

Том 60, Номер 4

ISSN 0424-8570
Апрель 2024

ЭЛЕКТРОХИМИЯ



НАУКА
— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 60, номер 4, 2024

Кинетика электроосаждения композиционного электрохимического покрытия
никель-кобальт-оксид алюминия

К. В. Овчинникова, И. Г. Бобрикова, И. Ю. Жукова, А. А. Куц, Л. А. Дегтярь 253

Влияние температуры и полисульфидов лития
на состав катодных осадков лития, образующихся на стальном электроде

Е. В. Карасева, С. Э. Мочалов, В. С. Колосницын 262

Дегградация поверхности литий-марганцевой шпинели
в контакте с электролитным раствором, содержащим гексафторфосфат лития

*А. А. Кошкина, Т. В. Ярославцева, А. Е. Укше, М. В. Кузнецов,
В. Т. Суриков, О. В. Бушкова* 276

Влияние состава раствора на десорбционное поведение самоорганизованных
на золотом электроде нанопленок алкантиолов с различной природой концевой группы

С. Н. Овчинникова, Т. П. Александрова 300

**Специальный выпуск на основе докладов XX Всероссийского Совещания
“Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2022
(Новочеркасск, 18–22 октября 2022 г.)**

Электрохимическое исследование свободной формы
противоопухолевого антибиотика доксорубицина
и инкапсулированной в биосовместимый сополимер N-винилпирролидона
с (ди)метакрилатами

В. А. Курмаз, Д. В. Конев, С. В. Курмаз, Н. С. Емельянова 309

CONTENTS

Vol. 60, No. 4, 2024

Kinetics of Electrodeposition of Composite Electrochemical Coating of Nickel–Cobalt–Aluminum Oxide <i>K. V. Ovchinnikova, I. G. Bobrikova, I. Yu. Zhukova, A. A. Kuts, L. A. Degtyar</i>	253
Effects the Temperature and Lithium Polysulfides on the Composition of Lithium Cathodic Deposits Formed on a Steel Electrode <i>E. V. Karaseva, S. E. Mochalov, V. S. Kolosnitsyn</i>	262
Surface Degradation of Lithium–Manganese Spinel in Contact with Electrolyte Solution Comprising Lithium Hexafluorophosphate <i>A. A. Koshkina, T. V. Yaroslavtseva, A. E. Ukshe, M. V. Kuznetsov, V. T. Surikov, O. V. Bushkova</i>	276
Effect of Solution Composition on the Desorption Behavior of Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols with Different Terminal Groups <i>S. N. Ovchinnikova, T. P. Aleksandrova</i>	300
Special Issue Based on the Papers Presented of the XX All-Russian Meeting “Electrochemistry of Organic Compounds” (EChOS-2022). (Novocherkassk, October 18–22, 2022)	
Electrochemical Study of the Free Form of Antitumor Antibiotic Doxorubicin and Encapsulated in a Biocompatible Copolymer of N-Vinyl Pyrrolidone with (di)Methacrylates <i>V. A. Kurmaz, D. V. Konev, S. V. Kurmaz, N. S. Emelyanova</i>	309

УДК 621.357.7

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТ-ОКСИД АЛЮМИНИЯ

© 2024 г. К. В. Овчинникова^a, И. Г. Бобрикова^b, И. Ю. Жукова^a,
А. А. Куц^a, Л. А. Дегтярь^{a, *}

^aДонской государственный технический университет, пл. Гагарина, 1, Ростов-на-Дону, 344000 Россия

^bЮжно-Российский государственный политехнический университет,
ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, 346428 Россия

*e-mail: degtiar@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.02.2023 г.

После доработки 12.05.2023 г.

Принята к публикации 30.05.2023 г.

