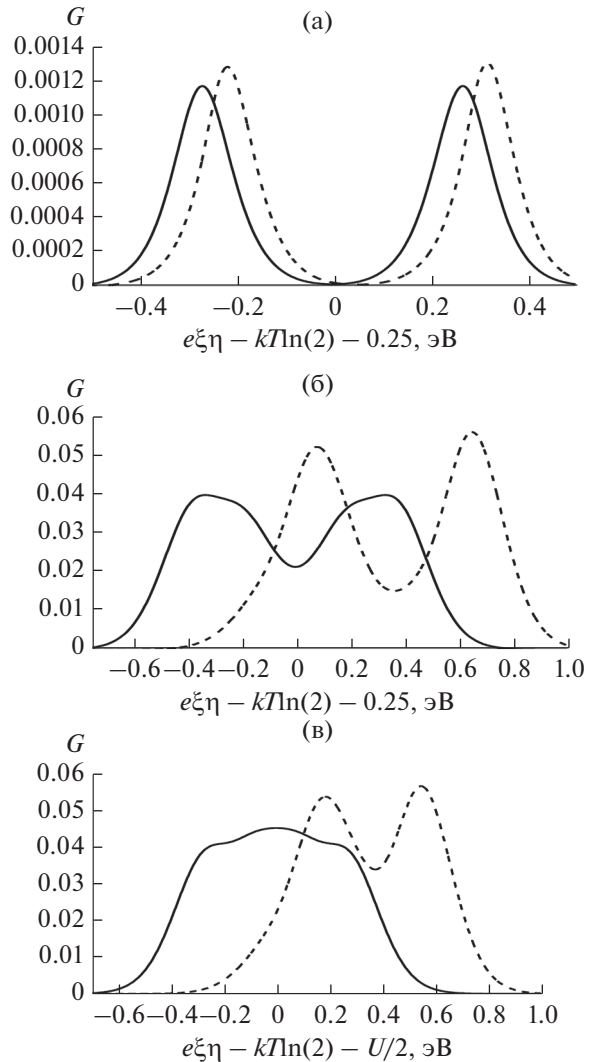


Рис. 3. Зависимость безразмерной дифференциальной проводимости от $\Delta(e\xi\eta) = e\xi\eta - kT \ln(2) - U_{\text{eff}}/2$ для параметров $\Gamma_R = \Gamma_L$, $E_r = 0.5$ эВ и $kT = 0.025$ эВ. (а) $V_b = 0.1$ В, $U_{\text{eff}} = 0.5$ эВ; (б) $V_b = 0.9$ В, $U_{\text{eff}} = 0.5$ эВ; (в) $V_b = 0.9$ В, $U_{\text{eff}} = 0.3$ эВ. Сплошная линия: $\gamma = 0.5$; пунктирная линия: $\gamma = 0.2$.

тельно на $2\operatorname{ch}(2)/\operatorname{ch}(1) \approx 5$. Максимальное значение ДП при $d = 1$ и $\gamma = 0.2$ больше, чем при $\gamma = 0.5$, и может быть получено с использованием приведенной выше оценки.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ПРОВОДИМОСТИ ДЛЯ ПРОИЗВОЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ТРАНЗИСТОРА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура ДП, характерная для предела больших E_r и включающая два пика от G_{∞} и G_a (или один пик в случае перекрытия G_{∞} и G_a), сохра-

няется в практически важной области, в которой значения $|\Delta F_{ji}^a|$ в окрестности точек максимумов ДП меньше энергии реорганизации (или $eV_b/2 < E_r$). Это хорошо видно из рис. 3б, где представлена ДП как функция перенапряжения при $V_b = 0.9$ В и прочих параметрах, использованных при построении рис. 3а. Указанный эффект связан с тем, что при $|\Delta F_{ji}^a| < E_r$ электронный перенос имеет активационный характер [34] и близок по физическому механизму к случаю, соответствующему пределу больших E_r . Например, используя формулы (9) и (10) работы [34], можно показать, что точка $\Delta F = E_r$ является точкой перегиба точной константы скорости $k(\Delta F)$ полностью неадиабатического электронного переноса. Поэтому при $\Delta F < E_r$ точная константа скорости достаточно сильно возрастает с ростом ΔF (хотя и в меньшей степени, чем в пределе больших E_r , см. рис. 1а работы [26]). Но при $\Delta F > E_r$ возрастание становится достаточно слабым с последующим выходом на асимптотическое значение.

Однако максимальная величина ДП вне предела больших E_r (но при $|\Delta F_{ji}^a| < E_r$) значительно отличается от соответствующих значений, которые можно получить с использованием формулы (15). Например для случая, представленного на рис. 3б, максимальное значение ДП составляет примерно 0.04, тогда как по формуле (15) получается сильно завышенное значение, примерно равное 3.9 и отличающееся от точного на два порядка. Получить более точную оценку максимального значения ДП G_{∞} можно, используя формулу (39) работы [26], которая, в пределе больших U_{eff} , справедлива для любых E_r . При $d = 1$ в точке максимума тока j_{∞} с точностью до членов порядка kT имеем $\Delta F_{10}^L \approx eV_b/2$ и $\Delta F_{10}^R \approx -eV_b/2$. Тогда

$$j_{\infty \text{ max}} \approx j_{\infty \text{ max}}^{\text{large}} \exp[-(eV_b/2)^2 / 4E_r kT] 2I(eV_b/2) / \pi, \quad (16)$$

где $j_{\infty \text{ max}}^{\text{large}}$ – это максимальное значение тока $j_{\infty}^{\text{large}}$ (формула (11)) и $2I(eV_b/2) / \pi \approx 1 - (\pi/2)^2 k_B T / E_r + 0.5(\pi eV_b/2E_r)^2 + 2.5(\pi/2)^4 (k_B T / E_r)^2$ при $eV_b/2E_r < 1$. Тогда

$$G_{\infty \text{ max}} \approx G_{\infty \text{ max}}^{\text{large}} \left\{ \frac{2I(eV_b/2)}{\pi} - \frac{eV_b}{2E_r} \text{th} \left(\frac{eV_b}{4kT} \right) \right\} \times \left[\frac{2I(eV_b/2)}{\pi} - \frac{\pi^2 kT}{2E_r} \right] \exp \left(- \frac{(eV_b)^2}{16E_r kT} \right). \quad (17)$$

Используя формулу (17), получаем, что для сплошной кривой на рис. 3б $G_{\text{max}\infty} \approx 0.03$. Если учесть, что для этого случая имеет место довольно сильное перекрытие двух пиков, то существует некоторый вклад от G_a в $G_{\text{max}\infty}$, поэтому полученная оценка находится в хорошем согласии со зна-

чением $G_{\text{max}\infty} \approx 0.04$. Если $d \gg 1$, то ввиду того, что в формулах для ΔF_{ji}^a следует положить $c = 1$, имеем $eV_b > E_r$, что выходит за пределы рассматриваемой области.

Для параметров, использованных при построении рис. 3б, основной пик и пик кулоновской блокады не перекрываются полностью. Как указывалось выше, значение V_b , при котором происходит практически полное перекрытие пиков, можно оценить из условия $e\xi W(V_b) \approx U_{\text{eff}}$. В работе [26] показано, что при малых $E_r \ll eV_b$ ширина кривых токов $j_{\infty}(\eta)$ и $j_a(\eta)$ равна приблизительно $eV_b - 2E_r$. Поэтому при $eV_b = 1.5$ эВ, $E_r = 0.5$ эВ ширину можно оценить как $e\xi W \approx eV_b/3$. Действительно, численные расчеты показывают, что при $U_{\text{eff}} = 0.5$ эВ практически полное перекрытие происходит именно при $eV_b = 1.5$ эВ. Так как в пределе больших E_r ширина имеет порядок kT , а при $E_r \approx 0$ имеем $e\xi W \approx eV_b$, то для промежуточных значений E_r вблизи $eV_b \approx 1$ эВ можно приблизительно принять ширину равной $eV_b/3$. Тогда для случая, когда $U_{\text{eff}} = 0.3$ эВ и $\gamma = 0.5$, практически полное перекрытие двух ветвей ДП происходит при $eV_b \approx 0.9$ эВ $< 2E_r$. Этот случай, когда ДП имеет только один максимум в точке $e\xi \eta_{\text{symm}}$ при $\gamma = 0.5$, представлен на рис. 3в. С другой стороны, этот случай интересен тем, что при $\gamma = 0.2$ имеет место лишь частичное перекрытие, поскольку оценка $e\xi W \approx eV_b/3$ является приближенной. Отметим, что функции $G(\Delta(e\xi \eta))$, приведенные на рис. 3а–3в для $\gamma = 0.5$, симметричны относительно оси $\Delta(e\xi \eta) = 0$, что следует из формулы (П8). Отметим также, что графики, аналогичные представленным на рис. 3а–3в, можно получить и при $E_r = 0.25$ эВ, но при этом напряжение V_b для каждого из рисунков следует уменьшить в 2 раза.

Если $U_{\text{eff}} = 0$, то при $eV_b < 2E_r$ кривые зависимости ДП от перенапряжения также имеют единственный максимум в точке $e\xi \eta_{\text{symm}}$.

Таким образом, в отличие от предела $E_r \approx 0$, в котором пики ДП были обусловлены пересечением уровней ϵ_b и ϵ_a с ϵ_F^L или ϵ_F^R , в случае $|\Delta F_{ji}^a| < E_r$ и в отсутствие перекрытия пики ДП, указывающие на область наибольшего изменения туннельного тока с изменением напряжения смещения, находятся вблизи точек $e\xi \eta_{\text{max}\infty}^{\text{large}}$ и $e\xi \eta_{\text{max},a}^{\text{large}}$ (физический смысл точек $\xi \eta_{\text{max}\infty}$ и $\xi \eta_{\text{max},a}$ обсуждается в Приложении). Если же пики G_{∞} и G_a перекрываются или существует единственный максимум (при $U_{\text{eff}} < U_{\text{eff}}^*$), то ДП принимает максимальные значения в окрестности точки $e\xi \eta_{\text{symm}}$.

Область $|\Delta F_{ji}^a| > E_r$ является областью перехода от предела больших E_r к случаю $E_r \approx 0$. В этой промежуточной области для получения аналитиче-

ских оценок для ДП необходимо непосредственно использовать формулу (ПЗ) для тока и найти производные по V_b от вероятностей P_n и спектральных функций $A_v(\epsilon)$. Анализ упрощается, если ширина спектральных функций много больше kT (для этого достаточно рассмотреть случай $E_r > kT$). В этом случае спектральная функция “не чувствует” структуру фермиевских функций вблизи ферми-уровней рабочих электродов, поэтому интегрирование от $-\infty$ до ∞ в формуле (ПЗ) можно заменить интегрированием от $-eV_b$ до 0. Используя формулу (53) работы [25], находим, что безразмерную ДП можно представить в виде

$$G = \frac{4kTd}{(1+d)} \sum_v \left\{ \frac{P_v(\eta_b, V_b)}{(4\pi E_r kT)^{1/2}} \times \left[(1-\gamma) \exp\left[-\frac{(eV_b + E_v)^2}{4E_r kT}\right] + \gamma \exp\left[-\frac{E_v^2}{4E_r kT}\right] \right] + \frac{\partial P_v(\eta_b, V_b)}{\partial(eV_b)} \int_{-eV_b}^0 A_v(\epsilon) d\epsilon \right\}, \quad (18)$$

где $P_v = P_0, P_1/2, P_1/2$ и $P_2, v = ox; red; ox, a$ и red, a . Если пренебречь производными $\partial P_v / \partial(eV_b)$ и использовать выражения для положений максимумов E_v спектральных функций $A_v(\epsilon)$, приведенных в Приложении, то из условий $E_v = \epsilon_F^I$ или $E_v = \epsilon_F^R$ получим следующие оценки $e\xi\tilde{\eta}_v$ и $e\xi\tilde{\eta}_{v,\gamma}$ для положений максимумов ДП:

$$e\xi\tilde{\eta}_{ox} = E_r + (1-\gamma)eV_b, \quad e\xi\tilde{\eta}_{ox,\gamma} = E_r - \gamma eV_b, \quad (19)$$

$$\begin{aligned} e\xi\tilde{\eta}_{red} &= -E_r + (1-\gamma)eV_b, \\ e\xi\tilde{\eta}_{red,\gamma} &= -(E_r + \gamma eV_b), \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} e\xi\tilde{\eta}_{ox,a} &= E_r + (1-\gamma)eV_b + U_{eff}, \\ e\xi\tilde{\eta}_{ox,a\gamma} &= E_r - \gamma eV_b + U_{eff}, \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} e\xi\tilde{\eta}_{red,a} &= -E_r + (1-\gamma)eV_b + U_{eff}, \\ e\xi\tilde{\eta}_{red,a\gamma} &= -(E_r + \gamma eV_b) + U_{eff}, \end{aligned} \quad (22)$$

где $e\xi\tilde{\eta} = e\xi\eta - kT \ln(2)$ и, как и в случае $E_r \approx 0$, индекс γ показывает, что, как следует из формулы (18), пики в точках $e\xi\tilde{\eta}_{v,\gamma}$ входят с весом, пропорциональным γ , и весом, пропорциональным $1-\gamma$, для других точек. Формулы (19)–(22) следуют также из формул (54) работы [25], если в этих формулах выразить $e\xi\eta$ через eV_b .

Хотя при $E_r \approx 0$ формула (18) неприменима, точки максимумов ДП, определяемые формулами (19)–(22) имеют физический смысл, схожий с физическим смыслом точек $e\xi\tilde{\eta}_{0\gamma}, e\xi\tilde{\eta}_{1a\gamma}, e\xi\tilde{\eta}_0$ и $e\xi\tilde{\eta}_a$, рассмотренных для случая $E_r \approx 0$. В частности, при $E_r = 0$, получаем равенства $e\xi\tilde{\eta}_{0\gamma} = e\xi\tilde{\eta}_{ox,\gamma} = e\xi\tilde{\eta}_{red,\gamma}, e\xi\tilde{\eta}_{1a\gamma} = e\xi\tilde{\eta}_{ox,a\gamma} = e\xi\tilde{\eta}_{red,a\gamma}, e\xi\tilde{\eta}_0 = e\xi\tilde{\eta}_{ox} = e\xi\tilde{\eta}_{red}$ и $e\xi\tilde{\eta}_a = e\xi\tilde{\eta}_{ox,a} = e\xi\tilde{\eta}_{red,a}$. Отличие заключается в

том, что при $E_r > 0$ появляются вклады в ДП от точек, связанных с пересечением уровней $\epsilon_{b,red}$ и $\epsilon_{a,red}$ с уровнями Ферми левого и правого электродов.

Из формулы (18) также находим, что ширина всех пиков ДП $G(e\xi\eta)$ одинакова и также равна W_A , где ширина W_A определена в Приложении и равна примерно 0.37 эВ для $E_r = 0.5$ эВ и 0.26 эВ для $E_r = 0.25$ эВ. Очевидно, что ДП имеет максимумы в точках $e\xi\tilde{\eta}_v$ и $e\xi\tilde{\eta}_{v,\gamma}$ только в случаях, если соответствующие вероятности P_v в этих точках отличны от нуля, слабо изменяются при изменении перенапряжения и если пики не перекрываются.

Отметим, что вероятности P_v практически равны нулю в приближении большой энергии реорганизации, так как в этом случае абсолютные значения $e\xi\tilde{\eta}_v$ и $e\xi\tilde{\eta}_{v,\gamma}$ имеют порядок E_r . Поэтому главный вклад в ДП (формула (18)) дают окрестности точек $e\xi\tilde{\eta}_{max\infty}^{large}$ и $e\xi\tilde{\eta}_{max,a}^{large}$. В результате пик ДП определяется формулой (15). Это же имеет место при $eV_b/2 < E_r$, поскольку при увеличении V_b и выходе из предела большой энергии реорганизации вероятности P_v остаются малыми, а производные $\partial P_v / \partial(e\xi\eta)$ по-прежнему велики в окрестности точек $e\xi\tilde{\eta}_{max\infty}^{large}$ и $e\xi\tilde{\eta}_{max,a}^{large}$. Это показано на рис. 4а, где зависимости P_n от $e\xi\eta$ приведены для случая $V_b = 0.5$ В, где $eV_b/2 < E_r$. К тому же соответствующие максимумы в точках $e\xi\tilde{\eta}_v$ и $e\xi\tilde{\eta}_{v,\gamma}$ перекрываются. Тем не менее, на левой и правой ветвях кривой на рис. 3б, отвечающей значению $\gamma = 0.5$, видны “плечи”, обусловленные, например, точками $e\xi\tilde{\eta}_{ox,\gamma} = 0.05$ эВ и $e\xi\tilde{\eta}_{red} = -0.05$ эВ. При дальнейшем росте eV_b производные $|\partial P_v / \partial(e\xi\eta)|$ уменьшаются, становятся более гладкими (что видно из сравнения рис. 4а и рис. 4б), и, окончательно, при $E_r \approx 0$, максимальные значения $|\partial P_v / \partial(e\xi\eta)|$ имеют место уже в точках $e\xi\tilde{\eta}_v$ и $e\xi\tilde{\eta}_{v,\gamma}$.

Рисунки 4а и 4б соответствуют случаю $\gamma = 0.5$ и $d = 1$. Для этого случая, в соответствии с формулами (13)–(14) работы [27], функции $P_0(\Delta(e\xi\eta))$ симметричны относительно оси $\Delta(e\xi\eta) = 0$, а функции $P_1(\Delta(e\xi\eta))$ и $P_2(\Delta(e\xi\eta))$ переходят друг в друга при зеркальном отражении относительно оси $\Delta(e\xi\eta) = 0$. На рис. 4в представлены зависимости P_n от $e\xi\eta$ также для $\gamma = 0.5$, но $d = 100$. Из рис. 4в видно, что указанные выше свойства симметрии при $\gamma = 0.5$ и $d = 100$ отсутствуют. Кроме того, несмотря на то, что соответствующее значение V_b достаточно велико, нет эффекта сглаживания, как на рис. 4б. Вместо этого, как и на рис. 4а, имеет место резкое изменение функций $P_n(\Delta(e\xi\eta))$

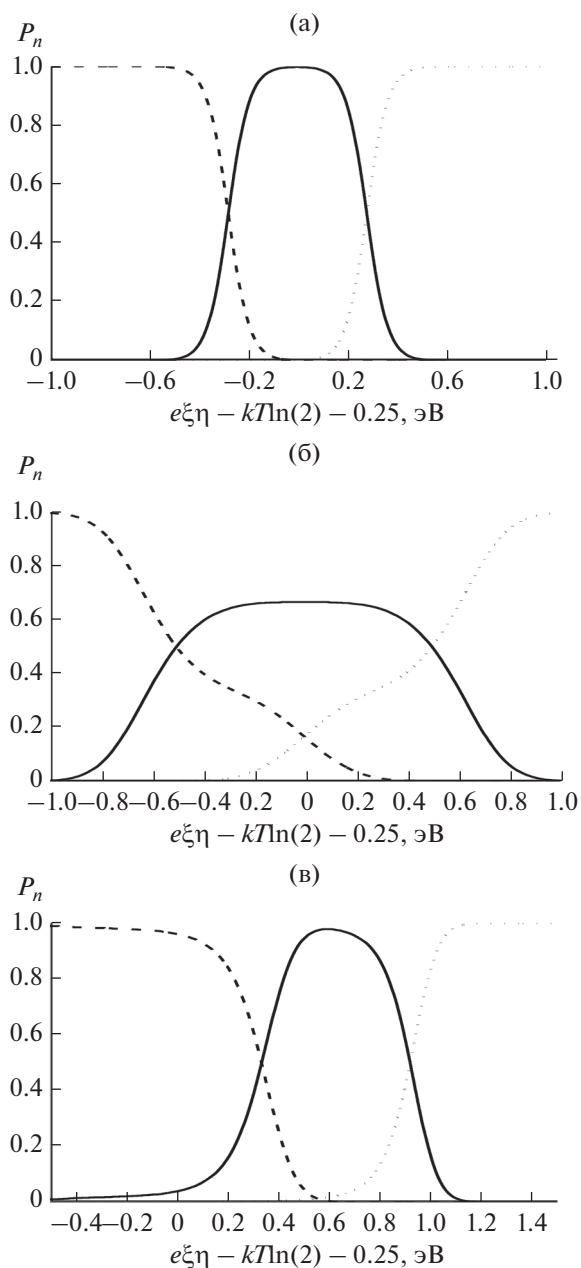


Рис. 4. Зависимость вероятностей P_n заполнения электронного уровня редокс-группы от $\Delta(e\xi\eta) = e\xi\eta - kT\ln(2) - U_{\text{eff}}/2$ для параметров $E_r = 0.5$ эВ, $U_{\text{eff}} = 0.5$ эВ, $\gamma = 0.5$ и $kT = 0.025$ эВ. (а) $V_b = 0.5$ В, $\Gamma_R = \Gamma_L$; (б) $V_b = 1.5$ В, $\Gamma_R = \Gamma_L$; (в) $V_b = 1.5$ В, $\Gamma_R = 100\Gamma_L$. Сплошная линия: P_1 ; пунктирная линия: P_0 ; линия из точек: P_2 .

в окрестности точек $e\xi\eta_{\text{max}\infty(a)}^{\text{large}}$ (формула (12)). Выше отмечалось, что в пределе больших E_r для равновесия РГ с правым электродом необходимо выполнение не только условия $d \gg 1$, но и условия $d \gg \exp(eV_b/2kT)$. Это условие выполняется, например, при $V_b \leq 0.1$ В. С другой стороны, можно

показать, что для равновесия РГ с правым электродом при $E_r \approx 0$ достаточно только условия $d \gg 1$ независимо от V_b . Поэтому для промежуточных значений E_r , V_b и $d = 100$ имеет место только приближение к равновесию, а рис. 4в качественно описывает такое приближение. Например, максимальная величина безразмерной производной $4kT\partial P_1/\partial(e\xi\eta)$, равная 1 в случае полного равновесия, при $d = 100$ начинает зависеть от E_r и V_b . Так, для параметров, использованных при построении рис. 4в, эта максимальная величина равна $\approx 0.38 < 1$, но все еще достаточно велика.

Так как вероятности P_n зависят от $e\xi\eta$ через комбинацию $e\xi\eta + \gamma eV_b$ (формула (2)), то графики функций $P_n(\Delta(e\xi\eta))$ для любого значения γ можно получить из графиков, представленных на рис. 4а–4в, сдвигом на $(0.5 - \gamma)eV_b$ вдоль оси $\Delta(e\xi\eta)$.

Таким образом, представляет интерес исследование ДП в областях $1 \text{ В} \leq V_b \leq 1.5 \text{ В}$ для $E_r = 0.5$ эВ и $0.5 \text{ В} \leq V_b \leq 1 \text{ В}$ для $E_r = 0.25$ эВ. На рис. 5а показана зависимость ДП от $\Delta(e\xi\eta)$ при $E_r = 0.5$ эВ, $\gamma = 0.5$, $d = 1$, $U_{\text{eff}} = 0.5$ эВ, $V_b = 1$ и 1.5 эВ. При $V_b = 1$ эВ ДП все еще демонстрирует две ветви, связанные с G_∞ и G_a . Однако на левой и правой ветвях ДП появляются по два новых максимума, смещенные от центра каждой ветви влево и вправо. Если же использовать формулы (19)–(22), то для каждой ветви имеется только один максимум (для выбранных параметров формально совпадающий с точкой максимума в пределе больших E_r), так как $e\xi\eta_{\text{red}} - U_{\text{eff}}/2 = e\xi\eta_{\text{ox},\gamma} - U_{\text{eff}}/2 = -0.25$ эВ и $e\xi\eta_{\text{red},a} - U_{\text{eff}}/2 = e\xi\eta_{\text{ox},a\gamma} - U_{\text{eff}}/2 = 0.25$ эВ (для других характерных точек $e\xi\eta_v$ и $e\xi\eta_{v,\gamma}$ значения $\Delta(e\xi\eta)$ лежат в областях, где соответствующие вероятности $P_v \approx 0$).

Поскольку в этом случае зависимости P_n от $e\xi\eta$ являются достаточно гладкими (см. рис. 4б), то производные $\partial P_v/\partial(eV_b)$, $\partial P_v/\partial(e\xi\eta)$ достаточно малы. Тогда из формулы (18) для вероятностей P_v , отличных от нуля, находим поправки к точкам максимумов ДП:

$$\delta e\xi\eta_v = \frac{2E_r kT}{P_v(\tilde{\eta}_v, V_b)} \left[\frac{\partial P_v(\tilde{\eta}_v, V_b)}{\partial(e\xi\eta)} - \frac{1}{1-\gamma} \frac{\partial P_v(\tilde{\eta}_v, V_b)}{\partial(eV_b)} \right], \quad (23)$$

$$\delta e\xi\eta_{v,\gamma} = \frac{2E_r kT}{P_v(\tilde{\eta}_{v,\gamma}, V_b)} \left[\frac{\partial P_v(\tilde{\eta}_{v,\gamma}, V_b)}{\partial(e\xi\eta)} + \frac{1}{\gamma} \frac{\partial P_v(\tilde{\eta}_{v,\gamma}, V_b)}{\partial(eV_b)} \right]. \quad (24)$$

При выводе формул (23)–(24) принималось, что производная второго порядка $\partial^2 P_v/\partial(e\xi\eta)\partial(eV) \approx 0$.

С учетом этих поправок к положениям максимумов, полученным выше (± 0.25 эВ), максимумы

расщепляются. Например, для левой ветви ДП поправки равны ≈ -0.16 и 0.08 эВ, что находится в хорошем согласии с графиком, приведенным на рис. 5а.

Для $V_b = 1.5$ эВ для точек, дающих вклад в ДП, имеем $e\xi\tilde{\eta}_{\text{ox},\gamma} - U_{\text{eff}}/2 = -0.5$ эВ, $e\xi\tilde{\eta}_{\text{red}} - U_{\text{eff}}/2 = e\xi\tilde{\eta}_{\text{ox},\text{ay}} - U_{\text{eff}}/2 = 0$ и $e\xi\tilde{\eta}_{\text{red},\text{a}} - U_{\text{eff}}/2 = 0.5$ эВ. Учет поправок к положениям максимумов левого и правого пиков ДП дает сдвиги на $\approx \pm 0.12$ эВ, что находится в согласии с соответствующей кривой ДП на рис. 5а. Максимум в точке $\Delta(e\xi\eta) = 0$ также расщепляется, но очень незначительно (± 0.04 эВ), поэтому имеет место очень сильное перекрывание расщепленных пиков, что в результате дает только один центральный максимум на пунктирной кривой на рис. 5а. Максимальные значения ДП в точках максимумов пиков, которые можно оценить по формуле (18), имеют порядок соответствующих вероятностей (см. рис. 4б). Отметим, что высота центрального пика на пунктирной линии на рис. 5а больше высоты левого и правого пиков, поскольку центральный пик содержит вклад от двух перекрывающихся пиков.

Рисунок 5б построен для тех же параметров, что рис. 5а, но для $\gamma = 0.2$. Это приводит к тому, что (1) все линии, показанные на рис. 5а, в целом сдвигаются вправо на $(0.5 - \gamma)eV_b$, (2) максимумы левой и правой ветвей сплошной кривой, пропорциональные γ , практически не видны на рис. 5б и дают малозаметные левое и правое плечи у каждой ветви, (3) если на рис. 5а высоты левого и правого пиков пунктирной линии одинаковы, то на рис. 5б высоты этих пиков пропорциональны γ и $1 - \gamma$.

На рис. 5в проиллюстрирована зависимость ДП от E_r на примере, когда $E_r = 0.25$ эВ. Так как в этом случае $eV_b/2 = E_r$ при $V_b = 0.5$ В, то кривая для $V_b = 0.5$ В на рис. 5в аналогична кривой на рис. 5а, построенной для $V_b = 1$ В.

На рис. 6а приведены графики функций $G(e\xi\eta)$ для тех же параметров, что на рис. 5а, но для сильно асимметричного взаимодействия РГ с рабочими электродами ($d = 100$). При этом значения характерных точек $e\xi\tilde{\eta}_v$ и $e\xi\tilde{\eta}_{v,\gamma}$ являются теми же, что и для случая, представленного на рис. 5а. Вероятности P_0 в точках $e\xi\tilde{\eta}_{\text{ox},\gamma}$ примерно равны 1 как для $V_b = 1$ В, так и для $V_b = 1.5$ В (см. рис. 4с, где представлены кривые вероятностей для $V_b = 1.5$ В), производные $\partial P_n/\partial(eV_b)$ в этих точках пренебрежимо малы. Поэтому, в соответствии с формулой (18), высоты пиков в точках $e\xi\tilde{\eta}_{\text{ox},\gamma}$ также одинаковы и равны приблизительно $4kTP_0\gamma/(4\pi E_r kT) \approx 0.12$. С другой стороны, из рис. 4с следует, что при $V_b = 1.5$ В вероятности P_1 примерно равны нулю в точках $e\xi\tilde{\eta}_{\text{red}}$, $e\xi\tilde{\eta}_{\text{ox},\text{ay}}$ и $P_2 \approx 0$ в точке $e\xi\tilde{\eta}_{\text{red},\text{a}}$, так что максимумы в этих точках отсутствуют.

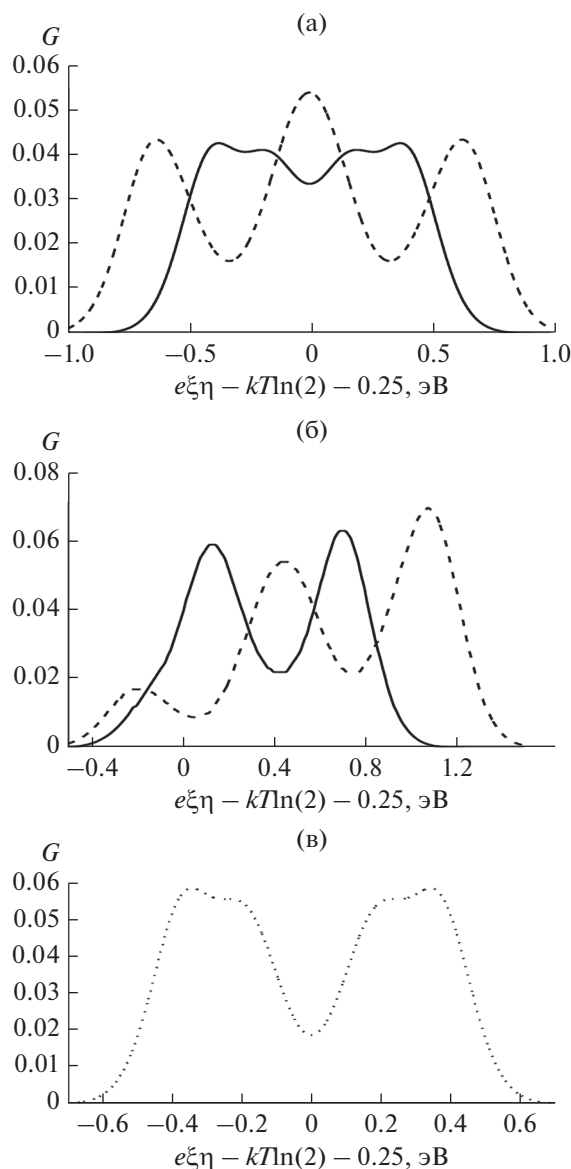


Рис. 5. Зависимость безразмерной дифференциальной проводимости от $\Delta(e\xi\eta) = e\xi\eta - kT\ln(2) - U_{\text{eff}}/2$ для параметров $\Gamma_R = \Gamma_L$, $U_{\text{eff}} = 0.5$ эВ и $kT = 0.025$ эВ. (а) $E_r = 0.5$ эВ, $\gamma = 0.5$; (б) $E_r = 0.5$ эВ, $\gamma = 0.2$; (в) $E_r = 0.25$ эВ, $\gamma = 0.5$. Сплошная линия: $V_b = 1$ В; пунктирная линия: $V_b = 1.5$ В; линия из точек: $V_b = 0.5$ В.

Поэтому центральный и правый пики пунктирной линии на рис. 6а появляются вследствие больших значений соответствующих производных $\partial P_n/\partial(eV_b)$ в точках $e\xi\tilde{\eta}_1 \approx 0.62$ эВ ($\approx (1 - \gamma)eV_b$) и $e\xi\tilde{\eta}_2 \approx 1.2$ эВ ($\approx (1 - \gamma)eV_b + U_{\text{eff}}$) (см. рис. 4с). Так, например, в точке $e\xi\tilde{\eta}_1$ $\partial P_0/\partial(eV_b) \approx 1.88$ эВ $^{-1} = -\partial P_1/\partial(eV_b)$. Для очень больших значений d , когда достигается точное равновесие РГ с правым электродом, имеем $\partial P_0/\partial(eV_b) = 1/(4kT) = 5$ эВ $^{-1}$. Тем не менее, уже при $d = 100$ вероятности P_n

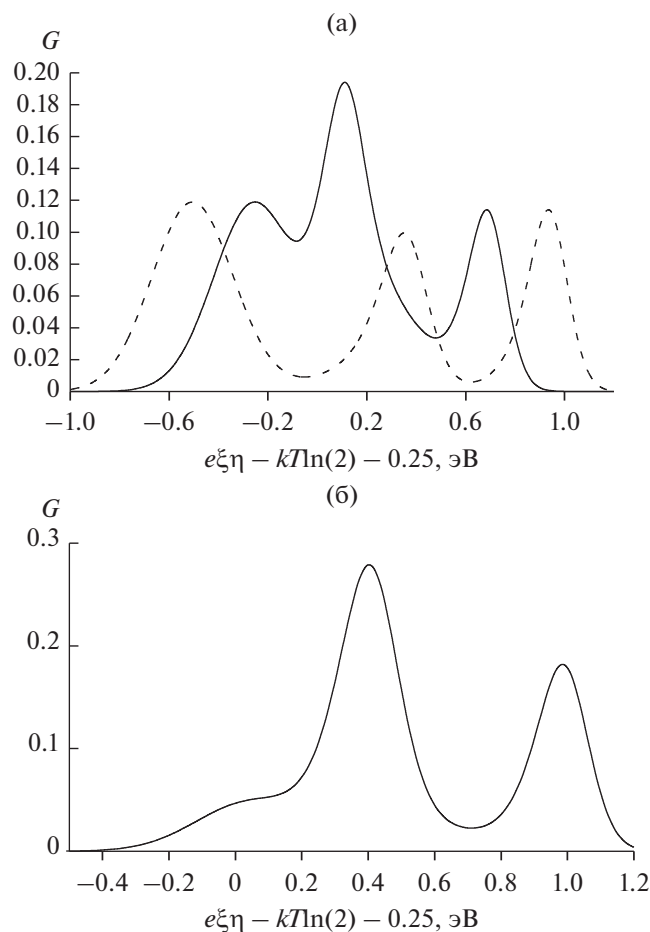


Рис. 6. Зависимость безразмерной дифференциальной проводимости электрохимического транзистора с сильно несимметричным взаимодействием редокс-группы с электродами ($\Gamma_R = 100\Gamma_L$) от $\Delta(e\xi\eta) = e\xi\eta - kT\ln(2) - U_{\text{eff}}/2$ для параметров $E_T = 0.5$ эВ, $U_{\text{eff}} = 0.5$ эВ и $kT = 0.025$ эВ. (а), $\gamma = 0.5$; (б) $\gamma = 0.2$. Сплошная линия: $V_b = 1$ В; пунктирная линия: $V_b = 1.5$ В.

(рис. 4с) близки к равновесным по отношению к правому электроду, а абсолютные значения производных $\partial P_n/\partial(eV_b)$ в точках $e\xi\eta_1$ и $e\xi\eta_2$ достаточно велики. Высоту соответствующих пиков можно оценить, используя формулу (18). Так как в этом случае вклад первых слагаемых в формуле (18) пренебрежимо мал, то высоты пиков определяются последним слагаемым в формуле (18). Например, высота центрального пика на пунктирной кривой на рис. 6а приблизительно равна $4k_B T \partial P_0/\partial(eV_b) \int_{-eV}^0 [A_{\text{ox}}(\epsilon) - 0.5A_{\text{ox.a}}(\epsilon)] d\epsilon$, так как соответствующий интеграл от $A_{\text{red}}(\epsilon)$ пренебрежимо мал. С другой стороны, интегралы от $A_{\text{ox}}(\epsilon)$ и $A_{\text{ox.a}}(\epsilon)$ примерно равны единице, так что высоту центрального пика можно оценить как

$2k_B T \partial P_0/\partial(eV_b) \approx 0.094$, что находится в хорошем согласии с рис. 6а. Таким образом, полученный вклад в ДП обусловлен увеличением тока с ростом V_b , поскольку одновременное резкое увеличение P_0 и уменьшение P_1 означает, что электроны уходят с электронного уровня РГ на правый электрод, увеличивая тем самым ток. Отметим также, что при $V_b = 1$ В правый пик находится в точке $e\xi\eta_2 \approx 0.96$ эВ, а центральный пик является суммой двух вкладов, соответствующих точкам $e\xi\eta_{\text{ox,ay}}$ и $e\xi\eta_1 \approx 0.38$ эВ.

На рис. 6б представлен тот же случай, что на рис. 6а, но для $\gamma = 0.2$ и $V_b = 1$ В. Соотношение между рис. 6а и рис. 6б в целом то же самое, что между рис. 5а и рис. 5б. Именно, кривая рис. 6б сдвинута примерно на $(0.5 - \gamma)eV_b$ по отношению к сплошной кривой рис. 6а, высота левого пика для кривой на рис. 6б пропорциональна γ . Важное отличие заключается в роли величины производных $\partial P_n/\partial(eV_b)$ в высоте центрального и правого пиков. Выше отмечалось, что кривые $P_n/(e\xi\eta)$ для $\gamma = 0.2$ получаются из кривых $P_n/(e\xi\eta)$ для случая, когда $\gamma = 0.5$, сдвигом на $(0.5 - \gamma)eV_b$ по оси $e\xi\eta$. При этом производные вероятностей по $e\xi\eta$ в соответствующих точках совпадают, но для производных $\partial P_n/\partial(eV_b)$ такое совпадение не имеет места. Здесь играет приблизительно роль фактор $(1 - \gamma)$, который связывал производные по $e\xi\eta$ и eV_b в пределе больших энергий реорганизации, рассмотренном выше. Например, для центрального пика на рис. 6б производная $\partial P_0/\partial(eV_b)$ действительно примерно в 1.6 раз больше (вместо 1.5 раз, как это было бы в пределе больших E_T), чем для аналогичного пика на рис. 6а, что находит отражение в разной высоте этих пиков.

В заключение коротко остановимся на случае, когда $U_{\text{eff}} = 0$. В этом случае можно использовать только уравнения (19)–(20). Кроме того, упрощается формула (П4) для $A_\sigma(\epsilon)$, так как при $U_{\text{eff}} = 0$ плотность состояний $A_\sigma(\epsilon) = P_{\text{ox}}A_{\text{ox}}(\epsilon) + P_{\text{red}}A_{\text{red}}(\epsilon)$, где $P_{\text{ox}} = P_0 + P_1/2$ и $P_{\text{red}} = 1 - P_{\text{ox}}$. Используя уравнение (14), легко показать, что в пределе больших E_T выражение для P_{ox} имеет тот же вид, что и для $P_{0\infty}$, но с заменой $e\xi\eta$ на $e\xi\eta$. Поведение ДП аналогично рассмотренному выше для $U_{\text{eff}} > 0$ с тем лишь отличием, что, например, при $V_b = 1$ В и $E_T = 0.5$ эВ изменение структуры ДП происходит на основе кривой с одним максимумом. Именно при $V_b = 1$ В первоначальный единственный максимум расщепляется на два максимума, аналогично тому, как это имело место для каждого из пиков на рис. 5а. Точно также при $d \gg 1$ появляются новые максимумы, обусловленные большими значениями производных $\partial P_n/\partial(eV_b)$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей статье, в отличие от других работ, исследована зависимость дифференциальной проводимости (ДП) электрохимического транзистора от перенапряжения в режиме полностью неадиабатического (диабатического) приближения для электронного переноса, что позволило определить области значения перенапряжения, в которых происходит сильное изменение туннельного тока с ростом напряжения смещения. Показано:

1. В случае слабополярного растворителя ($E_T \approx 0$) пики функции $G(\eta)$ непосредственно связаны с прохождением электронного уровня РГ и уровня сродства к электрону через уровни Ферми рабочих электродов.

2. В приближении большой энергии реорганизации максимумы ДП обусловлены максимумами основного пика и пика кулоновской блокады в зависимости туннельного тока от перенапряжения $j(\eta)$ и соответствуют значениям перенапряжения, при которых средние значения флукутирующего электронного уровня РГ или уровня сродства к электрону совпадают с центром энергетического окна электрохимического транзистора.

3. Структура функции $G(\eta)$, состоящая из двух максимумов, характерных для приближения больших E_T , сохраняется вплоть до значений $eV_b < 2E_T$. Максимумы ДП имеют тот же физический смысл, как и в приближении больших E_T , что обусловлено активационным режимом электронного переноса в этой области значений V_b .

4. В области $eV_b > 2E_T$ поведение ДП имеет тесную связь со структурой плотности электронных состояний $A(\epsilon)$ на электронном уровне РГ и с поведением вероятностей заполнения P_n электронного уровня как функций перенапряжения и напряжения смещения. При гладком изменении функций $P_n(\eta, V_b)$ максимумы ДП $G(\eta)$ возможны в точках, в которых отдельные функции $A_n(\epsilon)$, описывающие плотность состояний на пустом электронном уровне, электронном уровне восстановленной РГ, пустом уровне сродства к электрону (при этом электронный уровень РГ однократно заполнен) и электронном уровне полностью восстановленной РГ (при $n = 2$) принимают максимальные значения при соблюдении условия, что в этих точках соответствующие вероятности отличны от нуля.

5. При сильно асимметричном взаимодействии РГ с электродами происходит резкое изменение вероятностей $P_n(\eta)$ в точках, отвечающих совпадению средних значений флукутирующего электронного уровня РГ и уровня сродства к электрону с уровнем Ферми левого ($d \ll 1$) или правого ($d \gg 1$) электродов, что приводит к существованию максимумов ДП в этих точках.

ПРИЛОЖЕНИЕ

При изучении зависимости туннельного тока от перенапряжения при постоянном V_b можно применить следующий подход. Рассмотрим случай, когда для произвольного значения энергии реорганизации E_T выполняются неравенства $e\xi\eta < U_{\text{eff}}/2$, $U_{\text{eff}} > 2kT$ и U_{eff} не мало по сравнению с eV_b . Тогда, используя уравнение (5), можно показать, что k_{12} имеет порядок $\exp(-U_{\text{eff}}/2kT)$ и по этой причине много меньше других констант скорости. В результате электронный перенос типа $1 \rightarrow 2$ пренебрежимо мал, поэтому из уравнения (4) следует, что

$$j \approx j_\infty = 2e(k_{01}^L k_{10}^R - k_{10}^L k_{01}^R) / (2k_{01} + k_{10}). \quad (\text{П1})$$

где j_∞ — это туннельный ток в пределе бесконечно большого кулоновского отталкивания U [25]. С другой стороны, когда $e\xi\eta$ больше, чем $U_{\text{eff}}/2$, и $U_{\text{eff}} > 2kT$, то $k_{10} \sim k_{01} \exp(-U_{\text{eff}}/2kT) < \exp(-U_{\text{eff}}/2kT) \Gamma/\hbar$. В этом случае туннельный ток, обусловленный переносом первого электрона на РГ (который равен примерно j_∞), много меньше туннельного тока j_a , обусловленного переносом второго электрона. Величина k_{10} много меньше других констант скорости и

$$j \approx j_a = 2e(k_{12}^L k_{21}^R - k_{21}^L k_{12}^R) / (k_{12} + 2k_{21}). \quad (\text{П2})$$

Поэтому, если U_{eff} не мало по сравнению с eV_b и $U_{\text{eff}} \gg 2kT$, то, для всех $\xi\eta$, $j \approx j_\infty + j_a$. Это разбиение полного туннельного тока на отдельные слагаемые j_∞ и j_a имеет ясный физический смысл и довольно удобно, поскольку токи j_∞ и j_a достаточно просто зависят от напряжения смещения и перенапряжения по сравнению с полным туннельным током.

В работе [26] было показано, что токи j_∞ и j_a , рассматриваемые как функции перенапряжения, имеют максимальные значения в точках $\xi\eta_{\text{max},\infty}$ и $\xi\eta_{\text{max},a} \approx \xi\eta_{\text{max},\infty} + U_{\text{eff}}$, так что полный ток $j(\eta)$ демонстрирует два пика. При $d = 1$ и произвольной энергии E_T положения первого (левого) и второго (правого) пиков соответствуют случаям, когда энергии $\epsilon_{b,av}$ или $\epsilon_{a,av} = \epsilon_{b,av} + U_{\text{eff}}$ флукутирующих уровней РГ попадают приблизительно в центр энергетического окна туннельного контакта, который расположен в точке $-eV_b/2$. При этом выполняется приближенное равенство $j_\infty(\eta_{\text{max},\infty}) \approx j_a(\eta_{\text{max},a})$. По определению туннельного тока j_a , правый пик может наблюдаться при больших значениях перенапряжения $e\xi\eta \sim U_{\text{eff}}$, которое является достаточным для преодоления кулоновского отталкивания. Поэтому второй максимум полного туннельного тока называется пиком кулоновской блокады. Очевидно, что второй максимум отсутствует при $U = 0$ и появляется с увеличением U_{eff} .

когда U_{eff} становится больше некоторого значения U_{eff^*} [25].

Наряду с формулой (4), полученной для полностью неадиабатического режима, туннельный ток для любого режима можно вычислить по формуле работы [31]:

$$j = \frac{e\Gamma_L\Gamma_R}{\hbar\Gamma} \int_{-\infty}^{\infty} [f_L(\epsilon) - f_R(\epsilon)] A(\epsilon) d\epsilon, \quad (\text{П3})$$

где $A(\epsilon) = \sum_{\sigma} A_{\sigma}(\epsilon)$ – спектральная функция или плотность электронных состояний на РГ, $A_{\sigma}(\epsilon)$ – спектральная функция для электрона с проекцией спина σ . В полностью неадиабатическом пределе спектральная функция $A(\epsilon)$ является линейной комбинацией спектральных функций $A_{\text{ox}}(\epsilon)$, $A_{\text{red}}(\epsilon)$, $A_{\text{ox,a}}(\epsilon)$ и $A_{\text{red,a}}(\epsilon)$ [25]:

$$A_{\sigma}(\epsilon) = P_0 A_{\text{ox}}(\epsilon) + P_1 A_{\text{red}}(\epsilon)/2 + P_1 A_{\text{ox,a}}(\epsilon)/2 + P_2 A_{\text{red,a}}(\epsilon), \quad (\text{П4})$$

где функции $A_{\nu}(\epsilon)$ ($\nu = \text{ox}; \text{red}; \text{ox,a}$ и red,a) не зависят от Γ_{α} и зависят только от E_r , ϵ_0 и U_{eff} для случая классических фононов. Для этих фононов и $E_r > 0$ функции $A_{\nu}(\epsilon)$, нормированные на 1, имеют вид [25]

$$A_{\nu}(\epsilon) = (4\pi E_r kT)^{-1/2} \times \exp\{-[\epsilon - E_{\nu}(E_r, \epsilon_0, U_{\text{eff}})]^2 / 4E_r kT\}. \quad (\text{П5})$$

Ширина W_A в половине максимума одинакова для этих функций, не зависит от ν и равна $4[E_r kT \ln(2)]^{1/2}$. Энергии E_{ν} положений максимумов спектральных функций $A_{\nu}(\epsilon)$ определяются выражениями $E_{\text{ox}} = \epsilon_0 = -e\xi\eta - \gamma eV + kT \ln(2) + E_r$, $E_{\text{red}} = \epsilon_b(q_{k\alpha}) = \epsilon_0 - 2E_r$, $E_{\text{ox,a}} = \epsilon_0 + U_{\text{eff}}$ и $E_{\text{red,a}} = \epsilon_0 + U_{\text{eff}} - 2E_r$. Эти энергии имеют следующий физический смысл. E_{ox} и $E_{\text{ox,aa}}$ являются энергиями пустых уровней ϵ_b и ϵ_a . Вследствие флуктуаций поляризации растворителя и соответствующих флуктуаций уровней ϵ_b и ϵ_a эти уровни оказываются заполненными. После релаксации среды к новым значениям чисел заполнения РГ энергии этих уровней сдвигаются на $-2E_r$ к E_{red} или $E_{\text{red,a}}$. Вероятности P_0 , P_1 , P_2 определяются формулами (3) и в полностью адиабатическом режиме не зависят от Γ , но зависят от параметра d .

Для произвольного режима эти вероятности удовлетворяют точному соотношению, полученному в [27]:

$$P_n(V_b, e\xi\eta, U_{\text{eff}}, \gamma, \Gamma_L, \Gamma_R) = P_n(-V_b, e\xi\eta, U_{\text{eff}}, 1 - \gamma, \Gamma_R, \Gamma_L). \quad (\text{П6})$$

Для ДП в [27] были получены следующие два точных соотношения, справедливые для произволь-

ного режима работы электрохимического транзистора:

$$G(V_b, \Delta(e\xi\eta), U_{\text{eff}}, \gamma, \Gamma_L, \Gamma_R) = G(-V_b, -\Delta(e\xi\eta), U_{\text{eff}}, \gamma, \Gamma_L, \Gamma_R), \quad (\text{П7})$$

$$G(V_b, \Delta(e\xi\eta), U_{\text{eff}}, \gamma, \Gamma_L, \Gamma_R) = G(V_b, -\Delta(e\xi\eta), U_{\text{eff}}, 1 - \gamma, \Gamma_R, \Gamma_L), \quad (\text{П8})$$

где $\Delta(e\xi\eta) = e\xi\eta - kT \ln(2) - U_{\text{eff}}/2$. Первое из этих соотношений позволяет рассматривать функцию $G(\Delta(e\xi\eta))$ только в области $V_b > 0$, так как ДП для области $V_b < 0$ получается зеркальным отражением первоначальной кривой $G(\Delta(e\xi\eta))$ относительно оси $\Delta(e\xi\eta) = 0$. Второе соотношение позволяет ограничиться значениями $\gamma \leq 0.5$. Из этого соотношения также следует, что если $\gamma = 0.5$ и $\Gamma_L = \Gamma_R$, то функция $G(\Delta(e\xi\eta))$ симметрична относительно оси $\Delta(e\xi\eta) = 0$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tao, N.G., Electron transport in molecular junctions, *Nature Nanotechnol.*, 2006, vol. 1, p. 173.
2. Lindsay, S.M. and Ratner, M.A., Molecular junctions: clearing mists, *Adv. Mater.*, 2007, vol. 19, p. 23.
3. Zhang, J., Kuznetsov, A.M., Medvedev, I.G., Chi, Q., Albrecht, T., Jensen, P.S., and Ulstrup, J., Single-molecule electron transfer in electrochemical environments, *Chem. Rev.*, 2008, vol. 108, p. 2737.
4. Bergfield, J.P. and Ratner, M.A., Forty years of molecular electronics: Non-equilibrium heat and charge transport at the nanoscale, *Phys. Status Solidi B*, 2013, vol. 250, p. 2239.
5. Nichols, R.J. and Higgins, S.J., Single molecule nano-electrochemistry in electrical junctions, *Acc. Chem. Res.*, 2016, vol. 49, p. 2640.
6. Nichols, R.J., Molecular electronics at electrode-electrolyte interfaces, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2021, vol. 25, p. 100650.
7. Tao, N.J., Probing potential-tuned resonant tunneling through redox molecules with scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, vol. 76, p. 4066.
8. Gittins, D.I., Berthell, D., Schiffrin, D.J., and Nichols, R.J., A nanometer-scale electronic switch consisting of a metal cluster and redox-addressable group, *Nature*, 2000, vol. 408, p. 67.
9. Haiss, W., van Zalinge, H., Higgins, S.J., Bethell, D., Höbenreich, H., Schiffrin, D.J., and Nichols, R.J., Redox state dependence of single molecule conductivity, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2003, vol. 125, p. 15294.

10. Xu, B., Xiao, X., Yang, X., Zang, L., and Tao, N., Large gate modulation in the current of at room temperature single molecule transistor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2005, vol. 127, p. 2386.
11. Albrecht, T., Guckian, A., Ulstrup, J., and Vos, J.G., Transistor-like behavior of transition metal complexes, *Nano Lett.*, 2005, vol. 5, p. 1451.
12. Chen, F., He, J., Nuckolls, C., Roberts, T., Klare, J.E., and Lindsay, S., A molecular switch based on potential-induced changes of oxidation state, *Nano Lett.*, 2005, vol. 5, p. 503.
13. Xiao, X., Nagahara, L.A., Rawlett, A.M., and Tao, N., Electrochemical gate-controlled conductance of single oligo(phenylene ethynylene)s, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2005, vol. 127, p. 9235.
14. Li, X., Xu, B., Xiao, X., Yang, X., Zang, L., and Tao, N., Controlling charge transport in single molecules using electrochemical gate, 2006, *Faraday Discuss.*, 2006, vol. 131, p. 111.
15. Li, Z., Han, B., Meszaros, G., Pobelov, I., Wandlowski, Th., Blaszczyk, A., and Mayor, M., Two-dimensional assembly and local redox-activity of molecular hybrid structure in an electrochemical environment, *Faraday Discuss.*, 2006, vol. 131, p. 121.
16. Kay, N.J., Higgins, S.J., Jepsen, J.O., Leary, E., Lycopos, J., Ulstrup, J., and Nichols, R.J., Single-molecule electrochemical gating in ionic liquids, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2012, vol. 134, p. 16817.
17. Darwish, N., Diez-Perez, I., Guo, S., Tao, N., Gooding, J.J., and Paddon-Row, M.N., Single molecule switches: electrochemical gating of a single anthraquinone-based norbornylogous bridge molecule, *J. Phys. Chem. C*, 2012, vol. 116, p. 21093.
18. Kuznetsov, A.M. and Ulstrup, J., Mechanisms of molecular electronic rectification through electronic levels with strong vibrational coupling, *J. Chem. Phys.*, 2002, vol. 116, p. 2149.
19. Schmickler, W., A model for bridge-assisted electron exchange between two electrodes, *Chem. Phys.*, 2003, vol. 289, p. 349.
20. Kuznetsov, A.M. and Ulstrup, J., Single-molecule electron tunneling through multiple redox levels with environmental relaxation, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, vol. 564, p. 209.
21. Medvedev, I.G., Classical master equations and broadened classical master equations: Some analytical results, *J. Chem. Phys.*, 2021, vol. 155, p. 114116.
22. Sumi, H., V - I -characteristics of STM processes as a probe detecting vibronic interactions at a redox state in large molecular adsorbates such as electron-transfer metalloproteins, *J. Phys. Chem. B*, 1998, vol. 102, p. 1833.
23. Kuznetsov, A.M. and Ulstrup, J., Mechanisms of in situ scanning tunneling microscopic of organized redox molecular assemblies, *J. Phys. Chem. A*, 2000, vol. 104, p. 11531.
24. Kuznetsov, A.M., Medvedev, I.G., and Ulstrup, J., Electric double layer effect on observable characteristics of the tunnel current through a bridged electrochemical contact, *J. Chem. Phys.*, 2007, vol. 127, p. 104708.
25. Kuznetsov, A.M., Medvedev, I.G., and Ulstrup, J., Coulomb repulsion effect in two-electron non-adiabatic tunneling through a one-level redox molecule, *J. Chem. Phys.*, 2009, vol. 131, p. 164703.
26. Medvedev, I.G., Effect of the asymmetry of the coupling of the redox molecule to the electrodes in the one-level electrochemical bridged tunneling contact on the Coulomb blockade and the operation of molecular transistor, *J. Chem. Phys.*, 2014, vol. 141, p. 124706.
27. Medvedev, I.G., Exact relations for the differential conductance and rectification ratio of the tunnel current in the redox-mediated tunneling junctions and demonstration within the fully diabatic approximation for electron transitions, *J. Electroanal. Chem.*, 2020, vol. 856, p. 113640.
28. Догонадзе, Р.Р., Чизмаджев, Ю.А. Вычисление вероятности элементарного акта некоторых гетерогенных окислительно-восстановительных реакций. *Докл. АН СССР*. 1962. Т. 144. С. 1077. [Dogonadze, R.R. and Chizmadzhev, Yu.A., Calculation of the elementary act probability of some heterogeneous oxidation-reduction reactions, *Proc. Acad. Sci. USSR, Phys. Chem. Sect.*, 1962, vol. 144, p. 463.]
29. Догонадзе, Р.Р., Чизмаджев, Ю.А. Кинетика некоторых электрохимических окислительно-восстановительных реакций на металлах. *Докл. АН СССР*. 1962. Т. 145. С. 849. [Dogonadze, R.R. and Chizmadzhev, Yu.A., Kinetics of some electrochemical oxidation-reduction reactions on metals, *Proc. Acad. Sci. USSR, Phys. Chem. Sect.*, 1962, vol. 145, p. 563.]
30. Догонадзе, Р.Р., Кузнецов, А.М., Чизмаджев, Ю.А. Кинетика некоторых гетерогенных реакций на границе полупроводник-электролит. *Журн. физ. химии*. 1964. Т. 38. С. 1195. [Dogonadze, R.R., Kuznetsov, A.M., and Chizmadzhev, Yu.A., Kinetics of some heterogeneous reactions on the semiconductor-electrolyte interface, *Zh. Fiz. Khim.* (in Russian), 1964, vol. 38, p.1202.]
31. Meir, Y. and Wingreen, N.S., Landauer formula for the current through an interacting electron region, *Phys. Rev. Lett.*, 1992, vol. 68, p. 2512.
32. Глазман, Л.И., Матвеев, К.А. Кулоновские корреляции при туннелировании через резонансные центры. *Письма ЖЭТФ*. 1988. Т. 48. С. 403. [Glazman, L.I. and Matveev, K.A., Coulomb correlations in the tunneling through resonance centers, *JETP Lett.*, 1988, vol. 48, p. 445.]
33. Muralidharan, B., Ghosh, A.W., and Datta, S., Probing electron excitations in molecular conduction, *Phys. Rev. B*, 2006, vol. 73, p. 155410.
34. Medvedev, I.G., On the evaluation of the rate constant of the heterogeneous non-adiabatic electron transfer reaction, *J. Electroanal. Chem.*, 2016, vol. 761, p. 46.

УДК 544.653+546.74+547.62

СПЕЦИФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ГЕНЕРИРУЕМОГО НИКЕЛЬОРГАНИЧЕСКОГО СИГМА-КОМПЛЕКСА [NiBr(Tcrrp)(bpy)], ГДЕ Tcrrp – 2,4,6-ТРИЦИКЛОПЕНТИЛФЕНИЛ, bpy – 2,2'-БИПИРИДИЛ¹

© 2022 г. И. Ф. Сахапов^a, З. Н. Гафуров^{a, *}, А. О. Кантюков^{a, b}, А. А. Кагилев^{a, b},
И. К. Михайлов^{a, b}, Е. М. Зуева^{a, c}, Д. Н. Бузюрова^a, В. М. Бабаев^a, С. А. Штейнгольц^a,
Р. Р. Файзуллин^a, Г. Э. Бекмухамедов^{a, b}, Д. Г. Яхваров^{a, b, **}

^aИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

^bХимический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

^cКазанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

*e-mail: gafurov.zufar@iopc.ru

**e-mail: yakhvar@iopc.ru

Поступила в редакцию 28.02.2022 г.

После доработки 13.05.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

При использовании метода препаративного электрохимического синтеза был сгенерирован новый никельорганический сигма-комплекс [NiBr(Tcrrp)(bpy)], где Tcrrp – 2,4,6-трициклопентилфенил, bpy – 2,2'-бипиридил. Мониторинг препаративного электросинтеза методом масс-спектрометрии, а также проведенные исследования методом циклической вольтамперометрии показали, что никельорганический сигма-комплекс образуется в условиях электролиза, однако в отличие от аналогов с *орто*-замещенными ароматическими фрагментами, является неустойчивым и разлагается с образованием продукта гомо-сочетания – ранее не описанного стерически затрудненного биарильного производного 2,2',4,4',6,6'-гексациклопентил-1,1'-бифенила, молекулярная и кристаллическая структура которого были описаны методами ЯМР-спектроскопии и рентгеновской дифракции.

Ключевые слова: никельорганические сигма-комплексы, препаративный электролиз, электровосстановление, биарилы, циклическая вольтамперометрия, масс-спектрометрия, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0424857022120064

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важных направлений развития современной химической науки является контроль каталитических процессов, включая электрокаталитические, понимание их механизмов, а также управление ими для разработки высокоэффективных систем получения практически значимых соединений и материалов [1–4]. В этом плане, реакции электрохимического гомо- и кросс-сочетания являются важной платформой для синтеза многих органических соединений, включая биарильные (Aryl–Aryl) производные, которые, в свою очередь, широко используются для получения биологически активных [5, 6] или супрамоле-

кулярных соединений [7], токопроводящих или жидкокристаллических материалов [8], а также в других отраслях современной науки. Ключевыми интермедиатами этих процессов являются металлоорганические сигма-комплексы, содержащие сигма-связь металл–углерод (M–Aryl), стабильность и реакционная способность которых определяют дальнейший путь реакции [9, 10]. Так, процессы гомо- и кросс-сочетания могут конкурировать между собой, а образование побочных продуктов сочетания является серьезным ограничением для химиков-синтетиков и определенным препятствием для переноса лабораторных разработок на промышленный уровень. Понимание роли и влияния интермедиатов типа M–Aryl на процесс сочетания ускорит разработку этого важного класса реакций и повысит их синтетическую применимость [11–14].

¹ Статья подготовлена для специального выпуска журнала, посвященного памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021).

Никельорганические сигма-комплексы типа $[\text{NiBr}(\text{Aryl})(\text{bpy})]$, где $\text{Aryl} = 2,6$ -диметилфенил (Xyl), 2,4,6-триметилфенил (Mes), 2,4,6-триизопропилфенил (Tipp), 2,4,6-трициклогексилфенил (Tchp), $\text{bpy} = 2,2'$ -бипиридил, зарекомендовали себя как универсальные реагенты и интермедиаты в органической и элементоорганической химии, широко используемые для реакций кросс-сочетания с образованием связей $\text{C}-\text{C}$, $\text{P}-\text{C}$ и $\text{N}-\text{C}$ [15–21]. К примеру, $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ способен реагировать с первичными фосфинами (PhPH_2 , MesPH_2 , $i\text{-BuPH}_2$, CuPH_2) или даже с PH_3 , приводя к образованию вторичных фосфинов путем формирования новой связи $\text{P}-\text{C}$ с участием мезитильного фрагмента [22–25]. Комплексы $[\text{NiBr}(\text{Xyl})(\text{bpy})]$, $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$, $[\text{NiBr}(\text{Tipp})(\text{bpy})]$, $[\text{NiBr}(\text{Tchp})(\text{bpy})]$ взаимодействуют с рядом нитрилов (ацетонитрил, пропионитрил, хлорацетонитрил, бензонитрил), приводя к получению иминов за счет образования новой связи $\text{C}-\text{C}$ между атомами углерода ароматического фрагмента исходного никельорганического сигма-комплекса и нитрильной группой $\text{C}\equiv\text{N}$ [26]. Нами был разработан электрохимический метод синтеза данных комплексов по реакции окислительного присоединения генерируемых на катоде комплексов никеля (0) из $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ к *орто*-замещенным ароматическим бромидам (MesBr , TchpBr и др.) [27]. Полученные комплексы являются стабильными, в частности $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ и $[\text{NiBr}(\text{Tchp})(\text{bpy})]$ были охарактеризованы рентгенодифракционным методом [15, 19].

В данной работе описано специфическое поведение нового электрохимически полученного из $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ и TCppBr никельорганического сигма-комплекса $[\text{NiBr}(\text{TCpp})(\text{bpy})]$, где $\text{TCpp} = 2,4,6$ -трициклопентилфенил, который, в отличие от своих аналогов $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ и $[\text{NiBr}(\text{Tchp})(\text{bpy})]$, является более реакционноспособным и приводит к образованию продукта гомо-сочетания – ранее не описанному биарилилу $(\text{TCpp})_2$ (2,2',4,4',6,6'-гексациклопентил-1,1'-бифенил). Стоит отметить, что данный биарил является труднодоступным при использовании классических методов синтеза из-за высокой стерической загруженности. Таким образом, результаты исследований, представленные в данной работе, раскрывают новый синтетический потенциал данного типа металлоорганических комплексов и могут быть использованы для дальнейшего рационального дизайна высокоэффективных каталитических систем для процессов кросс- и гомо-сочетания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты, связанные с подготовкой исходных реагентов и проведением электрохимических исследований, были выполнены в инертной атмосфере (азот, 99.6%) с использованием

стандартной аппаратуры Шленка. Для проведения мониторинга электрохимического процесса и установления состава и строения продуктов электролиза использовался метод масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ИЭР). Образцы (объем 1 мл) для исследования методом масс-спектрометрии отбирались из рабочего раствора в противотоке азота. *N,N*-Диметилформамид (ДМФА) очищали трехкратной перегонкой над гидридом кальция в инертной атмосфере. Исходный комплекс никеля $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ получали по ранее опубликованной методике [28]. Безводный дибромид никеля и ароматический бромид TCppBr (Sigma–Aldrich) использовались без дополнительной очистки.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометре высокого разрешения BRUKER AVANCE-400 на частотах 400.17 и 100.62 МГц соответственно. Элементный анализ соединений выполнен на CHNS высокотемпературном анализаторе EuroEA3000 фирмы EUROVECTOR. Масс-спектры ИЭР получены на масс-спектрометре AmazonX (Bruker Daltonik GmbH, Бремен, Германия). Детектирование положительных ионов выполнено в интервале m/z от 100 до 2800. Напряжение на капилляре – 4500 В. В качестве газа-осушителя использовался азот с температурой 250°C и расходом 8 л/мин. Ввод образца осуществлялся со скоростью 4 мкл/мин при помощи шприцевого насоса. Данные ИЭР экспериментов обрабатывались с помощью программы DataAnalysis 4.0 (Bruker Daltonik GmbH, Бремен, Германия). Продукты электрохимического синтеза анализировали методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) на газовом хроматографе 7890B GC (Agilent, США), совмещенном с масс-селективным электронно-ионизационным (ЭИ) детектором MSD 5977B (Agilent, США). Для разделения компонентов использовалась капиллярная колонка HP-5MS Ultra Inert (длина 30 м; диаметр 0.25 мм; толщина пленки неподвижной фазы – (5%-фенил)-метилполисилоксана – 0.50 мкм). Вещества были идентифицированы с помощью программы масс-спектрального поиска NIST (National Institute of Standards and Technology – Национальный институт стандартов и технологии, США), версия 2.2.

В исследованиях методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) концентрация исследуемых компонентов $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ и TCppBr составляла 5×10^{-3} М в ДМФА, концентрация фонового электролита *n*- Bu_4NBF_4 составляла 1×10^{-1} М. Объем рабочего раствора составлял 1.5 мл. Все эксперименты проводили в атмосфере инертного газа (азота) в трехканальной электрохимической ячейке, оснащенной рабочим электродом, вспомогательным и электродом сравнения (ЭС). В качестве рабочего электрода использовался стеклоуглеродный электрод (СУ) (рабочая поверхность

3.14 мм²). В качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая проволока диаметром 1 мм. В качестве ЭС использовали систему Ag/AgNO₃, 1 × 10⁻² М в CH₃CN ($E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.20$ В, относительно нас. к. э. +0.17 В). Стеклоуглеродный электрод (СУ) полировали 0.05 мкм оксидом алюминия непосредственно перед каждым новым экспериментом. Препаративное накопление [Ni⁰(bpy)] в растворе осуществляли электровосстановлением [NiBr₂(bpy)] при потенциале рабочего электрода -1.70 В в течение 1 мин. ЦВА-кривые записывали при постоянной скорости развертки потенциала рабочего электрода 50 мВ/с при помощи потенциостата E2P фирмы BASi Epsilon (США) с программным обеспечением Epsilon-EC-USB-V200.

Рентгеноструктурное исследование монокристалла соединения (Тсpp)₂ проведено на дифрактометре Bruker D8 QUEST с MoK_α-излучением (0.71073 Å) при температуре 100(2) К. Сбор и индексирование данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки, коррекция абсорбции, учет систематических ошибок и определение пространственной группы кристалла проведены с использованием пакета программ APEX3 (v2019.11-0, Bruker AXS). Структура расшифрована программой SHELXT-2018/2 [29] и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов по F² программой SHELXL-2018/3 [30]. Все атомы, кроме водорода, уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели “наездника”. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджский банк структурных данных (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>); номер депозита CCDC 2153809.

Монокристаллы соединения (Тсpp)₂ получены медленным упариванием из раствора в ацетоне при комнатной температуре. Соединение (Тсpp)₂ кристаллизуется в пространственной группе P $\bar{1}$ триклинной кристаллографической системы. Параметры элементарной ячейки: $a = 10.1453(10)$ Å, $b = 21.252(2)$ Å, $c = 31.565(3)$ Å, $\alpha = 98.477(3)^\circ$, $\beta = 91.836(3)^\circ$, $\gamma = 99.802(3)^\circ$; $V = 6621.7(11)$ Å³; $Z = 8$, $Z' = 4$. Бесцветная пластина (0.345 × 0.086 × 0.083 мм³); формула C₄₂H₅₈, $M_r = 562.88$, $d_{\text{выч}} = 1.129$ г см⁻³, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.063$ мм⁻¹; $F(000) = 2480$; $T_{\text{max}} = 0.9812$, $T_{\text{min}} = 0.8917$. Область сбора данных $1.307^\circ \leq \theta \leq 25.350^\circ$, диапазон индексов $-12 \leq h \leq 12$, $-25 \leq k \leq 25$, $-38 \leq l \leq 38$, полнота данных к θ_{max} составляет 99.9%; собрано 137261 рефлексов, из них 24241 независимых; $R_{\text{int}} = 0.0933$, $R_\sigma = 0.0778$. Уточнение 2070 параметров приводит к $R_1 = 0.1082$, $wR_2 = 0.3146$ для 15917 наблюдаемых рефлексов с $I > 2\sigma(I)$ и $R_1 =$

$= 0.1459$, $wR_2 = 0.3413$ для всех данных, $S = 1.037$, остаточная электронная плотность $\rho_{\text{max/min}} = 0.603$ и -0.470 е Å⁻³.

Электрохимическое генерирование никельорганического сигма-комплекса [NiBr(Тсpp)(bpy)] проводили в электрохимической ячейке без разделения электродных пространств рабочим объемом 60 мл. В качестве анода использовали растворимый никелевый стержень, а в качестве катода — платина (площадь рабочей поверхности 50 см²). Раствор для электролиза готовили растворением соли [NiBr₂(bpy)] (400 мг, 10.330 ммоль) в ДМФА (50 мл) с последующим добавлением ароматического бромида ТсppBr (305 мкл, 1 ммоль). После чего через раствор пропускали постоянный ток силой 28 мА в течение 120 мин при комнатной температуре и при постоянном перемешивании раствора. В ходе электролиза потенциал рабочего электрода находился в пределах -1.45...-1.60 В (отн. Ag/AgNO₃, 1 × 10⁻² М в CH₃CN), что соответствует процессу электрохимического восстановления комплекса [NiBr₂(bpy)] в комплекс [Ni⁰(bpy)]. В процессе электролиза фиксировалось изменение цвета рабочего раствора от зеленого до бордового. Мониторинг образования никельорганического комплекса в ходе электролиза осуществлялся анализом реакционной смеси методом масс-спектрометрии ИЭР с интервалом отбора проб 30 мин.

После окончания электролиза раствор был отфильтрован для удаления образовавшегося осадка и растворитель был упарен при пониженном давлении. Полученный после упаривания остаток представлял собой коричнево-красную смесь, которая была растворена в ацетоне и отфильтрована. Затем полученный раствор кипятили с обратным холодильником в течение 2 ч, что привело к обесцвечиванию раствора. После упаривания растворителя в вакууме остаток был промыт насыщенным водным раствором хлорида аммония и высушен. Выход продукта (Тсpp)₂ составил 57 мг (62%).

2,2',4,4',6,6'-гексациклопентил-1,1'-бифенил (Тсpp)₂. Масс-спектр (ЭИ, $t_R = 30.3$ мин), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 282.3 [Тсpp]⁺ (65), 213.2 [Тсpp - Суп]⁺ (100), 145 [Тсpp - 2 Суп]⁺ (44), 69.1 [Суп] (30). Найдено для C₄₂H₅₈ ($M = 562.93$ г моль⁻¹) (%): С 89.56, Н 10.38. Вычислено (%): С, 89.61; Н, 10.39. Спектр ЯМР ¹H (400.17 МГц, ацетон-D₆, δ , м.д.): 1.4–2.1 (м, 48 Н, CH₂), 2.52–2.94 (м, 6 Н, СН Суп), 7.58 (с, 4 Н, СН Aryl). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (100.62 МГц, ацетон-D₆, δ , м.д.): 25.5 (с), 34.6 (с), 34.9 (с), 42.2 (с), 46.7 (с), 120.8 (с), 131.3 (с), 143.9 (с), 144.1 (с). Суп = циклопентил.

Квантово-химические расчеты молекулярной структуры и термодинамических параметров проводили методом функционала плотности V3LYP с использованием псевдопотенциального

базисного набора LANL2DZ с помощью программного пакета Gaussian 09 [31]. Учет влияния неспецифической сольватации проводили в рамках модели поляризуемого диэлектрического континуума (PCM) с учетом растворителя (ДМФА).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как было отмечено ранее, процесс электрохимического синтеза никельорганических сигма-комплексов типа $[\text{NiBr}(\text{Aryl})(\text{bpy})]$ заключается в генерировании на катоде комплекса никеля $[\text{Ni}^0(\text{bpy})]$ и его последующей реакции окислительного присоединения к *орто*-замещенным ароматическим бромидам. Так, для оценки возможности электрохимического получения комплекса никеля с $\text{Aryl} = \text{TsppBr}$, были проведены ЦВА-исследования комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ в присутствии TsppBr .

На рис. 1 представлены циклические вольтамперограммы комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ в присутствии TsppBr (пунктирная линия) и при его отсутствии (сплошная линия). Так, при сканировании потенциала рабочего электрода в область катодных значений наблюдаются два квазиобратимых пика восстановления C_1 и C_2 , имеющие пики реокисления A_1 и A_2 . Согласно литературным данным [15, 16], пик C_1 соответствует восстановлению $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ до $[\text{Ni}^0(\text{bpy})]$, а пик C_2 – образованию анион-радикальной формы комплекса $[\text{Ni}^0(\text{bpy})]^-$. Стоит отметить, что на ЦВА-кривых также наблюдаются два анодных пика A_3 и A_4 , которые соответствуют процессу окисления свободных бромид-анионов и анионов $[\text{Br}_3]^-$ с образованием молекулярного брома и последующим ревосстановлением при потенциале C_3 [2]. Как видно из рис. 1, добавление TsppBr не приводит к изменению морфологии ЦВА-кривой, и, следовательно,

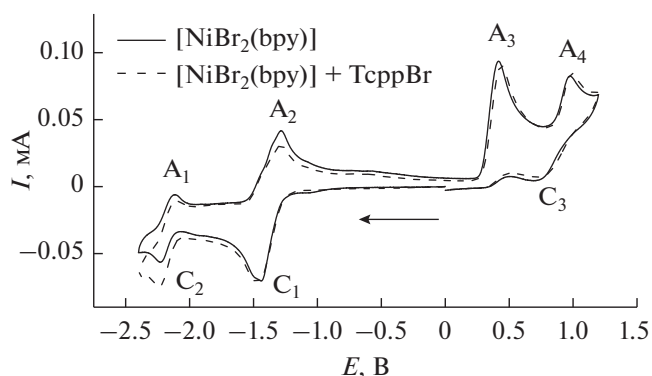


Рис. 1. ЦВА-кривые комплекса никеля $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ в отсутствие (сплошная линия) и в присутствии (пунктирная линия) TsppBr . Концентрация субстратов 5×10^{-3} М в ДМФА в присутствии $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ (1×10^{-1} М) (рабочий электрод – СУ, скорость развертки потенциала – 50 мВ/с), ЭС – Ag/AgNO_3 (1×10^{-2} М раствор в CH_3CN). Развертка потенциала от 0.00 В до –2.50 В, обратно до +1.20 В и далее до 0.00 В.

окислительного присоединения данного ароматического бромида с образованием целевого комплекса не происходит с достаточной скоростью.

Однако, при накоплении восстановленной формы $[\text{Ni}^0(\text{bpy})]$ (при задержке потенциала рабочего электрода в течение 1 мин при потенциале пика C_1 , см. табл. 1), с последующим сканированием потенциала рабочего электрода до –2.50 В наблюдалось появление нового катодного пика C_3 ($E_p^{\text{red}} = -1.95$ В) (рис. 2). Ранее нами были изучены электрохимические свойства никельорганического сигма-комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$, где при добавлении к комплексу $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ эквивалентного количества MesBr наблюда-

Таблица 1. Потенциалы пиков (± 0.01 В)* на ЦВА-кривых комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ в отсутствие и в присутствии TsppBr . Концентрация субстратов 5×10^{-3} М в ДМФА в присутствии $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ (1×10^{-1} М) (рабочий электрод – СУ, скорость развертки потенциала – 50 мВ/с)

Состав	Катодные пики	E_p^{red} , В	Анодные пики	E_p^{ox} , В
$[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$	C_1	–1.44	A_1	–2.11
	C_2	–2.22	A_2	–1.28
	C_3	+0.70	A_3	+0.41
$[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ в присутствии TsppBr	C_1	–1.47	A_1	–2.14
	C_2	–1.57	A_2	–1.85
	C_3	–1.95	A_3	–1.48
	C_4	–2.34	A_4	–1.33

* ЦВА регистрировали без IR -компенсации. Все потенциалы указаны относительно ЭС Ag/AgNO_3 1×10^{-2} М раствор в CH_3CN ($E^\circ(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.20$ В).

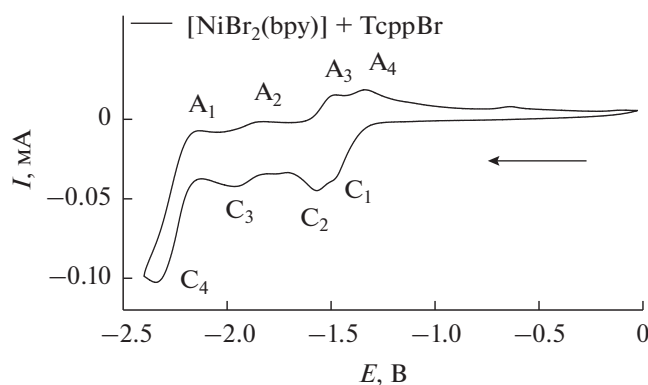


Рис. 2. ЦВА-кривая комплекса никеля $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ в присутствии одного эквивалента TcppBr , при генерировании $[\text{Ni}^0(\text{bpy})]$ при потенциале -1.44 В в течение 1 мин. Концентрация субстратов 5×10^{-3} М в ДМФА в присутствии $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ (1×10^{-1} М) (рабочий электрод – СУ, скорость развертки потенциала – 50 мВ/с), ЭС – Ag/AgNO_3 (1×10^{-2} М раствор в CH_3CN). Развертка потенциала от 0.00 до -2.50 В и обратно до 0.00 В.

лось увеличение предельного тока при потенциале -1.80 В, что соответствовало процессу восстановления сгенерированного при E_p^{C1} никельорганического сигма-комплекса $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ [15, 16]. Таким образом, мы предполагаем, что квазиобратимый пик восстановления C_3 на рис. 2 соответствует восстановлению полученного в ходе электрохимического процесса при потенциале E_p^{C1} комплекса $[\text{NiBr}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]$. Данный эффект свидетельствует о более медленном протекании химической стадии, следующей после электрохимического процесса при E_p^{C1} в случае $\text{Ag}|\text{Tcpp}$ по сравнению с Mes -аналогом. Стоит

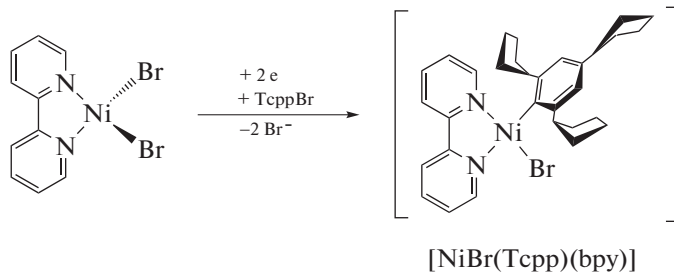


Схема 1.

Для установления природы продуктов, образующихся в ходе электрохимического процесса, был использован метод масс-спектрометрии ИЭР. Так, было установлено, что электролиз комплекса никеля $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ в присутствии одного эквивалента

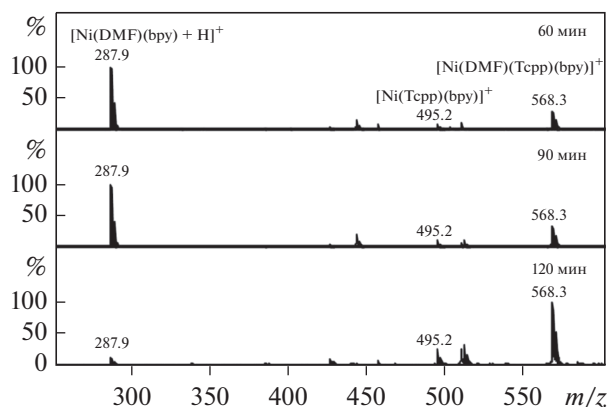


Рис. 3. Мониторинг электрохимического генерирования никельорганического комплекса $[\text{NiBr}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]$ методом масс-спектрометрии ИЭР.

отметить, что мы также наблюдали увеличение предельного тока при потенциалах окисления свободных бромид-анионов (E_p^{A3} и E_p^{A4}). Данное изменение интенсивности анодных пиков можно объяснить увеличением количества бромид-анионов в растворе за счет их высвобождения при окислительном присоединении 2,4,6-трициклопентилфенил бромид к электрохимически генерируемому комплексу $[\text{Ni}^0(\text{bpy})]$, образующегося из исходного комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$.

Значения потенциалов пиков, фиксируемых на ЦВА-кривых для $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ в присутствии TcppBr приведены в табл. 1.

Препаративный электросинтез комплекса $[\text{NiBr}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]$ проводился в ДМФА с использованием двухэлектродной системы в ячейке без разделения анодного и катодного пространств, снабженной растворимым никелевым анодом и платиновым катодом (схема 1).

TcppBr приводит к образованию никельорганического сигма-комплекса $[\text{NiBr}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]$. На рис. 3 представлен мониторинг электрохимического генерирования комплекса никеля $[\text{NiBr}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]$. Так, в масс-спектрах реакционной смеси наблюда-

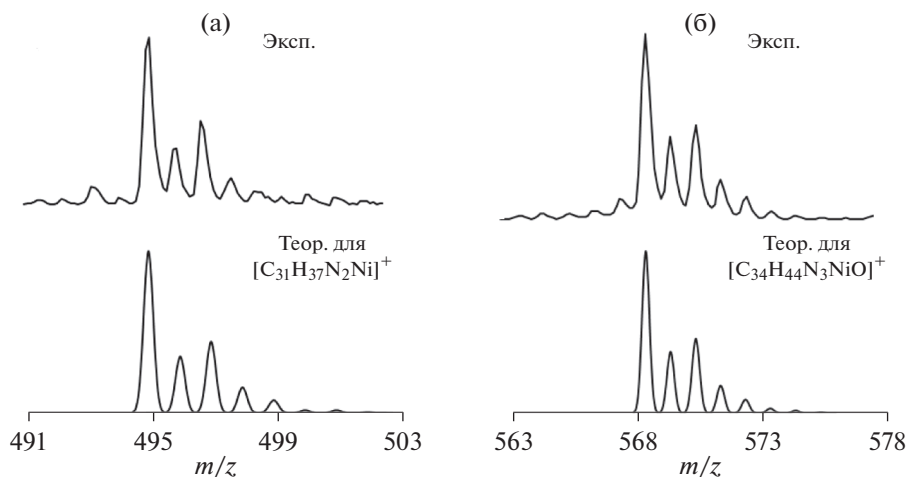


Рис. 4. Теоретическое и экспериментальное изотопное распределение для монокатионных форм $[\text{Ni}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]^+$ (а) и $[\text{Ni}(\text{DMF})(\text{Tcpp})(\text{bpy})]^+$ (б).

ется уменьшающийся в интенсивности пик m/z 287.9, который соответствует протонированной форме $[\text{Ni}(\text{DMF})(\text{bpy}) + \text{H}]^+$. Также, на масс-спектрах идентифицируются увеличивающиеся в интенсивности пики ионов, соответствующие катионным комплексам состава $[\text{Ni}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]^+$ (m/z 495.2) и $[\text{Ni}(\text{DMF})(\text{Tcpp})(\text{bpy})]^+$ (m/z 568.3).

Стоит отметить, что после 30 мин от начала электролиза образования целевого продукта не наблюдалось, тогда как масс-спектр, зарегистрированный после окончания процесса, содержит пик иона m/z 568.3 со 100%-ной относительной интенсивностью. Данное наблюдение подтверждает медленное протекание химической стадии, следующей после электрохимического процесса. При этом, согласно данным масс-спектромет-

рии, ИЭР продукт находится в растворе в катионной форме. Так, на рис. 4 представлено теоретическое и экспериментальное изотопное распределение для соответствующих катионных форм комплекса $[\text{NiBr}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]$, содержащих сигма-связанный Ni-Tcpp фрагмент, $[\text{Ni}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]^+$ и $[\text{Ni}(\text{DMF})(\text{Tcpp})(\text{bpy})]^+$.

К сожалению, образующийся в реакционной смеси комплекс $[\text{NiBr}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]$ выделить не удалось. Установлено, что он является неустойчивым и разлагается при выделении с образованием продукта гомо-сочетания – биарила $(\text{Tcpp})_2$ (схема 2). Образование данного биарила было установлено методом хромато-масс-спектрометрии, а его молекулярная структура была подтверждена рентгенодифракционным методом (рис. 5).

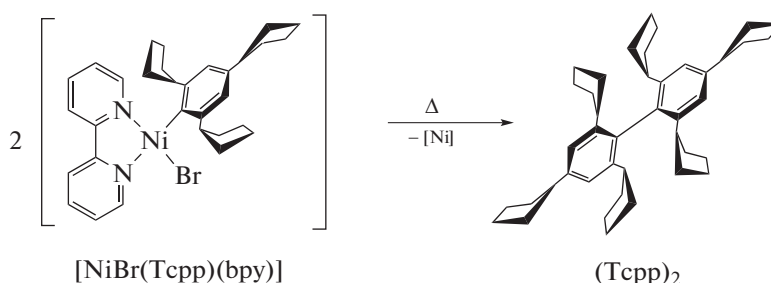


Схема 2.

По рентгенодифракционным данным 2,2',4,4',6,6'-гексациклопентил-1,1'-бифенил $(\text{Tcpp})_2$ кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ с четырьмя молекулами в асимметрической части элементарной ячейки. Эти молекулы принимают близкие конформации с торсионным углом между плоскостями бензоль-

ных колец около 91° – 96° , причем три из четырех молекул демонстрируют разупорядоченность нескольких гексациклопентильных фрагментов, а четвертая молекула оказывается полностью разупорядоченной.

Стоит отметить, что образование подобных биарильных производных $(\text{Ph})_2$ и $(\text{Tol})_2$ ($\text{Tol} = \text{ор-}$

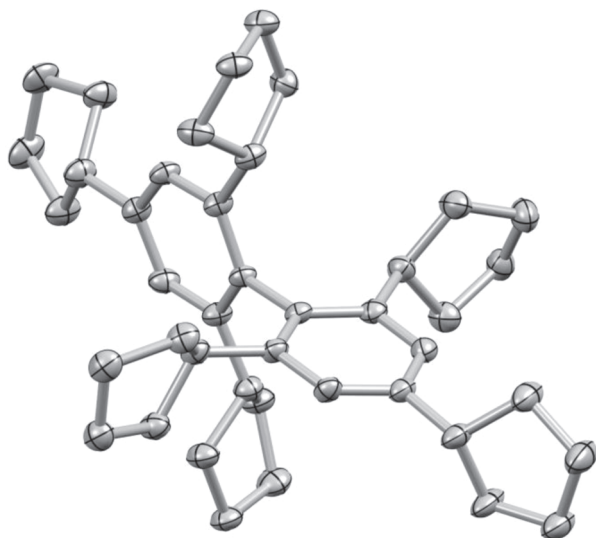
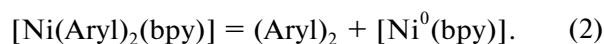
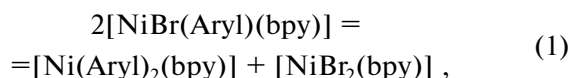


Рис. 5. Геометрия молекулы биарила (Тсрр)₂ в кристалле (эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%, атомы водорода не показаны для ясности).

то-толил) из соответствующих низкостабильных комплексов $[\text{NiBr}(\text{Ph})(\text{bpy})]$ и $[\text{NiBr}(\text{Tol})(\text{bpy})]$ было описано ранее [32], однако использование диорто-замещенных ароматических фрагментов (например, Mes, Tcpp, Tchp и т.д.) традиционно приводило к образованию стабильных органических производных никеля [27]. В частности, $[\text{NiBr}(\text{Tchp})(\text{bpy})]$ был охарактеризован рентгеновской дифракцией [19]. Таким образом, полученный нами здесь результат представляет собой необычное поведение для стерически затрудненного сигма-комплекса никеля. Причем ранее образование $(\text{Ph})_2$ и $(\text{Tol})_2$ наблюдалось в результате электрохимического процесса с образованием Ni^{I} интермедиата и комплексов состава $[\text{Ni}(\text{Aryl})_2(\text{bpy})]$. Одна-

ко, анализ продуктов электролиза $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ в присутствии ТсррВг методом масс-спектрометрии ИЭР не выявил образования соединения $[\text{Ni}(\text{Tcpp})_2(\text{bpy})]$, что говорит о протекании процесса димеризации после окончания электролиза из образованного в ходе электрохимического процесса никельорганического сигма-комплекса $[\text{NiBr}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]$.

Механизм разложения сигма-комплекса $[\text{NiBr}(\text{Aryl})(\text{bpy})]$ может включать образование интермедиата $[\text{Ni}(\text{Aryl})_2(\text{bpy})]$ и его разложение с образованием биарила и комплекса никеля (0), мгновенно вступающего в дальнейшие превращения.



Согласно квантовохимическим расчетам, выполненным для сравнительной характеристики сигма-комплексов с $\text{Aryl} = \text{Tcpp}$ и Tchp (373 К, 1 атм), реакция (1) характеризуется положительным значением свободной энергии Гиббса, причем чем выше стерическая загруженность ароматического заместителя, тем положительнее значение ΔG_{373} (27.8 и 58.5 ккал/моль для комплексов с $\text{Aryl} = \text{Tcpp}$ и Tchp соответственно). Появление продукта $(\text{Aryl})_2$ в реакционной смеси, по-видимому, может быть обусловлено смещением химического равновесия вследствие высокой реакционной способности образующегося комплекса никеля (0).

Известно, что длина связи металл–углерод косвенно определяет ее реакционную способность [17]. На рис. 6 приведены оптимизированные структуры комплексов $[\text{NiBr}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]$ и $[\text{NiBr}(\text{Tchp})(\text{bpy})]$. Расстояния Ni–C в этих струк-

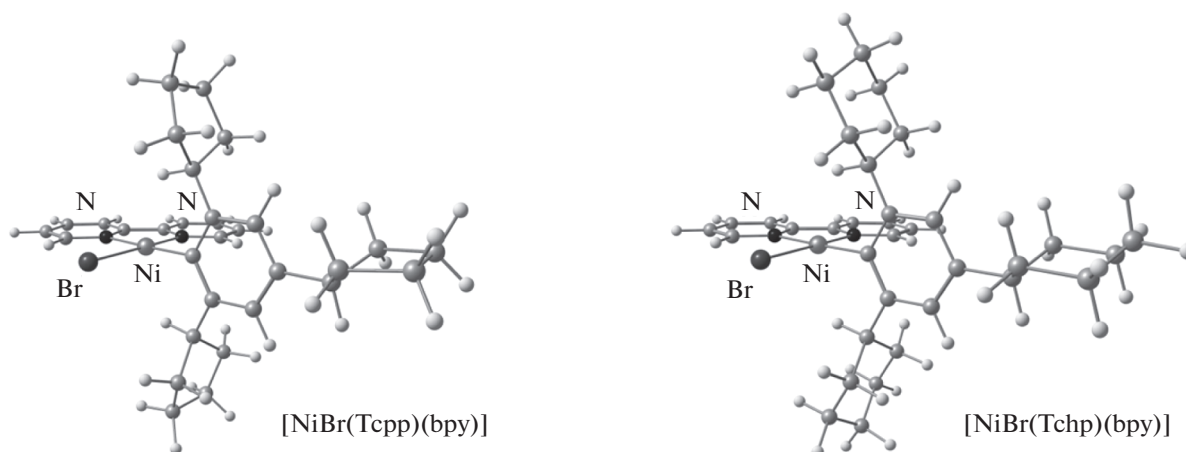


Рис. 6. Оптимизированные структуры комплексов $[\text{NiBr}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]$ и $[\text{NiBr}(\text{Tchp})(\text{bpy})]$.

турах близки и равны 1.925 и 1.924 Å для комплексов с $\text{Ar}^{\text{yl}} = \text{Tcrr}$ и Tchp соответственно.

Полученные результаты позволяют предположить, что ключевую роль в специфическом поведении сигма-комплекса с $\text{Ar}^{\text{yl}} = \text{Tcrr}$ играют межмолекулярные взаимодействия. В случае сигма-комплекса $[\text{NiBr}(\text{Tchp})(\text{bpy})]$ в растворе формируется эффективная сетка межмолекулярных взаимодействий, которая мешает двум молекулам сигма-комплекса занять благоприятную для реакции (1) взаимную ориентацию. В случае сигма-комплекса $[\text{NiBr}(\text{Tcrr})(\text{bpy})]$ межмолекулярные взаимодействия слабее, что уменьшает время жизни сигма-комплекса и способствует его разложению с образованием $(\text{Tcrr})_2$. Одним из аргументов в пользу высказанного предположения о ключевой роли межмолекулярных взаимодействий также может служить тот факт, что в обычных условиях TchpBr представляет собой кристаллическое соединение, а TcrrBr – жидкость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что электрохимическое восстановление раствора, содержащего $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ и TcrrBr , приводит к образованию никельорганического комплекса $[\text{NiBr}(\text{Tcrr})(\text{bpy})]$, который, в отличие от своих аналогов $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ и $[\text{NiBr}(\text{Tchp})(\text{bpy})]$, является термически лабильным и распадается с образованием продукта гомо-сочетания, ранее не описанного в литературе, стерически затрудненного биарила 2,2',4,4',6,6'-гексациклопентил-1,1'-бифенила $(\text{Tcrr})_2$, который был охарактеризован методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии, а его структура в кристалле подтверждена рентгенодифракционным методом. Полученные результаты расширяют круг синтетических подходов к синтезу труднодоступных биариллов, а также раскрывают специфическое поведение никельорганического сигма-комплекса $[\text{NiBr}(\text{Tcrr})(\text{bpy})]$ по сравнению с другими представителями семейства комплексов типа $[\text{NiBr}(\text{Ar}^{\text{yl}})(\text{bpy})]$. Описанные исследования могут служить фундаментальной основой для дизайна практически значимых органических соединений.