Изучены кинетические особенности процесса электроосаждения износо- и коррозионностойкого композиционного электрохимического покрытия (КЭП) никель-кобальт-оксид алюминия из хлоридного электролита-коллоида. Применение потенциодинамического, хронопотенциометрического и температурно-кинетического методов, а также использование расчетных значений температурного коэффициента скорости реакции и коэффициентов диффузии ионов никеля позволило установить механизм электроосаждения КЭП. Анализ данных исследований кинетических особенностей электроосаждения КЭП показал, что природа замедленной стадии изученного процесса обусловлена электрофоретическим переносом электроактивных частиц к катоду и стадией зарастивания адсорбированных на катодной поверхности дисперсных частиц электроосаждаемыми металлами, протекающими с соизмеримыми скоростями.

Ключевые слова: композиционное электрохимическое покрытие, никель-кобальт-оксид алюминия, хлоридный электролит, кинетика электроосаждения

DOI: 10.31857/S0424857024040019, EDN: QWVDLU

KINETICS OF ELECTRODEPOSITION OF COMPOSITE ELECTROCHEMICAL COATING OF NICKEL-COBALT-ALUMINUM OXIDE

© 2024 K. V. Ovchinnikova^a, I. G. Bobrikova^b, I. Yu. Zhukova^a, A. A. Kuts^a, and L. A. Degtyar^{a, *}

^aDon State Technical University, Gagarin Sq., 1, Rostov-on-Don, 344000 Russia

^bSouth Russian State Polytechnic University, Prosveshcheniya St., 132, Novocherkassk, 346428 Russia

*e-mail: degtiar@yandex.ru

Received on February 17, 2023

Revised on May 12, 2023

Accepted on May 30, 2023

The kinetic features of the process of electrodeposition of a wear- and corrosion-resistant composite electrochemical coating (CEC) nickel-cobalt-aluminum oxide from a colloidal chloride electrolyte are studied. The use of potentiodynamic, chronopotentiometric and temperature-kinetic methods, as well as the use of the calculated values of the temperature coefficient of the reaction rate and the diffusion coefficients of nickel ions, made it possible to establish the mechanism of CEC electrodeposition. An analysis of the research data on the kinetic features of CEC electrodeposition showed that the nature of the slow stage of the studied process is due to the electrophoretic transfer of electroactive particles to the cathode and the stage of overgrowth of dispersed particles adsorbed on the cathode surface with electrodeposited metals, proceeding at comparable rates.

Keywords: composite electrochemical coating, nickel-cobalt-aluminum oxide, chloride electrolyte, electrodeposition kinetics

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к процессам электроосаждения композиционных электрохимических покрытий (КЭП) на основе сплава никель-кобальт связан с высокими эксплуатационными свойствами данного покрытия, такими как износостойкость, микротвердость, коррозионная стойкость [1–4]. По этим показателям КЭП на основе сплава никель-кобальт [4, 5] способны заменить покрытия хромом, получаемые из экологически опасных электролитов хромирования [3]. Применение подобных КЭП увеличит надежность и долговечность новых и восстановленных деталей машин, а также позволит заменить легированные стали, чугуны на более дешевые сорта металлов.

Изучен широкий спектр никелевых покрытий, содержащих политетрафторэтилен (ПТФЭ), Al_2O_3 , SiO_2 и др. добавки для повышения износостойкости покрытия и защиты его от коррозии [2, 6–8]. Показано, что введение мелкодисперсных частиц, часто поддерживаемых подходящим типом и концентрацией поверхностно-активных веществ, является предпосылкой для получения однородного гальванического покрытия. Также отмечается факт возможности применения в качестве композиционных добавок современных наноструктурированных материалов, гибридных волокон и трубок [9–11]. Однако в качестве добавок по-прежнему актуальны традиционные дисперсные частицы (SiC , Al_2O_3 , фторопласт, полистирол и др.) [4, 6–8, 12, 13], внедрение которых в покрытие приводит к улучшению их физико-механических характеристик.

Механизм формирования КЭП с заданными эксплуатационными свойствами неоднозначен. Авторы работ [1, 2] описывают три основные стадии формирования КЭП: подвод частиц к поверхности катода, задержка и гетероадагляция частиц на катоде и зарастивание их осаждающимся металлом. В перемещении частиц наряду с гидродинамикой определенную роль играют электрофоретические явления, седиментация, броуновское движение и др.