БЛАГОДАРНОСТИ

Дифракционные и масс-спектрометрические исследования проведены на оборудовании ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду (РНФ) за финансовую поддержку в рамках научного проекта № 21-73-00136.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Авторы И.Ф. Сахапов, З.Н. Гафуров и Д.Г. Яхваров придумали и разработали эксперимент, авторы А.О. Кантюков, А.А. Кагилев и И.К. Михайлов синтезировали образцы и провели электрохимическое исследование. Д.Н. Бузюрова, В.М. Бабаев и Г.Э. Бекмухамедов провели исследования методом ИЭР и ГХ-МС. С.А. Штейнгольц и Р.Р. Файзуллин провели исследование полученных образцов методом рентгеновской дифракции. Авторы И.Ф. Сахапов и З.Н. Гафуров участвовали в обработке данных. Автор Е.М. Зуева проводила теоретические расчеты. Авторы И.Ф. Сахапов, З.Н. Гафуров и Д.Г. Яхваров участвовали в написании текста статьи. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Petit, J., Magna, L., and Mézailles, N., Alkene oligomerization via metallacycles: Recent advances and mechanistic insights, *Coord. Chem. Rev.*, 2022, vol. 450, 214227.
- Гафуров, З.Н., Кантюков, А.О., Кагилев, А.А., Сахапов, И.Ф., Лукони, Л., Россин, А., Джамбастиани, Д., Бабаев, В.М., Исламов, Д.Р., Усачев, К.С., Синяшин, О.Г., Яхваров, Д.Г. Электрохимическое генерирование пиразолил-пиридильных *N*-гетероциклических карбеновых комплексов никеля. *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 110. [Gafurov, Z.N., Kanyukov, A.O., Kagilev, A.A., Sakhapov, I.F., Luconi, L., Rossin, A., Giambastiani, G., Babaev, V.M., Islamov, D.R., Usachev, K.S., Sinyashin, O.G., and Yakhvarov, D.G., Electrochemical Generation of Pyrazolyl-Pyridyl *N*-Heterocyclic Carbene Complexes of Nickel, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 134.]
- Huang, H.-M., Bellotti, P., Erchinger, J.E., Paulisch, T.O., and Glorius, F.J., Radical Carbonyl Umpolung Arylation via Dual Nickel Catalysis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2022, vol. 144, p. 1899.
- Wang, H., Liu, C.F., Martin, R.T., Gutierrez, O., and Koh, M.J., Directing-group-free catalytic dicarbofunctionalization of unactivated alkenes, *Nat. Chem.*, 2022, vol. 14, p. 188.
- Schäfer, P., Hamprecht, G., Puhl, M., Westphalen, K.O., and Zagar, C., Synthesis and herbicidal activity of phenylpyridines - A new lead, *Chimia (Aarau)*, 2003, vol. 57, p. 715.
- Bringmann, G., Rüdener, S., Bruhn, T., Benson, L., and Brun, R., Total synthesis of the antimalarial naphthylisoquinoline alkaloid 5-epi-4'-O-demethylancistrobertsonine C by asymmetric Suzuki cross-coupling, *Tetrahedron*, 2008, vol. 64, p. 5563.
- Hajipour, A.R. and Rafiee, F., Synthesis of substituted biaryls via Suzuki, Stille and Hiyama cross-coupling and homo-coupling reactions by CN-dimeric and monomeric ortho-palladated catalysts, *Appl. Organomet. Chem.*, 2013, vol. 27, p. 412.

8. Hassan, J., Sévignon, M., Gozzi, C., Schulz, E., and Lemaire, M., Aryl-aryl bond formation one century after the discovery of the Ullmann reaction, *Chem. Rev.*, 2002, vol. 102, p. 1359.
9. Gafurov, Z.N., Kantyukov, A.O., Kagilev, A.A., Kagileva, A.A., Sakhapov, I.F., Mikhailov, I.K., and Yakhvarov, D.G., Recent advances in chemistry of unsymmetrical phosphorus-based pincer nickel complexes: From design to catalytic applications, *Molecules*, 2021, vol. 26, 13.
10. Zagidullin, A.A., Sakhapov, I.F., Miluykov, V.A., and Yakhvarov, D.G., Nickel complexes in C–P bond formation, *Molecules*, 2021, vol. 26, 17.
11. Gafurov, Z.N., Zueva, E.M., Bekmukhamedov, G.E., Kagilev, A.A., Kantyukov, A.O., Mikhailov, I.K., Khayarov, K.R., Petrova, M.M., Dovzhenko, A.P., Rossin, A., Giambastiani, G., and Yakhvarov, D.G., Benzothiazole- vs. pyrazole-based unsymmetrical (PCN) pincer complexes of nickel(II) as homogeneous catalysts in ethylene oligomerization, *J. Organomet. Chem.*, 2021, vol. 949, 121951.
12. Gafurov, Z.N., Bekmukhamedov, G.E., Kagilev, A.A., Kantyukov, A.O., Sakhapov, I.F., Mikhailov, I.K., Khayarov, K.R., Zaripov, R.B., Islamov, D.R., Usachev, K.S., Luconi, L., and Rossin, A., Unsymmetrical pyrazole-based PCN pincer Ni(II) halides: Reactivity and catalytic activity in ethylene oligomerization, *J. Organomet. Chem.*, 2020, vol. 912, 121163.
13. Luconi, L., Tuci, G., Gafurov, Z.N., Mercuri, G., Kagilev, A.A., Pettinari, C., Morozov, V.I., Yakhvarov, D.G., Rossin, A., and Giambastiani, G., Unsymmetrical nickel (PCN) pincer complexes with a benzothiazole side-arm: Synthesis, characterization and electrochemical properties, *Inorg. Chim. Acta*, 2020, vol. 517, 120182.
14. Ju, L., Lin, Q., LiBretto, N.J., Wagner, C.L., Hu, C.T., Miller, J.T., and Diao, T., Reactivity of (bi-Oxazoline)organonickel Complexes and Revision of a Catalytic Mechanism, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2021, vol. 143, p. 14458.
15. Yakhvarov, D.G., Tazeev, D.I., Sinyashin, O.G., Giambastiani, G., Bianchini, C., Segarra, A.M., Lönnecke, P., and Hey-Hawkins, E., Electrochemical synthesis of the σ -aryl complex [NiBr(Mes)(bpy)] and its use as catalyst precursor for the oligomerization of ethylene (Mes = 2,4,6-trimethylphenyl, bpy = 2,2'-bipyridine), *Polyhedron*, 2006, vol. 25, p. 1607.
16. Яхваров, Д.Г., Трофимова, Е.А., Ризванов, И.Х., Фомина, О.С., Синяшин, О.Г. Электрохимический синтез и каталитическая активность никельорганических сигма-комплексов. *Электрохимия*. 2011. Т. 47. С. 1180. [Yakhvarov, D.G., Trofimova, E.A., Rizvanov, I.Kh., Fomina, O.S., and Sinyashin O.G., Electrochemical synthesis and catalytic activity of organonickel sigma-complexes, *Russ. J. Electrochem.*, 2011, vol. 47, p. 1100.]
17. Gafurov, Z.N., Kagilev, A.A., Kantyukov, A.O., Sinyashin, O.G., and Yakhvarov, D.G., The role of organonickel reagents in organophosphorus chemistry, *Coord. Chem. Rev.*, 2021, vol. 438, 213889.
18. Gafurov, Z.N., Kantyukov, A.O., Kagilev, A.A., Sinyashin, O.G., and Yakhvarov, D.G., Electrochemical methods for synthesis and in situ generation of organo-metallic compounds, *Coord. Chem. Rev.*, 2021, vol. 442, 213986.
19. Sakhapov, I.F., Gafurov, Z.N., Babaev, V.M., Rizvanov, I.K., Dobrynin, A.B., Krivolapov, D.B., Khayarov, K.R., Sinyashin, O.G., and Yakhvarov, D.G., First example of organonickel complex bearing three cyclic substituents in the σ -bonded aromatic ring: Bromo[(2,2'-bipyridine)-2,4,6-tricyclohexylphenylnickel], *Mendeleev Commun.*, 2016, vol. 26, p. 131.
20. Сахапов, И.Ф., Гафуров, З.Н., Бабаев, В.М., Курмаз, В.А., Мухаметбареев, Р.Р., Ризванов, И.Х., Синяшин, О.Г., Яхваров, Д.Г. Электрохимические свойства и реакционная способность никельорганического сигма-комплекса [NiBr(Mes)(bpy)] (Mes = 2,4,6-триметилфенил, bpy = 2,2'-бипиридил). *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 1197. [Sakhapov, I.F., Gafurov, Z.N., Babaev, V.M., Kurmaz, V.A., Mukhametbareev, R.R., Rizvanov, I.Kh., Sinyashin, O.G., and Yakhvarov, D.G., Electrochemical properties and reactivity of organonickel sigma-complex [NiBr(Mes)(bpy)] (Mes = 2,4,6-trimethylphenyl, bpy = 2,2'-bipyridine), *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 1061.]
21. Magallón, C., Griego, L., Hu, C.H., Company, A., Ribas, X., and Mirica, L.M., Organometallic Ni(II), Ni(III), and Ni(IV) complexes relevant to carbon–carbon and carbon–oxygen bond formation reactions, *Inorg. Chem. Front.*, 2022. <https://doi.org/10.1039/D1QI01486B>
22. Gafurov, Z.N., Musin, L.I., Sakhapov, I.F., Babaev, V.M., Musina, E.I., Karasik, A.A., Sinyashin, O. G., and Yakhvarov, D.G., The formation of secondary arylphosphines in the reaction of organonickel sigma-complex [NiBr(Mes)(bpy)], where Mes = 2,4,6-trimethylphenyl, bpy = 2,2'-bipyridine, with phenylphosphine, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 2016, vol. 191, p. 1475.
23. Gafurov, Z.N., Sakhapov, I.F., Kagilev, A.A., Kantyukov, A.O., Khayarov, K.R., Sinyashin, O.G., and Yakhvarov, D.G., The formation of mesitylphosphine and dimesitylphosphine in the reaction of organonickel σ -complex [NiBr(Mes)(bpy)] (Mes = 2,4,6-trimethylphenyl, bpy = 2,2'-bipyridine) with phosphine PH₃, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 2020, vol. 195, p. 726.
24. Gafurov, Z.N., Sinyashin, O.G., and Yakhvarov, D.G., Electrochemical methods for synthesis of organoelement compounds and functional materials, *Pure Appl. Chem.*, 2017, vol. 89, p. 1089.
25. Gafurov, Z.N., Zueva, E.M., and Yakhvarov, D.G., Sustainable Synthesis, NMR and Computational Study of Isobutylmesitylphosphine, *ChemistrySelect*, 2021, vol. 6, p. 1833.
26. Гафуров, З.Н., Сахапов, И.Ф., Бабаев, В.М., Добрынин, А.Б., Курмаз, В.А., Метлушка, К.Е., Ризванов, И.Х., Шайхутдинова, Г.Р., Синяшин, О.Г., Яхваров, Д.Г. Исследование реакционной способности никельорганических сигма-комплексов по отношению к нитрилам. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2017. Т. 66. С. 254. [Gafurov, Z.N., Sakhapov, I.F., Babaev, V.M., Dobrynin, A.B., Kurmaz, V.A., Metlushka, K.E., Rizvanov, I.K., Shaikhutdinova, G.R., Sinyashin, O.G., and Yakhvarov, D.G.,

- Study of the reactivity of organonickel sigma-complexes towards nitriles, *Russ. Chem. Bull.*, 2017, vol. 66, p. 254.]
27. Yakhvarov, D.G., Khusnuriyalova, A.F., and Sinyashin, O.G., Electrochemical synthesis and properties of organonickel σ -complexes, *Organometallics*, 2014, vol. 33, p. 4574.
28. Yakhvarov, D., Trofimova, E., Sinyashin, O., Kataeva, O., Budnikova, Y., Lönnecke, P., Hey-Hawkins, E., Petr, A., Krupskaya, Y., Kataev, V., Klingeler, R., and Büchner, B., New dinuclear nickel(II) complexes: Synthesis, structure, electrochemical, and magnetic properties, *Inorg. Chem.*, 2011, vol. 50, p. 4553.
29. Sheldrick, G.M., and SHELXT: Integrating space group determination and structure solution, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, 2015, vol. 71, p. 3.
30. Sheldrick, G.M., Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 2015, vol. 71, p. 3.
31. Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuse-ria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery Jr., J.A., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramill, J., and Fox, D.J., *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
32. Яхваров, Д.Г., Будникова, Ю.Г., Сияшин, О.Г. Никельорганические σ -комплексы—ключевые интермедиаты электрокаталитических циклов. *Электрохимия*. 2003. Т. 39. С. 1407. [Yakhvarov, D.G., Budnikova, Y.G., and Sinyashin, O.G., Organonickel σ -complexes—Key intermediates of electrocatalytic cycles, *Russ. J. Electrochem.*, 2003, vol. 39, p. 1261.]

УДК 544.654.2+544.6.018.2

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ СООСАЖДЕНИЕ Sm И Co В ДИЦИНАМИДНОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ¹

© 2022 г. Е. Б. Молодкина^а, М. Р. Эренбург^а, А. В. Руднев^а *^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия

*e-mail: rudnev@phycr.ac.ru

Поступила в редакцию 18.01.2022 г.

После доработки 11.07.2022 г.

Принята к публикации 18.07.2022 г.

Электрохимическое осаждение лантаноидов и сплавов на их основе может быть реализовано при комнатной температуре из органических ионных сред, таких как ионные жидкости (ИЖ). В настоящей работе мы изучили электроосаждение Sm и Co и их соосаждение в ИЖ [BMP][DCA] (1-бутил-1-метилпирролидиний дицианамид) с контролируемым содержанием воды электрохимическими методами в сочетании со сканирующей зондовой микроскопией и рентгеновским анализом образующихся осадков. Показано, что как Co, так и Sm могут быть электрохимически осаждены из соответствующих однокомпонентных растворов в выбранной ИЖ, и потенциал их осаждения смещается в положительную сторону по мере увеличения концентрации воды (ускорение осаждения). В растворе ИЖ, содержащем ионы обоих металлов (Sm(III) и Co(II)), наблюдается соосаждение Sm–Co. При этом Sm соосаждается при потенциалах, существенно менее отрицательных (на 0.42 В), чем осаждение Sm из раствора ИЖ, содержащего только ионы Sm(III). Однако увеличение концентрации воды в растворе приводит к торможению соосаждения Sm–Co. Мы связываем торможение соосаждения Sm–Co в присутствии воды с формированием оксидной пленки на поверхности осадка, препятствующей дальнейшему восстановлению ионов Co и, как следствие, соосаждению Sm–Co.

Ключевые слова: дицианамидная ионная жидкость, лантаноид, металл триады железа, электрохимическое соосаждение, влияние воды

DOI: 10.31857/S0424857022120052

ВВЕДЕНИЕ

Разработка электрохимических методов получения функциональных материалов на основе лантаноидов является актуальной задачей для различных областей промышленности (микроэлектронная промышленность, медицина, хранение и конверсия энергии) [1]. Электрохимическое осаждение сплавов лантаноид–металл группы VIII (Fe, Co, Ni) привлекает большое внимание, поскольку эти материалы могут обладать превосходными магнитными свойствами. В частности, магниты на основе сплавов SmCo обладают высокой температурой Кюри (720–920°C) и термостойкостью, что обуславливает их перспективность для применения при высоких температурах [2]. Один из способов получения самария, как и других лантаноидов, – электроосаждение из расплавов солей, которое представляет собой довольно энергозатратный метод [3]. Поэтому важной задачей является поиск новых

электрохимических сред, подходящих для осаждения лантаноидов и сплавов на их основе при низких температурах.

Электроосаждение лантаноидов и их соосаждение с другими металлами можно реализовать в ионных органических средах, таких как ионные жидкости (ИЖ) [4–9]. ИЖ обладают уникальным набором физико-химических свойств и позволяют электрохимически осажать широкий спектр химических элементов, сплавов и оксидов [10, 11], а также композитных материалов [12]. Недавно в нескольких работах было продемонстрировано электрохимическое соосаждение лантаноидов с Fe, Co или Ni в различных безводных ионных средах [6], таких как ИЖ, глубокие эвтектические растворители (ГЭР) и низкотемпературные расплавы солей: Nd–Fe [4, 13], Sm–Co [14–20], Sm–Fe, Gd–Co, La–Ni [21]. При этом было показано, что электровосстановление Fe, Co или Ni (имеющих более положительный стандартный электрохимический потенциал, чем лантаноиды) приводит к ускорению соосаждения лантаноида, заметно сдвигая потенциал его осаждения в положительную сторону: этот сдвиг может превышать 0.3 В,

¹ Статья подготовлена для специального выпуска журнала, посвященного памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021).

как, например, в случае соосаждения Nd–Fe [4, 13]. В то же время, механизм соосаждения в безводных ионных средах до конца не ясен. Кроме того, поскольку многие ИЖ гигроскопичны, особый интерес представляет изучение влияния воды на процессы (со)осаждения металлов в ИЖ. Отдельные работы показали ускорение электроосаждения металлов, в том числе лантаноидов, в ИЖ при увеличении содержания воды в растворе [4–6, 8, 22, 23]. Тем не менее, систематические исследования этого явления пока отсутствуют.

Ранее нашей группой было изучено влияние добавок воды на соосаждение Nd и Fe в ИЖ [BMP][DCA] (1-бутил-1-метилпирролидиний дцианамид) [4]. Было показано, что, хотя добавление воды (вплоть до концентрации $c_{H_2O} = 3.092$ М) ускоряет осаждение Fe и, в особенности, Nd из ИЖ, содержащей ионы только одного металла, соосаждение Nd–Fe, наоборот, тормозится. В данной работе мы исследовали процессы (со)осаждения Sm, Co и Sm–Co в [BMP][DCA], а также влияние добавок воды на данные процессы. Полученные результаты проанализированы в сравнении с данными по соосаждению Nd–Fe.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы готовили на основе ИЖ [BMP][DCA] (Solvionic, $\geq 99.5\%$), высушенной в вакууме при 60–80°C, и безводных солей металлов Sm(OTf)₃ (OTf – трифторметансульфонат, Alfa Aesar, $>98\%$) и CoCl₂ (Alfa Aesar, $>99.7\%$). Взвешивание реагентов, приготовление и хранение растворов, заполнение ячейки проводили в перчаточном боксе в атмосфере Ar высокой чистоты (99.998%).

Для электрохимических измерений применяли герметичную стеклянную ячейку с одним отделением (объем ИЖ в ячейке 1.8 мл). Перед работой ячейку в разобранном виде обрабатывали горячим раствором 25% HNO₃ с последующим кипячением и промыванием в воде Milli-Q (>18 МОм см, <5 ppb по углероду). Далее все части ячейки сушили при 105°C. Ячейку собирали в горячем состоянии и заполняли ИЖ в перчаточном боксе в атмосфере Ar. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую фольгу. В качестве электрода сравнения применяли герметичный Ag/AgCl-электрод сравнения (модель ET072, eDAQ, Австралия; концентрация KCl 3.4 М). До измерений через раствор продували Ar в течение 40 мин, а во время измерений Ar продували над раствором. Для работы использовали изготовленные по методу Клавиллье [24] монокристаллы Pt(111) с площадью рабочих граней 0.030–0.040 см².

Монокристаллические электроды отжигали в пламени горелки, а затем охлаждали в потоке Ar. Далее электрод вносили в ячейку и формировали

мениск при потенциале $E = 0.0$ В, при котором отсутствовали фарадеевские процессы. Для осаждения РЗЭ с последующим анализом элементного состава осадка использовали поликристаллический электрод Pt, вырезанный из фольги (площадь 0.30–0.40 см²). Электрод Pt полировали механически с помощью частиц оксида алюминия (сначала частицы диаметром 1 мкм, затем 0.05 мкм для финишной предобработки). Далее электрод очищали обработкой в ультразвуковой ванне в воде Milli-Q, выдерживали в концентрированной H₂SO₄ в течение 5 мин, промывали водой Milli-Q и отжигали в пламени горелки непосредственно перед применением. Для электрохимических измерений использовали потенциостат и программное обеспечение, разработанные в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. Все измерения проводили при $24 \pm 1^\circ\text{C}$.

Добавки воды вводили в ИЖ с помощью дозатора непосредственно в ячейку, далее раствор перемешивали, пропуская через него аргон. Содержание воды в ИЖ определяли с помощью кулонометрического титрования по Карлу Фишеру (917 Ti-Touch, Metrohm, Швейцария). Измерения показали, что в ИЖ после сушки концентрация воды обычно не превышает 200 ppm, что соответствует 0.012 М (молярная концентрация воды, c_{H_2O}). Далее мы считаем, что в ИЖ без добавок воды $c_{H_2O} = 0.012$ М. В ходе эксперимента невозможно исключить незначительные изменения концентрации воды вследствие продувки аргоном и кратковременных разгерметизаций ячейки для помещения или удаления рабочего электрода. Однако воспроизводимость ЦВА свежееотожденного электрода Pt(111) (в частности, характерного пика осаждения Sm, потенциал которого сильно зависит от концентрации воды) в течение нескольких часов указывает на то, что вероятные изменения в концентрации воды в растворе незначительны и не влияют на полученные результаты.

Все потенциалы в статье приведены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода (Ag/AgCl). Поскольку в электроде сравнения присутствовал водный раствор KCl, на границе раздела вода/ИЖ мог возникать потенциал жидкостного соединения, причем соответствующий скачок потенциала мог также зависеть от концентрации воды в ИЖ. По этой причине Ag/AgCl-электрод калибровали относительно редокс-пары ферроцен/ферроцений (Fc/Fc⁺). Формальный потенциал $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$ в [BMP][DCA] с добавками воды оценивали по циклическим вольтамперограммам (ЦВА) как полусумму потенциалов анодного и катодного пиков. Показано, что добавление самого большого количества воды (3.092 М) вызывало сдвиг $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$ в от-

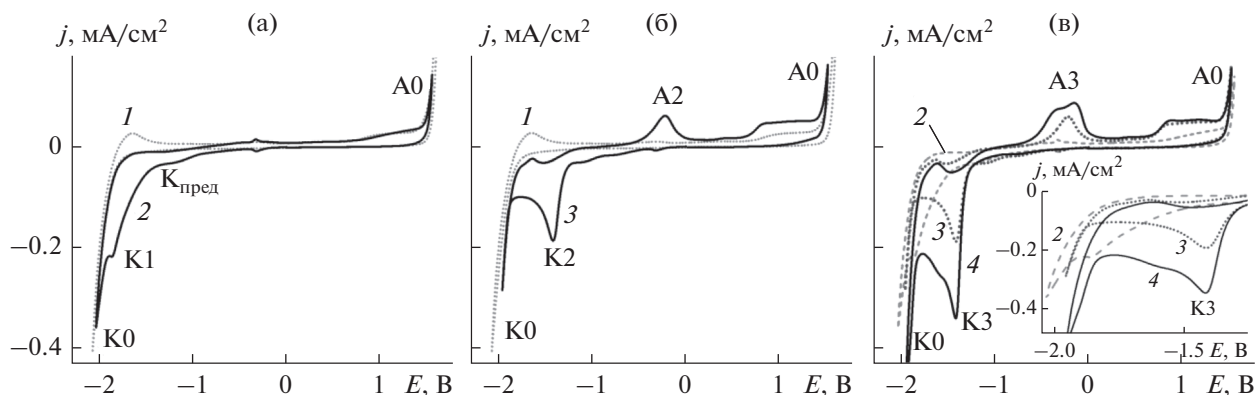


Рис. 1. Первые циклы ЦВА Pt(111) в: (а) [BMP][DCA] (кривая 1) и [BMP][DCA] + 0.01 М Sm(OTf)₃ (кривая 2), (б) [BMP][DCA] (кривая 1) и [BMP][DCA] + 0.01 М CoCl₂ (кривая 3), (в) [BMP][DCA] + 0.01 М Sm(OTf)₃ + 0.01 М CoCl₂ (кривая 4); кривые 2 и 3 добавлены для сравнения. На вставке для лучшей видимости показаны увеличенные фрагменты ЦВА (кривые 2–4). Скорость развертки потенциала – 0.01 В/с. Содержание остаточной воды во всех растворах составляло 0.012 М (без добавки воды).

рицательную сторону всего лишь на 13 мВ. Таким образом, можно принять, что дополнительный скачок потенциала, связанный с возникновением потенциала жидкостного соединения при добавлении воды в ИЖ, в наших экспериментах пренебрежимо мал. Потенциал электрода Ag/AgCl относительно $E_{1/2}(Fc/Fc^+)$ составлял –0.400 В отн. Fc/Fc⁺. Подробности описаны в наших предыдущих публикациях [4, 5].

Осадки Sm, Co и Sm–Co получали в потенциостатическом режиме. Electrodes с осадками промывали ацетоном (ос. ч.) и абсолютным спиртом (Merck) и далее сушили в потоке Ar. Морфологию поверхности осадков исследовали методом атомной силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver Pro (НТ-МДТ, Россия) в полуконтактном режиме. Обработку изображений АСМ проводили с помощью программы WSxM [16]. АСМ-анализ выполняли как минимум для трех различных участков на поверхности электрода. В статье приведены АСМ-изображения, типичные для соответствующего образца. Отметим, что поверхность исходного электрода Pt(111) плоская и состоит из широких атомарно-гладких террас и различных структурных дефектов (ступеней, спиральных дислокаций и т.д.) [4, 5]. Таким образом, с помощью АСМ можно с легкостью идентифицировать образование осадка на плоских монокристаллических поверхностях.

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили *ex situ*. РФЭС-спектры были получены с использованием источника монохроматического рентгеновского излучения ХМ1000, установленного на спектрометре OMICRON ESCA+ с алюминиевым анодом (энергия излучения 1486.6 эВ, мощность 252 Вт). Нейтрализатор заряда CN-10 работал при токе эмиссии 4 мкА и энергии пучка 1 эВ

для устранения локального заряда на анализируемой поверхности. Энергия пропускания анализатора была установлена на уровне 50 эВ для обзорного спектра и 20 эВ для отдельных элементов. Калибровку спектрометра проводили по линии Au4f_{7/2} при 84.1 эВ. Базовое давление в камере анализатора составляло не более 10^{–9} мбар. Все спектры накапливались не менее 3 раз, флуктуация положения пиков не превышала ±0.1 эВ. Травление поверхности проводили с помощью ионной пушки FDG150, работающей при энергии ионов 4 кэВ и ионном токе 14.5 мкА в течение 8 мин. Чистота газа Ar составляла 99.999%.

Элементный состав осадков оценивали с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSMU3, оборудованном анализатором WINEDS (Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимическое окно потенциалов, отвечающее стабильности ИЖ, определяли на основе ЦВА [5]. Кривая 1 на рис. 1а, б демонстрирует рост катодного и анодного токов на Pt(111) при –1.83 и 1.54 В. Эти процессы, обозначенные как K0 и A0, соответствуют восстановлению и окислению компонентов ИЖ [25]. Стоит также отметить, что электрохимическое окно может определяться также и стабильностью подложки. Так, ранее с помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) мы показали, что электрод Au(111) подвергается электрохимическому растворению при потенциалах > 0.5 В и химическому травлению в области потенциалов от –0.4 до –0.8 В в [BMP][DCA] [26]. В то же время было обнаружено, что поверхность электрода Pt(111) в [BMP][DCA] не подвергается структурным изме-

нениям в широком диапазоне потенциалов [27]. Катодный процесс K0 в литературе связывают с восстановлением катиона $[BMP]^+$ до бутилена и водорода [28].

На ЦВА Pt(111) в растворе, содержащем ионы Sm(III) (рис. 1а), в отсутствие добавок воды (исходная концентрация воды в данном случае ~ 0.012 М), помимо процесса катодного разложения ИЖ (K0), наблюдается дополнительная катодная волна K1 при $E = -1.84$ В, которую мы приписываем восстановлению Sm(III) до Sm(0). Этот катодный процесс протекает необратимо, поскольку не наблюдается анодного противоипика. Следует также отметить, что волна K1 в большей степени перекрывается с K0, т.е. электроосаждение Sm протекает параллельно с катодным разложением ИЖ. Более того, на втором последовательно измеренном цикле ЦВА волна K1 отсутствует, что вероятно, свидетельствует об образовании на поверхности осадка пленки продуктов разложения ИЖ и/или оксидов Sm, блокирующей дальнейшее осаждение. При потенциале около -1.2 В, т.е. положительнее K1, можно наблюдать предволну (обозначена как $K_{пред}$). Ранее эта волна была приписана восстановлению Sm(III) до Sm(II) [18, 29, 30]. Было показано, что при комнатной температуре предволна одноэлектронного восстановления лантаноидов выражена слабо, но становится более заметной при повышении температуры до $70-100^\circ\text{C}$ [6, 31].

В случае осаждения Co наблюдаются четко выраженный катодный пик K2 при $E = -1.42$ В и анодный противоипик растворения осадка A2 (кривая 3 на рис. 1б). Потенциалы начала осаждения и растворения Co значительно разнятся (>0.6 В), что говорит о том, что осаждение Co происходит лишь при достижении значительного перенапряжения и/или растворение осадка сильно заторможено. Во втором цикле ЦВА осаждение Co начинается при более отрицательных потенциалах, что говорит о деактивации поверхности электрода по мере циклирования потенциала.

На ЦВА в растворе ИЖ, содержащей ионы обоих компонентов Sm(III) и Co(II) (кривая 4 на рис. 1в), наблюдается четко выраженный катодный пик K3, потенциал которого совпадает по потенциалам с пиком K2 (-1.42 В), наблюдаемым в растворе, содержащем только ионы Co(II). Однако пик K3 существенно выше K2. Учитывая то, что в случае процесса с диффузионными ограничениями высота пика увеличивается с концентрацией реагента, можно сделать вывод о соосаждении Sm с Co при потенциалах пика K3, т.е. примерно на 0.42 В положительнее, чем осаждение Sm из соответствующего однокомпонентного раствора. Подобное ускорение соосаждения лантаноида наблюдалось нами и для системы Nd–Fe [4]. На анодной развертке потенциала наблюдает-

ся анодный процесс A3, который можно приписать растворению Sm–Co.

Выводы, сделанные на основе ЦВА, подтверждаются с помощью исследований методами атомно-силовой микроскопии, ЭДРС и РФЭС осадков, полученных в потенциостатическом режиме в $[BMP][DCA]$, содержащей соответствующей соли. На рис. 2 представлены АСМ-изображения осадков на Pt(111) и соответствующие потенциостатические транзисты тока. Потенциалы осаждения были выбраны вблизи максимумов катодных пиков K1–K3 (рис. 1в), т.е. для осаждения Sm – вблизи K1, для осаждения Co – вблизи K2 и для соосаждения Sm–Co – вблизи K3. Осадки Sm имеют неравномерную зернистую структуру с перепадом высот от 100 до 300 нм (рис. 2б). Вероятно, неравномерность осадка связана с параллельным протеканием процесса катодного разложения ИЖ, при котором продукты разложения адсорбируются на поверхности и препятствуют дальнейшему росту осадка. Тем не менее, данные АСМ подтверждают формирование осадка при потенциале, близком к K1. При осаждении Co осадки получаются сплошными и равномерными, с мелкозернистой структурой (рис. 2в). Перепад высот обычно не превышает нескольких нанометров. На поле 10×10 мкм² даже прослеживаются структурные дефекты (пакеты ступеней), характерные для поверхностей монокристаллических электродов Pt [32].

При соосаждении Sm–Co при потенциале вблизи максимума K3 (-1.445 В в течение 1200 с) осадки также сплошные и зернистые (рис. 2г) с перепадом высот от нескольких единиц до сотни нм. Таким образом, осадок Sm–Co обладает шероховатостью, промежуточной между осадками Sm и Co. Интересно, что транзисты катодного тока осаждения Sm–Co проходят через максимум при ~ 10 с (кривая 3 на рис. 2а). Максимум тока обычно характерен для низких перенапряжений, когда зарождаются и растут отдельные кристаллиты в отсутствие диффузионных ограничений: катодный ток сначала растет за счет увеличения площади роста кристаллитов, а затем снижается вследствие перекрывания диффузионных зон. Однако в нашем случае потенциалы осаждения были достаточно отрицательными (вблизи максимума K3, т.е. в области существенных диффузионных ограничений) и морфология осадка на АСМ-изображениях не соответствует росту отдельных кристаллитов. Таким образом, наличие пика на транзисте тока, вероятно, связано с механизмом соосаждения Sm–Co. В работе Xu и соавторов [13], исследовавших соосаждение Nd–Fe в $[EMIm][DCA]$, предполагалось, что изначально формируется тонкий слой железа и уже затем происходит соосаждение Nd–Fe. Это предположение согласуется с формой транзиста тока соосаждения Sm–Co, на котором увеличение ка-

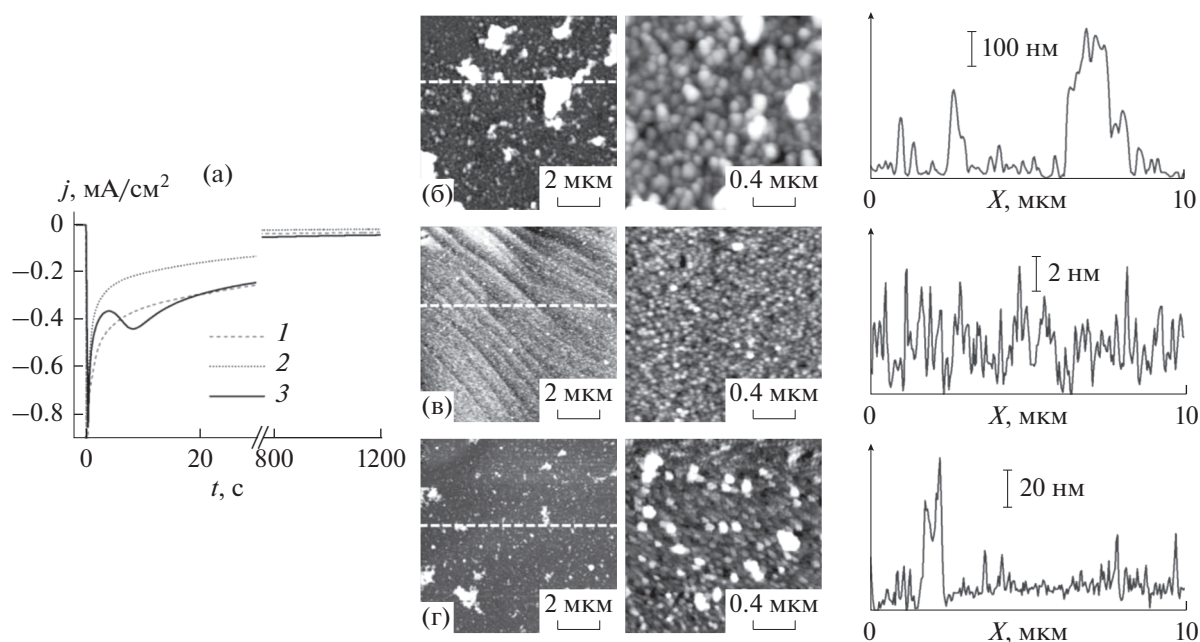


Рис. 2. (а) Потенциостатические транзистенты тока Pt(111): 1 – в [BMP][DCA] + 0.01 M Sm(OTf)₃ при –1.800 В, 2 – в [BMP][DCA] + 0.01 M CoCl₂ при –1.380 В, 3 – в [BMP][DCA] + 0.01 M Sm(OTf)₃ + 0.01 M CoCl₂ при –1.385 В в течение 1200 с. АСМ-изображения осадков на (б–г) соответствуют транзистентам тока: 1 (б), 2 (в), 3 (г). Для каждого осадка представлены два изображения: с большей (10 × 10 мкм²) и меньшей площадью сканирования (2 × 2 мкм²). Профили поперечного сечения, показанные справа, были получены вдоль белых пунктирных линий на соответствующих изображениях АСМ.

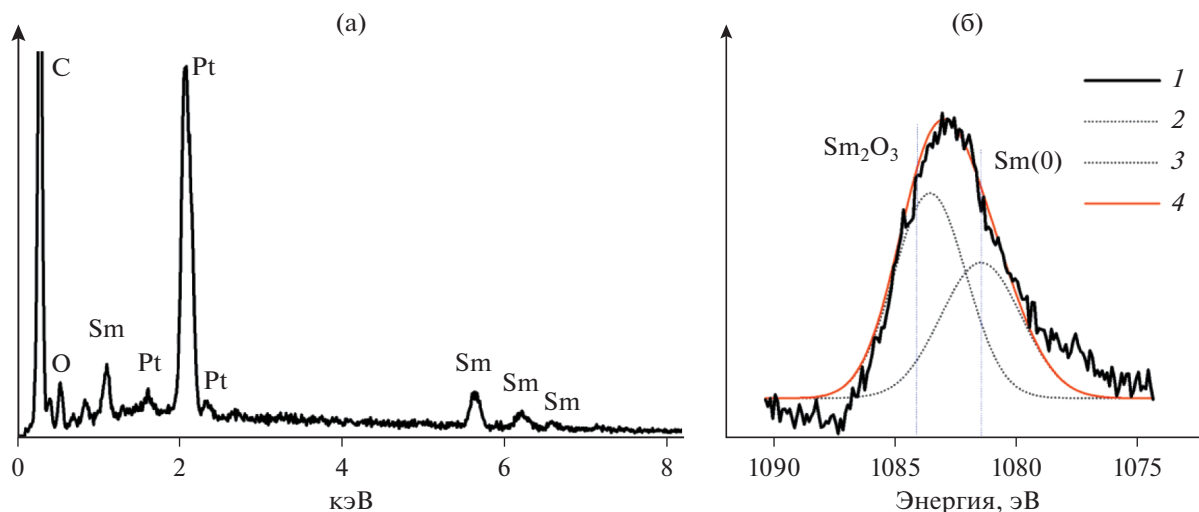


Рис. 3. (а) ЭДР- и (б) РФЭ-спектры осадков Sm, полученных на Pt-фольге в течение 3600 с при –1.810 В в растворе [BMP][DCA] + 0.01 M Sm(OTf)₃. На (б) представлены кривые: 1 – экспериментальный спектр после вычитания фоновой кривой; 2, 3 – спектральные компоненты; 4 – суммарная кривая. Вертикальными пунктирными линиями на (а) показаны положения пиков для различных состояний окисления Sm согласно литературным данным [33–35].

тодного тока при $t > 5$ с может быть связано с началом соосаждения Sm, в то время как пик при $t = 10$ с – с диффузионными ограничениями (обеднением приэлектродного слоя как по ионам Co(II), так и по ионам Sm(III)).

Осадки для РФЭС и рентгеноэлементного анализа получали на поликристаллическом Pt-электроде в потенциостатическом режиме в течение 3600 с. На рис. 3 представлены ЭДР- и РФЭ-спектры Sm3d_{5/2} осадков Sm, полученных в раство-

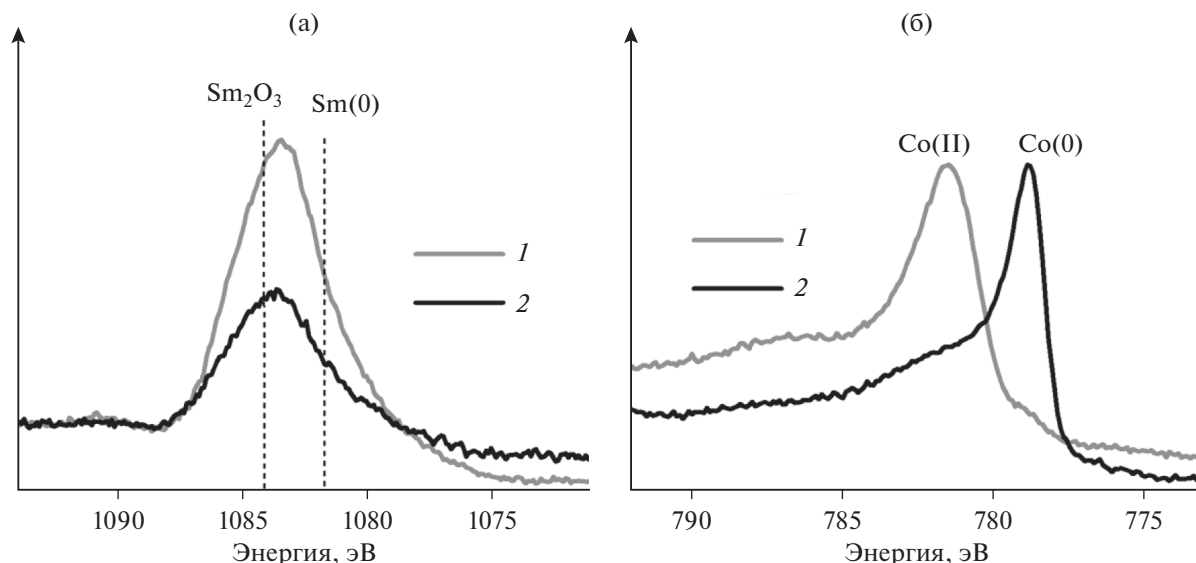


Рис. 4. РФЭ-спектры (а) $Sm3d_{5/2}$ и (б) $Co2p_{3/2}$ осадка Sm–Co на Pt-фольге, полученного в течение 3600 с при -1.445 В в растворе $[BMP][DCA] + 0.01$ М $Sm(OTf)_3 + 0.01$ М $CoCl_2$. РФЭ-спектры получены до (спектры 1) и после травления Ag^+ (спектры 2). Вертикальными пунктирными линиями на (а) показаны положения пиков для различных состояний окисления Sm согласно литературным данным [33–35].

ре, содержащем только ионы Sm(III), при потенциале вблизи пика K1. ЭДР-спектр подтверждает наличие Sm в осадке (рис. 3а). Согласно литературным данным, РФЭС-сигналы при 1084.1 и 1081.7 эВ отвечают $Sm3d_{5/2}$ в оксиде Sm_2O_3 и металлическому Sm [33–35] (обозначены вертикальными пунктирными линиями на рис. 3б). Разложение сигнала $Sm3d_{5/2}$ на линии, отвечающей Sm(0) и Sm(III), указывает на то, что Sm в осадке находится как в металлической, так и в окисленной формах. Наши данные согласуются с данными РФЭС для осадка Sm, полученного в той же ИЖ в ранее опубликованной работе [29].

РФЭ-спектры $Sm3d_{5/2}$ и $Co2p_{3/2}$ для осадка Sm–Co, полученного при потенциале вблизи максимума K3, показаны на рис. 4. Спектр $Sm3d_{5/2}$ на рис. 4а схож со спектром, полученным для осадка Sm (рис. 3б). Разложение сигнала также указывает на то, что Sm находится в осадке в виде Sm(III) и Sm(0) (рис. 5а). Травление ионами Ag^+ осадка Sm–Co не приводит к заметным изменениям в распределении пиков (рис. 5б), что свидетельствует о том, что и внутренние слои осадка содержат значительное количество Sm в окисленной форме.

На спектре $Co2p_{3/2}$ до травления (спектр 1 рис. 4б) можно увидеть сигнал, соответствующий Co(II): согласно литературе, линия при 781.3 эВ соответствует $Co(OH)_2$ [36]. Линии CoO, Co_3O_4 и $CoOON$ обычно наблюдались при 780.0–780.2 эВ [36–38], и в спектре в нашей работе выражены значительно слабее, чем линия $Co(OH)_2$. После

травления ионами Ag^+ (8 мин при энергии 4 кэВ) линия Co(II) исчезает (спектр 2 рис. 4б), и появляется четкая линия при 778.6 эВ, приписываемая в литературе металлическому Co [36, 39]. Известно, что травление Ag^+ может вызывать восстановление оксидов некоторых металлов, однако Choudhury и соавторы показали, что травление при 5 кэВ в течение 10 мин не приводило к образованию металлического Co [1]. Появление линии металлического Co наблюдалось лишь спустя 30 мин после начала травления. Таким образом, можно предположить, что во внутренних слоях осадка Sm–Co Co находится в основном в металлическом состоянии, в то время как окисление Co на поверхности осадка, по-видимому, происходило в результате контакта осадка с воздухом.

На ЭДР-спектрах осадка при -1.445 В (т.е. вблизи максимума K3) и -1.595 В наблюдаются пики Sm и Co (рис. 6). Атомное соотношение Sm : Co, по данным ЭДРС, составляло 1 : 13 в обоих случаях. Наличие кислорода и углерода на ЭДР-спектрах подтверждает включение в осадок продуктов разложения ИЖ и окисления Sm и Co. Можно предположить, что образование оксидов/гидроксидов Sm вызвано химической реакцией с остаточной водой в растворе ИЖ, концентрация которой (~ 0.012 М) сравнима с концентрацией ионов Sm(III) (0.010 М).

Влияние воды на электроосаждение Sm и Co, а также на их соосаждение было исследовано в растворах с контролируемым содержанием воды. На рис. 7 показаны ЦВА Pt(111) в растворах ИЖ $[BMP][DCA]$, содержащих ионы Sm(III) или

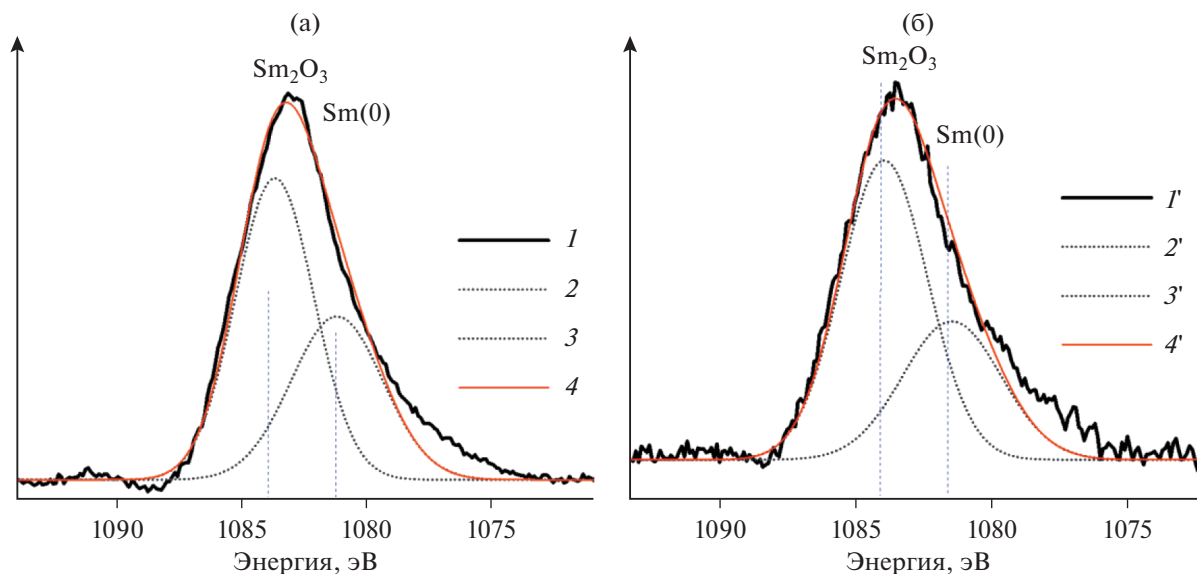


Рис. 5. РФЭ-спектры $\text{Sm}3d_{5/2}$ из рис. 3а: (а) до и (б) после травления. Кривые: 1, 1' – экспериментальные спектры после вычитания фоновой кривой; 2, 2', 3, 3' – спектральные компоненты; 4, 4' – суммарная кривая. Вертикальными пунктирными линиями показаны положения пиков для Sm согласно литературным данным [33–35].

Co(II), без добавки и с добавками воды. В первую очередь, отметим, что увеличение $c_{\text{H}_2\text{O}}$ приводит к существенному сдвигу начала катодного разложения ИЖ (волна K0) в сторону менее отрицательных потенциалов. По мере увеличения $c_{\text{H}_2\text{O}}$ пики K1 и K2 также смещаются в положительную сторону, что указывает на ускорение процессов осаждения Sm и Co соответственно. При этом при добавлении 3.092 М H_2O сдвиг пика осаждения Sm составляет 0.78 В, что существенно больше, чем сдвиг пика осаждения Co, равный 0.15 В. Зависимости потенциалов пиков от $c_{\text{H}_2\text{O}}$ приведены на рис. 8. Интересно, что при $c_{\text{H}_2\text{O}} \geq 1.552$ М

осаждение Sm происходит при потенциалах более положительных, чем осаждение Co. Отметим также, что интенсивность пика A2 (окисление осадка Co) при ~ -0.30 В снижается при добавлении воды, и при $c_{\text{H}_2\text{O}} = 3.092$ М пик A2 практически отсутствует (рис. 7б). При этом существенно возрастают анодные токи при $E > 0.4$ В. Можно предположить, что в присутствии значительного количества воды в ИЖ электроосаждение Co сопровождается его химическим окислением с образованием оксида/гидроксида (по крайней мере, части осадка), что приводит к торможению растворения осадка. В то же время, анодные токи при $E > 0.4$ В могут быть связаны с электрокаталитическим окислением воды на поверхности оксидов/гидроксидов Co [40, 41]. Данный аспект не является предметом этой работы и требует дополнительных исследований. Предположение о формировании оксидов/гидроксидов железа в ходе его осаждения из [BMP][DCA] с добавками воды было также высказано ранее [4].

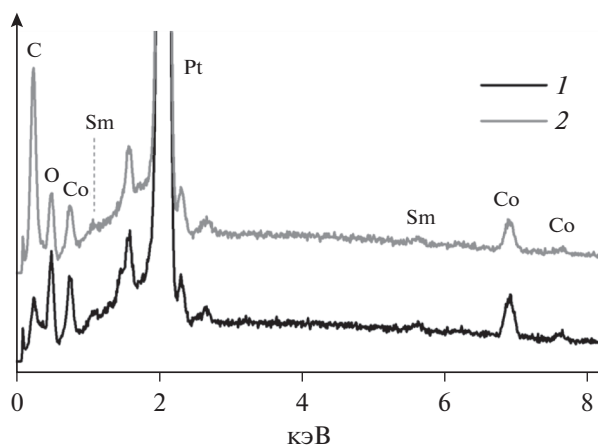


Рис. 6. ЭДР-спектры осадков Sm–Co, полученных на Pt-фольге в течение 3600 с при -1.445 В (спектр 1) и -1.595 В (спектр 2) в растворе [BMP][DCA] + 0.01 М $\text{Sm}(\text{OTf})_3$ + 0.01 М CoCl_2 .

Ускорение электроосаждения металлов из дицианамидных ИЖ в присутствии воды было также обнаружено ранее для Eu [5], Nd [4, 8], Fe [4], Zn [42]. Мы связываем это ускорение с эффектами на границе раздела ИЖ/электрод [4]. Увеличение концентрации воды может приводить к разрушению многослойной упорядоченной структуры ионов ИЖ, образующейся вблизи заряженной электродной поверхности [43, 44], способствуя нуклеации и росту осадка. Ранее мы также показали, что хотя добавление воды и ускоряет осаждение Nd и Fe в соответствующих однокомпонентных растворах [BMP][DCA], однако приво-

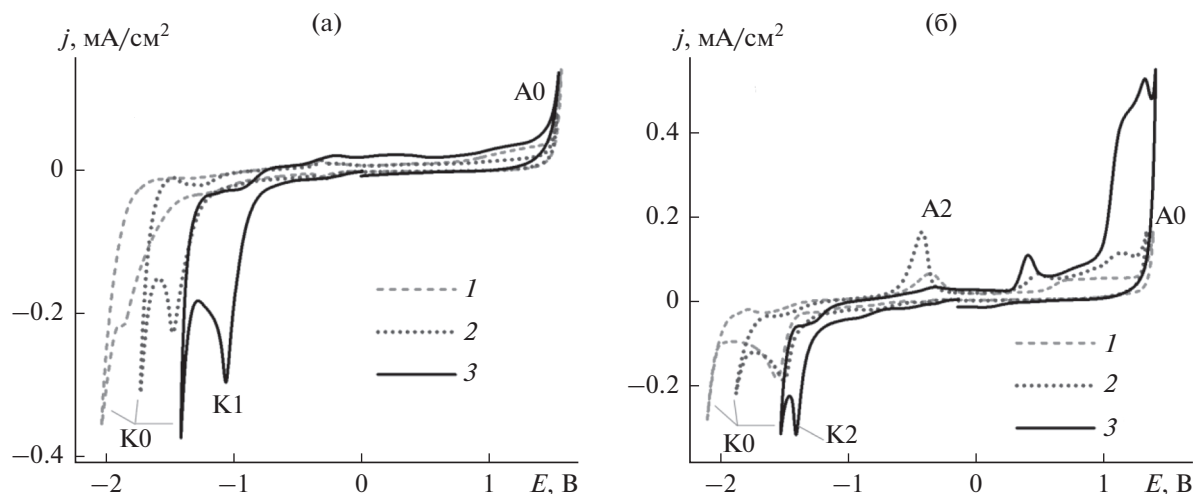


Рис. 7. Первые циклы ЦВА Pt(111) в [BMP][DCA] + 0.01 M Sm(OTf)₃ + H₂O (а), [BMP][DCA] + 0.01 M CoCl₂ + H₂O (б). Концентрация воды: 0.012 (кривые 1, без добавки воды), 0.320 (кривые 2) и 3.092 М (кривые 3). Скорость развертки потенциала – 0.01 В/с.

дит к торможению соосаждения Nd–Fe [4]. На рис. 9 показаны первые циклы ЦВА Pt(111) в двухкомпонентном растворе [BMP][DCA] + + 0.01 M Sm(OTf)₃ + 0.01 M CoCl₂ с добавками воды (кривые 1). Как и в случае соосаждения Nd–Fe, добавление воды приводит к торможению соосаждения Sm–Co. С увеличением c_{H_2O} пик К3 смещается в отрицательную сторону и при $c_{H_2O} = = 1.552$ М исчезает (рис. 9, см. также зависимость потенциала пика К3 от c_{H_2O} на рис. 8). Кроме того, с увеличением c_{H_2O} уменьшаются анодные токи процесса растворения осадка Sm–Co, обозначенного как А3 (рис. 9).

На рис. 9 также приведены ЦВА, полученные в растворах ИЖ без солей металлов, но с такими же

добавками воды (кривые 2). Увеличение концентрации воды приводит к существенному сдвигу начала катодного разложения ИЖ (К0) в сторону менее отрицательных потенциалов. Эта тенден-

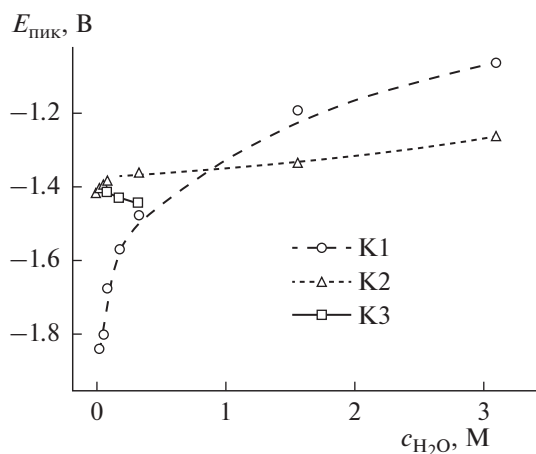


Рис. 8. Потенциал катодных пиков К1, К2 и К3 как функция концентрации воды. Подробности в тексте.

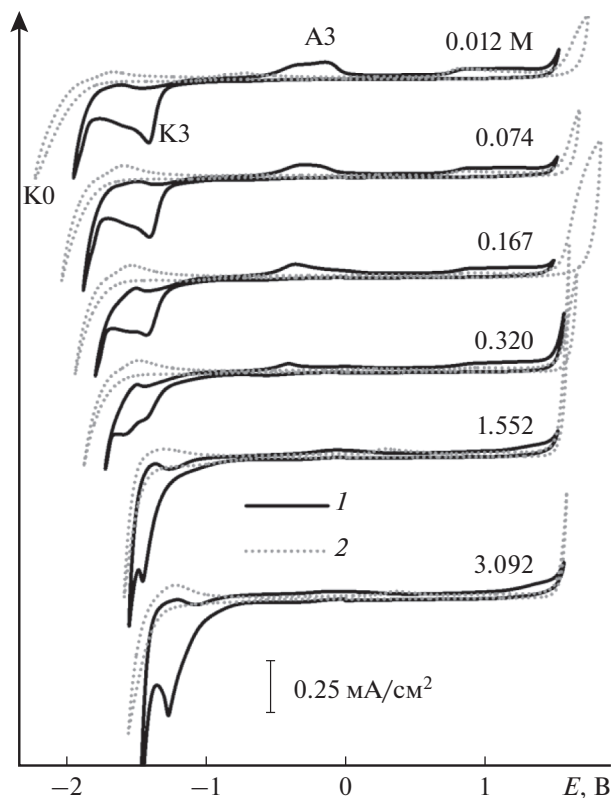


Рис. 9. Первые циклы ЦВА Pt(111) в [BMP][DCA] + + 0.01 M Sm(OTf)₃ + 0.01 M CoCl₂ + H₂O (кривые 1) и [BMP][DCA] + H₂O (кривые 2). Концентрация воды указана рядом с кривыми. Скорость развертки потенциала – 0.01 В/с.

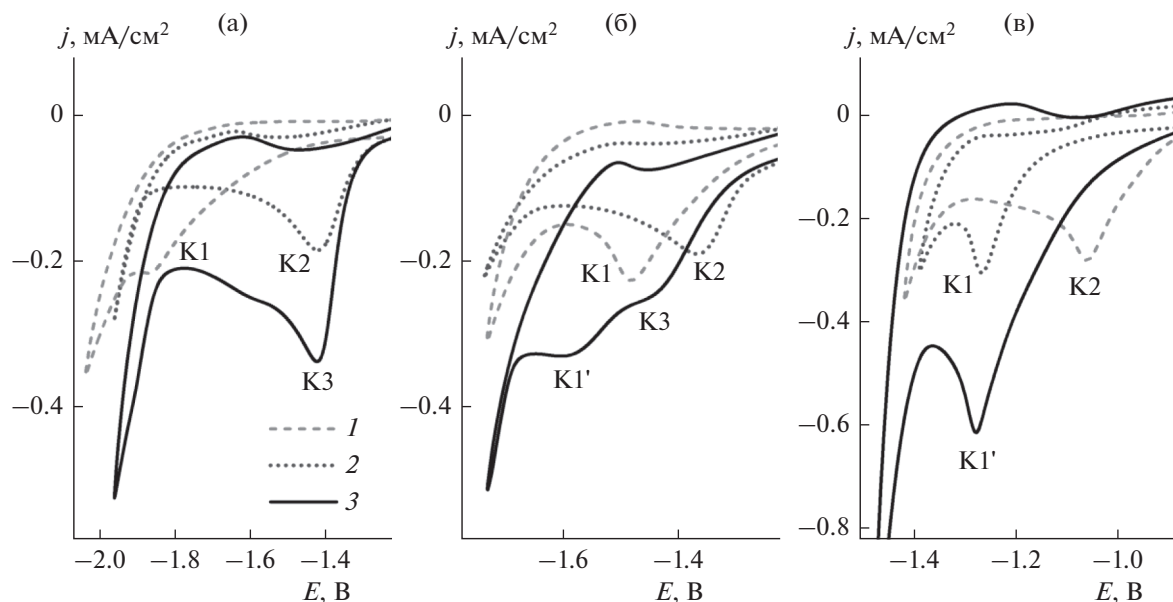


Рис. 10. Фрагменты первых циклов ЦВА Pt(111) в [BMP][DCA] + 0.01 M Sm(OTf)₃ + H₂O (кривые 1), [BMP][DCA] + 0.01 M CoCl₂ + H₂O (кривые 2) и [BMP][DCA] + 0.01 M Sm(OTf)₃ + 0.01 M CoCl₂ + H₂O (кривые 3). Концентрация воды: (а) 0.012 (без добавки воды), (б) 0.320 и (в) 3.092 M. Скорость развертки потенциала – 0.01 В/с.

ция наблюдается независимо от того, есть ли в растворе ионы металлов или нет (см. рис. 7 и 9). Таким образом, в присутствии воды катодное разложение ИЖ ускоряется как на Pt-электроде без осадка, так и на электроде, по крайней мере частично покрытом осадком. В ИЖ с высокой $c_{\text{H}_2\text{O}}$ можно было бы ожидать интенсивного выделения водорода. Подщелачивание приэлектродного слоя вследствие восстановления воды, в свою очередь, способствовало бы образованию гидроксидов Sm и/или Co на поверхности электрода в ИЖ, содержащей соответствующие соли металлов. Однако в растворах [BMP][DCA] + H₂O даже при высоких $c_{\text{H}_2\text{O}}$ не наблюдается появления дополнительной катодной волны, которую можно было бы приписать реакции выделения водорода (рис. 9, кривые 2).

На рис. 10 показаны увеличенные фрагменты ЦВА, полученные в растворах ИЖ, содержащих один или оба компонента (Sm + Co). Помимо пика K3 (осаждение Sm–Co), на ЦВА можно наблюдать катодную волну K1' при потенциалах, близких к осаждению Sm в ИЖ, содержащей только ионы Sm(III). Однако более выраженной она становится при $c_{\text{H}_2\text{O}} = 0.320$ M и выше (рис. 10). Мы приписываем K1' осаждению Sm, которое не катализируется соосаждением Co, т.е. происходит вследствие достижения потенциала, достаточно отрицательного для осаждения Sm (как в случае раствора ИЖ, содержащего только ионы Sm(III)). Особенно это заметно при высоком содержании воды (3.092 M, рис. 10в), когда соосаждение

Sm–Co сильно заторможено и положение пиков K1 и K1' практически совпадает. Более того, хотя, как видно из рис. 7б и 8, осаждение Co ускоряется в присутствии воды в ИЖ, содержащей только ионы Co(II), в ИЖ с ионами обоих металлов Sm(III) и Co(II) в присутствии воды (≥ 0.320 M) осаждение Co сильно тормозится.

Как и при соосаждении Nd–Fe [4], торможение соосаждения Sm–Co можно объяснить на основе модели индуцированного соосаждения в ИЖ, недавно предложенной Xu и соавторами [13]. Исследуя соосаждение Nd–Fe из ИЖ [EMIm][DCA] (1-этил-3-метилимидазолий дигидрофосфат), содержащей соли NdCl₃ и FeCl₂, авторы предположили, что сначала ион Fe(II) восстанавливается до частицы Fe* в переходном состоянии, которая, в свою очередь, катализирует восстановление Nd(III) до Nd(0). Хотя модель была предложена для соосаждения Nd–Fe, сходство между вольтамперометрическими данными для систем Nd–Fe [4] и Sm–Co (настоящая работа) в ИЖ с различным содержанием воды указывает на аналогичный механизм катализируемого соосаждения в обеих системах и подавления соосаждения в присутствии воды. По-видимому, добавление воды стимулирует формирование оксидов/гидроксидов как Co, так и Sm на поверхности электрода в процессе их соосаждения. Образующаяся оксидная пленка препятствует дальнейшему восстановлению ионов Co(II) и, следовательно, и образованию частиц Co* в переходном состоянии. Таким образом, в растворе ИЖ с

ионами обоих металлов в присутствии воды тормозится как осаждение Co, так и катализируемое осаждение Sm.

Другой механизм соосаждения Sm–Co был предложен Manjum и соавторами [18], которые исследовали соосаждение Sm–Co в [BMP][TFSI] (TFSI — бис-(трифторметансульфонил)имид) при комнатной температуре. При катодной поляризации авторы наблюдали формирование наночастиц SmCo₇ как на поверхности электрода, так и в растворе вблизи поверхности электрода. Образование наночастиц SmCo₇ было объяснено диспропорционированием ионов Sm(II), образующихся в ходе электровосстановления ионов Sm(III) в присутствии элементарного Co(0) [18]. При этом реакция диспропорционирования Sm(II) с образованием Sm(III) и Sm(0) в отсутствие ионов Co(II) была несущественной. Однако важно отметить, что в ИЖ [BMP][TFSI], содержащей только ионы Sm(III), авторы наблюдали четко выраженный пик восстановления Sm(III) только до Sm(II) и противопик на анодной развертке, соответствующий обратной электрохимической реакции. При этом процесс наработки ионов Sm(II) происходил при потенциалах осаждения Co. На ЦВА, полученных нами в растворах ИЖ с дицианамидным анионом ([BMP][DCA]), не наблюдается явно выраженной катодной волны перехода Sm(III) в Sm(II), т.е. ионы Sm(III) в основном восстанавливаются до Sm(0), что подтверждается данными АСМ и РФЭС. Кроме того, мы также не наблюдали образования наночастиц в растворе. Поэтому ускорение соосаждения Sm в присутствии ионов Co через реакцию диспропорционирования ионов Sm(II) в нашей системе представляется нам маловероятным. Различие в механизмах соосаждения может быть связано с разными анионами ИЖ ([TFSI]⁻ в [18] и [DCA]⁻ в нашей работе). Анионы ИЖ могут входить в состав внутренней координационной сферы иона металла и, таким образом, определять состав активной частицы, которая восстанавливается до металла. Благодаря этому, они могут значительно влиять как на потенциал восстановления ионов металлов, так и на стабилизацию ионов с промежуточной валентностью [6], например, Sm(II). Кроме того, в работе [18] в качестве рабочего электрода использовался стеклоглерод, который, как правило, проявляет меньшую активность при электроосаждении металлов из ионных органических сред. Так, другим научным коллективом при исследовании соосаждения Sm–Co из [BMP][TFSI] на золотом электроде формирование осадка Sm–Co было приписано электрохимическому восстановлению Sm(III) и Co(II) [19], а не результату диспропорционирования Sm(II), что согласуется с нашими результатами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучено электроосаждение Sm и Co и их соосаждение в дицианамидной ИЖ, [BMP][DCA], с контролируемым содержанием воды. Показано, что как Co, так и Sm могут быть электрохимически осаждены из соответствующих однокомпонентных растворов в ИЖ, и потенциал их осаждения смещается в положительную сторону по мере увеличения концентрации воды. Особенно явно ускорение осаждения в присутствии воды выражено для Sm: сдвиг пика осаждения Sm составляет 0.78 В в присутствии 3.092 М Н₂О. В растворе ИЖ, содержащем ионы обоих металлов (Sm(III) и Co(II)), наблюдается соосаждение Sm–Co. При этом Sm соосаждается при потенциалах, существенно менее отрицательных (на 0.42 В), чем осаждение Sm из раствора ИЖ, содержащего только ионы Sm(III). Увеличение концентрации воды приводит к торможению процесса соосаждения Sm–Co, и при $c_{\text{H}_2\text{O}} \geq 1.552$ М катодный пик, приписываемый соосаждению, уже не наблюдается на ЦВА. Эти результаты сходны с полученными нами ранее данными по соосаждению Nd–Fe из той же ИЖ с добавками воды [4]. Торможение соосаждения Sm–Co можно объяснить, основываясь на предложенной ранее модели индуцированного соосаждения в ИЖ [13]. Согласно этой модели, при восстановлении Co(II) могут образовываться частицы Co* в переходном состоянии, которые катализируют восстановление ионов Sm(III) до Sm(0), смещая, таким образом, потенциал восстановления Sm(III) в положительную сторону. Добавление воды, однако, стимулирует реакцию окисления Co и Sm с образованием оксидов/гидроксидов, протекающую параллельно с электрохимическим осаждением. Такая оксидная/гидроксидная пленка препятствует восстановлению Co(II) и образованию интермедиата Co*, что приводит к заметному торможению как осаждения Co, так и соосаждения Sm–Co в растворе ИЖ, содержащем ионы обоих металлов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Мы благодарны Ю.О. Кудряшовой за измерения содержания воды методом кулонометрического титрования по Карлу Фишеру, к. ф.-м. н. А.Д. Алиеву и к. х. н. А.В. Шапагину за измерения методом ЭДРС, к. х. н. И.А. Архипушкину и к. х. н. О.Ю. Графову за измерения методом РФЭС и к. х. н. Д.А. Лыпенко за доступ к перчаточному боксу. Часть измерений проводилась на оборудовании Центра коллективного пользования физическими методами исследования ИФХЭ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 20-03-00612)

и Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhou, J., Meng, X., Zhang, R., Liu, H., and Liu, Z., Progress on Electrodeposition of Rare Earth Metals and Their Alloys, *Electroanal.*, 2021, vol. 12, p. 628.
- Gutfleisch, O., Willard, M.A., Brück, E., Chen, C.H., Sankar, S.G., and Liu, J.P., Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient, *Adv. Mater.*, 2011, vol. 23, p. 821.
- Zhu, H., *Rare Earth Metal Production by Molten Salt Electrolysis, in Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, Kreysa, G., Ota, K.-i., and Savinell, R.F., Eds, N.Y.: Springer New York, 2014. P. 1765.
- Molodkina, E.B., Ehrenburg, M.R., Arkhipushkin, I.A., and Rudnev, A.V., Interfacial effects in the electro(co)deposition of Nd, Fe, and Nd–Fe from an ionic liquid with controlled amount of water, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 398, p. 139342.
- Ehrenburg, M.R., Molodkina, E.B., Mishchenko, A., and Rudnev, A.V., The promoting effect of water on the electrodeposition of Eu in a dicyanamide ionic liquid, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 379, p. 138169.
- Rudnev, A.V., Electrodeposition of lanthanides from ionic liquids and deep eutectic solvents, *Russ. Chem. Rev.*, 2020, vol. 89, p. 1463.
- Glukhov, L.M., Greish, A.A., and Kustov, L.M., Electrodeposition of rare earth metals Y, Gd, Yb in ionic liquids, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2010, vol. 84, p. 104.
- Periyapperuma, K., Pringle, J.M., Sanchez-Cupido, L., Forsyth, M., and Pozo-Gonzalo, C., Fluorine-free ionic liquid electrolytes for sustainable neodymium recovery using an electrochemical approach, *Green Chem.*, 2021, vol. 23, p. 3410.
- Ota, H., Matsumiya, M., Sasaya, N., Nishihata, K., and Tsunashima, K., Investigation of electrodeposition behavior for Nd(III) in [P2225][TFSA] ionic liquid by EQCM methods with elevated temperatures, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 222, p. 20.
- Lebedeva, O., Kultin, D., and Kustov, L., Electrochemical Synthesis of Unique Nanomaterials in Ionic Liquids, *Nanomaterials*, 2021, vol. 11, p. 3270.
- Endres, F., Abbott, A., and MacFarlane, D., *Electrodeposition from Ionic Liquids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2017.
- Danilov, F.I. and Protsenko, V.S., Electrodeposition of composite coatings using electrolytes based on deep eutectic solvents: A mini-review, *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2018, p. 13.
- Xu, X., Sturm, S., Zavasnik, J., and Rozman, K.Z., Electrodeposition of a Rare-Earth Iron Alloy from an Ionic-Liquid Electrolyte, *ChemElectroChem*, 2019, vol. 6, p. 2860.
- Liu, P., Du, Y., Yang, Q., Tong, Y., and Hope, G.A., Induced Codeposition of Sm–Co Amorphous Films in Urea Melt and Their Magnetism, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, p. C57.
- Gómez, E., Cojocaru, P., Magagnin, L., and Valles, E., Electrodeposition of Co, Sm and SmCo from a Deep Eutectic Solvent, *J. Electroanal. Chem.*, 2011, vol. 658, p. 18.
- Cojocaru, P., Magagnin, L., Gomez, E., and Vallés, E., Using deep eutectic solvents to electrodeposit CoSm films and nanowires, *Mater. Lett.*, 2011, vol. 65, p. 3597.
- Chen, Y., Wang, H., and Li, B., Electrodeposition of SmCo alloy nanowires with a large length-diameter ratio from SmCl₃–CoCl₂–1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid without template, *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, p. 39620.
- Manjum, M., Serizawa, N., Ispas, A., Bund, A., and Katayama, Y., Electrochemical Preparation of Cobalt-Samarium Nanoparticles in an Aprotic Ionic Liquid, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, vol. 167, p. 042505.
- Ispas, A., Buschbeck, M., Pitula, S., Mudring, A., Uhlemann, M., Bund, A., and Endres, F., Electrodeposition of Co, Sm and Co-Sm Thin Layers, *ECS Trans.*, 2009, vol. 16, p. 119.
- Panzeri, G., Tresoldi, M., Rinaldi, C., and Magagnin, L., Electrodeposition of Magnetic SmCo Films from Deep Eutectic Solvents and Choline Chloride–Ethylene Glycol Mixtures, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, p. D930.
- Li, J., Lai, H., Fan, B., Zhuang, B., Guan, L., and Huang, Z., Electrodeposition of RE–TM (RE = La, Sm, Gd; TM = Fe, Co, Ni) films and magnetic properties in urea melt, *J. Alloys Compd.*, 2009, vol. 477, p. 547.
- Sanchez-Cupido, L., Pringle, J.M., Siriwardana, A.I., Hilder, M., Forsyth, M., and Pozo-Gonzalo, C., Correlating Electrochemical Behavior and Speciation in Neodymium Ionic Liquid Electrolyte Mixtures in the Presence of Water, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2020, vol. 8, p. 14047.
- Sanchez-Cupido, L., Pringle, J.M., Siriwardana, A., Pozo-Gonzalo, C., and Forsyth, M., Electrochemistry of Neodymium in Phosphonium Ionic Liquids: The Influence of Cation, Water Content, and Mixed Anions, *Aust. J. Chem.*, 2020, vol. 73, p. 1080.
- Clavilier, J., *Flame-annealing and cleaning technique, in Interfacial Electrochemistry: Theory, Experimental, and Applications*, A. Wieckowski, Ed, New York: Marcel Dekker, 1999. P. 231.
- McGrath, L.M. and Rohan, J.F., Pyrrolidinium Containing Ionic Liquid Electrolytes for Li-Based Batteries, *Molecules*, 2020, vol. 25, p. 6002.
- Rudnev, A.V., Ehrenburg, M.R., Molodkina, E.B., Abdelrahman, A., Arenz, M., Broekmann, P., and Jacob, T., Structural Changes of Au(111) Single-Crystal Electrode Surface in Ionic Liquids, *ChemElectroChem*, 2020, vol. 7, p. 501.
- Molodkina, E.B., Ehrenburg, M.R., Broekmann, P., and Rudnev, A.V., Initial stages of silver electrodeposition on single crystal electrodes from ionic liquids, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 299, p. 320.
- Atkin, R., El Abedin, S.Z., Hayes, R., Gasparotto, L.H.S., Borisenko, N., and Endres, F., AFM and STM Studies on the Surface Interaction of [BMP][TFSA] and [EMIm][TFSA] Ionic Liquids with Au(111), *J. Phys. Chem. C*, 2009, vol. 113, p. 13266.

29. Andrew, C., Murugesan, C., and Jayakumar, M., Electrochemical Behavior of Sm(III) and Electrodeposition of Samarium from 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium Dicyanamide Ionic Liquid, *J. Electrochem. Soc.*, 2022, vol. 169, p. 022503.
30. Pan, Y. and Hussey, C.L., Electrochemical and Spectroscopic Investigation of Ln³⁺ (Ln = Sm, Eu, and Yb) Solvation in Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide-Based Ionic Liquids and Coordination by N,N,N',N'-Tetraoctyl-3-oxa-pentane Diamide (TODGA) and Chloride, *Inorg. Chem.*, 2013, vol. 52, p. 3241.
31. Chen, L., Li, Y., Shi, X., Wang, D., Wang, G., Jiao, C., and Zhang, M., Electrochemical properties of Ln(III) (Ln=Ce, Gd) in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2021, vol. 329, p. 1269.
32. Rudnev, A.V. and Wandlowski, T., An influence of pretreatment conditions on surface structure and reactivity of Pt(100) towards CO oxidation reaction, *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, p. 259.
33. Liu, D., Niu, F., Zhang, X., Meng, Y., and Yang, Y., Fabrication of SmCo₅ alloy via cobalt-induced calciothermic reduction and magnetic properties of its ribbon, *J. Rare Earths*, 2021, vol. 39, p. 572.
34. Uwamino, Y., Ishizuka, T., and Yamatera, H., X-ray photoelectron spectroscopy of rare-earth compounds, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1984, vol. 34, p. 67.
35. Xie, M., Zhu, L., Li, W., Liu, H., and Zhang, T., Electrodeposition of Sm-Co Alloy Films with Nanocrystalline/Amorphous Structures from a Sulphamate Aqueous Solution, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2017, vol. 12, p. 11330.
36. Choudhury, T., Saied, S.O., Sullivan, J.L., and Abbot, A.M., Reduction of oxides of iron, cobalt, titanium and niobium by low-energy ion bombardment, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1989, vol. 22, p. 1185.
37. Biesinger, M.C., Payne, B.P., Grosvenor, A.P., Lau, L.W.M., Gerson, A.R., and Smart, R.S.C., Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, vol. 257, p. 2717.
38. Schenck, C.V., Dillard, J.G., and Murray, J.W., Surface analysis and the adsorption of Co(II) on goethite, *J. Colloid Interf. Sci.*, 1983, vol. 95, p. 398.
39. Lebugle, A., Axelsson, U., Nyholm, R., and Mårtensson, N., Experimental *L* and *M* Core Level Binding Energies for the Metals ²²Ti to ³⁰Zn, *Phys. Scr.*, 1981, vol. 23, p. 825.
40. Hunter, B.M., Gray, H.B., and Müller, A.M., Earth-Abundant Heterogeneous Water Oxidation Catalysts, *Chem. Rev.*, 2016, vol. 116, p. 14120.
41. Moysiadou, A., Lee, S., Hsu, C.-S., Chen, H.M., and Hu, X., Mechanism of Oxygen Evolution Catalyzed by Cobalt Oxyhydroxide: Cobalt Superoxide Species as a Key Intermediate and Dioxygen Release as a Rate-Determining Step, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2020, vol. 142, p. 11901.
42. Periyapperuma, K., Pozo-Gonzalo, C., MacFarlane, D.R., Forsyth, M., and Howlett, P.C., High Zn Concentration Pyrrolidinium-Dicyanamide-Based Ionic Liquid Electrolytes for Zn²⁺/Zn⁰ Electrochemistry in a Flow Environment, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, vol. 1, p. 4580.
43. Cui, T., Lahiri, A., Carstens, T., Borisenko, N., Pulletikurthi, G., Kuhl, C., and Endres, F., Influence of Water on the Electrified Ionic Liquid/Solid Interface: A Direct Observation of the Transition from a Multilayered Structure to a Double-Layer Structure, *J. Phys. Chem. C*, 2016, vol. 120, p. 9341.
44. Kemna, A. and Braunschweig, B., Potential-Induced Adsorption and Structuring of Water at the Pt(111) Electrode Surface in Contact with an Ionic Liquid, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, vol. 11, p. 7116.

УДК 621.3.049.77.002

КОНГРУЭНТНОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК Co–Ni–Fe

© 2022 г. Р. Д. Тихонов^{а, *}, А. А. Черемисинов^а, М. Р. Тихонов^б

^аГосударственный научный центр России федеральное государственное бюджетное научное учреждение
“Научно-производственный комплекс “Технологический центр”, Москва, Зеленоград, Россия

^бМосковский институт электронной техники, Москва, Зеленоград, Россия

*e-mail: R.Tikhonov@tcen.ru

Поступила в редакцию 07.04.2022 г.

После доработки 17.06.2022 г.

Принята к публикации 20.06.2022 г.

Нагрев хлоридного электролита до температуры 70°C обеспечивает нормальное соосаждение компонент сплава Co–Ni–Fe в результате разряда ионов железа, кобальта и никеля при высокой плотности тока катода. Хлоридный электролит с фильтрацией и коррекцией pH соляной кислотой при соотношении концентраций $C_{Co} : C_{Ni} : C_{Fe} = 1 : 1 : 1$ обеспечивает электрохимическое осаждение пленок Co–Ni–Fe. Механизм аномального осаждения Co, Fe, Ni происходит из-за различия ионизации атомов и подвижности ионов. Пленки Co–Ni–Fe получают без механических напряжений, с равномерной структурой и с высокими магнитными параметрами без высокой температуры отжига. Электрохимическое осаждение позволяет воспроизводимо получать пленки Co–Ni–Fe.

Ключевые слова: пленки Co–Ni–Fe, электрохимическое осаждение, хлоридный электролит, заряд ионов

DOI: 10.31857/S0424857022120076

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическое покрытие Co–Ni–Fe используется во многих областях техники: для снижения коррозии и износа, применения в магнитных и электрических устройствах, а также для создания электрокаталитических материалов. По сравнению с “сухими” процессами, электрохимическое осаждение дает более однородное покрытие и с меньшим количеством дефектов, а также позволяет при необходимости увеличивать толщину пленок без механических напряжений.

В данной работе приведены результаты изучения электрохимического осаждения пленок на основе металлов тройной системы Co–Ni–Fe из хлоридного электролита с заданными равными молярными концентрациями Co : Ni : Fe и с отношением, равным 1 : 1 : 1, при температуре 70°C с учетом опыта конгруэнтного осаждения пермаллоя Ni–Fe [1] и зависимости процесса осаждения металлов от заряда ионов [2]. Целью исследования является определение влияния концентраций составляющих электролита на состав, механические напряжения и магнитные свойства пленок Co–Ni–Fe.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Процесс выделения сплава определяется индивидуальным характером разряда каждой из компонент электролита, особенностями состава и структуры поверхности катода, строения двойного слоя, зарядом поверхности [3]. На катоде железо всегда выделяется совместно с водородом. Повышение концентрации железа уменьшает концентрацию водорода. Большое влияние на совместное выделение железа и водорода оказывает температура. При низких температурах (20–25°C) скорость разряда ионов железа превышает скорость разряда ионов водорода только при низкой плотности тока (до 100 А/м²–10 мА/см²). Для получения высокого выхода по току необходимо повышать температуру 85–100°C (рис. 1) и плотность тока 50–100 мА/см².

При увеличении концентрации соляной кислоты в электролите снижается выход по току. При малой концентрации кислоты происходит выделение гидроксидов. Для избежания выделения поддерживается pH 2–3. На выход по току оказывает влияние также реакция восстановления Fe³⁺ до Fe²⁺. Эти особенности электроосаждения железа необходимо учитывать.

В относительно недавно вышедшей книге, посвященной теории и практике электроосаждения металлов [4] приводятся типичные составы растворов для осаждения магнитомягких сплавов Ni–Fe, но отсутствует информация об осаждении тройной системы Co–Ni–Fe.

Как показано в работе [5], при концентрации 1 М раствор NiCl₂ имеет pH 5.8, CoCl₂ имеет pH 4.7, FeCl₂ имеет pH 2.7, т.е. гидролиз хлорида железа сильнее снижает концентрацию протонов в электролите.

Относительное содержание металлов в электролите для осаждения пленок Co–Ni–Fe и в составе осадка является наиболее близким в слабом электролите и без добавок. Добавки в электролит гидрата аммония, борной кислоты и сахарина влияют на состав пленок из-за изменения ионного баланса.

Сравнение намагниченности пленок Co–Ni–Fe и Ni–Fe в зависимости от приложенного магнитного поля показало, что крутизна линии намагничивания тройной системы выше в 1.7 раза, что позволяет считать тройную систему более перспективной для применения в преобразователях магнитного поля. Показана возможность оптимизации магнитных параметров при составе пленки Co_{43.1}Ni_{35.3}Fe_{21.6}.

В работе [6] учитывается кинетика электроосаждения сплава Co–Ni–Fe. Установленные экспериментальные особенности электрохимического осаждения сплава Co–Ni–Fe описываются последовательностью химических и электрохимических реакций в объеме электролита, на аноде и катоде.

В работе [7] приведены результаты получения электрохимическим осаждением пленок тройной системы Co–Ni–Fe из хлоридного электролита с заданными равными молярными концентрациями Co : Ni : Fe и с отношением, равным 1 : 1 : 1, при температуре 70°C. Уменьшение концентрации электролита приводит к росту падения напряжения в межэлектродном пространстве при сохранении величины тока. Скорость роста пленок Co–Ni–Fe увеличивается при увеличении плотности тока, но мало зависит от концентрации компонент при различии концентраций в 77 раз, и вдвое меньше рассчитанной по закону Фарадея. Относительное содержание компонент Co, Ni, Fe в пленке отличается от одинакового содержания компонент в электролите и сильно зависит от плотности тока. При большой плотности тока преимущественно осаждаются кобальт и железо, и происходит стабилизация состава пленки. Увеличение межэлектродного пространства и усиление перемешивания электролита улучшает равномерность и однородность пленок. При этом уменьшается содержание железа и увеличивается содержание никеля в пленке. Коэрцитивная сила

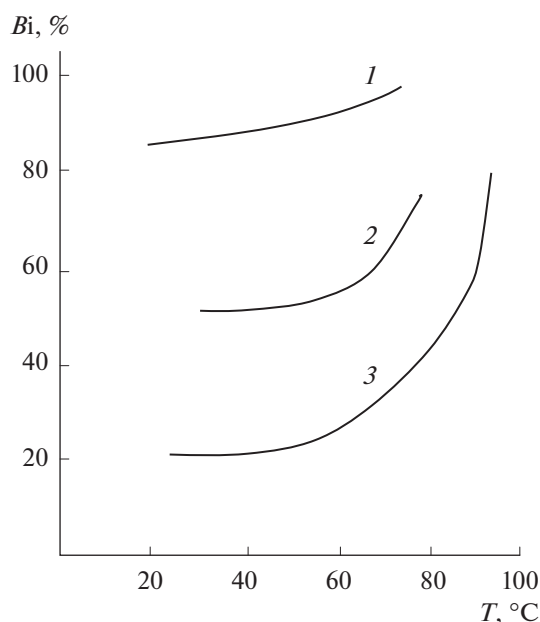


Рис. 1. Зависимость выхода по току железа V_i от температуры T электролита с концентрацией FeCl₂ 1 М при концентрации HCl: 1 – 0.01; 2 – 0.05; 3 – 0.1 М.

пленок Co–Ni–Fe имеет малую величину при содержании железа в диапазоне 15–30%, аналогично пермаллою, но большая часть никеля замещена кобальтом.

Исследована [8] зависимость водородного показателя от температуры хлоридных электролитов с одинаковой концентрацией компонентов и электрохимическое осаждение пленок Co–Ni–Fe при температуре 70°C. pH смешанного электролита при всех концентрациях солей CoCl₂, NiCl₂, FeCl₂ определялся гидролизом хлорида железа. При осаждении из состава электролита с концентрацией 0.083 М наблюдается слабая зависимость относительного содержания в пленке Co, Ni, Fe при большой плотности тока, так же как при концентрации 0.48 М. Преобладание осаждения кобальта сохраняется при всех концентрациях электролита.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для осаждения пленок Co–Ni–Fe использован хлоридный электролит с одинаковым молярным содержанием солей CoCl₂·6H₂O; FeCl₂·4H₂O; NiCl₂·6H₂O в деионизованной воде. В электролит добавлялись: борная кислота H₃BO₃ – 20 г/л, гидрат сахарината натрия C₇H₄NaNO₃S·2H₂O – 1.5 г/л, соляная кислота 3 мл/л. Пленка из указанного электролита осаждается в электрохимической установке с гальванической ванной объемом 2 л с графитовым анодом [5]. Электролит имел температуру 70°C за счет нагрева погружным нагревателем и перемешиванием.

Таблица 1. Толщина H и состав пленок Co–Ni–Fe после электрохимического осаждения из электролита с концентрацией 0.00625 М каждой компоненты и с добавками борной кислоты и сахараина

№	pH	U , В	I , мА	t , мин	H , мкм	V , нм/мин	Co, %	Ni, %	Fe, %	Добавка в электролит
1	2.62	6.8	500	30	4.34	145	42	13.5	44	
2	2.25	5.8	500	30	3.19	106	34	35	31	Сахарин 3 г/л
3	2.8	8.1	570	30	4.36	177	51	20	30	
4	2.2	8.55	570	30	5.31	145	45.3	17.8	36.9	Борная кислота 20 г/л
5	2.35	7.75	534	30	4.5	150	44.5	24	31.5	Сахарин 1.5 г/л
6	2.7	10.4	610	10	1.9	190	35.9	29.7	33.6	
7	2.55	8.3	610	10	2.8	88	50.6	13.7	35.7	Сахарин 1.5 г/л Борная кислота 20 г/л

вался магнитной мешалкой. Процесс проводился в гальваностатическом режиме. Исследовали в зависимости от условий проведения процесса электрохимического осаждения: состав, толщину, механические напряжения и магнитные свойства пленок Co–Ni–Fe.

Параметры пленок измерялись с использованием оборудования центра коллективного поль-

зования “Функциональный контроль и диагностика микро- и наносистемной техники” на базе НПК “Технологический центр”. Толщину пленок концентраторов измеряли с помощью анализатора микросистем MSA-500. Исследование магнитных характеристик – коэрцитивной силы и намагниченности – проводилось в составе пластин с использованием установки контроля магнитных параметров пленок. Исследование состава пленок проведено с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора PhilipsXL 40. Прогиб пластин анализировался на оптическом профилометре FRT MicroProb 100.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Конгруэнтное электрохимическое осаждение пленок Co–Ni–Fe

Из электролита с одинаковым содержанием в деионизованной воде 0.00625 М хлоридов CoCl_2 , NiCl_2 , FeCl_2 и добавкой 0.3 мл/л 30%-ной соляной кислоты при температуре 70°C проводилось электрохимическое осаждение пленок Co–Ni–Fe в гальваностатическом режиме. Повторное осаждение проводилось из тех же электролитов, но с добавками сахараина, борной кислоты и результаты показаны в табл. 1.

В табл. 1 указаны параметры проведения процесса: pH электролита, напряжение между анодом и катодом U , электрический ток I , время осаждения t , скорость роста пленки V и добавки в электролит борной кислоты H_3BO_3 и гидрата сахарината натрия $\text{C}_7\text{H}_4\text{NaNO}_3\text{S}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Результаты исследования состава пленок в зависимости от плотности тока приведены на рис. 2. Как видно на рисунке, составы пленок зависят от плотности тока, и при плотности тока 12.1 mA/cm^2 составы пленок Co–Ni–Fe близки к 33%-ному мольному содержанию солей CoCl_2 , NiCl_2 , FeCl_2 в электролите, т.е. наблюдается конгруэнтное электрохимическое осаждение тройного сплава Co–Ni–Fe.

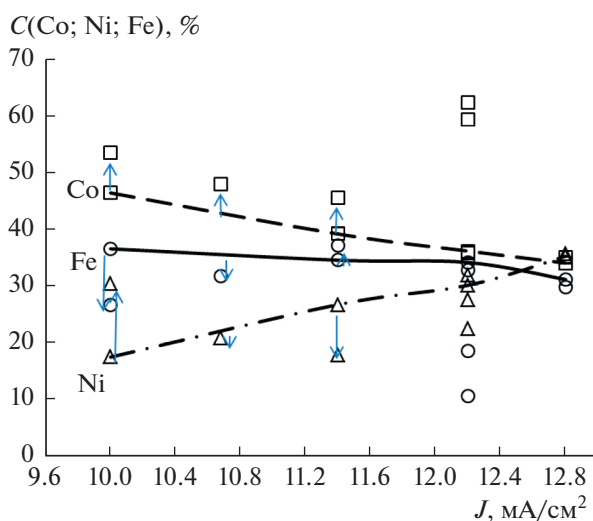


Рис. 2. Зависимости от плотности тока J в диапазоне 10–12.8 mA/cm^2 процентного содержания компонент пленок $C(\text{Co}; \text{Ni}; \text{Fe})$, полученных из электролита с равным 33% мольным содержанием солей CoCl_2 , NiCl_2 , FeCl_2 с концентрацией каждой соли 0.00625 М. Составы пленок Co–Ni–Fe без добавок представлены маркерами, которые соединяются линиями зависимости от плотности тока. Содержание Co указано прямоугольными маркерами и штриховой линией. Содержание Ni указано треугольными маркерами и штрих пунктирной линией. Содержание Fe указано круглыми маркерами и сплошной линией. При добавках в электролит сахараина 3 г/л (при 10 mA/cm^2) и 1.5 г/л (при 10.7 mA/cm^2); борной кислоты 20 г/л (при 11.4 mA/cm^2) значения состава представлены в виде отдельных точек. Стрелками отмечены изменения состава пленок для выбранной плотности тока при соответствующих добавках в электролит.

Добавки в электролит изменяют состав пленок и нарушают конгруэнтность осаждения различным образом. Добавка сахараина увеличивает содержание Co, Ni и уменьшает содержание Fe. Борная кислота 20 г/л увеличивает содержание Co, Fe и уменьшает содержание Ni. Одновременная добавка сахараина 1.5 г/л и борной кислоты 20 г/л сильно увеличивает содержание Co, немного уменьшает содержание Ni и сильно уменьшает содержание Fe.

Электролит с относительно малой концентрацией 0.00625 М хлоридов CoCl₂, NiCl₂, FeCl₂ интересен для исследования конгруэнтности осаждения и получения пленок Co–Ni–Fe с толщиной менее 1 мкм, но не применим из-за истощения электролита при получении толстых пленок.

2. Влияние добавок в электролит на прогиб кремниевых пластин с электрохимически осажденными пленками сплава Co–Ni–Fe

Для получения толстых пленок предпочтительно использовать состав электролита с равной концентрацией 0.083 М каждого хлорида CoCl₂, NiCl₂, FeCl₂. В электролит добавляются борная кислота, сахарин и соляная кислота [8]. Борная кислота является комплексообразователем и уменьшает подвижность ионов металлов. Соляная кислота стабилизирует электролит и исключает образование осадка гидроксидов металлов. Сахарин адсорбируется на катоде и ограничивает разряд ионов [9]. Добавки улучшают морфологию пленок Co–Ni–Fe, снижают механические напряжения, но уменьшают скорость осаждения.

Результаты измерения толщины пленок Co–Ni–Fe и прогиба кремниевых пластин представлены в табл. 2.