Современные представления о механизме совместного осаждения частиц различной природы и их взаимодействие с основным осаждающимся металлом немногочисленны [14–16]. Для объяснения различий в способности к осаждению разных типов твердых частиц предложены три фундаментальных механизма: механический захват, электрофорез и физическая адсорбция [1, 2, 15].

Одна из первых широко принятых моделей была разработана Н. Гульельми [17] и предлагала двухступенчатый механизм для объяснения включения частиц в металлическую матрицу с учетом электрофоретических явлений. Основным фактором, от которого зависел весь процесс, являлся заряд поглощения, выраженный дзета-потенциалом, а комбинация поглощения и электрофореза отвечала за внедрение частиц в металлическую матрицу. Данная модель достаточно хорошо объясняла влияние плотности тока на объемный процент внедренных частиц [18].

Модифицированный вариант модели электроосаждения твердых частиц, по Н. Гульельми, описывает механизм как адсорбцию в растворе положительно заряженных ионов никеля на отрицательно заряженных твердых частицах дисперсной добавки, с последующей миграцией последних к катоду и восстановлением ионов металла до атомов никеля [19]. Таким образом, получали покрытие с захваченной твердой частицей, занимающей место в матрице металла (или сплава) [16]. Составы электролитов, степень их перемешивания, режимы электроосаждения оказывают влияние на функциональные свойства композиционных покрытий. Показано, что степень включения дисперсных частиц зависит от их электрокинетической природы (дзета потенциала), а наноармирование улучшает микротвердость, износ- и коррозионную стойкость КЭП [16].

Модель электролитического соосаждения сферических частиц с металлами с использованием вращающегося дискового электрода на основе траекторного анализа осаждения частиц, включая конвективный массоперенос, механический захват и миграцию под действием определенных сил, связанных с реакцией поверхностной иммобилизации, представлена в работе [20]. Теоретические предсказания этой модели сравниваются с экспериментальными результатами для соосаждения сферических частиц полистирола с медью при электролизе из кислого раствора медного купороса. Проиллюстрировано влияние скорости потока жидкости, концентрации частиц и плотности тока на скорость осаждения частиц. Эксперименты, проведенные на вращающемся дисковом электроде, позволили определить силы сцепления при распределении частиц на поверхности. Показано, что соосаждение регулируется коллоидными взаимодействиями, которые в первом порядке

могут быть аппроксимированы взаимодействиями Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека, плюс дополнительное короткодействующее отталкивание, которое было связано с силой гидратации.

Известно, что любой электродный процесс представляет собой сложную гетерогенную реакцию, состоящую из последовательных стадий [15]: стадия массопереноса, когда возможна доставка участников реакции к поверхности электрода, либо стадия предшествующей химической реакции, когда происходит предварительное химическое превращение, переводящее участников процесса в более реакционноспособную форму; далее – разряд-ионизация (или стадия переноса электрона) – присоединение одного или нескольких электронов (восстановление), которое может протекать в одну или несколько стадий; и в завершение – стадия фазовых превращений. Лимитирующей стадией любого сложного многостадийного процесса является стадия, протекающая с наименьшей скоростью [15, 21]. При электроосаждении КЭП механизм осложняется участием в процессе частиц дисперсной фазы, которые, так же как и другие участники реакции, должны быть подведены к поверхности катода, задержаться на ней путем адгезии, налипания или адсорбции и зарости электроосаждаемым металлом [2]. Заращивание адсорбированной на катодной поверхности дисперсной частицы металлом, восстанавливаемым из ионного состояния, согласно исследованиям Р.С. Сайфуллина и коллег, обычно является лимитирующей стадией процесса образования КЭП [1].

КЭП на основе никеля можно получать из электролитов разного состава [22–24], но хлоридные электролиты-коллоиды имеют ряд преимуществ, которые позволяют увеличить скорость нанесения покрытия на порядок и более, а также снизить концентрации основных компонентов электролита [25–27]. В этих электролитах одновременно с разрядом простых и комплексных ионов металла происходит разряд малорастворимых коллоидных соединений и тонких взвесей электроосаждаемого металла, образующихся в процессе приготовления электролита и/или в результате электролиза [25, 27].