Прогиб кремниевых пластин D0 (сплошная заливка) до и после D1 (узорная заливка) электрохимического осаждения пленок тройного

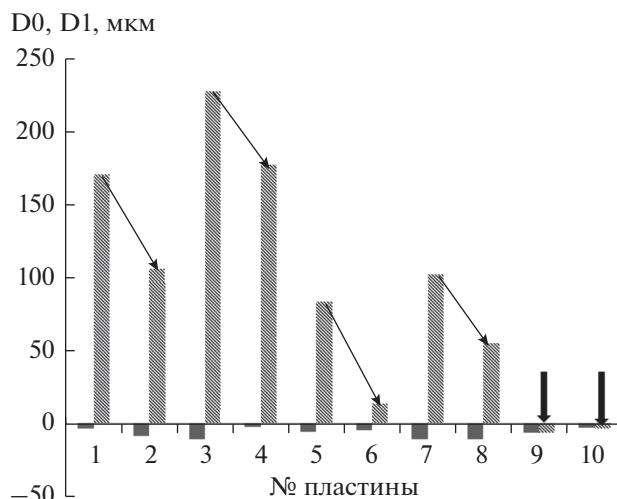


Рис. 3. Прогиб кремниевых пластин D0 (сплошная заливка) до и после D1 (узорная заливка) электрохимического осаждения пленок тройного сплава Co–Ni–Fe из электролитов с добавками сахараина 2, борной кислоты 4, ингибитора катапина 6, гликолевой кислоты 8 и смеси катапина и гликолевой кислоты 9, 10.

сплава Co–Ni–Fe из электролитов с добавками сахараина (1–2), борной кислоты (3–4), ингибитора катапина (5–6), гликолевой кислоты (7–8) и смеси катапина и гликолевой кислоты (9, 10) показаны на рис. 3.

Добавка в электролит борной кислоты и сахараина, а также по отдельности катапина и гликолевой кислоты уменьшают прогиб пластин, а смесь катапина и гликолевой кислоты исключает прогиб пластин при осаждении пленок Co–Ni–Fe и сильно уменьшает скорость осаждения.

На рис. 4 показано, как состав пленок Co–Ni–Fe и скорость осаждения изменяются от концентрации борной кислоты и сахараина в электролите. Состав пленок изменяется незначительно, а скорость осаждения уменьшается в 1.5 раза при удво-

Таблица 2. Толщина пленок Co–Ni–Fe и прогиб кремниевых пластин толщиной 450 мкм до и после электрохимического осаждения пленок

№ п/п	№ пластины	H, мкм	D0, мкм	D1, мкм	I, mA	Добавка в электролит
1	10	4.34	-3.6	170	500	Сахарин
2	12	3.19	-8.9	106	500	
3	15	4.36	-11.3	227	570	Борная кислота
4	16	5.31	-2.6	177	570	
5	21	1.9	-6.2	83	610	Ингибитор
6	22	4.8	-5	14	610	
7	23	1.65	-10.9	102	640	Гликолевая кислота
8	24	1.06	-11.1	55	640	
9	25	1.4	-6.5	-6.5	610	Гликолевая кислота + + Ингибитор
10	28	1.15	-3.4	-3.6	610	Гликолевая кислота + + Ингибитор

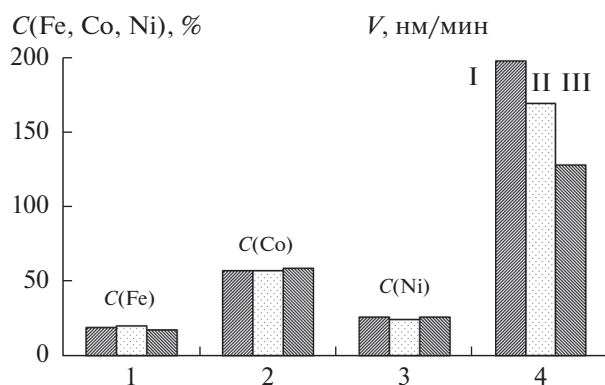


Рис. 4. Зависимости состава C и скорости осаждения V пленок сплава Co-Ni-Fe при температуре 70°C , времени осаждения 150 мин из хлоридного электролита с концентрацией каждой компоненты 0.083 M и при добавках в электролит и плотности тока 12.1 mA/cm^2 :

- I. H_3BO_3 – 10 г/л, сахарин – 1.5 г/л, HCl – 2 мл/л;
 II. H_3BO_3 – 10 г/л, сахарин – 3.0 г/л, HCl – 2 мл/л;
 III. H_3BO_3 – 20 г/л, сахарин – 3.0 г/л, HCl – 2 мл/л.

ении добавок сахарина и борной кислоты. Сахарин осаждается на поверхности пленок и создает белый налет.

3. Механические напряжения в электроосажденных пленках Co-Ni-Fe

Большие механические напряжения в магнитных тонких пленках могут дать в результате деформацию или неисправность приборов из-за отслоения пленок от подложки кремния.

Тонкие пленки $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{29}\text{Ni}_1$ с большой величиной насыщения магнитной индукции 2.2 Т при величине коэрцитивной силы 60 Э и с малыми механическими напряжениями были получены [12] электрохимическим осаждением из хлоридного электролита. Механические напряжения электрохимически осажденной пленки Co-Ni-Fe уменьшаются при повышении температуры электролита от 20 до 70°C при $\text{pH } 0.3$, $J = 5\text{ mA/cm}^2$ и увеличиваются при увеличении содержания никеля в осадке и обратно пропорциональны размеру зерна. Аскорбиновая кислота в электролите стабилизирует раствор и позволяет работать при большом значении $\text{pH } 2$, при котором получается низкое механическое напряжение.

Осаждение пленок тройного сплава Co-Ni-Fe было проведено [13] из сульфатного электролита с переменной величиной добавки сахарина. Наименьшая величина механических напряжений 61 МПа получена при концентрации сахарина 0.004 M (0.9 г/л). При повышении температуры электролита с 25 до 50°C механическое напряжение уменьшилось до 32 МПа.

С целью выяснения причины возникновения механических напряжений в пленках Co-Ni-Fe

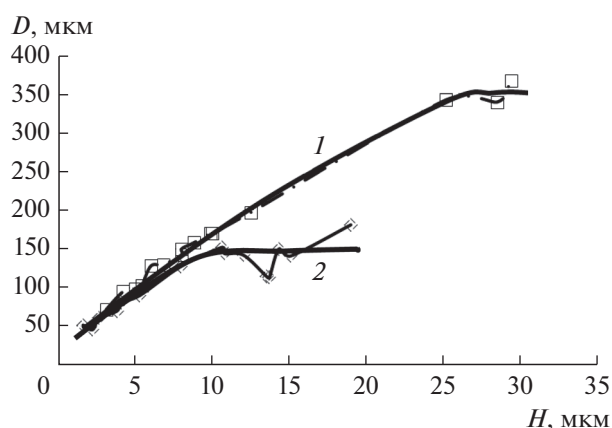


Рис. 5. Зависимость прогиба D кремниевых пластин с от толщины H пленок Co-Ni-Fe (1) и Ni-Fe (2), полученных электрохимическим осаждением.

приведено исследование прогиба пластин кремния, на которые наносится пленка. Прогиб пластин анализировался на обратной стороне пластины. Результаты измерений геометрических параметров пластин представлены на рис. 5.

Как видно на рис. 5, прогиб имеет максимальную величину 370 мкм при толщине пленки 30 мкм и минимальную 50 мкм при толщине 2 мкм. Края подложки поднимаются на лицевой стороне выше центра, т.е. пленка сжимается. Прогиб определяется только толщиной пленок тройного сплава Co-Ni-Fe . Отслаивания пленок не наблюдается.

Согласно формуле Стоуни (Stoney) [14], прогиб подложки пропорционален механическому напряжению в пленке

$$\bar{\sigma} = D_{\text{Si}} \cdot M_{\text{Si}} h_{\text{Si}}^2 / 3h_f r_{\text{Si}}^2, \quad (1)$$

где D_{Si} – прогиб кремниевой подложки; M_{Si} – модуль Юнга кремния монокристаллического, $1.09 \times 10^{11}\text{ Па}$ [9]; h_{Si} – толщина кремниевой подложки, 450 мкм; r_{Si} – радиус кремниевой подложки, 50 мм; h_f – толщина магнитной пленки.

При толщине пленки 15 мкм и прогибе 180 мкм механическое напряжение в пленке тройного сплава Co-Ni-Fe составляет 17.7 МПа. Это значение согласуется по порядку величины со значениями механических напряжений 270–32 МПа, полученными с помощью анализатора механических напряжений в работе [11].

Механические напряжения пленок Co-Ni-Fe возникают из-за особенностей процесса электрохимического осаждения. Вода диссоциирует на ионы $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Растворение солей хлоридов кобальта, никеля и железа сопровождается реакцией гидролиза. FeCl_2 , NiCl_2 , CoCl_2 образуются слабыми основаниями $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ и сильной соляной кислотой HCl . При гидролизе солей, образованных слабым основани-

ем и сильной кислотой, реакция протекает по катиону и раствор приобретает кислую реакцию [15].



На катоде ионы водорода выделяются так же, как катионы металлов. Часть протонов при адсорбции на катоде теряет заряд и образует молекулы водорода H_2 . Молекулы образуют газовые пузыри, которые наблюдаются при проведении процесса электроосаждения металлов.

Установлено [16], что водород растворяется в окто- и тетрапорах кристаллической решетки металлов в ионизированном состоянии, скапливается в порах и других дефектах кристаллической решетки в молекулярной форме, вступает в химическое взаимодействие с различными элементами и фазами, имеющимися в металлах и сплавах, а также адсорбируется внутри металла на поверхностях микрополостей, пор, микротрещин, сегрегирует на несовершенствах кристаллической решетки и границах кристаллитов.

При прекращении электрохимических процессов водород выделяется из металлических осадков, что приводит к возникновению механических напряжений сжатия в осажденной пленке. При малой толщине пленок Co–Ni–Fe и Ni–Fe относительно небольшие механические напряжения почти одинаковые, имеют линейный характер зависимости $D(H)$, но переходят к насыщению для Co–Ni–Fe при большей толщине пленки, чем для Ni–Fe. В пленке Co–Ni–Fe механическое напряжение достигает большей величины, чем в пленке Ni–Fe.

4. Намагниченность и коэрцитивная сила пленок пермаллоя тройного сплава Co–Ni–Fe

Магнитные свойства намагниченность и коэрцитивная сила пленок пермаллоя тройного сплава Co–Ni–Fe исследовались по петле гистерезиса потока магнитного поля на анализаторе магнитных свойств пленок. Состав пленок на пластинах определялся с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора.

Результаты измерений магнитных параметров: удельной намагниченности B/h , коэрцитивной силы H_c и состава пленок тройного сплава Co–Ni–Fe в ат. % представлены в табл. 3 и на рис. 6.

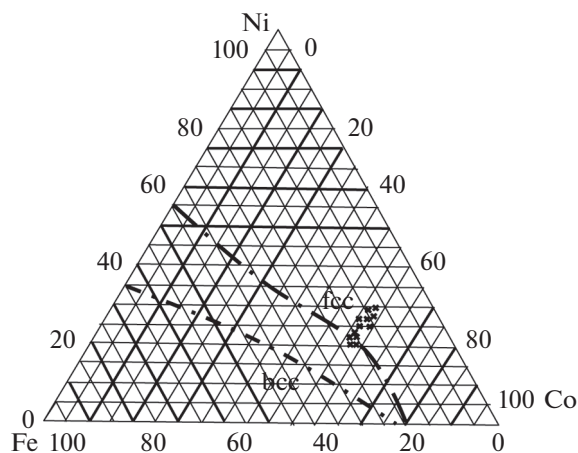


Рис. 6. Состав тройного сплава Co–Ni–Fe в пленках, изготовленных электрохимическим осаждением из хлоридного электролита.

Намагничивание пленок Co–Ni–Fe имеет величину 135 ± 5 нВб/мкм при содержании Fe от 13 до 23 ат. %. Коэрцитивная сила H_c пленок Co–Ni–Fe имеет минимальное значение 1.25 Э при содержании Fe, равном 14 ат. %.

Согласно работе [17], рентгеноструктурный анализ показал, что в исследованной области состава пленки Co–Ni–Fe имеют кубическую гранцентрированную fcc-структуру кристаллической решетки.

На рис. 7 представлена кривая намагничивания пленки Co–Ni–Fe.

Оптимизация режима осаждения по плотности тока 12.1 мА/см² и выбор состава электролита позволили получить высокие значения магнитной индукции намагничивания 4000 нВб при толщине пленки 30 мкм и малые значения коэрцитивной силы порядка 1 Э.

5. Обсуждение результатов

Можно поставить следующие вопросы:

Почему уменьшение концентрации электролита позволяет получить конгруэнтное электрохимическое осаждение пленок на основе металлов тройной системы Co–Ni–Fe?

Таблица 3. Удельная намагниченность B/h , коэрцитивная сила H_c и состав пленок тройного сплава Co–Ni–Fe

№ пластины	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
B/h , нВб/мкм	140	138	137	137	129	130	133	136	138	130	136	133
H_c , Э	2.9	2.7	2.3	2	1.6	1.6	1.35	1.6	1.55	1.4	1.25	1.4
Co, ат. %	54.5	55.7	56.5	55.1	57	59.6	59.4	59	58.3	58.6	57.6	56.9
Ni, ат. %	23.2	22.4	22.7	24.1	22.5	24.9	24.9	26.3	26.6	27	28.4	30
Fe, ат. %	22.3	21.7	20.8	20.8	20.6	15.5	15.7	14.7	14.1	14.4	14	13.1

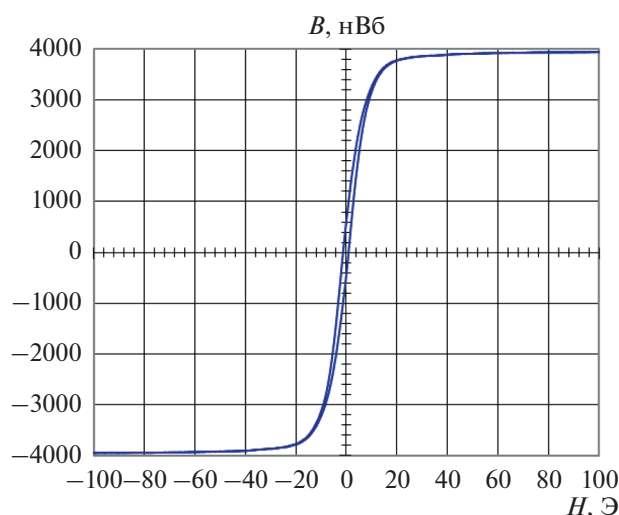


Рис. 7. Зависимость намагничивания B от напряженности магнитного поля H пленки Co-Ni-Fe толщиной 30 мкм с содержанием Fe 16%.

Почему состав пленки Co-Ni-Fe зависит от плотности тока, а при большой плотности тока состав перестает изменяться?

Каким образом добавки в электролит изменяют состав пленок и нарушают конгруэнтность осаждения?

Оценка скорости осаждения, исходя из электрохимических потенциалов, предполагает как нормальное преимущественное осаждение никеля, но существует много факторов проведения процессов, определяющих осаждение металлов.

Протекающий ток нарушает термодинамическое равновесие в электролите и создает перенапряжение — смещение потенциала электрода. Диффузионное перенапряжение обусловлено замедленностью стадии транспортировки вещества диффузии через малоподвижный слой электролита, связанный с твердым катодом. При электрохимическом перенапряжении замедленной является стадия диссоциации комплекса.

Железо, кобальт и никель практически не растворяются в воде. Существование ионов металлов в воде обусловлено их присутствием в виде соли в растворе. Осаждение металлов на катоде сопровождается разрядом иона и разрушением молекулы соли. При этом образуется слой остатков около катода, который нарушает состав электролита. Изменение потенциала электрода вследствие изменения концентрации реагентов в пространстве около электродов при прохождении тока называется концентрационной поляризацией, которая определяется замедленностью подвода реагентов и отвода продуктов электрохимической реакции [9].

Явления, происходящие в двойном слое зарядов около катода, не учитывают существование

ионов с разными зарядами и подвижностью в объеме электролита, массоперенос, перемешивание и вязкость электролита. Эти явления определяются объемными свойствами электролита.

Концентрационная поляризация позволяет объяснить содержание компонент в пленке Co-Ni-Fe от плотности тока различием коэффициентов диффузии или подвижности ионов, парциальных ионных токов, определяющих массоперенос электроактивных ионов к электроду. Чем меньше концентрация электролита, тем меньше отклонение состава пленок от равновесного состояния и тем ближе состав пленок к составу электролита. Поэтому конгруэнтное электрохимическое осаждение сплава Co-Ni-Fe получается при малой концентрации основных компонент электролита и без добавок борной кислоты и сахара.

Зондовыми измерениями водородного показателя показано [10], что около катода образуется область размером 0.6 мм с повышенным значением pH 7 при протекании тока с плотностью 5 мА/см² по сравнению со значением pH 2.7 при протекании тока с плотностью 1 мА/см² в растворе FeSO₄ с концентрацией 0.2 М, NiSO₄ с концентрацией 0.8 М. Чем больше плотность тока, тем сильнее происходит отклонение состава электролита у электродов от равномерного однородного, соответствующего термодинамическому равновесию. Образуется довольно большая область концентрационной поляризации.

Особенности протекания ионного тока в электролите наглядно проявляется при задании потенциала рабочего электрода от -1.3 до 0.6 В трехэлектродной электрохимической ячейки по отношению к стандартному водородному электроду при динамическом изменении напряжения со скоростью 10 мВ/с и контроле тока, протекающего через электрод [11]. Для раствора CoSO₄ наблюдается наличие анодного пика тока и минимум при напряжении 0.5 В. Для раствора FeSO₄ наблюдался максимум тока при напряжении -0.49 В. Для раствора NiSO₄ проводимость очень маленькая, поэтому пик тока и минимум не наблюдались. Для тройного электролита с концентрациями, такими же как в одинарных растворах, М: 0.2 — Ni, 0.005 — Fe, 0.15 — Co, установлено наличие анодного пика тока и минимум при напряжении 0.12 В, что определяется CoSO₄.

При протекании тока в динамическом режиме изменения потенциала катода перемещение ионов в электролите приводит к неоднородности распределения заряда ионов. Движущиеся к катоду положительные ионы создают двойной заряженный слой, внутреннее поле в котором направлено навстречу внешнему полю между катодом и анодом, компенсируя друг друга, что снижает ток рабочего электрода, и образуется пик тока. На-

блюдается существенное различие в величине парциальных токов, которое определяется концентрацией ионов и их подвижностью. Наличие пиков тока при динамическом режиме измерения связано с кинетическими свойствами ионов. Различие подвижности ионов кобальта, железа и никеля определяет временное и амплитудное различие пиков тока. Указанные результаты наглядно демонстрируют различие динамических характеристик ионов Co, Ni, Fe и позволяют считать их определяющими особенностями электрохимического осаждения пленок на основе металлов тройной системы Co–Ni–Fe.

Увеличение плотности тока увеличивает область концентрационной поляризации до некоторой величины, при которой наступает баланс между подводом реагентов и отводом продуктов электрохимической реакции. При большой плотности тока состав перестает изменяться.

Добавки в электролит комплексообразователей и ингибиторов изменяют состав области концентрационной поляризации, что изменяет подвижность и парциальные токи ионов. Состав пленок зависит от добавок в электролит.

Оптимальным для получения толстых пленок Co–Ni–Fe с магнитомягкими свойствами является состав электролита с концентрацией каждого хлорида CoCl_2 , NiCl_2 , FeCl_2 0.083 М при соответствующем выборе режима по току 12.1 мА/см². В электролит добавляются борная кислота, сахарин и соляная кислота. Добавки уменьшают скорость осаждения, снижают механические напряжения и улучшают морфологию пленок Co–Ni–Fe.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Толстые пленки Co–Ni–Fe с большой величиной магнитной проницаемости и с малыми механическими напряжениями были получены электрохимическим осаждением из хлоридного электролита с отношением $C_{\text{Co}} : C_{\text{Ni}} : C_{\text{Fe}} = 1 : 1 : 1$ с фильтрацией и проведением процесса осаждения при температуре 70°C. Исследование электрохимического осаждения пленок на основе металлов тройной системы Co–Ni–Fe при изменении концентрации электролита позволило установить конгруэнтное осаждение при плотности тока 12.1 мА/см² в электролите с 33%-ным мольным содержанием солей CoCl_2 , NiCl_2 , FeCl_2 с концентрацией 0.00625 М и с добавкой 0.3 мл/л 30%-ной соляной кислоты при температуре 70°C.

Механические напряжения в пленках связаны с наводороживанием. Оптимизация режима осаждения и состава электролита позволила получить магнитомягкие свойства пленок Co–Ni–Fe с высокими значениями намагничивания и малой величиной коэрцитивной силы. Полученные результаты объясняются с позиции концентраци-

онной поляризации. Обзор литературы [17–54] показывает отсутствие подобных проведенным нами исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tikhonov, Robert, *Congruent electrochemical deposition of Ni-Fe alloy*, Lambert Acad. Publ., 2019, P. 193.
2. Тихонов, Р.Д. Электрохимическое осаждение сплава никель-железо при температуре 70°C. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 666. [Tikhonov, R.D., *Electrochemical Deposition of NiFe Alloy at a Temperature of 70°C*, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 611.]
3. Федотьев, Н.П., Алабышев, А.Ф., Ротинян, А.Л., Вячеславов, П.М., Животинский, П.Б., Гальнбек, А.А. *Прикладная электрохимия*, Госхимиздат, 1962, 641 с.
4. Гамбург, Ю.Д., Зангари, Дж. *Теория и практика электроосаждения металлов*, М.: Бином, Лабор. знаний, 2015, 438 с. [Gamburg, Yu.D. and Zangari, G., *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*, Springer, New York, 2011.]
5. Тихонов, Р.Д., Черемисинов, А.А., Горелов, Д.В., Казаков, Ю.В. Магнитные свойства пленок Co–Ni–Fe, полученных электрохимическим осаждением по методу Тихонова, *Нано- и микросистемная техника*. 2020. Т. 22. С. 123.
6. Tikhonov, R.D., Features of electrochemical deposition of films of the triple system of the Co–Ni–Fe, *EJERS*, 2021, vol. 6, p. 19.
7. Тихонов, Р.Д., Черемисинов, А.А., Тихонов, М.Р. Ионный разряд при электрохимическом осаждении пленок Co–Ni–Fe. *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 756. [Tikhonov, R.D., Cheremisinov, A.A., and Tikhonov, M.R., Ion discharge in electrochemical deposition of Co–Ni–Fe films, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 1151.]
8. Тихонов, Р.Д., Поломошнов, С.А., Амеличев, В.В., Черемисинов, А.А., Ковалев, А.М. Формирование пленок тройной системы Co–Ni–Fe электрохимическим осаждением. *Изв. вузов. Электроника*. 2021. Т. 26. С. 246.
9. Дамаскин, Б.Б., Петрий, О.А., Цирлина, Г.А. *Электрохимия*. Учеб. для вузов. 3-е изд., испр., СПб.; М.; Краснодар: Лань, 2015. С. 672.
10. Nakano, H., Matsuno, M., Oue, S., Yano, M., Kobayashi, Sh., and Fukushima, H., Mechanism of Anomalous Type Electrodeposition of Fe–Ni Alloys from Sulfate Solutions, *Japan Institute Metals, Mater. Transactions*, 2004, vol. 45, p. 3130.
11. Hanafi, I., Daud, A.R., and Radiman, Sh., Potentiostatic electrodeposition of Co–Ni–Fe thin films from sulfate medium, *J. Chem. Techn. and Metallurgy*, 2016, vol. 51, p. 547.
12. Park, D.Y., Yoo, B.Y., Kelcher, S., and Myung, N.V., Electrodeposition of low-stress high magnetic moment Fe-rich Fe–Co–Ni thin films, *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, p. 2523.

13. Kim, Jin-Soo, Kwak, Jun-Ho, Na, Seong-Hun, Lim, Seung-Kyu, and Suh, Su-Jeong, The deposit stress behavior and magnetic properties of electrodeposited Ni–Co–Fe ternary alloy films, *J. Korean Phys. Soc.*, 2012, vol. 61, p. 21.
14. Chason, E., *Measurement of stress evolution in thin films using real-time in situ wafer curvature(k-SpaceMOS)*, <https://www.k-space.com/wp-content/uploads/MOS-forThinFilms>.
15. Коровин, Н.В. *Общая химия*, М.: Высш. шк., 1998. 559 с.
16. Белоглазов, С.М. *Электрохимический водород и металлы. Поведение и борьба с охрупчиванием*: Калининград: Изд-во КГУ, 2004. 210 с.
17. Osaka, T., Sawaguchi, T., Mizutani, F., Yokoshima, T., Takai, M., and Okinaka, Y., Effects of saccharin and thiourea on sulfur inclusion and coercivity of electrodeposited soft magnetic Co–Ni–Fe film, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, p. 3295.
18. Zech, N., Podlaha, E.J., and Landolt, D., Anomalous Codeposition of Iron Group Metals I. Experimental Results, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, p. 2886.
19. Tabakovic, I., Riemer, S., Inturi, V., Jallen, P., and Thayer, A., Organic additives in the electrochemical preparation of soft magnetic Co–Ni–Fe films, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, p. 219.
20. Tobakovic, I., Inturi, V., and Riemer, S., Composition, structure, stress, and coercivity of electrodeposited soft magnetic Co–Ni–Fe films, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, p. 18.
21. Perez, L., Attenborough, K., De Boeck, J., Celis, J.P., Aroca, C., Sánchez, P., López, E., and Sánchez, M.C., Magnetic properties of Co–Ni–Fe alloys electrodeposited under potential and current control conditions, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2002, vol. 242–245, p. 163.
22. Kim, D., Park, D.Y., Yoo, B.Y., Sumodjo, P.T.A., and Myung, N.V., Magnetic properties of nanocrystalline iron group thin film alloys electrodeposited from sulfate and chloride baths, *Electrochim. Acta*, 2003, vol. 48, p. 819.
23. Huang, Q. and Podlaha, E.J., Simulation of Pulsed Electrodeposition for Giant Magnetoresistance Fe–Co–Ni–Cu/Cu Multilayers, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, p. 119.
24. Хоменко, Е.В., Шалыгина, Е.Е., Поляков, С.Н., Чеченин, Н.Г. Электрохимическое осаждение и свойства ферромагнитных пленок Co–Fe–Ni с толщиной до 500 нм, *Перспектив. материалы*. 2006. Т. 2. С. 66.
25. Khomenko, E.V., Shalyguina, E.E., and Chechenin, N.G., Magnetic properties of thin Co–Fe–Ni films, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2007, vol. 316, p. 451.
26. Tiffany, Yun and Wen, Jiang, *Effects of additives on magnetic properties of electrodeposited Co–Ni–Fe films*, Master's Theses, San Jose State Univer., 2008.
27. Rohan, J.F., Ahern, B.M., Reynolds, K., Crowley, S., Healy, D.A., Rhen, F.M.F., and Roy, S., Electroless thin film Co–Ni–Fe–B alloys for integrated magnetics on Si, *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, p. 1851.
28. Peter, L., Csik, A., Vad, K., Toth-Kadar, E., Pekker, A., and Molnár, G., On the composition depth profile of electrodeposited Fe–Co–Ni alloys, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 4734.
29. Sundaram, K., Dhanasekaran, V., and Mahalingam, T., Structural and magnetic properties of high magnetic moment electrodeposited Co–Ni–Fe thin films, *Ionics*, 2011, vol. 17, p. 835.
30. Phua, L.X., Phuoc, N.N., and Ong, C.K., Effect of Ni concentration on microstructure, magnetic and microwave properties of electrodeposited Ni–Co–Fe films, *J. Alloys and Compounds*, 2012, vol. 543, p. 1.
31. Gong, J., Riemer, S., Morrone, A., Venkatasamy, V., Kautzky, M., and Tabakovic, I., Composition gradients and magnetic properties of 5–100 nm thin Co–Ni–Fe films obtained by electrodeposition, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159, p. 447.
32. Li, Jian-Mei, and all, Effect of boron/ phosphorus containing additives on electrodeposited Co–Ni–Fe soft magnetic thin films, *Trans. Nonferr. Metals Soc. China*, 2013, vol. 23, p. 674.
33. Kockar, H., Demirbas, O., Kuru, H., and Alper, M., Differences observed in properties of ternary Ni–Co–Fe films electrodeposited at low and high pH, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2013, vol. 24, p. 1961.
34. Azizi, A., Yourdkhani, A., Cutting, D., and Pesika, N., Tuning the Crystal Structure and Magnetic Properties of Co–Ni–Fe–B Thin Films, *Chem. Mater.*, 2013, vol. 25, p. 2510.
35. Valko, N.G. and Gurtovoy, W.G., Structure and properties of coatings Co–Ni–Fe, electrolytically besieged by X-ray radiation, *Fisika tverdogo tela*, 2013, vol. 55, p. 2086.
36. Kayani, Z.N., Riaz, S., and Naseem, Sh., *Structural and magnetic properties of Fe–Co–Ni thin films*, *Indian J. Phys.*, 2014, vol. 88, p. 17.
37. Kuru, C.H., Kockar, H., Demirbas, O., and Alper, M., Characterizations of electrodeposited Ni–Co–Fe ternary alloys: Influence of deposition potential, *J. Sci. Mater.*, 2015, vol. 26, p. 4046.
38. Watanabe, Yo., Otsubo, M., Takahashi, A., and Fukunaga H., Temperature Characteristics of a Fluxgate Current Sensor with Fe–Ni–Co Ring Core, *IEEE Trans. Magn.*, 2015, vol. 51, p. 1.
39. Kourov, N.I., Pushin, V.G., Korolev, A.V., Knyazev, Yu.V., and Ivchenko, M.V., Peculiar features of physical properties of the rapid quenched Al–Cr–Fe–Co–Ni–Cu high-entropy alloy, *J. Alloys and Compounds*, 2015, vol. 636, p. 304.
40. Romankov, S., Park, Y.C., and Shchetinin, I.V., Mechanical intermixing of elements and self-organization of (Fe–Ni) and (Co–Fe–Ni) nanostructured composite layers on a Ti sheet under ball collisions, *J. Alloys and Compounds*, 2015, vol. 653, p. 175.
41. Yanai, T., and all, Electroplated Fe–Co–Ni films prepared from deep-eutectic-solvent-based plating baths, *AIP Advances*, 2016, vol. 6, p. 917.
42. Eguchi, K., Azuma, K., Akiyoshi, T., and Fukunaga, H., DC/Pulse Plating of Fe–Ni–Co Films, 2016, *Intern. Conf. Asian Union Magn. Soc. (ICAUMS)*.
43. Yanai, T., Koda, K., Eguchi, K., and Takashima, K., *Effect of Ammonium Chloride in Plating Baths on Soft Magnetic Properties of Electroplated Fe–Ni Films*, *IEEE Trans. Magn.*, 2017, vol. 99, p. 1.
44. Li, D. and Podlaha, E., Template-Assisted Electrodeposition of Fe–Ni–Co Nanowires: Effects of Electro-

- lyte pH and Sodium Lauryl Sulfate, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, p. D843.
45. Yanai, T., and all, Electroplated Fe–Co–Ni films prepared in ammonium-chloride-based plating baths, *AIP ADVANCES*, 2018, vol. 8(056127), p. 1.
 46. Romankov, S., Park, Y.C., and Shchetinin, I.V., Structural transformations in (Co–Fe–Ni)/Ti nanocomposite systems during prolonged heating, *J. Alloys and Compounds*, 2018, vol. 745, p. 44.
 47. Tabakovic, I. and Venkatasamy, V., Preparation of metastable Co–Fe–Ni alloys with ultra-high magnetic saturation ($B_s = 2.4\text{--}2.59\text{ T}$) by reverse pulse electro-deposition, *J. Magn. and Magn. Mater.*, 2018, vol. 452, p. 306.
 48. Zaharov, Yu.A., Pugachev, V.M., Ovcharenko, V.I., Datii, K.A., Popova, A.N., and Bogomyakov, A.S., Phase Composition and Magnetic Properties of Nanostructured Fe–Co–Ni Powders, *Phys. Status Solidi B*, 2018, vol. 255:170175, p. 1.
 49. Cesiulis, H., Tsyntsar, N., Podlaha, E.J., Li, D., and Sort, J., Electrodeposition of Iron-Group Alloys into Nanostructured Oxide Membranes: Synthetic Challenges and Properties, *Curr. Nanosci.*, 2019, vol. 15, p. 84.
 50. Budi, S., Muhab, S., Purwanto, A., Kurniawan, B., and Manaf, A., Effect of the electrodeposition potential on the magnetic properties of FeCoNi films, *Mater. Sci.-Poland*, 2019, vol. 37, p. 389.
 51. Миляев, М.А., Банникова, Н.С., Наумова, Л.И., Проглядо, В.В., Патраков, Е.И., Каменский, И.Ю., Устинов, В.В. Магнитосопротивление сверхрешеток Co–Ni–Fe/Cu с различным составом ферромагнитного сплава. *Физика металлов и металловедение*. 2019. Т. 120. С. 905.
 52. Saraç, U., Kaya, M., and Baykul, M.C., A Comparative Study on Microstructures, Magnetic Features and Morphologies of Ternary Fe–Co–Ni Alloy Thin Films Electrochemically Fabricated at Different Deposition Potentials, *J. Superconduct. Novel Magn.*, 2019, vol. 32, p. 917.
 53. Шеханов, Р.Ф. *Электроосаждение сплавов с содержанием металлов подгруппы железа из полилигандных электролитов*: Дис. ... д-ра техн. наук, Иваново, 2020.
 54. Ledwig, P., Kac, M., Kopia, A., Falkus, J., and Dubiel, B., Microstructure and Properties of Electrodeposited Nanocrystalline Ni–Co–Fe Coatings, *Mater. Sci.*, 2021, <https://www.researchgate.net/publication/353213741>.

УДК 544.653

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФфуЗИИ КОИОНА ЧЕРЕЗ ИОНООБМЕННУЮ МЕМБРАНУ

© 2022 г. Д. В. Конев^{a, b, *}, О. И. Истакова^a, Н. В. Карташова^{c, d}, Л. З. Абунаева^c, П. В. Пырков^a,
П. А. Локтионов^{a, c}, М. А. Воротынцева^{b, **}

^aИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

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

^cРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

^dМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*e-mail: dkfrvzh@gmail.com

**e-mail: mivo2010@yandex.com

Поступила в редакцию 13.03.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 27.06.2022 г.

Создание методов быстрой экспериментальной оценки характеристик кроссовера электроактивных компонентов раствора электролита через контактирующую с ним мембрану-сепаратор представляет актуальную задачу в связи с разработкой и исследованием мембранно-электродных блоков проточных химических источников тока и других устройств. Для ее решения предложен метод, основанный на непосредственном измерении плотности диффузионного потока электроактивного компонента через мембрану в ходе хроноамперометрии после скачка потенциала специально подобранной амплитуды. При этом исследуемая мембрана прижата к поверхности рабочего электрода с использованием устройства оригинальной конструкции. Путем совместного рассмотрения выражений, описывающих диффузионный поток через мембрану в стационарных и нестационарных условиях, получены соотношения, позволяющие определить коэффициент диффузии исследуемого компонента в мембране и константу его распределения между мембраной и раствором путем обработки данных хроноамперометрического измерения. Предложенный метод применен для определения характеристик транспорта бромид-аниона через сульфокатионообменную мембрану, находящуюся в контакте с сернокислым раствором бромистоводородной кислоты, концентрации которой варьировались в серии экспериментов. Для концентрационного диапазона 0.125–0.75 М НВг получены значения коэффициента диффузии бромид-аниона и коэффициента его распределения на границе мембрана/раствор, составляющие соответственно $(3.3 \pm 0.2) \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ и 0.18 ± 0.2 , что согласуется с результатами, полученными при помощи более длительных и трудоемких измерений.

Ключевые слова: кроссовер молекулы/коиона, коэффициент диффузии бромид-аниона в мембране, распределение коиона между мембраной и раствором, кроссовер, диффузионная проницаемость мембран

DOI: 10.31857/S0424857022120039

ВВЕДЕНИЕ

В перезаряжаемых химических источниках тока типа проточных редокс-батареях (ПРБ), использующих электроактивный компонент в растворенном состоянии, особую важность приобретает проблема трансмембранного проникновения компонентов электролитов положительного и отрицательного электродов в противоположную камеру — так называемый кроссовер. Помимо снижения емкости в результате редокс-реакций проникающего реагента с “местными” веществами, кроссовер может вызывать отравление поверхности электродов и связанное с этим замедление целевой полуреакции, а также приводить к изменению состава

электролитов, серьезно отражающемуся на характеристиках и ресурсе устройства в целом [1, 2]. Поэтому учет кроссовера редокс-компонентов через мембрану, например, применительно к ванадиевой ПРБ должен осуществляться при моделировании функционирования и отдельных мембранно-электродных блоков [3–5], и их сборок [6, 7]. Для его минимизации исследуются как новые мембранные материалы [8–10], так и способы модификации традиционных мембран [11–13].

В соответствии с этим не теряет актуальности задача по экспериментальному определению параметров, характеризующих скорость этого явления, в отношении различных мембран и электро-

активных компонентов в модельных условиях. Наибольшее распространение для ее решения получили так называемые H-cells [14–16], в которых два электролита с различным содержанием компонента, кроссовер которого изучается, разделены образцом мембраны известной площади в относительно узком перешейке. В результате кроссовера содержание компонента в резервуаре, изначально его не содержащем, увеличивается, что отслеживается при помощи подходящего метода анализа. Полученная зависимость концентрации от времени обрабатывается с использованием какой-либо модели транспорта компонента в мембране, при помощи чего расчетным путем находят коэффициент массопереноса, коэффициент диффузии компонента в мембране и/или иную удельную характеристику кроссовера – например, плотность диффузионного потока (иногда – в токовых единицах). Такой метод не лишен недостатков, среди которых следует указать длительность измерений, сложность обработки результатов, обусловленную необходимостью учета изменяющейся во времени разности концентраций компонента по обе стороны мембраны, а также проблему учета распределения компонента между фазами раствора и мембраны на двух ее сторонах.

Этот метод был модифицирован в работах [15, 17–20], в которых электрохимическим методом измеряется не концентрация накапливающегося в приемной камере вещества, а непосредственно его поток через мембрану. Это достигается размещением в одной из камер двухкамерной ячейки пористого (например, углеродного) [15, 17] или сетчатого металлического [14, 18, 19] рабочего электрода, перекрывающего поверхность мембраны, на котором реализуется преобразование диффузионного потока изучаемого вещества через мембрану в электрический ток. Поляризация такого электрода осуществляется при помощи вспомогательного электрода и электрода сравнения, находящихся по ту же сторону от мембраны, поэтому изучение кроссовера осуществляется без наложения на мембрану электрического поля. В частности, в работах [14, 15] подобраны условия измерения диффузионного потока компонентов бром-бромидной редокс-пары в стационарном и нестационарном режимах на основе соотношений, позволяющих произвести его пересчет в величины коэффициента диффузии и проницаемости мембраны по этим компонентам.

Характерной чертой измерений диффузионной проницаемости мембран [15, 17–20] является предварительное приведение системы в равновесие в условиях, когда в обеих камерах находятся фоновые растворы *одинакового состава*, затем производится по возможности быстрая замена этого раствора в камере-источнике на раствор с

добавкой электроактивного вещества. На электрод, расположенный в камере-приемнике (внутри раствора или на поверхности мембраны), заранее накладывается потенциал, отвечающий электрохимическому преобразованию вещества на поверхности электрода в диффузионно-контролируемом режиме после его прохождения сквозь мембрану, и производится регистрация тока, отражающая нарастание потока вещества через мембрану после смены раствора в камере-источнике.

При интерпретации данных для нестационарного тока в этих работах используется модель, предполагающая, что равновесная концентрация вещества в поверхностном слое мембраны около ее границы с раствором-источником устанавливается мгновенно, как только изучаемое вещество добавлено в этот раствор, после чего оно распространяется внутри мембраны по нестационарно-диффузионному механизму. Приближенное аналитическое решение для потока вещества через мембрану имеет вид функции от времени, которое отсчитывается от “момента начала процесса”, которое отождествляется со временем введения вещества в раствор-источник, тогда как теоретическая формула отсчитывает время от очевидно более позднего момента выхода концентрации вещества в поверхностном слое мембраны на ее равновесное значение. Кроме того, транспортная модель предполагает, что в поверхностном слое мембраны около второй ее границы концентрация вещества остается все время равной нулю за счет его разряда на расположенном снаружи пористом или сетчатом электроде, тогда как электрохимическая реакция на таком электроде происходит внутри слоя, обладающего ненулевым сопротивлением диффузионному транспорту.

Еще одним вариантом экспериментального изучения скоростей транспорта компонентов раствора через проницаемую пленку является использование стационарного или вращающегося дискового электрода с нанесенным на его поверхность тонким слоем материала (например, Нафiona) из раствора его прекурсора [21–25]. Подобный модифицированный электрод погружается в электролит, содержащий изучаемый электроактивный компонент. После наложения соответствующего потенциала производится измерение стационарного или релаксационного тока. Как правило, подобные системы предназначены для изучения влияния нанесенного материала на кинетику электродных реакций электроактивного компонента. Сопоставление транспортных характеристик нанесенных слоев с проницаемостью предварительно изготовленных мембран (пусть даже из того же материала) обычно не проводится ввиду возможного расхождения в параметрах транспортных пор мембраны и нанесенного слоя из-за различия в способах получения.

Кроме того, толщина нанесенного слоя обычно существенно меньше таковой для мембраны, изготовленной в отдельном технологическом процессе, а равномерность его толщины значительно хуже контролируется. Вследствие этого метод нанесения прекурсора на электрод лишь ограниченно применим для оценки диффузионной проницаемости получаемых из него мембран.

В настоящей работе предложен новый подход к измерению коэффициента диффузии редокс-активного вещества и его коэффициента распределения на границе мембрана/раствор. Метод основан на непосредственном измерении плотности его диффузионного потока через мембрану, закрепленную механически на поверхности компактного (непористого) электрода. Подобные модифицированные электроды (с покрытой пленкой поверхностью) используются в аналитической практике – в основном в составе сенсора Кларка [26–29], в котором прижатая к электроду пленка стандартизирует массоперенос анализируемого компонента, обеспечивая воспроизводимость его амперометрического определения. Применительно к анализу проницаемости ионообменных мембран в отношении электроактивных компонентов в растворе такой подход, насколько нам известно, ранее не применялся.

Проведена апробация метода в отношении транспорта бромид-аниона через перфторированную сульфокатионообменную мембрану в сернокислых растворах, содержащих различное количество бромистоводородной кислоты. Выбор такой системы для апробации метода обусловлен широким использованием редокс-пары бром/бромид в ПРБ различных типов [4, 30–38].

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Электрохимические измерения были проведены в инертной атмосфере аргона Ag (99.999%, “Линде Газ Рус”, Россия) в стандартной трехэлектродной ячейке (объем раствора 20 мл) без разделения электродных пространств на потенциостате Autolab 302N (Metrohm, Нидерланды). В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую фольгу большой площади для пропускания тока высокой плотности через рабочий электрод. Электрод сравнения: двухкамерный (double frit) Ag/AgCl/KCl (насыщенный) электрод (потенциал 0.198 В против с. в. э.), для промежуточной камеры электрода сравнения использовался 2 М раствор H₂SO₄ той же концентрации, что и в исследуемом растворе.

В качестве рабочего электрода использовали специальную конструкцию, в которой электрод в виде кругового торца платинового цилиндра 5, закрепленного вместе с токоподводом 1 внутри

изолирующего корпуса 2, контактировал через прижатую крышкой 4 к их поверхности мембрану 7 с наружным раствором (рис. 1). Для их более плотного контакта поверхностям как электрода, так и изолирующего корпуса придавалась небольшая сферическая кривизна при помощи шлифовки и последующей полировки на часовом стекле с прикрепленным к нему абразивным материалом. Перед креплением мембраны скругленная поверхность прижимающегося к ней торца корпуса (2) с платиновым стержнем подвергалась заключительной полировке с использованием алмазной суспензии с размером частиц 0.25 мкм (ECIL, Франция).

Определение толщины мембраны в контакте с растворами электролитов проводилось следующим образом. Три образца мембраны Nafion 212 выдерживались в растворах 2 М H₂SO₄, содержащих 0.125, 0.5 и 1 М HBr, после чего проводилось измерение при помощи микрометра. Результаты измерений составили 57, 58 и 59 мкм (взяты средние по результатам трех измерений толщины каждого образца) соответственно. Отмеченное малое увеличение толщины мембраны лежит в пределах разброса результата измерений для отдельного образца. Для подстановки в расчетные формулы во всем концентрационном диапазоне HBr использовалось среднее значение 58 мкм.

При подготовке электрода к эксперименту образец мембраны Nafion 212 (DuPont, США), предварительно вырезанный в виде круга диаметром 7.5 мм, обработанный согласно процедуре, описанной в табл. 1 работы [39] для случая “boiled pretreatment process”, и выдержанный не менее получаса в контакте с раствором электролита исследуемого состава (включая HBr), жестко закрепляли в сборке деталей 3, 4, 6, после чего наворачивали сборку на деталь 2 со впесованным в нее электродом 5, добиваясь полного контакта поверхности платины с мембраной. Последнее контролировали визуально – по вытеснению воздуха из зоны контакта мембрана/электрод, приводящему к заметному повышению прозрачности границы раздела при наблюдении в отраженном свете. При этом не допускали излишнего натяжения мембраны, вводя в зазор между деталями 2 и 3 шайбу-ограничитель (на схеме не показана) заранее рассчитанной толщины. Образец мембраны извлекали из раствора предварительной выдержки, при помощи фильтровальной бумаги удаляли с его поверхности капли и закрепляли на электроде, включая стадию регулируемого натяжения. Процедура крепления занимала менее минуты для исключения изменения толщины мембраны вследствие испарения воды. Немедленно после этого подготовленная сборка электрод–мембрана погружалась в раствор электролита и находилась в контакте с ним в течение всех этапов электрохимических измерений.

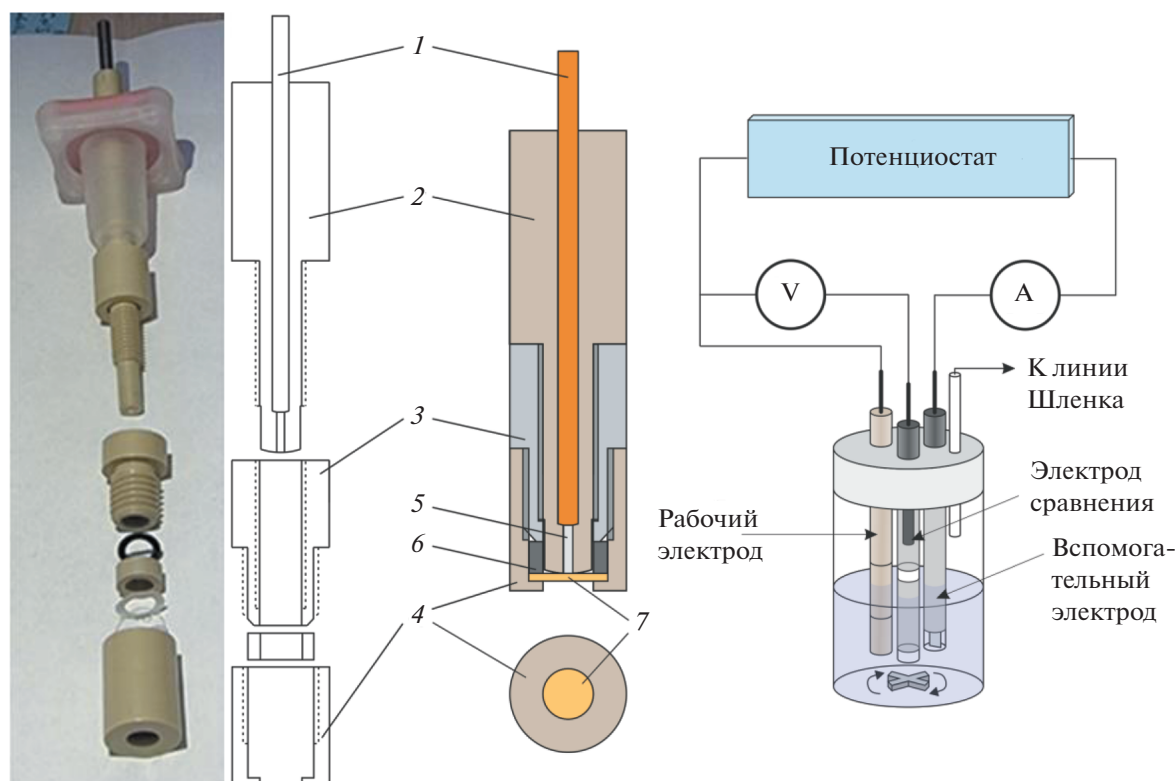


Рис. 1. Фотография (слева) и схема рабочего электрода для измерения параметров транспорта в ионообменных мембранах в разобранном и собранном видах, а также схема трехэлектродной ячейки (справа), использованной для проведения измерений. Цифрами показаны: 1 – токоподвод; 2 – корпус; 3 – фиксатор мембраны; 4 – крышка; 5 – платиновый стержень; 6 – уплотнительная шайба; 7 – мембрана.

Для нахождения основных параметров трансмембранного транспорта из результатов электрохимических измерений использовался метод потенциостатической хроноамперометрии для режима предельного диффузионного тока (см. ниже раздел о теоретическом моделировании этой процедуры). Для определения соответствующего интервала потенциалов были проведены измерения стационарных и циклических вольтам-

перограмм на платиновом электроде описанной выше конструкции (рис. 1), на поверхности которого закрепляли образцы мембраны. Измерения стационарных вольтамперограмм проводили путем поочередного наложения серии потенциалов, выдерживая каждое значение потенциала до достижения стационарного тока (10–30 с). При измерениях раствор электролита перемешивался при помощи магнитной мешалки. Циклическая

Таблица 1. Результаты стационарной вольтамперометрии и потенциостатической хроноамперометрии на платиновом электроде с диаметром 1 мм, покрытом мембраной Nafion 212, в контакте с 2 М серной кислотой при различных добавках HBr (рис. 4а). Обработка данных измерений на основе уравнений (9) и (10)

Концентрация HBr, М	I_{plateau} , мкА	I_{ss} , мкА	CS , мкА с ^{0.5}	Толщина* “зазора”, мкм	$D \times 10^6$, см ² /с	K
0.125	8.77	8.96	17.0	0.35	3.1	0.18
0.25	17.9	18.6	34.9	0.33	3.2	0.18
0.5	38.4	39.3	72.3	0.50	3.3	0.19
0.75	64.4	63.6	114	0.55	3.5	0.19
1.0	87.0–92.3	81.5–82.3	110	0.25	6.1	0.10

* Толщина “зазора” между поверхностями платины и мембраны (кулонометрия).

вольтамперометрия выполнялась в тех же условиях, что и стационарная, при скорости развертки потенциала 0.1 В/с.

Потенциостатическую хроноамперометрию электрода с закрепленным образцом мембраны в контакте с исследуемым раствором (включая НВr) осуществляли согласно специальной процедуре, включающей в себя следующие этапы:

а) выдерживание электрода в потенциостатическом режиме при $E = 0.4$ В до получения стационарного тока восстановления следов молекулярного брома из объема раствора;

б) выдерживание электрода в режиме измерения потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ) в течение нескольких десятков секунд или до достижения стационарного значения ПРЦ;

в) ступенчатое наложение потенциала окисления бромид-иона на платине в режиме предельного диффузионного тока (его величина была определена в предварительном вольтамперометрическом эксперименте, описанном выше) с регистрацией спада тока во времени после скачка потенциала (который ниже называется “токовым транзитом”) — с различающимися интервалами между моментами регистрации тока: 10^{-4} с в течение первой секунды, далее 10^{-3} до истечения 10 и 10^{-2} с до установления стационарного тока; общая длительность этапа (в) составляла 60–100 с.

Совокупность этапов (а)–(в) повторяли трижды, задавая увеличивающуюся при каждом следующем повторе длительность этапа (б): 60, 240 и 360 с. Зарегистрированные в ходе этапа (в) токовые транзиты обрабатывали исходя из нижеописанной модели процесса. Для сопоставления характерных участков токовых транзитов аналогичные измерения предпринимали на поверхности платинового электрода той же площади (круговое сечение проволоки диаметром 1 мм в стеклянном изоляторе) с открытой поверхностью, погруженного в тот же электролит.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Рассматривается электрод вышеописанной конструкции (рис. 1) в форме круглого диска с прижатой к нему мембраной, погруженный в раствор электролита, который содержит компонент А концентрации c_0 , способный при надлежащем выборе потенциала электрода подвергаться быстрому и необратимому превращению на границе раздела мембрана/электрод, например, окислению с переносом n электронов между частицей компонента А и электродом.

Предполагается, что радиус поверхности электрода намного больше, чем толщина мембраны. В этом случае на основной части поверхности реализуется одномерное распределение концентрации компонента А внутри мембраны вдоль одной

пространственной переменной x , направленной по нормали к границе электрод/мембрана.

До момента $t = 0$ ток равен нулю, и система находится в равновесном состоянии, т.е. концентрация компонента А одинакова во всех точках мембраны:

$$c(x, t) = c_m \quad \text{при } 0 < x < L, \quad t \leq 0, \quad (1)$$

где $x = 0$ отвечает границе мембрана/электрод, а $x = L$ — границе мембрана/раствор, причем отношение концентраций в мембране и в растворе удовлетворяет условию:

$$c_m/c_0 = K, \quad (2)$$

где K — константа межфазного равновесия для этого компонента.

При $t = 0$ потенциал изменяется скачком до значения, при котором компонент А реагирует на электроде настолько быстро, что его концентрация на границе мембрана/электрод становится равной нулю, и это условие сохраняется в течение всего последующего периода времени:

$$c(0, t) = 0 \quad \text{при } t > 0. \quad (3)$$

В результате распределение концентрации компонента А внутри мембраны $c(x, t)$ претерпевает изменение во времени по сравнению с его начальной формой (1) при $t = 0$. Предполагается, однако, что благодаря интенсивному перемешиванию раствора и большей величине коэффициента диффузии компонента А в нем, концентрация компонента А в растворе у поверхности мембраны остается равной таковой в объеме раствора, c_0 , а благодаря быстрому межфазному обмену между раствором и мембраной сохраняется и концентрация внутри мембраны у границы с раствором:

$$c(L, t) = c_m = Kc_0 \quad \text{при } t > 0. \quad (4)$$

Если компонент А является *коионом*, то его концентрация внутри мембраны (в частности, c_m) намного ниже, чем концентрация противоионов, которая определяется концентрацией заряженных ионогенных групп мембраны. Благодаря этому противоионы играют роль *фонового электролита*, избыток которого по сравнению с компонентом А приводит к подавлению миграционного вклада в его плотность потока j_A , так что основную роль в его транспорте играет диффузионный перенос: $j_A = -D dc/dx$, где D — коэффициент диффузии компонента А внутри мембраны. В результате нестационарное распределение его концентрации внутри мембраны описывается уравнением Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{при } 0 < x < L, \quad t > 0 \quad (5)$$

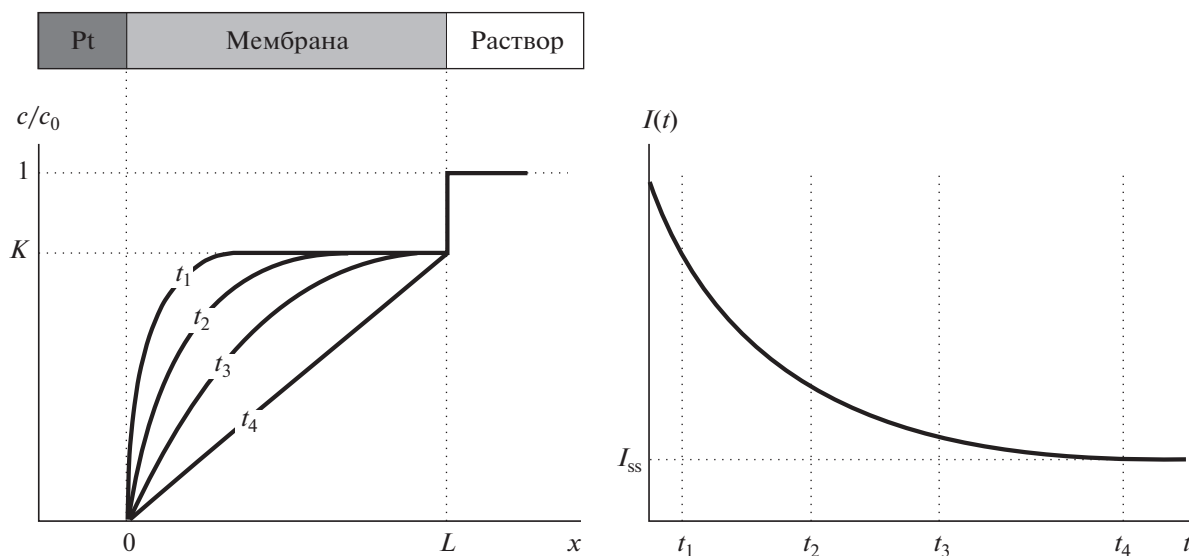


Рис. 2. Слева: концентрационные профили компонента А внутри мембраны и на границе мембрана/раствор в различные моменты времени $c(x, t)$. Справа: токовый транзистент $I(t)$ за счет электрохимического преобразования А на границе раздела мембрана/электрод при $x = 0$; I_{ss} – стационарный ток.

с начальным условием (1), (2) при $t = 0$ и граничными условиями (3) и (4) около границ мембраны со стороны электрода и раствора.

Такая же формулировка справедлива для концентрации растворенного электроактивного компонента, если он является незаряженной частицей.

На рис. 2 качественно показана эволюция профиля концентрации и токового транзистента во времени.

В течение начального интервала времени ($t \ll L^2/D$) толщина нестационарного диффузионного слоя δ мала по сравнению с толщиной мембраны: $\delta \sim (Dt)^{1/2} \ll L$. В этом случае распределение концентрации $c(x, t)$ близко к результату Коттрелла [40] для скачка концентрации на границе полубесконечного пространства ($0 < x < \infty$), так что ток изменяется пропорционально $t^{-1/2}$ (уравнение Коттрелла):

$$I(t) \cong CCt^{-1/2}, \tag{6}$$

где

$$CC = nFSKc_0\sqrt{\frac{D}{\pi}}. \tag{7}$$

При больших временах ($t \gg L^2/D$) профиль концентрации приближается к линейному, а ток – к своему стационарному значению I_{ss} :

$$I_{ss} = nFSDK\frac{c_0}{L}, \tag{8}$$

где S – площадь электрода, n – количество электронов, участвующих в необратимой электрохи-

мической реакции преобразования А в окисленную или восстановленную форму.

Рассматривая (7) и (8) как систему уравнений относительно D и K , найдем выражение для них:

$$D = \left(\frac{I_{ss}L}{\pi^{1/2}CC}\right)^2, \tag{9}$$

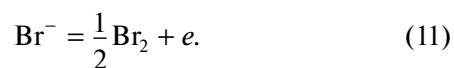
$$K = \frac{\pi CC^2}{nFSI_{ss}Lc_0}. \tag{10}$$

Следовательно, из одной хроноамперограммы можно найти два параметра – коэффициент диффузии компонента А внутри мембраны D и константу его распределения между мембраной и раствором K .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вольтамперограммы и потенциостатическая хроноамперометрия

На рис. 3а показаны стационарные вольтамперограммы окисления бромид-аниона на покрытом мембраной электроде в контакте с сернокислым раствором НВг. Для всех представленных кривых характерно резкое возрастание тока в интервале от 0.85 до 1.0 В, вызванное протеканием реакции



При более положительных потенциалах наблюдается плато предельного тока при стационарном режиме (наклонное для 1 М НВг раствора). Зависимость тока плато I_{plateau} от концентрации НВг

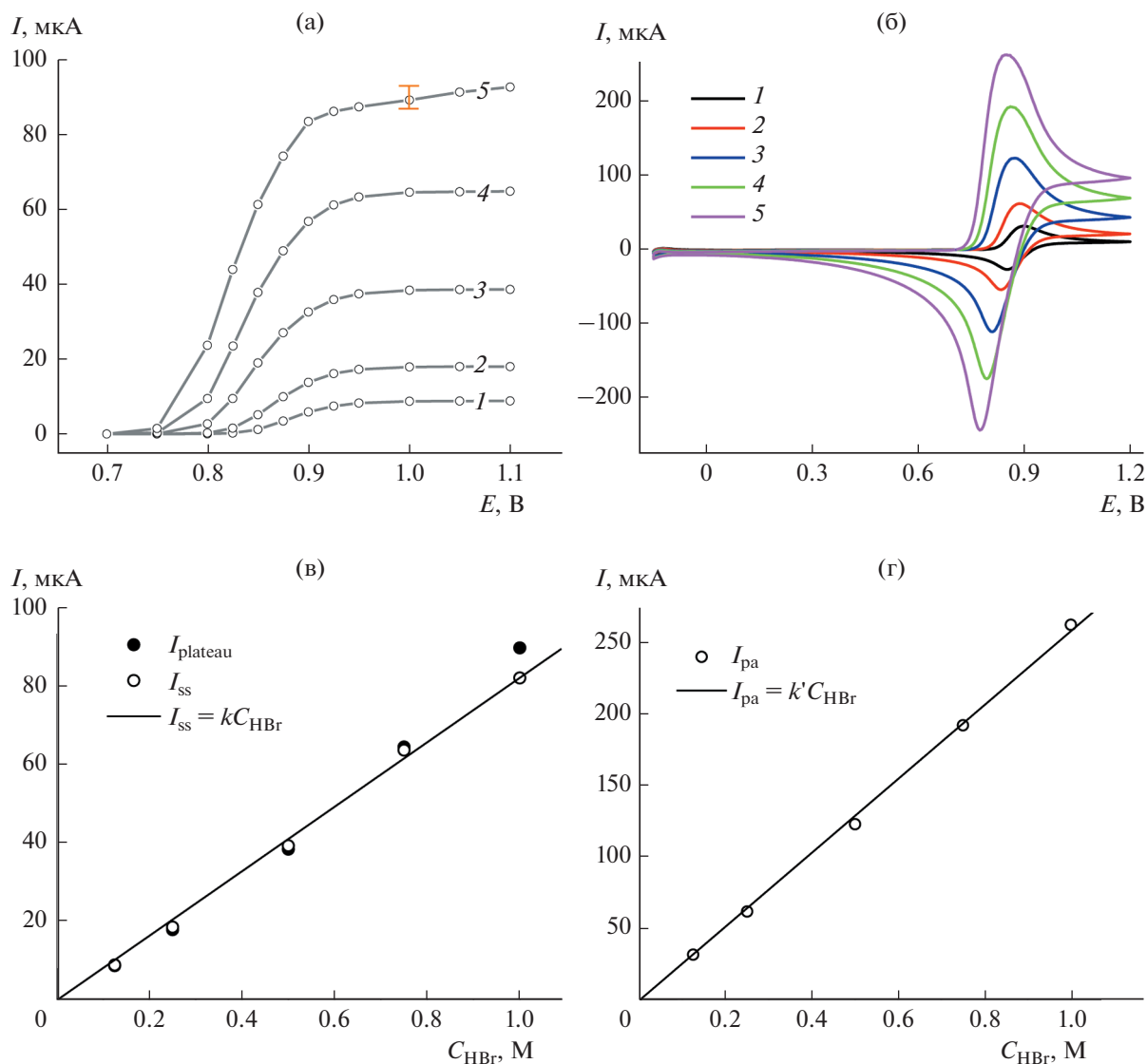


Рис. 3. Результаты стационарной (а) и циклической (б) вольтамперометрии со скоростью развертки 0.1 В/с для платинового электрода с диаметром 1 мм, покрытого мембраной Nafion 212, в 2 М серной кислоте при добавлении НВг, М: 1 – 0.125, 2 – 0.25, 3 – 0.5, 4 – 0.75, 5 – 1. (в) Зависимость предельного диффузионного тока, найденного как ток плато I_{plateau} (закрашенные точки) на стационарных вольтамперограммах на рис. 3а или как стационарный ток I_{ss} (незакрашенные точки) на хроноамперограммах на рис. 4а от концентрации НВг в растворе, а также прямая $I_{\text{ss}} = kC_{\text{HBr}}$, иллюстрирующая пропорциональность квазистационарного тока I_{ss} концентрации НВг в растворе. (г) Зависимость тока анодного пика I_{pa} на циклических вольтамперограммах на рис. 3б от концентрации НВг в растворе, а также прямая $I_{\text{pa}} = k'C_{\text{HBr}}$, иллюстрирующая их пропорциональность.

показана на рис. 3в, где отмечена неопределенность этого тока для 1 М НВг из-за наклонности плато. Величины I_{plateau} пропорциональны концентрации НВг в интервале от 0.125 до 0.75 М, тогда точка для 1 М раствора заметно выпадает.

При измерении в режиме ЦВА (рис. 3б) наблюдаются вольтамперограммы с узкими максимумами тока при прямой и обратной развертках, отвечающими протеканию реакции (11) в прямом (окисление бромида) и обратном (восстановление брома) направлении. При изменении кон-

центрации НВг c_0 наблюдается не только рост максимумов тока пропорционально c_0 (рис. 3г), но и смещение влево всей кривой при возрастании концентрации в соответствии с предсказаниями теории [41] для электродных реакций, в которых окисленная и восстановленная формы участвуют в схеме реакции с разными стехиометрическими коэффициентами.

На основании этих результатов нестационарные измерения хроноамперограмм в режиме предельного диффузионного тока для количествен-

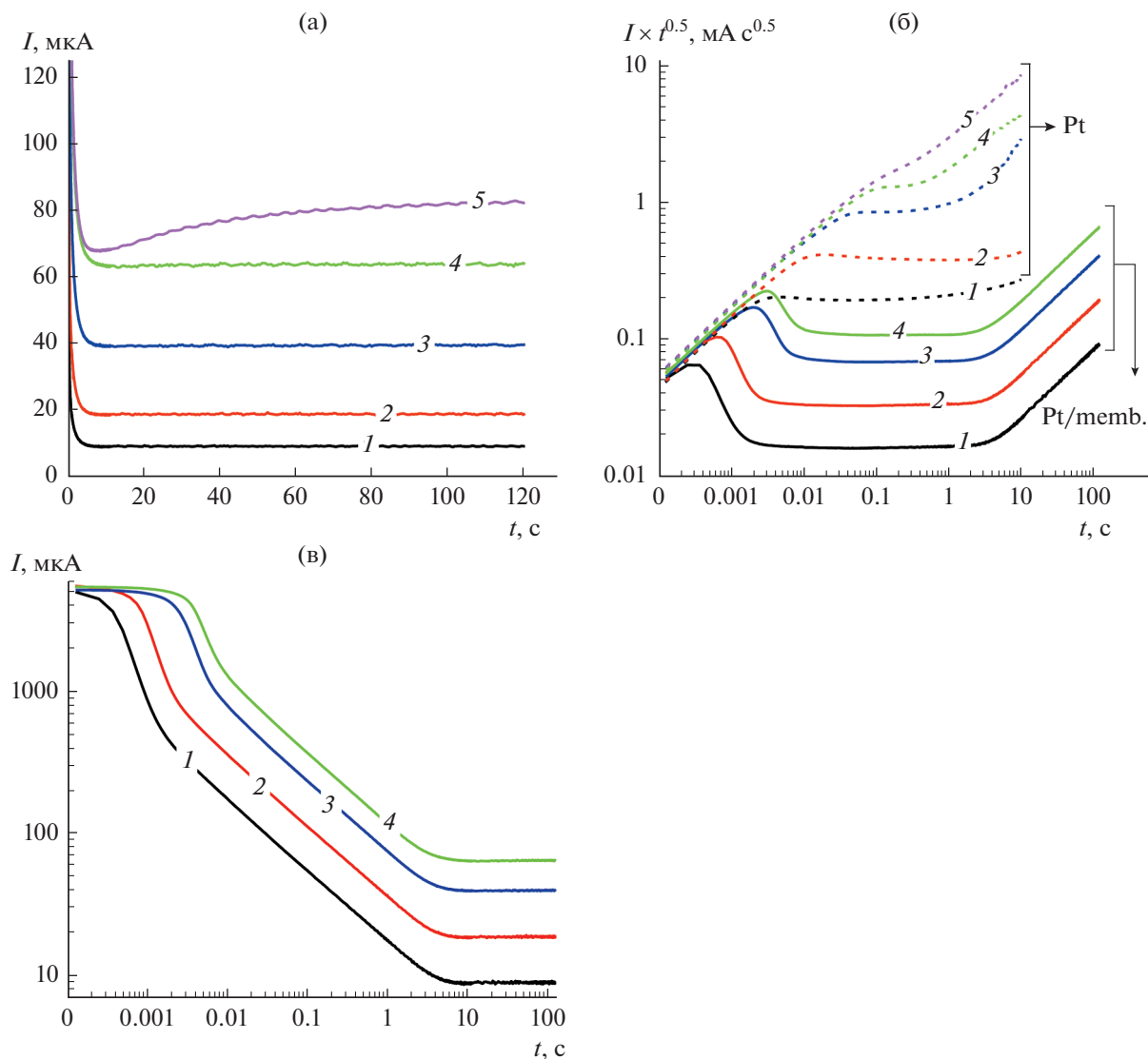


Рис. 4. (а) Токковые транзиенты на платиновом электроде с диаметром 1 мм, покрытом мембраной Nafion 212, в контакте с 2 М серной кислотой при различных добавках НВг после скачка потенциала от ПРЦ до 1.1 В. (б) Данные рис. 4а в координатах $\lg(I t^{1/2}) - \lg t$; коттрелловскому участку хроноамперограммы отвечает горизонтальная линия; на рис. 4б добавлены результаты хроноамперометрии Pt электрода той же площади в тех же условиях, но без мембраны (серии кривых с отметкой “Pt”, пунктирные линии). (в) Данные рис. 4а в координатах $\lg I - \lg t$; коттрелловскому участку отвечает прямая линия с наклоном $-1/2$. Концентрация НВг для кривых, М: 1 – 0.125, 2 – 0.25, 3 – 0.5, 4 – 0.75, 5 – 1.

ного извлечения данных о параметрах D и K проводили при скачке потенциала до 1.1 В.

Результаты потенциостатической хроноамперометрии представлены на рис. 4а. Отметим, что токовые транзиенты $I(t)$, полученные в концентрационном диапазоне НВг от 0.125 до 0.75 М, имеют два характерных участка – начальный монотонный спад тока с последующим (спустя примерно 10 с) выходом на стационарный ток I_{ss} , что соответствует теоретическому прогнозу в рамках принятой модели процесса (рис. 2). Величины полученных стационарных токов I_{ss} в указанном

диапазоне концентраций количественно согласуются с предельными диффузионными токами по данным стационарной вольтамперометрии $I_{plateau}$ и пропорциональны концентрации НВг в растворе (рис. 3в).

Величина стационарного тока I_{ss} для 1 М раствора НВг (рис. 3в) также хорошо согласуется с прямой линией на рис. 3в, т.е. пропорциональна концентрации. Однако форма токового транзиента $I(t)$ для 1 М раствора НВг (рис. 4а) демонстрирует существенные отклонения: хроноамперограмма имеет немонотонный характер, включая участок

роста тока со временем. Обнаруженные отклонения, которые наблюдались систематически при повторении измерений для этой концентрации раствора, могут быть связаны с эффектом накопления в мембране продукта окисления бромидов — молекулярного брома, способного влиять как на физические свойства мембраны (набухание гидрофобных фрагментов при абсорбции молекул брома, экранирование ионогенных групп бромом в собственной фазе), так и на протекающий на границе раздела платина/мембрана электродный процесс за счет появления заметных количеств комплекса Br_3^- :



В пользу гипотезы о том, что наблюдаемые отклонения являются следствием подобного кумулятивного эффекта, говорит отсутствие аномалий при измерениях в режиме ЦВА, имеющих значительно меньшую длительность: как форма ЦВА-кривых, так и пропорциональность $I_{\text{pa}} = k' C_{\text{HBr}}$ выполняются во всем диапазоне концентраций, включая 1 М HBr (рис. 3б и 3г).

Ввиду очевидной неприменимости предлагаемой модели процесса (см. выше) для описания результатов для 1 М раствора HBr соответствующие данные исключены из рис. 4б и 4в.

С целью извлечения из хроноамперометрических данных величин коттрелловского коэффициента CC , определенного формулой (6) и входящего в соотношения (9) и (10), токовые транзисты рис. 4а перестроили в биполярных координатах $\lg(I t^{0.5}) - \lg t$ (рис. 4б), в которых участок пропорциональности тока обратному корню из времени должен давать горизонталь. Действительно, на рис. 4б обнаруживаются горизонтальные отрезки в диапазоне средних времен (в интервале от 10^{-3} – 10^{-2} с до нескольких секунд — в зависимости от концентрации HBr), тогда как и начальный, и завершающий этапы процесса имеют отличительные особенности. Отклонения от горизонтали при сравнительно больших временах обусловлены постепенным переходом концентрационного профиля бромид-иона в мембране и проходящего тока от коттрелловского вида (6) к стационарному распределению концентрации по толщине мембраны и постоянному току (8). На малых временах отклонение токового транзиста от коттрелловского поведения объясняется процессами, которые не учитываются моделью Коттрелла [40].

Для анализа возможных причин рассмотрим данные для зависимости тока от времени на рис. 4а в биполярных координатах (рис. 4в). Отметим прежде всего, что в области самых малых времен (ниже 10^{-3} с) наблюдается *постоянный* ток, притом не зависящий от концентрации HBr, т.е. не связанный, по-видимому, с разрядом бро-

мида. В последующем интервале времени (порядка 10^{-3} – 10^{-2} с) до начала коттрелловского участка с наклоном $\frac{1}{2}$ (от 10^{-2} с до нескольких секунд) на рис. 4в наблюдается резкий спад тока, где его величина уже существенно зависит от концентрации HBr. В координатах рис. 4б произведение $I t^{1/2}$ в этой области проходит через максимум.

Для интерпретации наблюдаемого на экспериментальных кривых рис. 4б немоного характера отклонений транзистов покрытого мембраной электрода провели аналогичное измерение на электроде без мембраны в тех же условиях. Сопоставление токовых транзистов для обоих случаев (с мембраной и в ее отсутствие) на рис. 4б обнаруживает, что они *совпадают* на самых малых временах (как и на рис. 4в), а затем с какого-то момента времени, зависящего от концентрации HBr, ток окисления бромидов на электроде с мембраной становится намного меньше такового в ее отсутствие при той же концентрации HBr (следует из сопоставления кривых на рис. 4б, отмеченных одним цветом). Можно отметить также параллелизм в зависимости от концентрации HBr: как высота максимума на рис. 4б, так и момент времени его прохождения *смещаются одинаково для электродов с мембраной и без нее*.

Объяснить это наблюдение можно тем, что между электродом и мембраной остаются микрообъемы раствора (лакуны), обусловленные неидеальной гладкостью (впадинами и выступами) поверхностей прилегающих друг к другу мембраны и металла. Предположение о том, что раствор в лакунах имеет ту же концентрацию электроактивного компонента — бромидов, что и внешний раствор, а суммарная площадь поверхности электрода в контакте с лакунами во много раз меньше полной площади его поверхности S , позволяет объяснить как зависимость возрастающих ветвей кривых на рис. 4б для системы электрод–мембрана от концентрации HBr, так и существенно более низкие величины $I t^{0.5}$ для нее по сравнению с электродом в непосредственном контакте с внешним раствором. Для системы электрод–раствор величина $I t^{0.5}$ для каждой концентрации HBr после отхода от универсальной прямой *выходит в координатах рис. 4б на коттрелловскую константу*, тогда как соответствующие графики на рис. 4б для системы электрод–мембрана–раствор резко спадают после прохождения своего максимума. Этот спад с последующим выходом на гораздо более низкие “коттрелловские горизонтальности” на рис. 4б обусловлен быстрым исчерпанием бромидов в лакунах. В рамках этого предположения суммарный объем раствора в этих лакунах можно рассчитывать по величине заряда, протекающего через электрод за время от начала отхода от универсальной прямой до выхода на горизонталь для каждой концентрации HBr. Результаты такой оценки, пе-

рассчитанные на эффективную толщину слоя лакун (если бы он простирался равномерно вдоль всей поверхности электрода), т.е. “зазора” между мембраной и электродом на основании известной площади электрода S , приведены в табл. 1 в 5-м столбце. Полученные значения толщины “зазора” имеют порядок микрометра, т.е. размера частицы использованного для полировки металла абразива, что говорит в пользу предложенного объяснения немонотонности начального участка токовых транзиев на рис. 4б. Из-за очень малых величин как проходящего тока, так и продолжительности этого интервала времени заряд этого участка транзиев очень мал по сравнению с коттрелловским, а тем более с суммарным зарядом процесса, так что наличие данного отклонения не искажает существенным образом использованной при выводе формул (9) и (10) модели процесса.

Токовые транзиев в билогарифмических координатах (рис. 4в) наглядным образом демонстрируют систематический характер их изменения при варьировании концентрации HBr в диапазоне концентраций от 0.125 до 0.75 М. Отчетливо прослеживаются коттрелловские участки пропорциональной зависимости тока от обратного корня из времени (9) (имеющий в этих координатах наклон $-1/2$), а также горизонтальные участки, отвечающие протеканию через электрод стационарного тока I_{ss} в интервале времени от нескольких секунд.

Ввиду аномального характера данных для 1 М раствора концентрационный диапазон применимости соотношений (9) и (10) для расчета параметров системы D и K применительно к переносу бромид-аниона через мембрану Nafion 212 следует считать ограниченным концентрацией бромид-аниона во внешнем растворе 0.75 М. С учетом данного ограничения при помощи этих формул из хроноамперометрических данных (величины I_{ss} и CC приведены в табл. 1) были рассчитаны характеристики транспорта бромид аниона. Полученные величины D и K (табл. 1) мало меняются в концентрационном диапазоне применимости метода и хорошо коррелируют с ранее наблюдавшимися значениями этих параметров при исследованиях транспорта компонентов бром-бромидной редокс-пары через мембраны сходного типа: $D = 1.45 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, $K = 0.29$ [15, 42]. Следует упомянуть, что количественное сопоставление наших результатов с этими работами невозможно, поскольку в них изучался трансмембранный перенос брома в присутствии высоких концентраций бромидов с образованием *трибромид-аниона*, что приводило к неясности, какой из этих компонентов дает основной вклад в диффузию внутри мембраны.

Для наших исследований была выбрана система, где не возникает вопроса о диффундирующем

компоненте раствора, для того чтобы установить количественные характеристики именно для этой частицы, поскольку при условии сохранения пермиселективности они должны оставаться применимыми и при других составах внешнего раствора. Детальная апробация предложенного способа оценки транспортных параметров сульфокатионообменных мембран различной толщины в отношении бромид- и хлорид-ионов, а также молекул брома и хлора является предметом наших текущих исследований, и ее результаты будут опубликованы в отдельной работе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный метод и использованная для обработки упрощенная физическая модель процесса продемонстрировали возможность получения воспроизводимых характеристик транспорта бромид-анионов через сульфокатионообменную мембрану Nafion: коэффициента диффузии D и коэффициента их распределения между мембраной и раствором электролита K .

В отличие от применявшихся для решения данной задачи двухкамерных ячеек и способов проведения измерений предложенный метод позволяет существенно упростить измерительную установку, а также снизить длительность измерений и размер исследуемого образца мембраны.

В санти- и децимолярном интервале концентраций бромид-аниона метод может быть применен для измерения его коэффициента диффузии через мембраны Nafion и их аналоги.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ): грант № 20-63-46041.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Perry, M.L., Saraidaridis, J.D., and Darling, R.M., Crossover mitigation strategies for redox-flow batteries, *Current Opinion in Electrochem.*, 2020, vol. 21, p. 311.
2. Saadi, K., Nanikashvili, P., Tatus-Portnoy, Z., Hardisty, S., Shokhen, V., Zysler, M., and Zitoun, D., Crossover-tolerant coated platinum catalysts in hydrogen/bromine redox flow battery, *J. Power Sources*, 2019, vol. 422, p. 84.
3. Darling, R.M., Weber, A.Z., Tucker, M.C., and Perry, M.L., The influence of electric field on crossover in redox-flow batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 163, no. 1, p. A5014.

4. Oh, K., Weber, A.Z., and Ju, H., Study of bromine species crossover in H₂/Br₂ redox flow batteries, *Internat. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, no. 6, p. 3753.
5. Shi, Y., Wei, Z., Liu, H., and Zhao, J., Dynamic modeling of long-term operations of vanadium/air redox flow battery with different membranes, *J. Energy Storage*, 2022, vol. 50, p. 104171.
6. Barton, J.L. and Brushett, F.R., A one-dimensional stack model for redox flow battery analysis and operation, *Batteries*, 2019, vol. 5, no. 1, p. 25.
7. Cho, K.T., Albertus, P., Battaglia, V., Kojic, A., Srinivasan, V., and Weber, A.Z., Optimization and analysis of high-power hydrogen/bromine-flow batteries for grid-scale energy storage, *Energy Technol.*, 2013, vol. 1, no. 10, p. 596.
8. Maurya, S., Shin, S.H., Lee, J.Y., Kim, Y., and Moon, S.H., Amphoteric nanoporous polybenzimidazole membrane with extremely low crossover for a vanadium redox flow battery, *RSC advances*, 2016, vol. 6, no. 7, p. 5198.
9. Peng, S., Zhang, L., Zhang, C., Ding, Y., Guo, X., He, G., and Yu, G., Gradient-Distributed Metal–Organic Framework–Based Porous Membranes for Non-aqueous Redox Flow Batteries, *Advanced Energy Mater.*, 2018, vol. 8, no. 33, p.1802533.
10. Gvozdiak, N.A., Sanginov, E.A., Abunaeva, L.Z., Konev, D.V., Usenko, A.A., Novikova, K.S., Stevenson, K.J., and Dobrovolsky, Y.A., A Composite Membrane Based on Sulfonated Polystyrene Implanted in a Stretched PTFE Film for Vanadium Flow Batteries, *ChemPlusChem*, 2020, vol. 85, no. 12, p. 2580.
11. Leung, P.K., Xu, Q., Zhao, T.S., Zeng, L., and Zhang, C., Preparation of silica nanocomposite anion–exchange membranes with low vanadium–ion crossover for vanadium redox flow batteries, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 105, p. 584.
12. Bukola, S., Li, Z., Zack, J., Antunes, C., Korzeniewski, C., Teeter, G., and Pivovar, B., Single-layer graphene as a highly selective barrier for vanadium crossover with high proton selectivity, *J. Energy Chem.*, 2021, vol. 59, p. 419.
13. Huang, S.L., Yu, H.F., and Lin, Y.S., Modification of Nafion® membrane via a sol-gel route for vanadium redox flow energy storage battery applications, *J. Chem.*, 2017, vol. 2017, p. 4590952.
14. Will, F.G., Bromine Diffusion Through Nafion® Perfluorinated Ion Exchange Membranes, *J. Electrochem. Soc.*, 1979, vol. 126, no. 1, p. 36.
15. Park, J.W., Wycisk, R., and Pintauro, P.N., Nafion/PVDF nanofiber composite membranes for regenerative hydrogen/bromine fuel cells, *J. Membrane Sci.*, 2015, vol. 490, p. 103.
16. Heintz, A. and Illenberger, C., Diffusion coefficients of Br₂ in cation exchange membranes, *J. Membrane Sci.*, 1996, vol. 113, no. 2, p. 175.
17. Yeo, R. and McBreen, J., Transport properties of Nafion membranes in electrochemically regenerative hydrogen/halogen cells, *J. Electrochem. Soc.*, 1979, vol. 126, no. 10, p. 1682.
18. Baldwin, R.S. Electrochemical performance and transport properties of a Nafion membrane in a hydrogen–bromine cell environment, Technical Memorandum NASA-TM-89862 (USA). 1987.
19. Kimble, M. and White, R., Estimation of the diffusion coefficient and solubility for a gas diffusing through a membrane, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, vol. 137, no. 8, p. 2510.
20. Haug, A.T. and White, R.E., Oxygen diffusion coefficient and solubility in a new proton exchange membrane, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, no. 3, p. 980.
21. White, H.S., Leddy, J., and Bard, A.J., Polymer films on electrodes. 8. Investigation of charge-transport mechanisms in Nafion polymer modified electrodes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, vol. 104, no. 18, p. 4811.
22. Mello, R.M.Q. and Ticianelli, E.A., Kinetic study of the hydrogen oxidation reaction on platinum and Nafion® covered platinum electrodes, *Electrochim. Acta*, 1997, vol. 42, no. 6, p. 1031.
23. Ayad, A., Naimi, Y., Bouet, J., and Fauvarque, J.F., Oxygen reduction on platinum electrode coated with Nafion®, *J. Power Sources*, 2004, vol. 130, no. 1–2, p. 50.
24. Brunetti, B., Desimoni, E., and Casati, P., Determination of Caffeine at a Nafion-Covered Glassy Carbon Electrode, *Electroanalysis*, 2007, vol. 19, no. 2–3, p. 385.
25. Sadok, I., Tyszczyk-Rotko, K., and Nosal-Wiercińska, A., Bismuth particles Nafion covered boron-doped diamond electrode for simultaneous and individual voltammetric assays of paracetamol and caffeine, *Sens. Actuators B*, 2016, vol. 235, p. 263.
26. Karyakin, A.A., Kotelnikova, E.A., Lukachova, L.V., Karyakina, E.E., and Wang, J., Optimal environment for glucose oxidase in perfluorosulfonated ionomer membranes: improvement of first-generation biosensors, *Analyt. Chem.*, 2002, vol. 74, no. 7, p. 1597.
27. Han, J.H., Kim, S., Choi, J., Kang, S., Pak, Y. K., and Pak, J.J., Development of multi-well-based electrochemical dissolved oxygen sensor array, *Sens. Actuators B: Chem.*, 2020, vol. 306, p. 127465.
28. Zhang, X., Real time and in vivo monitoring of nitric oxide by electrochemical sensors—from dream to reality, *Front Biosci.*, 2004, vol. 9, no. 17, p. 3434.
29. Lawrence, N.S., Jiang, L., Jones, T.G., and Compton, R.G., A thin-layer amperometric sensor for hydrogen sulfide: the use of microelectrodes to achieve a membrane-independent response for Clark-type sensors, *Analyt. Chem.*, 2003, vol. 75, no. 10, p. 2499.
30. Cho, K.T., Tucker, M.C., Ding, M., Ridgway, P., Battaglia, V.S., Srinivasan, V., and Weber, A.Z., Cyclic Performance Analysis of Hydrogen/Bromine Flow Batteries for Grid-Scale Energy Storage, *ChemPlusChem*, 2015, vol. 80, no. 2, p. 402.
31. Li, G., Jia, Y., Zhang, S., Li, X., Li, J., and Li, L., The crossover behavior of bromine species in the metal-free flow battery, *J. Appl. Electrochem.*, 2017, vol. 47, no. 2, p. 261.
32. Lin, G., Chong, P.Y., Yarlagadda, V., Nguyen, T.V., Wycisk, R.J., Pintauro, P.N., Bates, M., Mukerjee, S., Tucker, M.C., and Weber, A.Z., Advanced Hydrogen-Bromine Flow Batteries with Improved Efficiency, Durability and Cost., *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, no. 1, p. A5049.
33. Park, J.W., Wycisk, R., Pintauro, P.N., Yarlagadda, V., and Nguyen, T.V., Electrospun Nafion®/Polyphenylsul-

- fone Composite Membranes for Regenerative Hydrogen Bromine Fuel Cells, *Materials*, 2016, vol. 9, no. 3, p. 143.
34. Huskinson, B. and Aziz, M.J., Performance Model of a Regenerative Hydrogen Bromine Fuel Cell for Grid-Scale Energy Storage, *Energy Sci. and Technol.*, 2013, vol. 5, no. 1, p. 1.
35. Fritts, S.D. and Savinell, R.F., Simulation studies on the performance of the hydrogen electrode bonded to proton exchange membranes in the hydrogen-bromine fuel cell, *J. Power Sources*, 1989, vol. 28, no. 3, p. 301.
36. Modestov, A.D., Konev, D.V., Antipov, A.E., and Vorotyntsev, M.A., Hydrogen-bromate flow battery: can one reach both high bromate utilization and specific power? *J. Solid State Electrochem.*, 2019, vol. 23, no. 11, p. 3075.
37. Modestov, A.D., Konev, D.V., Tripachev, O.V., Antipov, A.E., Tolmachev, Y.V., and Vorotyntsev, M.A., A Hydrogen-Bromate Flow Battery for Air-Deficient Environments, *Energy Technol.*, 2018, vol. 6, no. 2, p. 242.
38. Petrov, M.M., Konev, D.V., Kuznetsov, V.V., Antipov, A.E., Glazkov, A.T., and Vorotyntsev, M.A., Electrochemically driven evolution of Br-containing aqueous solution composition, *J. Electroanalyt. Chem.*, 2019, vol. 836, p. 125.
39. Jiang, B., Yu, L., Wu, L., Mu, D., Liu, L., Xi, J., and Qiu, X., Insights into the impact of the nafion membrane pretreatment process on vanadium flow battery performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, no. 19, p. 12228.
40. Bard, A.J. and Faulkner, L.R., *Electrochemical methods, Fundamentals and applications* (2nd ed.), New York: John Wiley & Sons, 2001. 864 p.
41. Gómez-Gil, J.M., Laborda, E., and Molina, A., General explicit mathematical solution for the voltammetry of nonunity stoichiometry electrode reactions: diagnosis criteria in cyclic voltammetry, *Analyt. Chem.*, 2020, vol. 92, no. 5, p. 3728.
42. Park, J.W., Wycisk, R., and Pintauro, P.N., Membranes for a regenerative H₂/Br₂ fuel cell, *ECS Transactions*, 2013, vol. 50, no. 2, p. 1217.

УДК 544.6

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭВОЛЮЦИИ СОСТАВА СИСТЕМЫ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ КИСЛОГО ВОДНОГО РАСТВОРА ХЛОРИДА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ pH РАСТВОРА

© 2022 г. П. А. Задер^{а, *}, Д. В. Конев^{а, b}, М. А. Воротынцева^{а, **}

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

^bИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

*e-mail: paul.zadyor@gmail.com

**e-mail: mivo2010@yandex.com

Поступила в редакцию 01.03.2022 г.

После доработки 20.06.2022 г.

Принята к публикации 01.07.2022 г.

Проведен анализ соотношения между (квази)равновесным составом водного раствора хлорсодержащих соединений, потенциалом индикаторного электрода (при нулевом проходящем токе) E , и средней степени окисления атомов хлора x , т.е. нормированным редокс-зарядом системы Q при различных значениях pH раствора, равных 0, 3, 6 или 10. Предполагается, что во всех состояниях системы остается постоянной суммарная концентрация атомов хлора c_{tot} , равная 0.1 М. Рассмотрение проведено для различных вариантов относительно скоростей редокс-превращений между компонентами системы путем последовательного выведения из рассмотрения равновесий для кислородсодержащих соединений хлора в наиболее положительных степенях окисления. Результаты расчета представлены в виде диаграмм зависимости относительной доли каждого из участвующих в гипотетическом наборе равновесий компонента от редокс-заряда и потенциала индикаторного электрода в такой системе, в отличие от диаграмм Пурбэ, дающих информацию лишь об основных компонентах и равновесиях с их участием. Сопоставление предсказаний эволюции состава системы при изменении редокс-заряда для каждого из рассмотренных вариантов при различных pH раствора показывает их существенную зависимость от этого параметра. В частности, для сильноокислых растворов характерно сосуществование (при определенном потенциале E или средней степени окисления x) многочисленных компонентов с большими или заметными вкладами в суммарную концентрацию c_{tot} . Напротив, при повышении pH резко уменьшается вклад соединений с промежуточными степенями окисления, а переход между компонентами с наибольшими концентрациями приобретает ступенчатый характер с узким интервалом значений E или x . Полученные результаты могут быть использованы для первичного анализа состава раствора в ходе восстановительного или окислительно-электролиза соединений хлора по данным потенцио- и кулонометрии, а также для выбора возможных маршрутов реакции при моделировании кинетики редокс-медиаторных процессов с участием оксосоединений хлора в качестве окислителей.

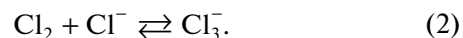
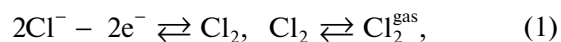
Ключевые слова: электроокисление хлорид-аниона, равновесный состав, трихлорид-анион, молекулярные хлор и диоксид хлора в растворенной и газовой формах, HClO , HClO_2 , анионы ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- и ClO_4^- , квазиравновесный состав

DOI: 10.31857/S0424857022120088

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическое окисление хлорид-иона, Cl^- , в водных растворах активно исследовалось, прежде всего, в связи с промышленным производством Cl_2 и NaOH посредством электролиза раствора NaCl с образованием как молекулярного хлора в растворенном состоянии Cl_2 и в газовой фазе над раствором Cl_2^{gas} [1, 2], так и соединений с

промежуточными степенями окисления, главным образом трихлорид-аниона Cl_3^- [3]:

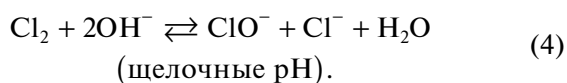
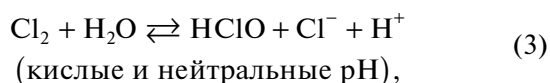


Для упрощения записи все компоненты системы, находящиеся внутри водной фазы (в частности Cl^- и Cl_2 в схеме (1)), а также их концентрации

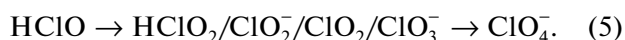
и активности указываются везде *без верхнего индекса* “aq”, тогда как компоненты в газовой фазе отмечаются верхним индексом “gas”.

Показана также возможность электрохимического окисления хлорида до более высоких степеней окисления, в частности до хлорат-аниона ClO_3^- [4–9]. При специальных условиях и при значительном перенапряжении хлорат-анион может быть окислен до перхлората (ClO_4^-) [4, 5].

Из общих принципов электрохимии можно ожидать, что *электродный* процесс с одновременным переносом нескольких электронов, который при этом сопровождается разрывом и образованием прочных химических связей Cl–O, вряд ли может протекать с заметной скоростью. Поэтому образование соединений хлора с положительными степенями окисления должно быть связано с реакцией диспропорционирования/гидролиза молекулярного хлора, схема которой зависит от pH раствора [4, 5, 10]:



В свою очередь соединения со степенью окисления +1 могут вступать в серию стадий диспропорционирования с образованием соединений с более высокими степенями окисления (см. ниже) вплоть до накопления более устойчивых веществ – соединений Cl(+3), диоксида хлора ClO_2 и хлоратов, а затем и перхлоратов [4, 5, 9]:



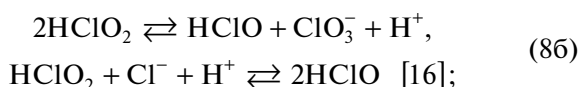
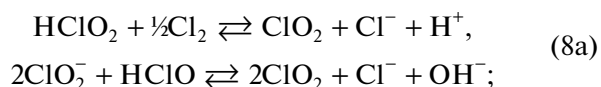
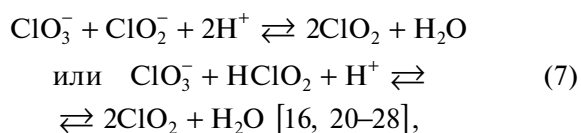
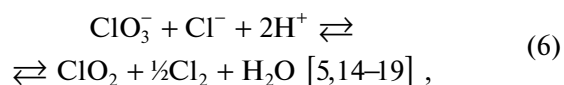
При написании этих реакционных схем здесь и ниже принято во внимание, что HCl , HClO_3 и HClO_4 являются сильными кислотами, т.е. практически полностью диссоциируют, а анионы Cl_3^- не протонируются – по крайней мере при $\text{pH} \geq 0$ [4, 5, 11].