Ранее описывались условия и закономерности электроосаждения КЭП никель-кобальт-оксид алюминия [28], но не рассматривался механизм осаждения КЭП. А в случае нанесения КЭП из электролита-коллоида возможно изменение механизма электроосаждения покрытия, который может отличаться большой

сложностью вследствие влияния на него ряда теоретически трудно учитываемых факторов.

Целью исследования является изучение кинетики электроосаждения КЭП на основе сплава никель-кобальт из хлоридного электролита-коллоида, содержащего дисперсную фазу – оксид алюминия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы электролитов готовили на дистиллированной воде. Все химические соединения для приготовления растворов электролитов являлись коммерчески доступными реактивами и использовались без дополнительной очистки. Хлорид никеля шестиводный (Sigma-Aldrich; 98%), хлорид кобальта семиводный (Sigma-Aldrich; 98%), сахарин (Sigma-Aldrich; ≥98%), борная кислота (Sigma-Aldrich; ≥98%), соляная кислота и гидроксид натрия, марки “х.ч.”, были приобретены у компании ООО “КАМХИМКОМ”, микророшок оксида алюминия с размером зерна 0.5 мкм приобретен у MetCata (Германия).

Исследования проводили в электролите следующего состава, г/л: хлорид никеля шестиводный 250; хлорид кобальта семиводный 10; борная кислота 35; сахарин 1.5; оксид алюминия 20. Условия электролиза: рН 3; температура 20...60°C. Корректировку величины рН электролита проводили 20%-ным раствором соляной кислоты или 25%-ным водным раствором гидроксида натрия. Измерения величины рН электролита производили при помощи рН-метра ОР 211/1. В качестве рабочего электрода использовали стеклянный ЭСЛ-63-07, электрода сравнения – хлорсеребряный ЭВП-1М3.1. Заданную температуру электролита поддерживали с помощью ультратермостата U-10.

Электролит для электроосаждения сплава никель-кобальт готовили следующим образом: при температуре 40...60°C отдельно растворяли соли никеля, кобальта и борную кислоту в дистиллированной воде. Далее полученные растворы заданной концентрации сливали в следующем порядке: раствор борной кислоты, раствор солей никеля и кобальта, перемешивали и охлаждали до комнатной температуры.

Для электроосаждения КЭП никель-кобальт-оксид алюминия в электролит-коллоид для нанесения сплава никель-кобальт после тщательного его перемешивания и охлаждения до комнатной температуры вводили дисперсную добавку – оксид алюминия. Для поддержания

во взвешенном состоянии дисперсных частиц электролит перемешивали механической мешалкой; скорость перемешивания составляла 80 об/мин. Контроль количества оборотов проводили при помощи частотомера марки ЧЗ-34.

Потенциодинамические измерения проводили в термостатируемой электрохимической ячейке ЯСЭ-2 или в цилиндрической ячейке объемом до 150 мл (с параллельными катодом и анодом), регистрируя кривые ток–потенциал с помощью потенциостата ИРС-Pro.3A. Рабочим электродом являлась пластинка (размерами 10×10 мм, рабочая поверхность 0.01 дм^2) из исследуемого металла – никеля (марка НПА 1), кроме лицевой стороны, залитая в эпоксидный компаунд; противэлектродом служил никель. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод.

Перед исследованиями рабочий электрод шлифовали мелкозернистой наждачной бумагой (Н-0, ГОСТ 3647-80), обезжиривали венской известью, промывали в дистиллированной воде, затем активировали в 25%-ной соляной кислоте, промывали дистиллированной водой, помещали в электрохимическую ячейку и выдерживали до достижения постоянного значения стационарного потенциала. Потенциодинамические зависимости получали при скорости изменения потенциала в пределах $1...80 \text{ мВ/с}$.

Для хронопотенциометрических измерений в качестве катода использовали никелевую пластинку размерами 3×3 мм с рабочей поверхностью $0.9 \times 10^{-3} \text{ дм}^2$, залитую в эпоксидный компаунд, кроме лицевой стороны. Измерения проводили в термостатируемой электрохимической ячейке ЯСЭ-2. Для снятия хронопотенциограмм использовали потенциостат ИРС-Pro.3A. С целью исключения влияния естественной конвекции плотность тока выбирали таким образом, чтобы переходное время не превышало 1 мин.

Все измерения в каждом электролите проводили не менее 3 раз, и результаты статистически обрабатывали. Величину доверительной вероятности принимали равной 0.95.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было установлено [28], что оптимальными условиями для электроосаждения КЭП никель-кобальт-оксид алюминия из хлоридного электролита-коллоида являются: перемешивание электролита со скоростью 80 об/мин, рН 3, температура электролита в пределах $20...60^\circ\text{C}$,

размер частиц дисперсной фазы – оксида алюминия 0.5 мкм .

Исследования по выявлению кинетических закономерностей электроосаждения КЭП никель-кобальт-оксид алюминия из низкоконцентрированного хлоридного электролита-коллоида проводили в оптимальных условиях, применяя потенциодинамический, хронопотенциометрический и температурно-кинетический методы, а также воспользовались расчетными значениями температурного коэффициента скорости реакции и коэффициентов диффузии ионов никеля.

На основании потенциодинамических кривых выделения КЭП никель-кобальт-оксид алюминия из хлоридного электролита в заданном интервале потенциалов и при различных температурах (рис. 1) нами построены зависимости $\lg j - 1/T$ (рис. 2а) и энергии активации от перенапряжения $E - \eta$ (рис. 2б).

Значение эффективной энергии активации (рис. 2б) катодных процессов в области перенапряжений $-0.55...-1.2 \text{ В}$ не превышает 20 кДж/моль . Анализ значений эффективной энергии активации позволяет сделать предположение о природе перенапряжения.

Согласно [29], наибольшее влияние на скорость процесса оказывает стадия доставки электроактивных частиц к поверхности электрода, т.е. в этом случае наблюдается концентрационное перенапряжение. Однако необходимо учитывать, что температурно-кинетический метод определения лимитирующей стадии процесса электроосаждения металла по величине энергии активации является качественным методом и может

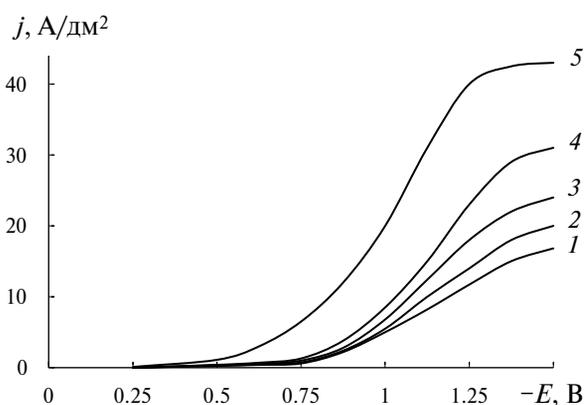


Рис. 1. Потенциодинамические зависимости выделения КЭП никель-кобальт-оксид алюминия в хлоридном электролите. Температура электролита, °C: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 60.