Закономерности процесса трансформации соединений с положительными степенями окисления хлора сложным образом зависят как от параметров электрохимического процесса (выбор его режима, величины потенциала или тока), так и от устройства ячейки (в частности, от использованных материала электрода и разделительной мембраны). Как видно из уравнений (2)–(5), сильное влияние должен оказывать состав раствора, в частности его pH и концентрация хлорид-аниона до начала электролиза. В результате пропускание положительного заряда через границу электрод/раствор хлорида сопровождается многоступенчатой эволюцией состава хлорсодержащих соединений, которая определяется как термодина-

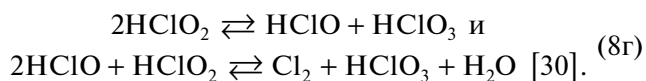
мическими факторами, так и скоростями проходящих процессов, а также указанными параметрами системы. Кроме того, процесс электроокисления часто проходит выше потенциала выделения кислорода для данного pH, что приводит к наложению этого побочного процесса [9, 12, 13].

Поэтому из общих соображений невозможно достоверно предсказывать, какие из ожидаемых процессов при изучаемых экспериментальных условиях будут протекать достаточно быстро (на масштабе времени электролиза), т.е. будут находиться в своем квазиравновесном состоянии, а какие практически не будут проходить вообще, поскольку детальная информация о механизмах проходящих процессов и об их константах скоростей в настоящее время отсутствует.

В качестве иллюстрации расхождений в выводах относительно механизмов и кинетики можно привести литературные данные относительно процессов:



Исследование механизмов реакций [29]:



В то же время имеется надежная информация о равновесных параметрах химических и электрохимических преобразований между всеми стабильными хлорсодержащими соединениями в растворе и в газовой фазе над ним (Cl^- , Cl_3^- , Cl_2 , Cl_2^{gas} , HClO , ClO^- , HClO_2 , ClO_2^- , ClO_2 , $\text{ClO}_2^{\text{gas}}$, ClO_3^- , ClO_4^-) – об их константах равновесия или их стандартных потенциалах [3, 4, 31, 32], которая приведена в Приложении А работы [33].

Ввиду указанной выше неопределенности относительно скоростей установления этих равновесий в книге Пурбэ [4] было рассмотрено *несколько* вариантов “равновесных диаграмм” с учетом всех указанных выше соединений хлора;

учитывались также соединения HCl^{gas} и $\text{Cl}_2\text{O}^{\text{gas}}$ в газовой фазе; напротив, *не учитывались* Cl_3^- и ClO_2 внутри раствора. При всех этих расчетах для каждого значения pH раствора и потенциала E на диаграмме Пурбэ указан *растворенный* компонент, имеющий наибольшую концентрацию. Кроме того, показаны границы областей, где достаточно велико парциальное давление какого-либо компонента в газовой фазе (прежде всего, Cl_2 и HCl).

Расчет диаграмм для указанных соединений хлора в книге Пурбэ [4] был проведен, прежде всего, в рамках стандартного *термодинамического* подхода, когда *все* химические и электрохимические реакции между ними считаются находящимися в равновесном состоянии, так что выполняются термодинамические соотношения между концентрациями входящих в них соединений. Принципиальным недостатком такой “термодинамической диаграммы” является ее неприменимость для описания эволюции *реального* состава даже при сравнительно медленном изменении потенциала электрода, например в ходе электролиза раствора. В частности, как растворы каждого из этих соединений — хлорида или перхлората, так и их смеси в любом соотношении не претерпевают превращений на электроде в широком интервале потенциалов, так что их широко используют как *фоновые* электролиты. Аналогичную инертность перхлорат демонстрирует и в сочетании с другими хлорсодержащими соединениями.

Поэтому в книге Пурбэ [4] рассматриваются также “квазиравновесные диаграммы” (рис. 2а–2с [4]), в которых из рассмотрения исключены определенные компоненты системы: 1) не учитывается ClO_4^- ; 2) исключены ClO_4^- и ClO_3^- , т.е. рассматриваются HClO_2 , ClO_2^- , HClO , ClO^- , Cl_2 и Cl^- в растворе; 3) учитываются только растворенные компоненты HClO , ClO^- , Cl_2 и Cl^- . Для каждого варианта предполагается, что учитываемые компоненты находятся в состоянии термодинамического равновесия между собой при заданных значениях потенциала раствора E и его pH.

Следует отметить, что все эти диаграммы дают *неполную* информацию о составе раствора, указывая для каждой точки на плоскости pH, E только соединение хлора с *наибольшей концентрацией* (или два таких соединения, если их концентрации равны). В то же время бывает важна и информация о концентрациях *неосновных* компонентов системы, например, из-за их каталитической роли при прохождении химических процессов, изменяющих состав раствора, в частности соединений хлора с промежуточными степенями окисления от 0 до +4 [16, 18, 23–26, 29]. В качестве примера можно указать реакцию восстановления

хлоратов посредством редокс-медиаторного механизма с участием указанных соединений хлора [34] в связи с перспективами ее использования в качестве катодного процесса проточных редокс-батарей с высокой плотностью энергии [35, 36].

Поэтому представляет интерес провести по аналогии с диаграммами, имеющимися в книге [4], такой анализ для процесса электролиза хлорида в рамках нескольких альтернативных гипотез относительно скоростей взаимных преобразований хлорсодержащих соединений:

(а) не происходит образования соединений хлора со степенями окисления выше +1, т.е. электролиз Cl^- приводит лишь к образованию молекулярного хлора как в растворенном состоянии Cl_2 , так и в газовом пространстве над раствором

Cl_2^{gas} , аниона трихлорида Cl_3^- , а также растворенных HClO и ClO^- (аналог системы на рис. 2с [4]);

(б) помимо указанных в случае (а) соединений происходит образование соединений хлора в степени окисления +3, т.е. растворенных HClO_2 и ClO_2^- (аналог системы на рис. 2б [4]);

(в) помимо указанных в случаях (а) и (б) соединений происходит образование соединений хлора в степени окисления +4, т.е. ClO_2 в растворенной форме, а также $\text{ClO}_2^{\text{gas}}$ в газовой фазе;

(г) процесс электролиза Cl^- проходит с образованием как хлорат-иона (ClO_3^-), так и указанных выше для случаев (а)–(в) соединений хлора с более низкими степенями окисления в растворе:

Cl_3^- , Cl_2 , Cl_2^{gas} , HClO , ClO^- , HClO_2 , ClO_2^- , ClO_2 и $\text{ClO}_2^{\text{gas}}$ (аналог системы на рис. 2а [4]);

(д) полный термодинамический анализ, при котором *все* возможные растворенные и газообразные соединения хлора считаются находящимися в равновесии между собой посредством химических и/или электрохимических процессов. В этом случае помимо компонентов, указанных в предыдущих пунктах, учитывается также возможность образования перхлорат-аниона ClO_4^- (аналог системы на рис. 2 [4]).

Не будут приниматься в расчет HCl^{gas} и $\text{Cl}_2\text{O}^{\text{gas}}$ в газовой фазе, поскольку их парциальные давления в равновесии с раствором низкие, так что количество атомов хлора в этих компонентах системы практически не влияет на балансовое соотношение, а их давления можно вычислить *a posteriori* с помощью равновесных соотношений с соответствующими соединениями в растворе.

Отметим, что ни наличие ClO_2 в растворенном состоянии, ни вариант (в) в книге [4] вообще не рассматривались, тогда как наш анализ показывает, что в отсутствие равновесий с участием перхлорат- и хлорат-анионов эволюция системы

Таблица 1. Список Cl-содержащих компонентов системы A_i , которые могут присутствовать в системе в ходе электроокисления хлорид-аниона при сценарии (д), и величин их параметров n_i и x_i

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A_i	Cl ⁻	Cl ₃ ⁻	Cl ₂	Cl ₂ ^{gas}	HClO	ClO ⁻	HClO ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ₂	ClO ₂ ^{gas}	ClO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻
n_i^*	1	3	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1
x_i^{**}	-1	-1	0	0	+1	+1	+3	+3	+4	+4	+5	+7

* n_i – число атомов Cl в компоненте A_i типа i .

** x_i – суммарная степень окисления атомов Cl в компоненте A_i типа i .

принципиально изменяется из-за присутствия диоксида хлора ClO₂.

В работе [33] был проведен анализ эволюций состава системы в зависимости от потенциала для сильноокислого раствора, т.е. при pH 0. Целью настоящей работы является аналогичное исследование при более высоких pH раствора, равных 3, 6 или 10.

Подобный подход ранее был использован для расчета концентраций бромсодержащих соединений при различных pH раствора [37–40] в связи с использованием броматов в качестве окислителя для водородно-броматных [36, 41–44] и цинк-броматных [45] источников тока. Было продемонстрировано, что предсказания для эволюции состава раствора кардинально изменяются в зависимости от выбранного варианта расчета, что и следует ожидать на основе анализа диаграмм Пурбэ в книге [4], см. выше.

МЕТОД РАСЧЕТА ХАРАКТЕРИСТИК СИСТЕМЫ

Расчеты проводятся на основе метода работы [33] по расчету эволюции равновесных характеристик системы, включая состав раствора анолита, т.е. количество каждого из хлорсодержащих соединений N_i , в ходе электролиза раствора хлорида известной концентрации $c_{tot} = N_{tot}/V^{sol}$, где V^{sol} – объем раствора. Ниже дается краткое изложение метода.

Предполагается, что раствор имеет фиксированный pH за счет буфера, не участвующего в редокс-процессах. Не меняются также величины V^{sol} , N_{tot} и c_{tot} . Все эти величины рассматриваются как известные параметры системы.

Во время электролиза за счет пропускания зависящего от времени заряда $Q_{elchem}(t)$ происходит постепенное изменение равновесного потенциала раствора $E(t)$, который может быть также изменен (с помощью индикаторного электрода).

Для каждого из вариантов эволюции системы (а)–(д) проводится теоретический анализ соотношения между мгновенными значениями рав-

новесного потенциала раствора E и суммарного редокс-заряда системы Q , связанного с зарядом электролиза Q_{elchem} :

$$Q = Q_{ini} + Q_{elchem}, \quad (9)$$

где $Q_{ini} = -FN_{tot}$ (начальное значение редокс-заряда), а также состава системы, т.е. количество N_i каждого ее компонента i в зависимости от потенциала E или редокс-заряда системы Q .

При анализе в рамках варианта (д) принимается в расчет максимальное число (12) хлорсодержащих соединений со степенями окисления от -1 до +7 (табл. 1), включая 10 веществ внутри раствора и два (Cl₂ и ClO₂) в газовой фазе. Для каждого из них в таблице указано число атомов хлора n_i в этом соединении, а также *суммарная степень окисления* атомов Cl в этом соединении типа i [33, 38].

По сравнению с набором соединений хлора, который рассматривался в книге [4], включены дополнительно соединения Cl₃⁻ и ClO₂ в растворенном состоянии. Вклад первого из них быстро возрастает с увеличением суммарной концентрации атомов хлора в системе c_{tot} и станет существенным при концентрациях c_{tot} порядка 1 М и выше. Второй компонент (ClO₂) становится *доминирующим* вкладом в суммарную концентрацию c_{tot} при высоких степенях окисления в отсутствие хлорат- и перхлорат-анионов и полностью меняет эволюцию системы, а также ее диаграмму Пурбэ, для варианта (в), см. ниже.

Суммарное число молей атомов Cl в системе N_{tot} и ее суммарный редокс-заряд Q удовлетворяют балансовым условиям:

$$N_{tot} = \sum n_i N_i, \quad (10)$$

$$Q = F \sum x_i N_i, \quad (11)$$

где суммирование проводится по соединениям табл. 1, сходящим в соответствующий вариант эволюции, N_i – число молей соединения A_i типа i , величины параметров n_i и x_i даны в таблице, F – постоянная Фарадея.

Вместо суммарного редокс-заряда системы Q для графических иллюстраций ниже использует-

ся соответствующая удельная характеристика – средняя степень окисления x в этом состоянии системы:

$$x = Q/FN_{\text{tot}} = \sum x_i N_i / \sum n_i N_i. \quad (12)$$

Согласно уравнению (9), величина x равна $x_{\text{ini}} = -1$ в начальном состоянии системы, а ее значения в последующие моменты электролиза ($x > -1$) известны из измерений заряда электролиза Q_{elchem} .

Вместо количеств каждого компонента системы N_i удобно ввести их концентрации по формуле (13):

$$c_i = N_i/V^{\text{sol}}, \quad (13)$$

где V^{sol} – объем раствора. Заметим, что определение (13) при $i = 4$ и $i = 10$ (для хлора Cl_2^{gas} и диоксида хлора $\text{ClO}_2^{\text{gas}}$ в газовой фазе) является чисто формальным, так как ее объем не равен объему раствора V^{sol} . Поэтому они связаны с молярными концентрациями этих веществ в газовой фазе c_i^{gas} [моль/дм³] соотношениями $c_i = c_i^{\text{gas}} V^{\text{gas}} / V^{\text{sol}}$, т.е. зависят от отношения объемов газовой фазы и раствора.

Для концентраций закон сохранения суммарного количества атомов Cl в системе (10) принимает вид:

$$c_{\text{tot}} = \sum n_i c_i, \quad (14)$$

где величина суммарной концентрации атомов хлора в системе $c_{\text{tot}} = N_{\text{tot}}/V^{\text{sol}}$ считается известной. Суммарный редокс-заряд Q и средняя степень окисления атомов хлора x также могут быть выражены через концентрации компонентов c_i :

$$\begin{aligned} Q &= FV^{\text{sol}} \sum x_i c_i, \\ x &= Q/FN_{\text{tot}} = (c_{\text{tot}})^{-1} \sum x_i c_i. \end{aligned} \quad (15)$$

Активности всех Cl-содержащих компонентов системы внутри раствора ($1 \leq i \leq 3$, $5 \leq i \leq 9$, $11 \leq i \leq 12$) связаны между собой либо уравнениями Нернста с потенциалом индикаторного электрода, либо уравнениями кислотно-основного равновесия. Используются также термодинамические условия равновесия между молекулярным хлором ($i = 4$) или диоксидом хлора ($i = 10$) в растворе и газовой фазе над ним. Эти соотношения, включая величины соответствующих стандартных потенциалов E_i^0 и констант равновесия K_i приведены в табл. 2 Приложения А работы [33].

При расчетах входящие в них активности компонентов заменялись соответствующими концентрациями, что означает пренебрежение поправками за счет коэффициентов активности f_i . Для нейтральных веществ коэффициенты активности близки к 1, тогда как для однозарядных ионов при ионной силе раствора, отвечающей 0.1 М, величины $\lg f_i$ для всех однозарядных ионов

раствора близки к друг другу и составляют около -0.1 , что пренебрежимо мало по сравнению с отношениями концентраций различных компонентов раствора, как видно из результатов расчетов состава раствора ниже.

При заданных величинах суммарной концентрации c_{tot} в соотношении (14), а также рН раствора и его равновесного потенциала E в термодинамических соотношениях между компонентами после перехода от активностей к концентрациям c_i для последних получается замкнутая система алгебраических уравнений, число которых равно числу компонентов системы в рассматриваемом варианте ее эволюции (а)–(д). Процедура ее численного решения, а также доказательство единственности находимого решения для каждого набора значений c_{tot} , рН и E изложены в Приложении А работы [33]. В результате расчетов находятся зависимости состава раствора, а также редокс-заряда системы Q и средней степени окисления атомов хлора x по формулам (15) от величин параметров c_{tot} , рН и E .

Ниже даются графические иллюстрации (рис. 1 и 3) результатов расчета характеристик системы (потенциала E и состава раствора) в зависимости от средней степени окисления атомов хлора x , т.е. нормированного редокс-заряда системы Q . Такой расчет проводился для каждого из вариантов (а)–(д) при суммарной концентрации атомов хлора в системе c_{tot} , равной 0.1 М. На рис. 2 даются диаграммы Пурбэ для вариантов эволюции (б) и (в) для того, чтобы подчеркнуть важность учета растворенного диоксида хлора ClO_2 в качестве одного из компонентов системы. Кроме того, даются иллюстрации зависимости состава системы от ее равновесного потенциала E (рис. 4).

Что касается рН раствора, рис. 1 сравнивает результаты для значений рН, равных 0, 3, 6 и 10. Так как эволюция системы при рН 0 была рассмотрена в работе [33], рис. 3 и 4 ниже представляют иллюстрации для других значений рН.

ЗАВИСИМОСТИ ПОТЕНЦИАЛА ИНДИКАТОРНОГО ЭЛЕКТРОДА ОТ РЕДОКС-ЗАРЯДА

На рис. 1 показаны зависимости потенциала E , который может быть измерен индикаторным электродом, от средней степени окисления атомов Cl системы x , т.е. от нормированного суммарного редокс-заряда системы $Q = FN_{\text{tot}}x$, который изменяется за счет заряда электролиза Q_{elchem} . Эти результаты показаны для всех 5 вариантов (а)–(д) ее эволюции при фиксированных значениях суммарной концентрации атомов хлора $c_{\text{tot}} = 0.1$ М и рН раствора (указано около каждого рисунка).

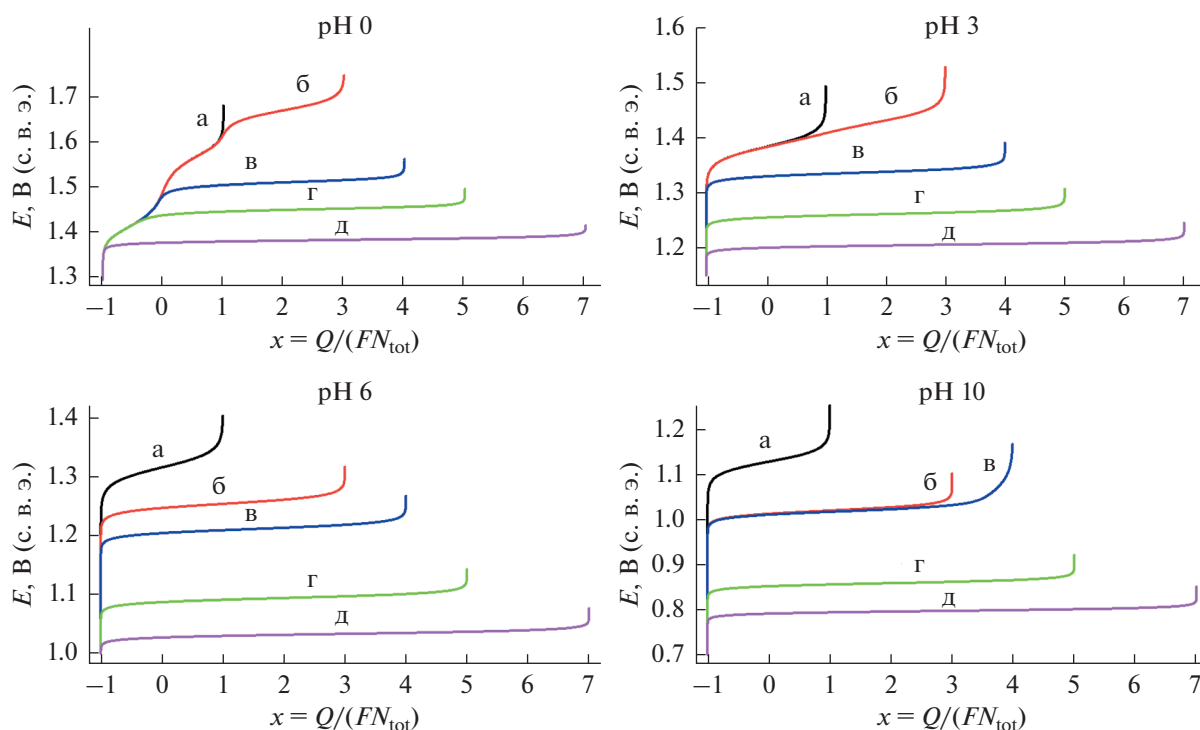


Рис. 1. Зависимость равновесного (индикаторного) электрода системы E (в В, шкала с. в. э.) от ее средней степени окисления x для 5 различных сценариев (а)–(д) (соответствующие обозначения кривых) при pH раствора 0, 3, 6 или 10. Суммарная концентрация атомов хлора $c_{\text{tot}} = 0.1$ М, отношение объемов газовой фазы над раствором и раствора $V^{\text{gas}}/V^{\text{sol}} = 0.8$.

Отметим, что ввиду соотношения (11) началу процесса электролиза (раствор хлорида) отвечает $x = -1$ и относительно низкие потенциалы электрода E , тогда как максимальная степень окисления зависит от предположения о пути эволюции системы: $x = +1$ (HClO и ClO^-) для варианта (а), $x = +3$ (HClO_2 и ClO_2^-) для варианта (б), $x = +4$ (ClO_2) для варианта (в), $x = +5$ (ClO_3^-) для варианта (г), $x = +7$ (ClO_4^-) для варианта (д). При приближении редокс-заряда к соответствующему максимальному значению рассчитанный потенциал индикаторного электрода начинает неограниченно возрастать (рис. 1) в соответствии с уравнением Нернста из-за убывания концентраций соединений с более низкими степенями окисления. Поэтому обнаружение такого поведения в ходе эксперимента позволяет сделать вывод в пользу реализации соответствующего сценария эволюции системы. А именно, обнаружение такого резкого возрастания потенциала при приближении величины x к целочисленному значению, меньшему или равному +5, позволило бы сделать вывод о том, что химические и электрохимические стадии, которые могли бы привести к дальнейшему росту степени окисления атомов хлора, не реализуются в условиях эксперимента из-за их замедленного характера.

Специфической особенностью соединений хлора по сравнению с их бромными аналогами [38–40] является относительно низкий стандартный потенциал редокс-пары $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-$ (ниже 1.4 В), близкий к потенциалу пары Cl_2/Cl^- (около 1.4 В). Из-за этого – в соответствии с диаграммой Пурбэ (рис. 1 [4]) – повышение потенциала в случае *термодинамической* эволюции системы (д) привело бы к непосредственному переходу хлорида в перхлорат без промежуточного перехода к молекулярному хлору (кривая д на рис. 1). Хорошо известно [4], что такого перехода не наблюдается экспериментально из-за очень высокого энергетического барьера для этого процесса – даже через соединения с промежуточными степенями окисления.

Предсказания термодинамического расчета для соединений брома существенно отличаются. Образование пербромата требует намного более высокого потенциала (около 1.9 В при pH 0) даже в отсутствие перенапряжений и кинетических ограничений. Поэтому для Вг-содержащей системы в рамках термодинамического варианта эволюции при повышении потенциала бромид-анион Br^- практически полностью переходит в Br_2 (возможно, через Br_3^- – в зависимости от суммарной концентрации атомов брома) до того, как могут начаться переходы в соединения с положи-

тельными степенями окисления — даже в отсутствие кинетических ограничений.

В вариантах эволюции (а)—(г), в которых перхлорат исключен из рассмотрения, закономерности перехода существенно зависят от рН раствора.

Для варианта (г) прямой переход между Cl^- и ClO_3^- без каких-либо промежуточных компонентов имеет место для рН 3, 6 или 10, о чем свидетельствуют горизонтальные линии в интервале $-1 < x < +5$ на рис. 1. Это поведение существенно отличается от эволюции при рН 0, где окисление Cl^- приводит к почти полному переходу в Cl_2 — с последующим переходом в ClO_3^- .

Вариант (е) не был рассмотрен в книге [4]. В этом случае, согласно рис. 1, ClO_2 играет ключевую роль. А именно, при промежуточных значениях рН (3 и 6) окисление Cl^- ведет непосредственно к состоянию, где доминирующей является концентрация ClO_2 (горизонтальная линия при $-1 < x < +4$ на рис. 1). Отличием эволюции при рН 10 являются сопоставимые концентрации ClO_2 и ClO_2^- в широком интервале редокс-зарядов системы. Эволюция при рН 0 проходит существенно иначе: переход между предельными состояниями Cl^- и ClO_2 происходит через промежуточную область редокс-зарядов, где доминирует Cl_2 .

Графики для вариантов (б) и (а) при кислых и нейтральных рН раствора (0, 3 и 6) для положительных значений x заметно смещены в сторону более положительных потенциалов по сравнению с вариантом (в). Это означает, что включение компонента ClO_2 в окислительно-восстановительные равновесия (в отсутствие ClO_3^- и ClO_4^-) полностью изменяет эволюцию. А именно, окисление Cl^- (для рН 3 и 6) или Cl_2 (для рН 0) должно давать ClO_2 , а не компоненты со степенями окисления +1 или +3. Компонент ClO^- выступает в роли основного компонента системы (в интервале $-1 < x < +3$) только при рН 10.

В то же время все варианты от (а) до (г) приводят к одинаковым выводам в области отрицательных значений x при рН 0, в частности окисление Cl^- около потенциала редокс-пары Cl_2/Cl^- (примерно 1.4 В при всех рН). При более высоких рН (3 и 6) начало окисления Cl^- смещается постепенно в сторону все более положительных потенциалов в серии вариантов (д), (г), (в) и (б), что означает переход к различным компонентам: соответственно, ClO_4^- , ClO_3^- , ClO_2 и HClO . Для кислых растворов (рН 0 и рН 3) графики для вариантов (б) и (а) разделяются только в окрестности максимальной степени окисления для вариант (а), т.е. при $x \cong 1$. Напротив, для нейтральных и щелочных растворов (рН 6 и рН 10) даже окисление Cl^-

происходит при более положительных, притом зависящих от рН, потенциалах для сценария (а) по сравнению с вариантом (б), что связано с образованием ClO_2^- в варианте (б) (так как pK_a кислоты HClO_2 близко к 2), тогда как в варианте (а) происходит прямой переход в HClO и/или ClO^- .

В качестве общего вывода можно также отметить глобальный сдвиг всех графиков к менее положительным потенциалам при возрастании рН от 0 до 10, которое связано с участием протонов в большинстве редокс-трансформаций, приводящих к изменению степеней окисления атомов хлора.

Все эти выводы, основанные на графиках на рис. 1, подтверждаются и расширяются ниже при описании эволюции состава системы.

КВАЗИРАВНОВЕСНЫЕ ДИАГРАММЫ ПУРБЭ

Как известно [4], такие диаграммы показывают области на плоскости потенциал—рН, в которых определенным компонент системы имеет максимальную концентрацию по сравнению с остальными редокс-активными компонентами. В книге [4] построены диаграммы для хлорсодержащих систем как в “термодинамическом” варианте (д), так и для трех квазиравновесных сценариев (а), (б) и (г), где исключаются определенные соединения. Результаты наших расчетов (со слегка отличными значениями некоторых параметров системы) полностью согласуются с этими диаграммами.

Выше было отмечено, что при анализе в книге [4] *не учитываются* два стабильных хлорсодержащих компонента внутри раствора, которые включены в наше рассмотрение: анион Cl_3^- и ClO_2 . Для сравнительно низкой суммарной концентрации: $c_{\text{tot}} = 0.1$ М наличие трихлорид-аниона не проявляется в диаграммах, хотя очевидно, что для вариантов (а)—(г) он должен играть важную роль при отрицательных степенях окисления ($-1 < x < 0$), если суммарная концентрация c_{tot} достигнет величины в несколько моль/л. Что касается второго компонента (ClO_2), то его учет в варианте (в) (т.е. при отсутствии анионов ClO_4^- и ClO_3^-) приводит к радикальному изменению диаграммы по сравнению с вариантом (б), как видно из сопоставления рис. 2в и 2б.

Согласно диаграмме (б), основная часть плоскости занята областями доминирования компонентов со степенями окисления -1 и $+3$: Cl^- и ClO_2^- , разделенными соответствующим уравнением Нернста (все разделительными линиями на диаграммах рис. 2 даются соотношениями из табл. 2 работы [33]). Это означает, что при повы-

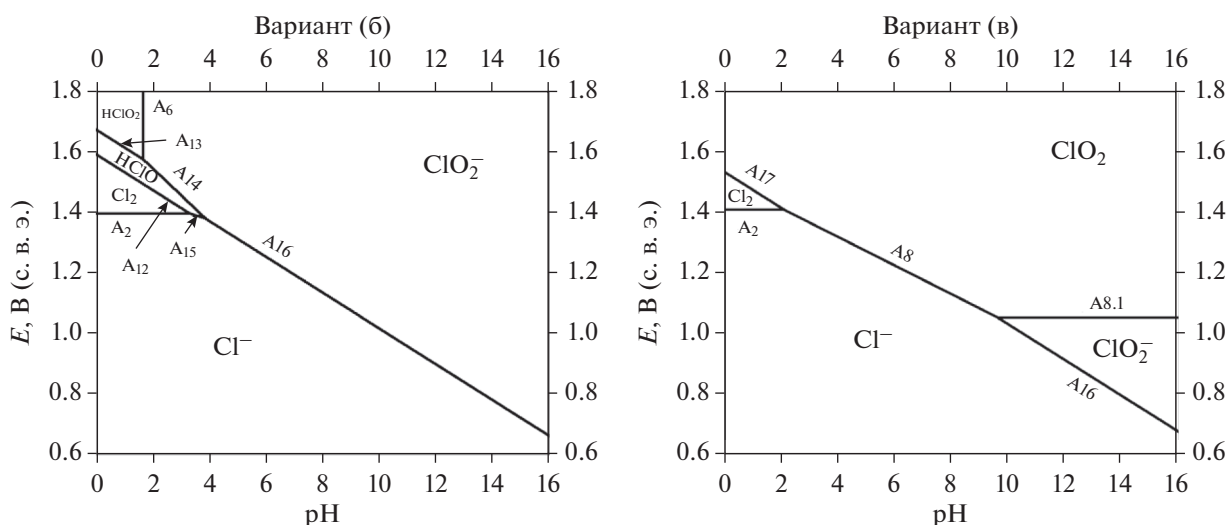


Рис. 2. Квазиравновесные диаграммы Пурбэ для составов системы, отвечающих варианту (б), аналогичному рис. 2б в секции 20.2 книги [4], и варианту (в) (аналоги в книге [4] отсутствуют). Учитываются только компоненты внутри раствора. Номера около разделительных прямых соответствуют номеру соотношения в Приложении А работы [33].

шении потенциала из области доминирования Cl^- происходит *одноступенчатая* эволюция через единственное редокс-превращение ($\text{Cl}^-/\text{ClO}_2^-$). При достаточно высоких кислотностях раствора ($\text{pH} < 3.90$) имеется несколько областей малого размера, где наибольшими являются концентрации других компонентов: Cl_2 , HClO и HClO_2 , так что в этом случае при изменении потенциала может происходить *двухступенчатая* и даже *трехступенчатая* эволюция.

Учет диоксида хлора ClO_2 среди хлорсодержащих компонентов раствора для варианта эволюции (в) *радикально изменяет диаграмму*. Основная часть плоскости занята компонентами Cl^- и ClO_2 , причем в интервале pH от 2 до 10 между ними происходит прямой переход на линии, отвечающей уравнению Нернста для этой редокс-пары.

Хлорит-анион ClO_2^- остался доминирующим только в промежуточной области при $\text{pH} > 10$, а молекулярный хлор – в узкой области при $\text{pH} < 2$, тогда как другие соединения с промежуточными степенями окисления HClO , ClO^- и HClO_2 вообще не представлены на диаграмме (в).

Как всегда, диаграммы Пурбэ построены в предположении, что соответствующие редокс-преобразования происходят достаточно быстро (возможно, через промежуточные соединения), чтобы равновесные соотношения между концентрациями успевали устанавливаться. Доступные экспериментальные данные относительно *электрохимического* превращения соединений $\text{Cl}(+3)$ в ClO_2 [25, 27, 28] свидетельствуют о достаточно высоких скоростях этого процесса, по крайней мере при высоких кислотностях раствора.

Диаграмма на рис. 2б согласуется с диаграммой на рис. 2б раздела 20.2 книги [4], однако можно ожидать, что ввиду достаточно высокой скорости переходов между соединениями $\text{Cl}(+3)$ в ClO_2 исключение диоксида вряд ли может быть обосновано.

Более детальная информация об эволюции системы дается результатами расчетов концентраций всех компонентов, которые приведены ниже в следующих разделах.

ЗАВИСИМОСТИ СОСТАВА СИСТЕМЫ ОТ РЕДОКС-ЗАРЯДА

В этом разделе рассматривается изменение состава раствора и газовой фазы над ним в зависимости от средней степени окисления атомов Cl , т.е. от нормализованного по формуле (15) суммарного редокс-заряда системы Q для различных значений pH раствора (0, 3, 6 или 10).

Результаты расчета при каждом значении pH представлены в виде 5 рисунков, которые отвечают вариантам эволюции (а)–(д) и имеют один и тот же масштаб по осям Y (десятичные логарифмы концентраций компонентов системы) и оси X . При этом интервал изменения переменной x для каждого из этих рисунков выбран в соответствии с интервалом изменения этой величины для соответствующего варианта эволюции системы, которые видны на рис. 1.

Вместо концентрации каждого соединения c_i на рисунках дается концентрация атомов хлора в нем, т.е. величины $[\text{Cl}]_i = n_i c_i$, где числа n_i даны в табл. 1. Преимущество этого выбора состоит в том, что именно такая величина отражает *относительный вклад* данного соединения в суммарную

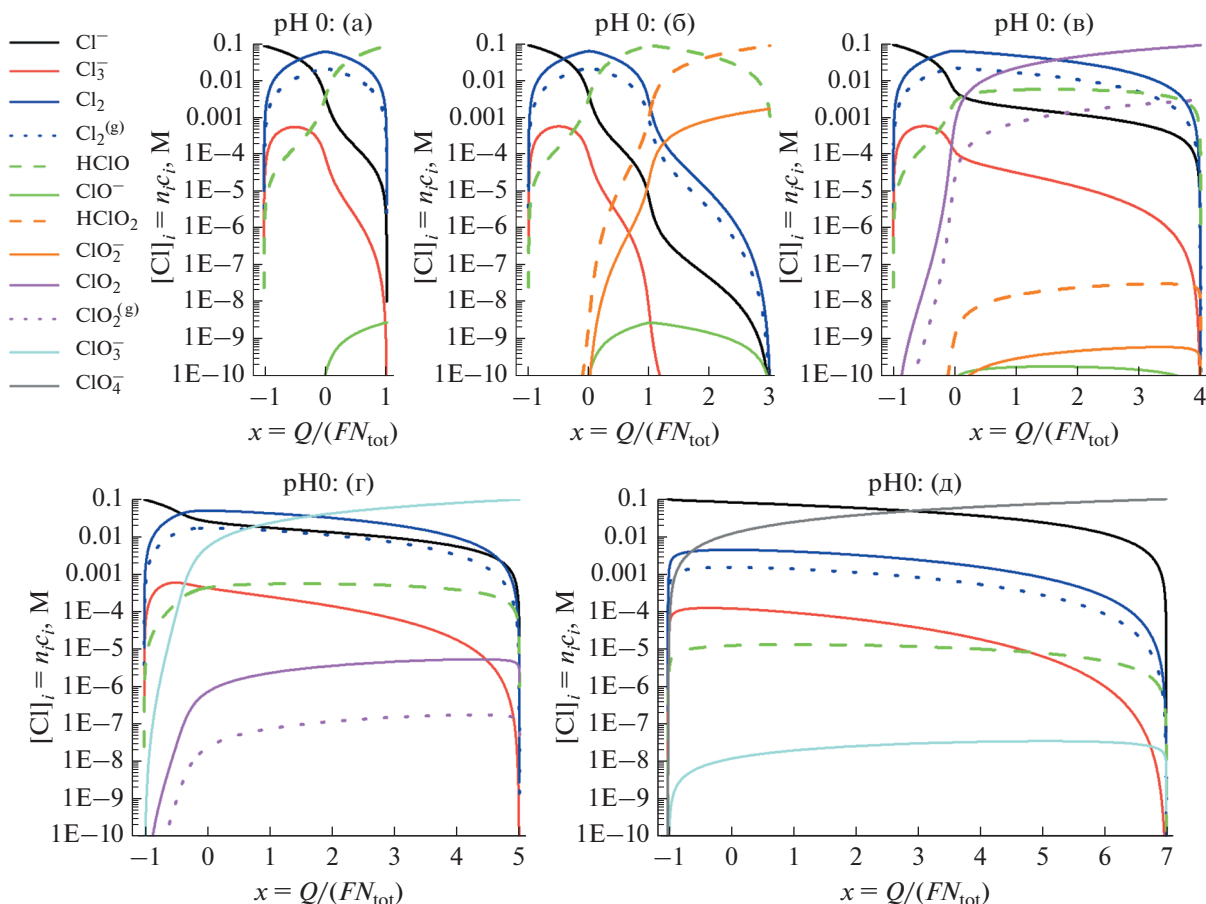


Рис. 3. Зависимость состава системы, т.е. концентраций атомов хлора в каждом компоненте системы $[Cl]_i = n_i c_i$ (в логарифмическом масштабе) от средней степени окисления атомов хлора x для вариантов эволюции системы (а)–(д) (варианты указаны над каждым рисунком). pH равен 0. Остальные параметры указаны в подписи к рис. 1.

концентрацию атомов Cl системы c_{tot} ввиду соотношения (14), т.е. при каждом значении x сумма концентраций на любом рисунке равна c_{tot} .

pH 0

Результаты при pH 0 в виде зависимостей величин $[Cl]_i = n_i c_i$ от x представлены в работе [33] в линейном масштабе вдоль обеих координатных осей. Ниже на рис. 3 они показаны в модифицированном виде – в полулогарифмических координатах, т.е. для зависимостей $\lg n_i c_i$ от x , что позволяет показать поведение как для компонентов с наибольшими концентрациями, так и для компонентов с очень малыми концентрациями.

Для компонентов системы с наибольшими концентрациями (Cl^- , Cl_2 , Cl_2^{gas} и Cl_3^-) в интервале $-1 < x < 0$ предсказания для вариантов (а), (б) и (в) практически идентичны, тогда как дополнительные соединения ($HClO_2$ и ClO_2^- для варианта (б) или ClO_2 и ClO_2^{gas} для варианта (в)) представляют

относительно малые добавки, хотя и быстро растущие при приближении величины x к 0. Для варианта (б) эти добавки остаются относительно малыми и в следующем интервале x до +1, тогда как ClO_2 в растворе и в газовой фазе становятся сопоставимыми для варианта (в) с основными компонентами (Cl_2 внутри обеих фаз), тогда как вклад $HClO$ для этого варианта остается относительно малым, в то время как он становился доминирующим для вариантов (а) и (б).

В последующем интервале ($x > 1$) состав раствора резко различается для вариантов (б) и (в), как уже указано выше, доминирующие компоненты $HClO$ и $HClO_2$ для варианта (б) сменяются компонентами Cl_2 и ClO_2 в обеих фазах для варианта (в). Существенно изменяются и величины концентраций “малых компонентов”: в варианте (в) на много десятичных порядков возрастают (по сравнению с вариантом (б)) концентрации Cl^- и Cl_3^- ; напротив, концентрации компонентов $Cl(+3)$ уменьшаются примерно на 6–7 десятичных порядков. Так как в сильноокислых растворах на электроде

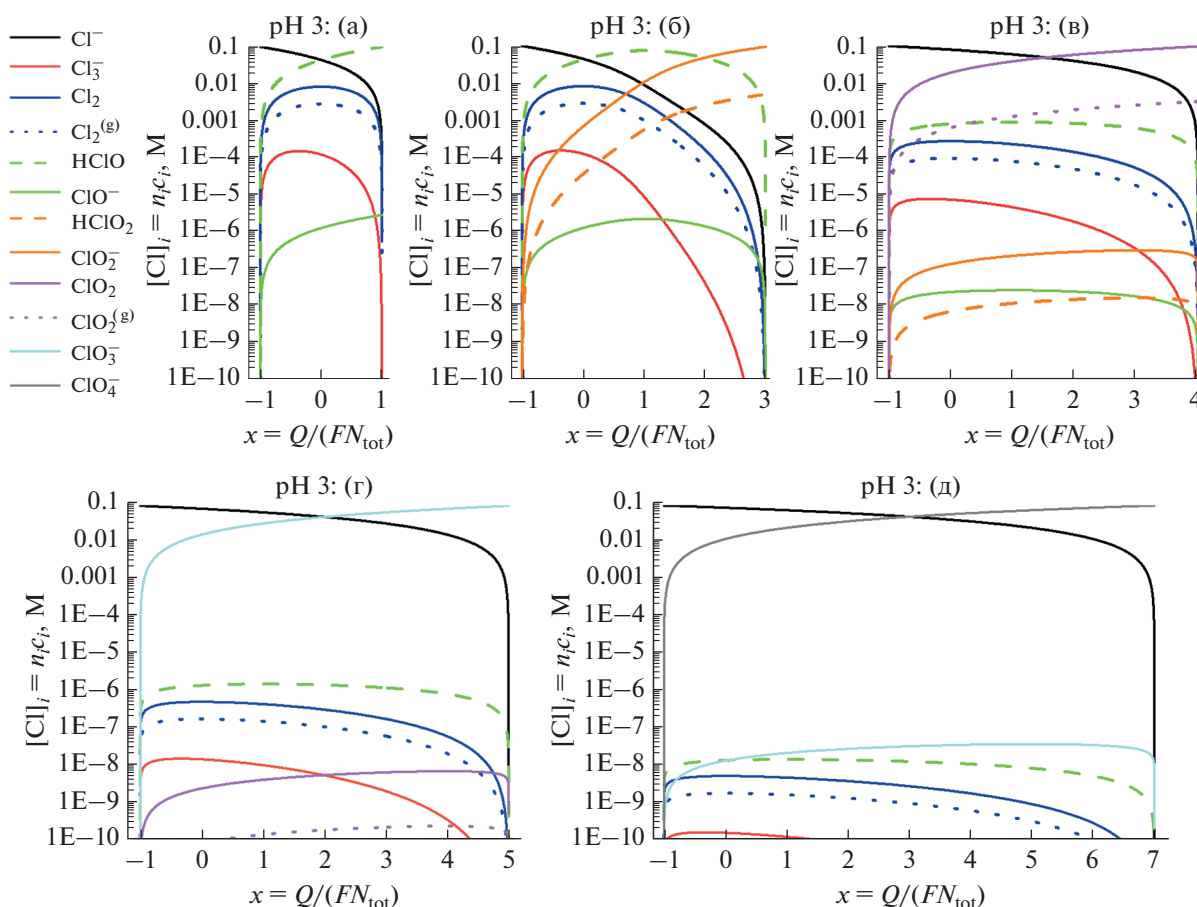


Рис. 4. pH равен 3. См. подпись к рис. 3.

происходит быстрое установление равновесия между компонентами редокс-пары $\text{ClO}_2/\text{HClO}_2$, то можно сделать вывод о том, что в этом случае расчет состава системы для варианта (б) приводит к *заведомо неверным результатам*, поскольку ClO_2 образуется автоматически, причем в больших количествах, что резко изменяет все остальные концентрации.

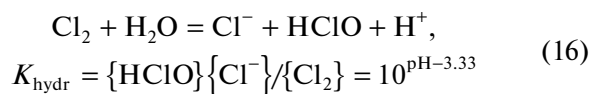
В то же время резкое возрастание компонента с наивысшей степенью окисления в вариантах (г) (ClO_3^-) и (д) (ClO_4^-) уже в области $x < 0$ приводит к подавлению вкладов компонентов с промежуточными степенями окисления +3 и +4 (а также +5 для варианта (д)), тогда как компоненты с низкими степенями окисления (от -1 до $+1$ включительно) дают заметные вклады для этих вариантов во всем интервале значений x .

pH 3

На рис. 4 показаны соответствующие результаты для pH раствора, равного 3, что позволяет сравнить предсказания для сильно- и слабокис-

лых растворов. Бросается в глаза резкое изменение общего характера эволюции для вариантов (а)–(г): если при pH 0 он имел *ступенчатый* вид – с ростом степени окисления между $x = -1$ и $x = 0$ происходил переход Cl^- в Cl_2 (в обеих фазах) и Cl_3^- , который затем сменялся соответствующим соединением с положительной степенью окисления – то при pH 3 в большинстве вариантов (кроме (б)) имеет место *прямой* переход между Cl^- и соединением с наивысшей положительной степенью окисления для этого варианта.

Это глобальное изменение связано, прежде всего, с величиной константы равновесия процесса гидролиза Cl_2 :



(вычислено из величин стандартных потенциалов редокс-пар Cl_2/Cl^- и HClO/Cl^- в табл. 2 работы [33] на основе данных [31]; экспериментальные данные для $\lg K_{\text{hydr}} - \text{pH}$ лежат в пределах от -3.30 до -2.98 при ионной силе раствора от 0 до 1 М

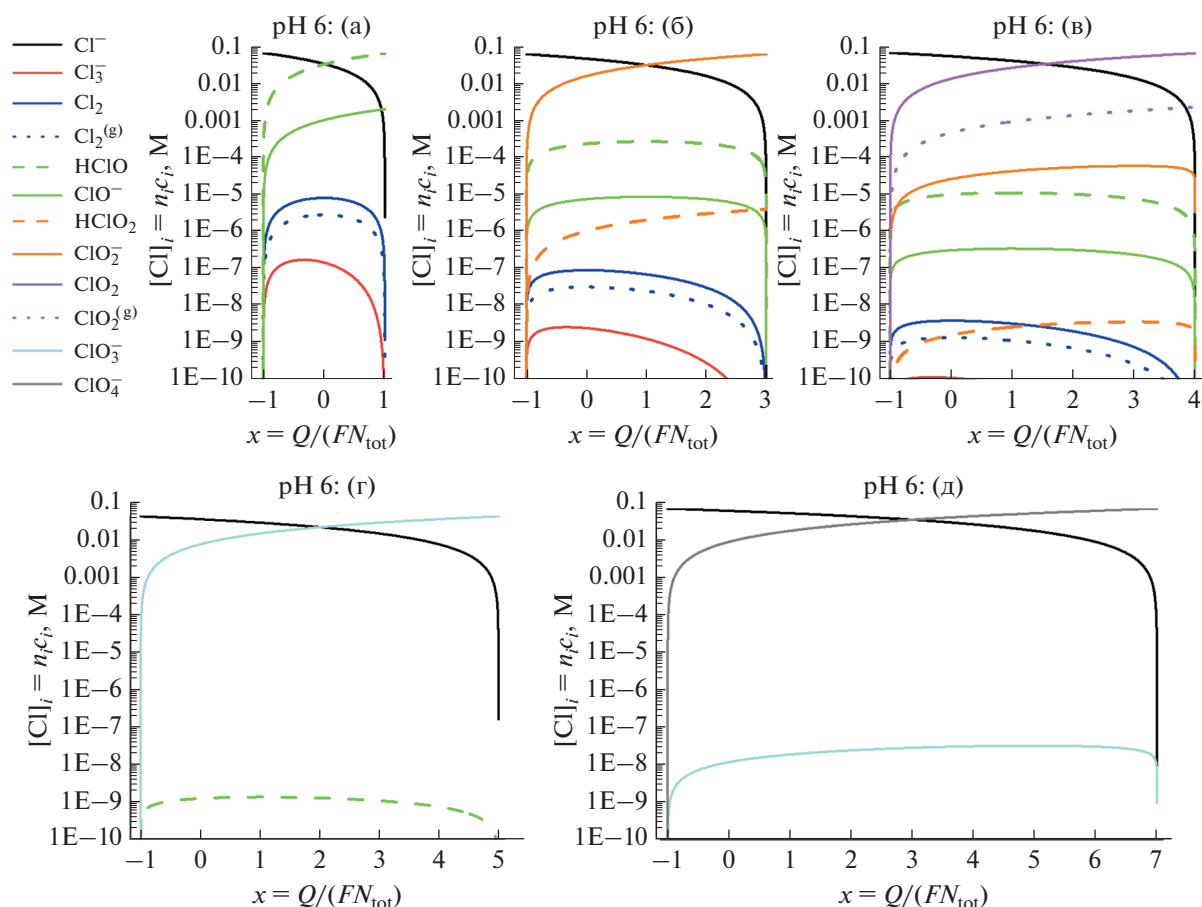


Рис. 5. pH равен 6. См. подпись к рис. 3.