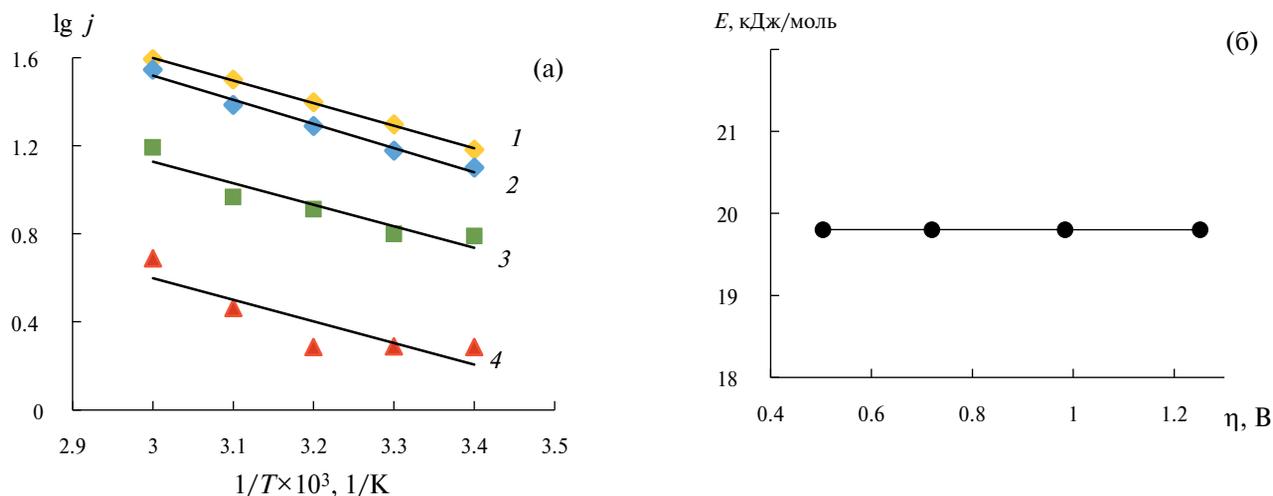


Рис. 2. Зависимости $\lg j$ от $1/T$ (а) при перенапряжениях, В: 1 – 1.25; 2 – 1.00; 3 – 0.75; 4 – 0.55; и энергии активации от перенапряжения (б) для осаждения КЭП никель-кобальт-оксид алюминия в хлоридном электролите.

быть использован только совместно с другими методами.

Также следует учитывать, что определить величину энергии активации гальванических процессов возможно только при соблюдении следующих условий [21]: на электроде без тока устанавливается равновесный потенциал; протекает только одна реакция; необходимо учитывать зависимость потенциала электрода сравнения от температуры; при наличии ПАВ в электролите учитывать зависимость степени заполнения поверхности катода ПАВ от температуры; определение кажущейся или эффективной энергии активации и температурного коэффициента скорости реакции возможно только при постоянном значении перенапряжения. Использование температурно-кинетического метода для исследования кинетики электрохимических реакций рекомендовано для случаев, когда на поляризационных кривых имеются площадки предельного тока. Однако в наших исследованиях явно выраженных площадок тока не наблюдалось. Поэтому наряду с температурно-кинетическим методом были проведены дополнительные исследования с использованием других независимых методов.

Для определения лимитирующей стадии процесса электроосаждения металла воспользовались температурным коэффициентом скорости реакции [29]:

$$K_T = 100 \times \Delta j_{\text{п.д.}} / j_{\text{п.д.}} \Delta T.$$

В случае, если температурный коэффициент скорости реакции равен 7...30%, то лимитирующей является стадия присоединения электрона или электронов, а если 0.7...3% – стадия доставки электроактивных частиц к поверхности катода.

Нами рассчитаны температурные коэффициенты скорости реакции для хлоридного электролита без добавки оксида алюминия и при введении 20 г/л оксида алюминия в электролит для различных температурных интервалов (табл. 1). Температурные коэффициенты скорости реакции для электролита без добавки оксида алюминия при повышении температуры на каждые 10°C сильно не отличаются и составляют около 3%. Это свидетельствует о замедленной стадии доставки электроактивных частиц к катоду при электроосаждении сплава никель-кобальт.

При введении в электролит 20 г/л оксида алюминия в интервале температур 20...40°C температурный коэффициент составляет 2.14%, а для интервала температур 40...60°C – 3.96%. Таким образом, в электролите для электроосаждения КЭП никель-кобальт-оксид алюминия природа лимитирующей стадии при повышении температуры, вероятно, обусловлена не только доставкой участников реакции к катоду.