[10]) в сочетании с относительно низкой суммарной концентрацией атомов хлора в системе $c_{\text{tot}} = 0.1 \text{ M}$.

В результате даже для вариантов (а) и (б) концентрация Cl_2 при pH 3 оказывается в несколько раз меньше меньшего из сомножителей в формуле (16), т.е. концентраций Cl^- и HClO , которые становятся наивысшими для этих вариантов при $-1 < x < 1$ – с последующим переходом между HClO и ClO_2^- в окрестности $x = 2$ для варианта (б). Это изменение основных концентраций заметно деформирует кривые для “малых компонентов”.

Еще сильнее меняется – по этой же причине – картина для вариантов (в) и (г), где вместо сложной эволюции в промежуточном основном соединением (Cl_2) имеет место прямой переход между начальным и конечным компонентами, тогда как концентрации “малых компонентов” намного ниже – на 2–3 десятичных порядка в варианте (в) и на 5–6 порядков в варианте (г). Еще сильнее разница для варианта (д).

pH 6

Обнаруженная при переходе от pH 0 к pH 3 тенденция *исчезновения* промежуточных состояний на диаграмме Пурбэ и, соответственно, *ступенчатых* переходов основной части атомов хлора между соединениями с наименьшей (Cl^-) и наивысшей (для данного варианта) степенями окисления приводит к полному отсутствию таковых при pH 6 (рис. 5). Более того, заметные вклады “малых компонентов” наблюдаются только для ClO^- в варианте (а), для HClO , ClO^- и HClO_2 в варианте (б) и для $\text{ClO}_2^{\text{gas}}$, ClO_2^- и HClO в варианте (в), тогда как концентрации Cl_2 и Cl_3^- еще намного ниже. Вклады “малых компонентов” вообще очень малы для вариантов (г) и (д) из-за энергетической выгоды начального и конечного состояний системы.

pH 10

Тенденция к уменьшению вкладов “малых компонентов” продолжается и при переходе от

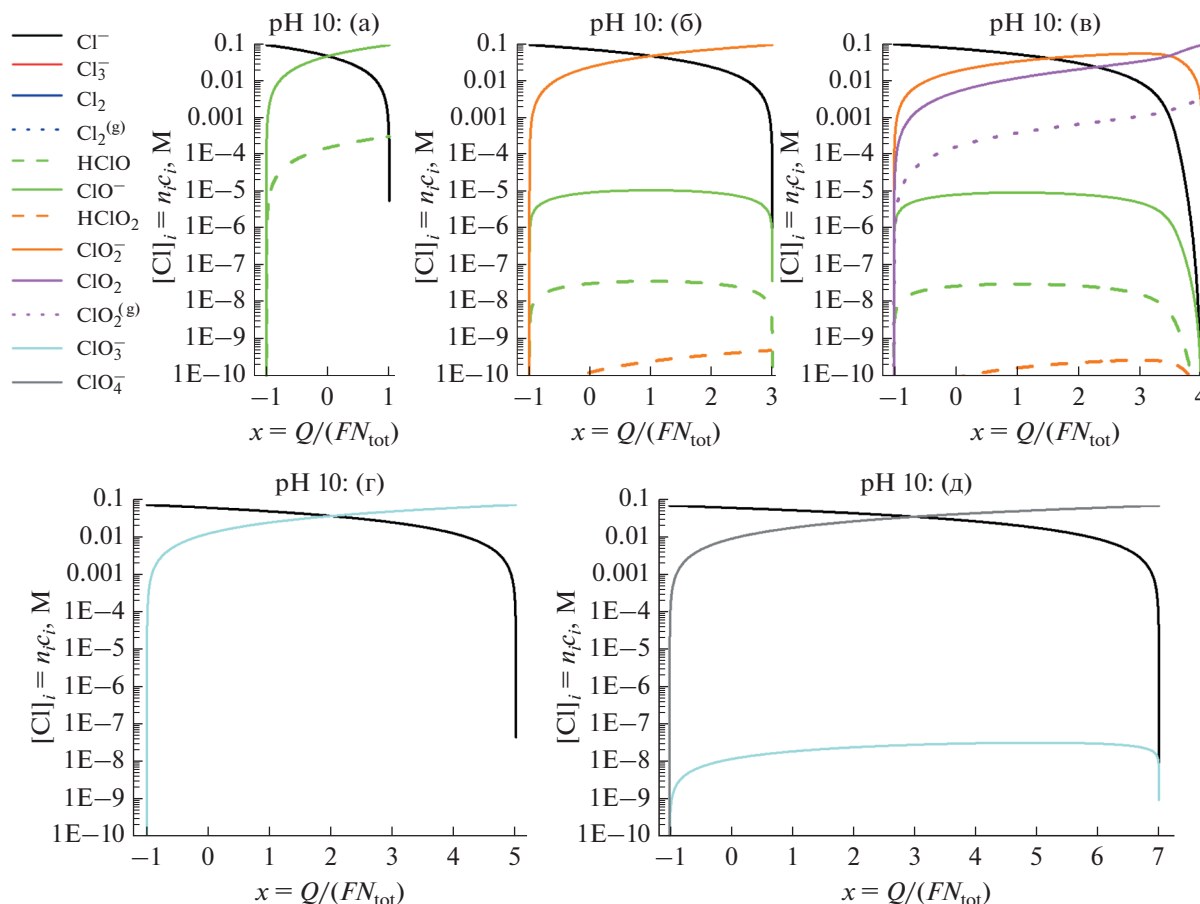


Рис. 6. pH равен 10. См. подпись к рис. 3.

pH 6 к pH 10 (рис. 6). Единственным исключением является вариант (в), где в переход между начальным (Cl^-) и конечным (ClO_2) компонентами системы вмешивается ClO_2^- , который становится наибольшим вкладом в интервале x примерно от 1.5 до 3.5, тогда концентрации двух других компонентов заметно ниже – впрочем, не более, чем в несколько раз. Такое поведение обусловлено близостью величин потенциалов редокс-переходов между любой парой из этих трех компонентов – около 1.0 В с. в. э. – в соответствии с рис. 1 для pH 10. Заметные вклады к ним дают $\text{ClO}_2^{\text{gas}}$ и HClO , тогда как концентрации остальных компонентов очень малы.

ЗАВИСИМОСТИ СОСТАВА СИСТЕМЫ ОТ РАВНОВЕСНОГО ПОТЕНЦИАЛА ЭЛЕКТРОДА

При каждом значении pH раствора и любом варианте эволюции (а)–(д) существует однозначное соответствие между равновесным потенциалом системы E , который может быть измерен индикаторным электродом, и средней степенью

окисления атомов хлора системы x , т.е. ее нормированным суммарным редокс-зарядом Q в формуле (15). Поэтому все иллюстрации для зависимости состава системы от x могут быть преобразованы в зависимости состава от потенциала E , которые даются ниже (рис. 7–10).

Можно отметить следующую общую закономерность: как видно из рис. 1 и всех рисунков предыдущего раздела переход от варианта (а) к варианту (д) через промежуточные варианты (б), (в) и (г) при постоянном pH раствора сопровождается *монотонным расширением* интервала изменения x от 2 (интервал от -1 до $+1$) до 8 (интервал от -1 до $+7$). Как видно из рисунков ниже, противоположная тенденция имеет место для зависимости состава от потенциала: тот же переход между вариантами приводит к *монотонному сужению* интервала потенциалов.

Еще одной закономерностью рисунков данного раздела является *прямолинейность* графиков для всех “малых компонентов” i в этих полулогарифмических координатах. Такая форма является следствием линейных зависимостей логарифмов концентраций от потенциала в соотношении

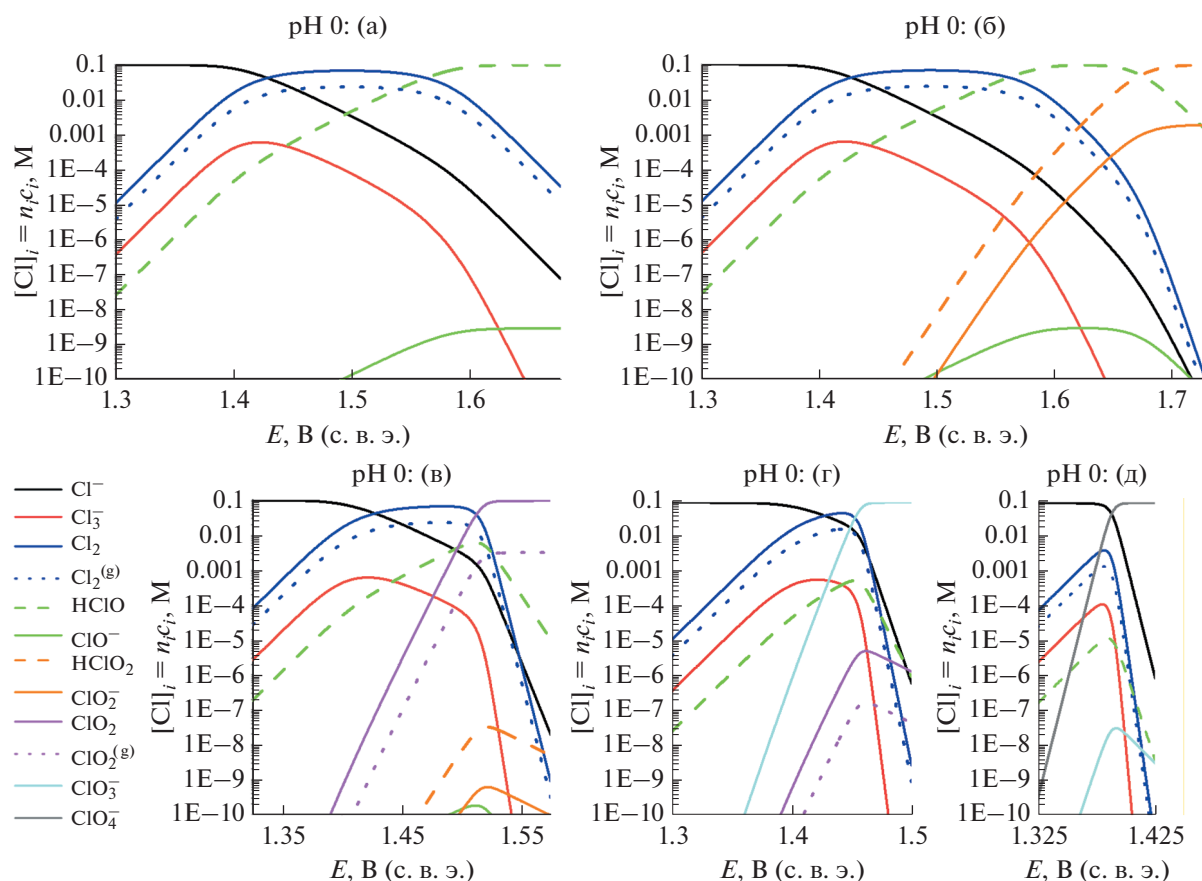


Рис. 7. Зависимость состава системы, т.е. концентраций атомов хлора в каждом компоненте системы $[Cl]_i = n_i c_i$ (в логарифмическом масштабе) от равновесного потенциала индикаторного электрода E для вариантов эволюции системы (а)–(д) (варианты указаны над каждым рисунком). pH равен 0. Остальные параметры указаны в подписи к рис. 1.

ях Нернста для редокс-перехода между этим “малым” (i) и *доминирующим* компонентами, тогда как концентрация последнего в этом интервале потенциалов близка к константе ввиду условия (14) для суммы концентраций всех компонентов. В результате наклон графика, деленный на нернстовский множитель RT/F , определяется частным от деления числа переносимых электронов n на стехиометрический коэффициент при “малом компоненте” i в схеме этой редокс-реакции — со знаком плюс или минус в зависимости от того, является ли “малый компонент” в этой схеме реакции окислителем или восстановителем. Так как смена доминирующего компонента системы происходит, как правило, в узком интервале потенциалов, при этом изменяется редокс-реакция, которая определяет концентрацию того же “малого компонента” i , и, соответственно, в этом же интервале потенциалов изменяется и наклон графика.

Так как все графики, отвечающие определенным значениям pH и определенному варианту эволюции, получаются непосредственным пересчетом величины x на величину E , все качествен-

ные выводы предыдущего раздела остаются справедливыми и для рисунков ниже.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный выше анализ показал, что эволюция как равновесного потенциала индикаторного электрода E (рис. 1), так и состава системы (рис. 3–6) в зависимости от средней степени окисления атомов хлора в системе x существенно различается для 5 вариантов ее описания (а)–(д), а также в зависимости от pH раствора. При сопоставлении с экспериментальными данными по изменению как потенциала E , так и состава раствора посредством окислительного или восстановительного электролиза следует учитывать:

- измерение потенциала должно проводиться индикаторным электродом, т.е. без пропуска тока и, по возможности, без изменения им локального состава раствора у поверхности электрода;

- для регистрации эволюции суммарного редокс-заряда системы необходимо минимизиро-

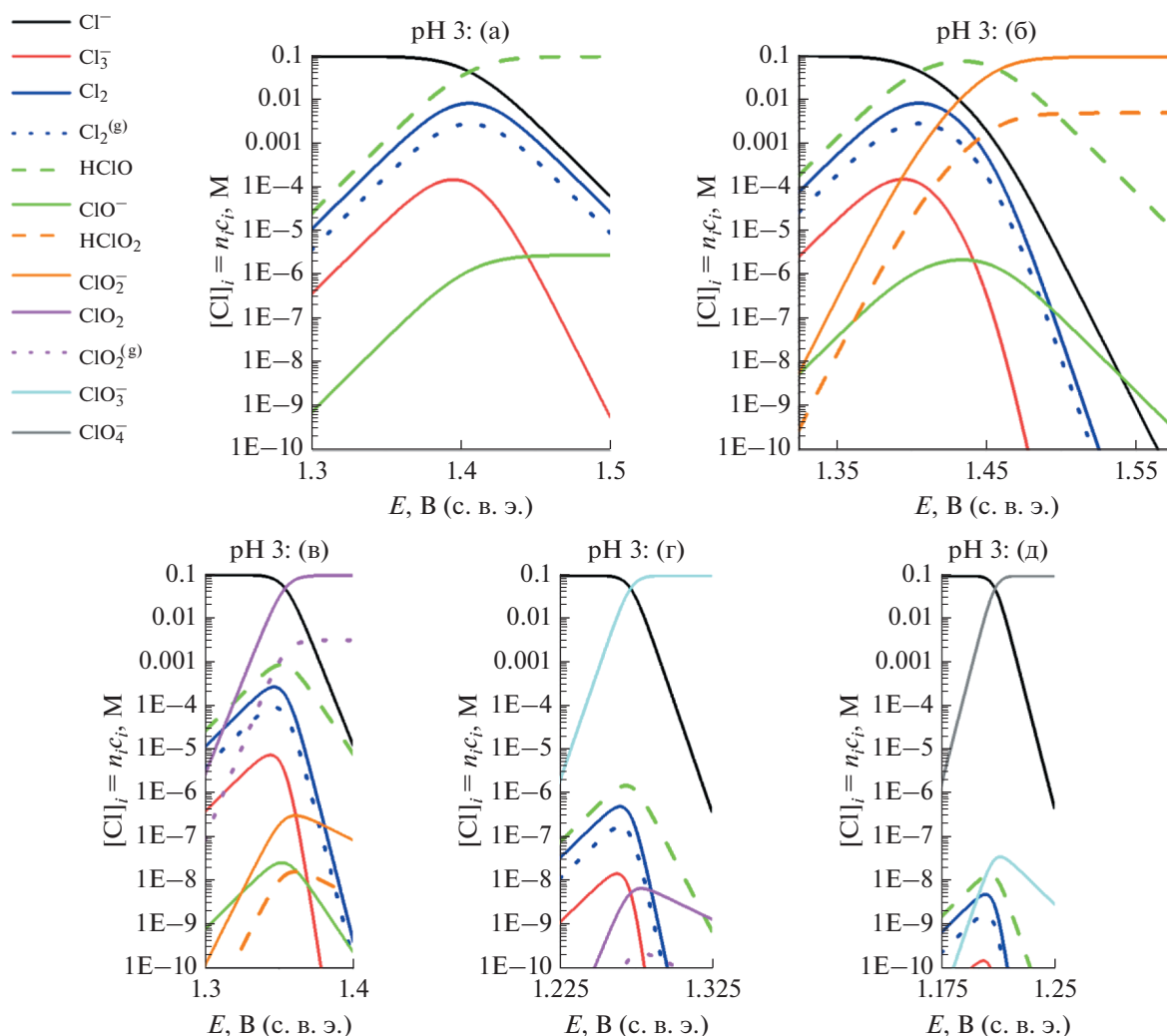


Рис. 8. pH равен 3. См. подпись к рис. 7.

вать долю заряда электролиза на посторонние процессы, не связанные с изменением степени окисления атомов хлора. К ним относятся, прежде всего, реакция выделения кислорода и редокс-процессы из-за деградации материала электрода. Поэтому следует использовать соответствующие электродные материалы, в частности допированный бором алмаз (BDD) или смешанные оксиды (DSA) [46, 47].

Так как из-за длительного процесса при очень высоких анодных потенциалах трудно полностью избежать этих проблем, то важно дополнять эти электрохимические сведения дополнительными данными, прежде всего спектроскопическими, в частности *in situ* спектрами в УФ-видимом диапазоне.

Можно ожидать, что из-за высокой устойчивости анионов ClO_4^- и ClO_3^- далеко за пределами их термодинамической стабильности варианты (д) и

(г) с их участием в редокс-равновесиях вряд ли реализуются в реальных условиях. Напротив, сравнительно быстрое редокс-равновесие между соединениями $\text{Cl}(+3)$ и ClO_2 , особенно в сильно-кислых растворах, представляет свидетельство в пользу варианта (в) с участием ClO_2 по сравнению с вариантом (б), где это соединение игнорируется. В этом контексте вывод о кардинальном изменении эволюций для этих двух вариантов (см. в частности, диаграммы для них на рис. 2) приобретает особую важность. В то же время остается открытым вопрос об условиях, когда переходы между этими соединениями $\text{Cl}(+3)$ и ClO_2 , с одной стороны, и компонентами со степенями окисления хлора от -1 до $+1$, с другой стороны, являются достаточно быстрыми, чтобы обеспечить их равновесное распределение в соответствии с предсказаниями варианта (в).

Сопоставление предсказаний для каждого из рассмотренных вариантов эволюции при различ-

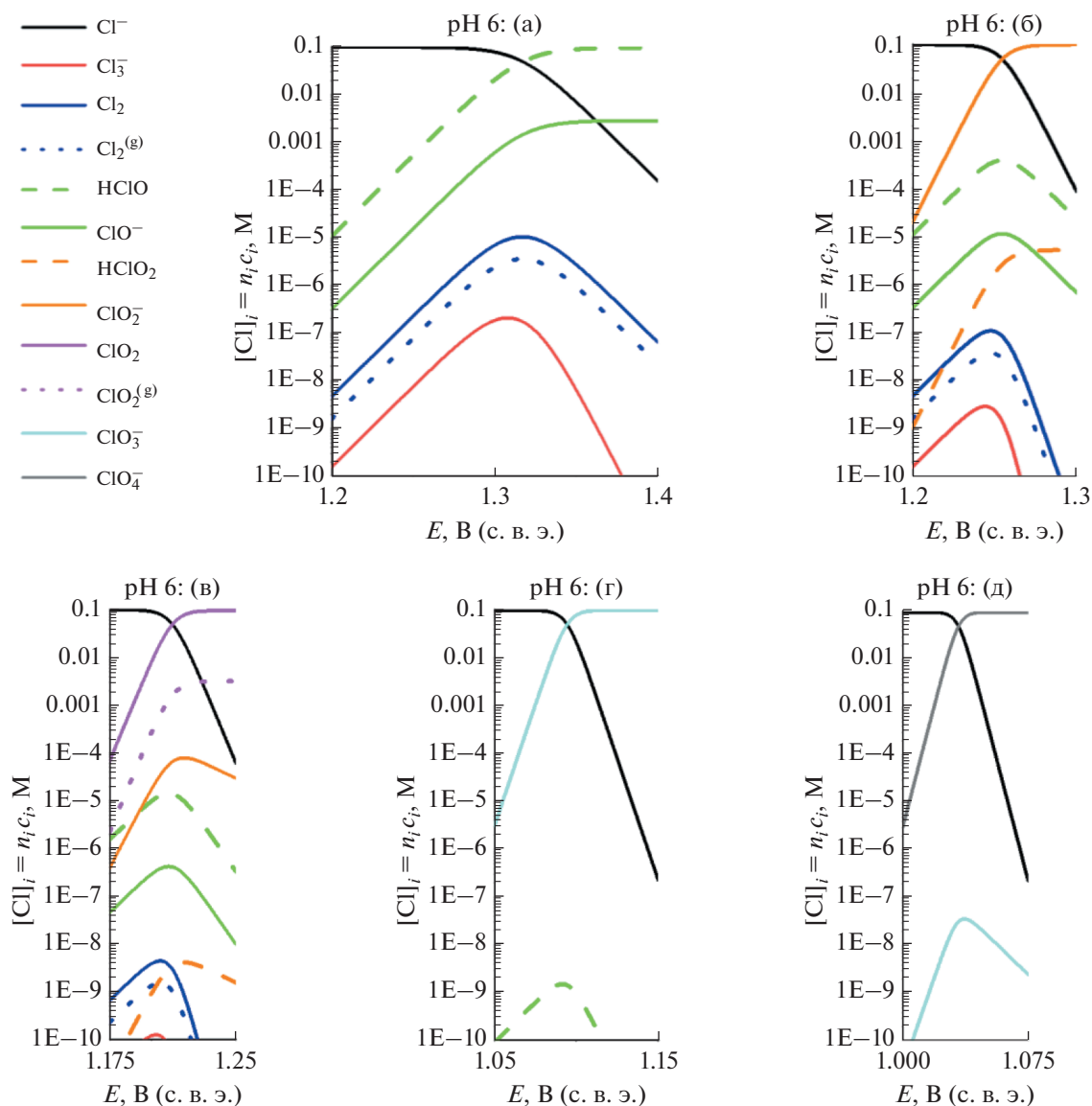


Рис. 9. pH равен 6. См. подпись к рис. 7.

ных pH раствора показывает их существенную зависимость от этого глобального параметра системы. В частности, для сильноокислых растворов характерно сосуществование (при определенном потенциале E или средней степени окисления x) многочисленных компонентов с большими или заметными вкладами в суммарную концентрацию c_{tot} , а также ступенчатый характер изменения компонента с наибольшей концентрацией. Эта тенденция сменяется с ростом pH раствора: число компонентов с достаточно большими вкладами в суммарную концентрацию существенно уменьшается, а переход между доминированием соединений с наиболее низкой (Cl^-) и наиболее высокой (для данного варианта эволюции) степенями

окисления происходит в узком интервале E или x и без перехода в промежуточные соединениями.

Непосредственное применение проведенных в работе расчетов относится прежде всего к окислительному электролизу хлорида щелочного металла при различных pH раствора. При этом можно исключить “термодинамический вариант (д)”, согласно которому уже при относительно низких потенциалах должен происходить прямой переход Cl^- в перхлорат-анион ClO_4^- , поскольку его отсутствие даже на продолжительных интервалах времени хорошо известно.

Что касается остальных вариантов эволюции состава (а)–(г), то в сильноокислых растворах (pH 0) первым этапом окисления должен быть переход

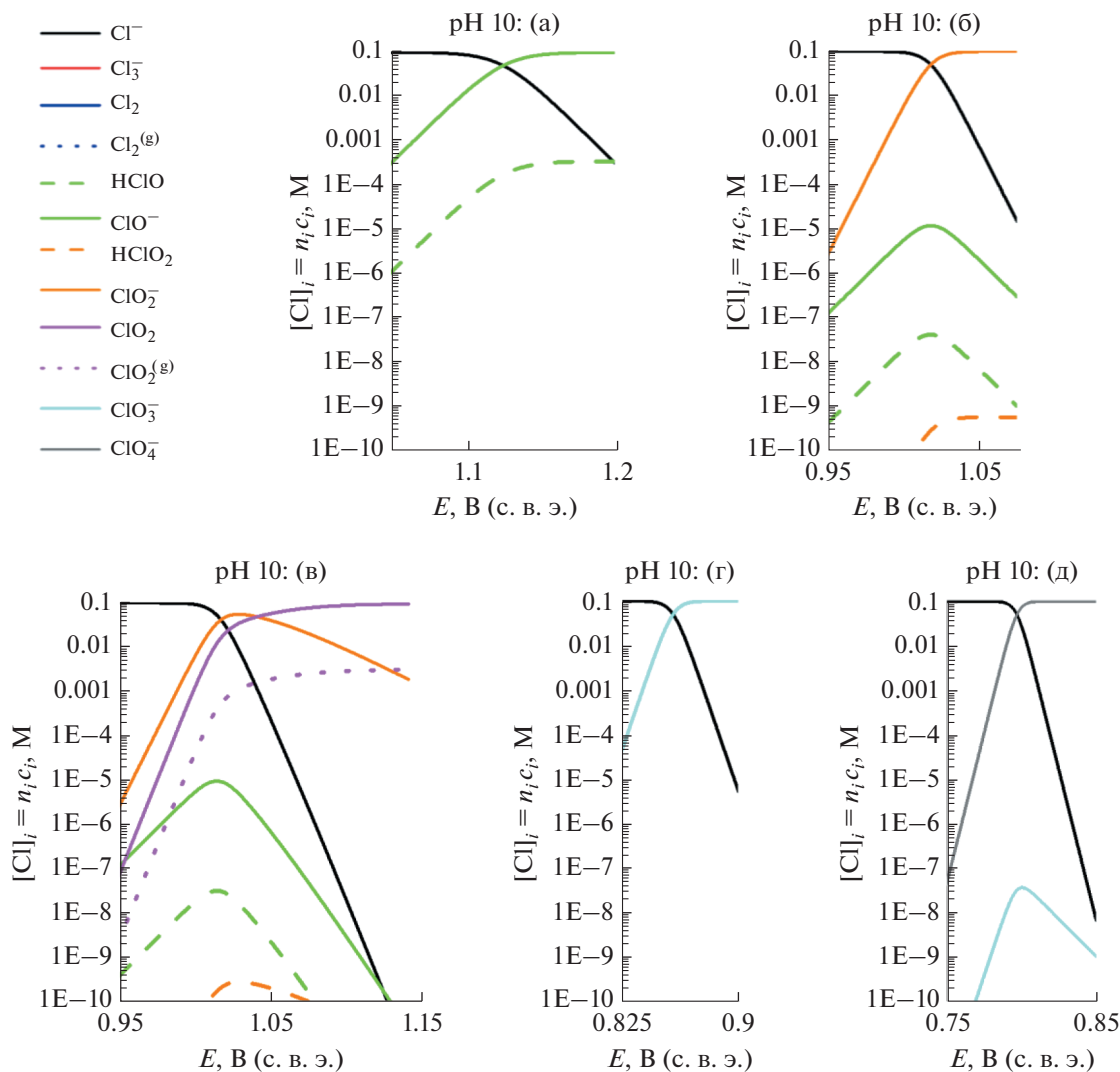


Рис. 10. pH равен 10. См. подпись к рис. 7.

Cl^- в $\text{Cl}_2/\text{Cl}_3^-$, и только при дальнейшем значительном повышении потенциала следует переход в соответствующее кислородсодержащее соединение хлора, причем на этом этапе варианты (а)–(б), (в) и (г) начинают резко различаться. Это расхождение происходит, по расчетам, в интервале потенциалов 1.45–1.5 В, однако из-за омических эффектов при пропускании достаточно сильного тока в ходе электролиза приходится накладывать еще более высокие потенциалы, что приводит к побочным реакциям выделения кислорода из воды и/или деградации материала электрода. Поэтому для проведения таких экспериментов предпочтительно использовать наиболее подходящие электродные материалы – прежде всего допированный бором алмаз.

Что касается первого этапа процесса окисления при pH 0 (до $\text{Cl}_2/\text{Cl}_3^-$), он представляет аналог

превращения Br^- в $\text{Br}_2/\text{Br}_3^-$, который успешно изучался с использованием комбинации электрохимических и спектроскопических методов [37]. Соответствующий переход для случая хлора представляет заметно бóльшие трудности как из-за намного более высокого потенциала перехода (около 1.4 В по сравнению примерно с 1.1 В для брома), так и из-за более медленной кинетики этого процесса, особенно на каталитически неактивных электродных материалах.

Предсказанные эволюции для вариантов (а)–(г) при более высоких pH резко отличаются от случая pH 0. Это различие обусловлено смещением равновесия реакции гидролиза Cl_2 при этих условиях в сторону продуктов гидролиза, так что Cl_2 и Cl_3^- образуются в ходе эволюции лишь в относительно небольших количествах, а окисление Cl^- приводит непосредственно к кислородсодер-

жащему компоненту, специфическому для каждого из вариантов эволюции; единственными исключениями являются эволюции для варианта (б) при рН 3, а также для варианта (в) при рН 10. С ростом рН потенциалы переходов заметно снижаются, однако следует учитывать, что аналогичное снижение потенциала имеет место и для кислородной реакции.

Из-за указанных выше проблем с надежным измерением как заряда, истраченного на изменение степени окисления атомов хлора в этих соединениях, так и индикаторного потенциала становится особенно важным сочетать электрохимические измерения с данными других методов, в частности спектроскопии в УФ-видимом диапазоне. В то время как наиболее стабильные соединения: Cl^- , ClO_3^- и ClO_4^- имеют очень низкие экстинкции, остальные соединения: Cl_2 , Cl_2^- , HClO , ClO^- , HClO_2 , ClO_2^- и ClO_2 обладают характерными полосами поглощения [10, 48–50], причем максимальные экстинкции трихлорид-аниона и диоксида хлора довольно велики, так что основной проблемой для измерения всех их концентраций является перекрывание этих полос поглощения – с трудностью разделения вкладов каждого вещества в суммарное поглощение.

Восстановительный электролиз кислородсодержащих соединений имеет то преимущество, что омические эффекты, приводящие к сдвигу приложенных потенциалов по сравнению с равновесными, в данном случае *понижают* их величины, таким образом снижая вклады в ток побочных процессов. Ввиду высокой устойчивости ClO_4^- и ClO_3^- анионов далеко за пределами их термодинамической стабильности подобные эксперименты представляют интерес для соединений со степенями окисления +4 и +3, поскольку высокая обратимость процесса гидролиза Cl_2 с образованием Cl^- и соединения $\text{Cl}(+1)$ (HClO или/и ClO^- в зависимости от рН) надежно установлена [10]. Согласно [23–26], возможны взаимные превращения ClO_2 и ClO_2^- или/и HClO_2 (в зависимости от рН) на электроде, что является аргументом в пользу варианта (в) по сравнению с вариантом (б). Необходимы дальнейшие эксперименты в области достаточно высоких значений потенциала индикаторного электрода, когда различаются предсказания расчетов для вариантов (а)–(в).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ): грант № 20-63-46041.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chen, R., Trieu, V., Schley, B., Natter, H., J. Kintrup, J., Bulan, A., Weber, R., and Hempelmann, R., Anodic Electrocatalytic Coatings for Electrolytic Chlorine Production: A Review, *Z. Phys. Chem.*, 2013, vol. 227, p. 651.
<https://doi.org/10.1524/zpch.2013.0338>
- Crook, J. and Mousavi, A., The chlor-alkali process: A review of history and pollution, *Environmental Forensics*, 2016, vol. 17, no. 3, p. 21.
<https://doi.org/10.1080/15275922.2016.1177755>
- Kelsall, G.H., Welham, N.J., and Diaz, M.A., Thermodynamics of $\text{Cl-H}_2\text{O}$, $\text{Br-H}_2\text{O}$, $\text{I-H}_2\text{O}$, $\text{Au-Cl-H}_2\text{O}$, $\text{Au-Br-H}_2\text{O}$ and $\text{Au-I-H}_2\text{O}$ systems at 298 K, *J. Electroanal. Chem.*, 1993, vol. 361, nos. 1–2, p. 13.
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)87034-S](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)87034-S)
- Pourbaix, M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974. Section 20.2 (Chlorine), p. 590–603.
- Vogt, H., Balej, J., Bennett, J.E., Wintzer, P., Sheikh, S.A., Gallone, P., Vasudevan, S., and Pelin, K., *Chlorine Oxides and Chlorine Oxygen Acids*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Ullmann, F., Ed, Berlin: Wiley Online Library, 2010, p. 622.
https://doi.org/10.1002/14356007.a06_483.pub2
- Viswanathan, K. and Tilak, B.V., Chemical, electrochemical, and technological aspects of sodium chlorate manufacture, *J. Electrochem. Soc.*, 1984, vol. 131, no. 7, p. 1551.
<https://doi.org/10.1149/1.2115908>
- Wulff, J. and Cornell, A., Cathodic current efficiency in the chlorate process, *J. Appl. Electrochem.*, 2007, vol. 37, p. 181.
<https://doi.org/10.1007/s10800-006-9263-3>
- Vacca, A., Mascia, M., Palmas, S., Mais, L., and Rizzardi, S., On the formation of bromate and chlorate ions during electrolysis with boron doped diamond anode for seawater treatment, *J. Chem. Technol. & Biotechnol.*, 2013, vol. 88, no. 12, p. 2244.
<https://doi.org/10.1002/jctb.4095>
- Karlsson, R.K.B. and Cornell, A., Selectivity between Oxygen and Chlorine Evolution in the Chlor-Alkali and Chlorate Processes, *Chem. Rev.*, 2016, vol. 116, no. 5, p. 2982.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00389>
- Wang, T.X. and Margerum, D.W., Kinetics of Reversible Chlorine Hydrolysis: Temperature Dependence and General-Acid/Base-Assisted Mechanisms, *Inorg. Chem.*, 1994, vol. 33, no. 6, p. 1050.
<https://doi.org/10.1021/ic00084a014>
- Alves, W.A., Téllez, C.A., Sala, S.O., Santos, P.S., and Faria, R.B., Dissociation and rate of proton transfer of HXO_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) in aqueous solution determined by Raman spectroscopy, *J. Raman Spectroscopy*, 2001, vol. 32, p. 1032.
<https://doi.org/10.1002/jrs.794>

12. Tarasevich, M.R., Sadkowsky, A., and Yeager, E., *Oxygen Electrochemistry, In Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Horsman, P., Conway, B.E., and Yeager, E., Eds, Boston: Springer, 1983, p. 301.
13. Reier, T., Oezaslan, M., and Strasser, P., Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt Catalysts: A Comparative Study of Nanoparticles and Bulk Materials, *ACS Catal.*, 2012, vol. 2, p. 1765. <https://doi.org/10.1021/cs3003098>
14. Skrabal, A. and Schreiner, H., Die Reduktionsgeschwindigkeit der Chlorsäure und Bromsäure, *Monatshfte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 1934, Bd. 65, Nr. 1, S. 213. <https://doi.org/10.1007/bf01522061>
15. Bray, W.C., An oxide of iodine, I_2O_2 , an intermediate compound, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, vol. 52, p. 3580. <https://doi.org/10.1021/ja01372a017>
16. Taube, H. and Dodgen, H., Applications of Radioactive Chlorine to the Study of the Mechanisms of Reactions Involving Changes in the Oxidation State of Chlorine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, vol. 71, no. 10, p. 3330. <https://doi.org/10.1021/ja01178a016>
17. Lenzi, F. and Rapson, W.H., Effets ioniques spécifiques sur le taux de formation du ClO_2 par la réaction chlorure–chlorate, *Canad. J. Chem.*, 1968, vol. 46, no. 6, p. 979. <https://doi.org/10.1139/v68-160>
18. Schmitz, G., Kinetics and mechanism of the iodate–iodide reaction and other related reactions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, vol. 1, no. 8, p. 1909. <https://doi.org/10.1039/a809291e>
19. Sant'Anna, R.T.P., Santos, C.M.P., Silva, G.P., Ferreira, R.J.R., Oliveira, A.P., Côrtes, C.E.S., and Faria, R.B., Kinetics and mechanism of chlorate–chloride reaction, *J. Brazil. Chem. Soc.*, 2012, vol. 23, no. 8, p. 1543. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012005000017>
20. Pillai, K.C., Kwon, T.O., Park, B.B., and Moon, I.S., Studies on process parameters for chlorine dioxide production using IrO_2 anode in an un-divided electrochemical cell, *J. Hazardous Mater.*, 2009, vol. 164, no. 2–3, p. 812. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.090>
21. Pillai, K.C., Kwon, T.O., Park, B.B., and Moon, I.S., Using RuO_2 anode for chlorine dioxide production in an un-divided electrochemical cell, *Water Sci. & Technol.*, 2010, vol. 61, no. 8, p. 2151. <https://doi.org/10.2166/wst.2010.131>
22. Tian, M., Li, Y.Y., Sun, H.C., Yang, L.J., and Li, Z.L., Preparation of Chlorine Dioxide by Electrocatalytic Reduction of Sodium Chlorate, *Advanced Mater. Res.*, 2013, vols. 781–784, p. 342. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.781-784.342>
23. Raspi, G. and Pergola, F., Voltammetric behaviour of chlorites and chlorine dioxide on a platinized–platinum microelectrode with periodical renewal of the diffusion layer and its analytical applications, *J. Electroanal. Chem. and Interfac. Electrochem.*, 1969, vol. 20, no. 3, p. 419. [https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(69\)80171-3](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(69)80171-3)
24. Pergola, F., Guidelli, R., and Raspi, G., Potentiostatic study of heterogeneous chemical reactions. ClO_2 – ClO_2^- – Cl^- system on platinized platinum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, vol. 92, no. 9, p. 2645. <https://doi.org/10.1021/ja00712a010>
25. Lipsztajn, M., Electrolytic protection of chlorine dioxide, Patent 4,767,510 (USA), 1988.
26. Sinkaset, N., Nishimura, A.M., Pihl, J.A., and Trogler, W.C., Slow Heterogeneous Charge Transfer Kinetics for the ClO_2^-/ClO_2 Redox Couple at Platinum, Gold, and Carbon Electrodes. Evidence for Nonadiabatic Electron Transfer, *J. Phys. Chem. A*, 1999, vol. 103, no. 49, p. 10461. <https://doi.org/10.1021/jp992693f>
27. Gomez-Gonzalez, A., Ibanez, J.G., Vasquez-Medrano, R., Zavala-Araiza, D., and Paramo-Garcia, U., Electrochemical Paired Convergent Production of ClO , *ECS Trans.*, 2009, vol. 20, no. 1, p. 91. <https://doi.org/10.1149/1.3268376>
28. Gomez-Gonzalez, A., Ibanez, J.G., Vasquez-Medrano, R.C., Paramo-Garcia, U., and Zavala-Araiza, D., Cathodic Production of ClO_2 from $NaClO_3$, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, no. 7, p. E113. <https://doi.org/10.1149/1.3121588>
29. Schmitz, G. and Rooze, H., Mécanisme des réactions du chlorite et du dioxyde de chlore. 5. Cinétique de la réaction chlorite–bromure, *Canad. J. Chem.*, 1987, vol. 65, no. 3, p. 497. <https://doi.org/10.1139/v87-086>
30. Ni, Y. and Yin, G., Disproportionation of Chlorous Acid at a Strong Acidity, *Industrial & Engineering Chem. Res.*, 1998, vol. 37, no. 6, p. 2367. <https://doi.org/10.1021/ie970608p>
31. Mussini, T. and Longhi, P., *The Halogens. Bromine, in Standard potentials in aqueous solutions*, Bard, A.J., Parsons, R., and Jordan J., Eds., New York: Marcel Dekker Inc., 1985, p. 78. https://books.google.ru/books?id=fuJV1H18KtEC&pg=PA67&hl=ru&source=gbs_toc_r&cad=4#v=onepage&q&f=false
32. Lide, D.R., *CRC handbook of chemistry and physics*, vol. 84, New York: CRC press, 2004.
33. Задер, П.А., Конев, Д.В., Гун, Дж., Лев, О., Воротынцев, М.А. Теоретический анализ изменения состава системы при электролизе кислого водного раствора хлорида. *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С. 614. [Zader, P.A., Konev, D.V., Gun, J., Lev, O., and Vorotyntsev, M.A., Theoretical analysis of system's composition changes in the course of electrolysis of acidic aqueous chloride solution, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, № 10.]
34. Конев, Д.В., Гончарова, О.А., Толмачев, Ю.В., Воротынцев, М.А. О роли диоксида хлора в процессе электровосстановления хлоратов при низких pH. *Электрохимия*. 2022. Т. 58. в печати. [Konev, D.V., Goncharova, O.A., Tolmachev, Yu.V., and Vorotyntsev, M.A., On the role of chlorine dioxide in chlorate electroreduction process at low pH, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, in press.]
35. Tolmachev, Y.V., Pyatkovskiy, A., Ryzhov, V.V., Konev, D.V., and Vorotyntsev, M.A., Energy cycle based on a high specific energy aqueous flow battery and its potential use for fully electric vehicles and for direct solar-to-chemical energy conversion, *J. Solid State Electrochem.*, 2015, vol. 19, p. 2711. <https://doi.org/10.1007/s10008-015-2805-z>

36. Vorotyntsev, M.A., Antipov, A.E., and Konev, D.V., Bromate anion reduction: novel autocatalytic (EC^{''}) mechanism of electrochemical processes. Its implication for redox flow batteries of high energy and power densities, *Pure Appl. Chem.*, 2017, vol. 89, no. 10, p. 1429.
<https://doi.org/10.1515/pac-2017-0306>
37. Петров, М.М., Локтионов, П.А., Конев, Д.В., Антипов, А.Е., Астафьев, Е.А., Воротынцев, М.А. Эволюция состава анолита при окислительном электролизе серноокислого раствора бромид натрия. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 95. [Petrov, M.M., Loktionov, P.A., Konev, D.V., Antipov, A.E., Astafiev, E.A., and Vorotyntsev, M.A., Evolution of Anolyte Composition in the Oxidative Electrolysis of Sodium Bromide in a Sulfuric Acid Medium, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 1223.]
38. Petrov, M.M., Konev, D.V., Kuznetsov, V.V., Antipov, A.E., Glazkov, A.T., and Vorotyntsev, M.A., Electrochemically driven evolution of Br-containing aqueous solution composition, *J. Electroanal. Chem.*, 2019, vol. 836, p. 125.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.01.070>
39. Петров, М.М., Конев, Д.В., Антипов, А.Е., Карташова, Н.В., Кузнецов, В.В., Воротынцев, М.А. Теоретический анализ изменения состава раствора при анодном электролизе бромид. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 1307. [Petrov, M.M., Konev, D.V., Antipov, A.E., Kartashova, N.V., Kuznetsov, V.V., and Vorotyntsev, M.A., Theoretical Analysis of Changes in the Solution Composition during Anodic Electrolysis of Bromide, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 1058.]
40. Петров, М.М., Конев, Д.В., Антипов, А.Е., Карташова, Н.В., Кузнецов, В.В., Воротынцев, М.А. Теоретический анализ изменения состава системы при окислительном электролизе раствора бромид: зависимость от рН. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 978. [Petrov, M.M., Konev, D.V., Antipov, A.E., Kartashova, N.V., Kuznetsov, V.V., and Vorotyntsev, M.A., Theoretical Analysis of Changes in the System's Composition in the Course of Oxidative Electrolysis of Bromide Solution: pH Dependence, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 883.]
41. Vorotyntsev, M.A., Konev, D.V., and Tolmachev, Y.V., Electroreduction of halogen oxoanions via autocatalytic redox mediation by halide anions: novel EC^{''} mechanism. Theory for stationary 1D regime, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 173, p. 779.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.099>
42. Modestov, A.D., Konev, D.V., Antipov, A.E., Petrov, M.M., Pichugov, R.D., and Vorotyntsev, M.A., Bromate electroreduction from sulfuric acid solution at rotating disk electrode: experimental study, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 259, p. 655.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.199>
43. Modestov, A.D., Konev, D.V., Tripachev, O.V., Antipov, A.E., Tolmachev, Y.V., and Vorotyntsev, M.A., A Hydrogen–Bromate Flow Battery for Air-Deficient Environments, *Energy Technol.*, 2018, vol. 6, p. 242.
<https://doi.org/10.1002/ente.201700447>
44. Modestov, A.D., Konev, D.V., Antipov, A.E., and Vorotyntsev, M.A., Hydrogen-bromate flow battery: can one reach both high bromate utilization and specific power? *J. Solid State Electrochem.*, 2019, vol. 23, p. 3075.
<https://doi.org/10.1007/s10008-019-04371-w>
45. Modestov, A.D., Andreev, V.N., Antipov, A.E., and Petrov, M.M., Novel Aqueous Zinc–Halogenate Flow Batteries as an Offspring of Zinc–Air Fuel Cells for Use in Oxygen-Deficient Environment, *Energy Technol.*, 2021, vol. 9, no. 9, p. 1.
<https://doi.org/10.1002/ente.202100233>
46. Bergman, M.E.H., Iourtchouk, T., and Rollin, J., The occurrence of bromate and perbromate on BDD anodes during electrolysis of aqueous systems containing bromide: first systematic experimental studies, *J. Appl. Electrochem.*, 2011, vol. 41, no. 9, p. 1109.
<https://doi.org/10.1007/s10800-011-0329-5>
47. Sáez, C., Sánchez-Carretero, A., Cañizares, P., and Rodrigo, M.A., Electrochemical synthesis of perbromate using conductive-diamond anodes, *J. Appl. Electrochem.*, 2010, vol. 40, no. 10, p. 1715.
<https://doi.org/10.1007/s10800-010-0108-8>
48. Buser, W. und Hanisch, H., Spektrophotometrische Untersuchung saurer Chloritlösungen, *Helvetica Chimica Acta*, 1952, vol. 35, no. 310, p. 2547.
<https://doi.org/10.1002/hlca.19520350740>
49. Chen, T., Spectrophotometric Determination of Microquantities of Chlorate, Chlorite, Hypochlorite, and Chloride in Perchlorate, *Anal. Chem.*, 1967, vol. 39, no. 7, p. 804.
<https://doi.org/10.1021/ac60251a023>
50. Wang, T.X., Kelley, M.D., Cooper, J.N., Beckwith, R.C., and Margerum, D.W., Equilibrium, Kinetic, and UV-Spectral Characteristics of Aqueous Bromine Chloride, Bromine, and Chlorine Species, *Inorg. Chem.*, 1994, vol. 33, no. 25, p. 5872.
<https://doi.org/10.1021/ic00103a040>