Считается, что по данным потенциодинамических измерений на твердых электродах значения температурных коэффициентов можно оценить лишь приблизительно [27]. Поэтому наряду с этими измерениями был использован метод хронопотенциометрии (метод гальваностатического включения), основанный на изучении изменения

Таблица 1. Температурные коэффициенты скорости реакции для хлоридного электролита без добавки и с добавкой оксида алюминия

Хлоридный электролит для электроосаждения	Температурный интервал, °С	Температурный коэффициент скорости реакции, %
сплава никель-кобальт	20...30	3.10
	30...40	3.16
	40...50	2.80
	50...60	2.19
	20...30	1.90
КЭП никель-кобальт-оксид алюминия	30...40	2.14
	20...40	2.14
	40...50	2.90
	50...60	3.87
	40...60	3.96

во времени потенциала электрода в условиях контроля тока и определения переходного времени (τ). Этот метод широко применяется для исследования кинетики электродных процессов и, в частности, для исследований осаждения на катоде КЭП [15].

С целью дальнейшего изучения кинетики процесса выделения на катоде КЭП никель-кобальт-оксид алюминия на основе хронопотенциограмм были построены зависимости величины произведения $j \tau^{1/2}$ от плотности тока j при разных значениях температуры электролита (рис. 3). Для исключения влияния естественной

конвекции были выбраны значения j , когда τ составляло не более 40...60 с [21].

Как видно из рис. 3, кривые $j \tau^{1/2} - j$ практически не зависят от плотности тока при разных значениях температур (20...60°C), что подтверждает высказанное ранее предположение о замедленной стадии массопереноса.

Зависимость произведения $j \tau^{1/2}$ от температуры электролита (рис. 4) показывает, что в температурном интервале 20...50°C скорость массопереноса увеличивается в 3.2 раза, а в интервале 50...60°C – в 2.9 раза. Подогрев электролита от 20 до 60°C ведет к суммарному росту скорости

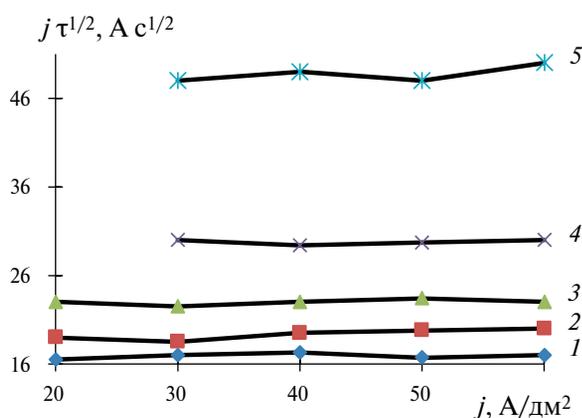


Рис. 3. Зависимость величины произведения $j \tau^{1/2}$ от плотности тока j в хлоридном электролите для осаждения КЭП никель-кобальт-оксид алюминия. Температура, °С: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 60.

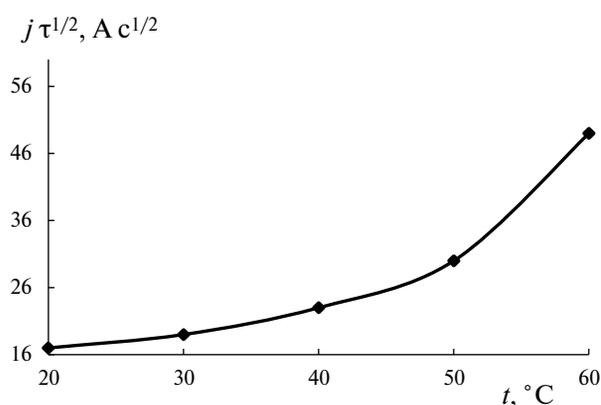


Рис. 4. Зависимость величины произведения $j \tau^{1/2}$ от температуры в хлоридном электролите для осаждения КЭП никель-кобальт-оксид алюминия.

Таблица 2. Зависимость коэффициентов диффузии ионов Ni^{2+} от температуры в водном растворе

Температура, °С	Значения коэффициента диффузии ионов никеля, рассчитанные по уравнению Санда [21], m^2/c	Справочные данные коэффициента диффузии ионов никеля для разбавленных растворов, m^2/c
25	$4.2 \cdot 10^{-8}$	$6.9 \cdot 10^{-8}$
60	$361 \cdot 10^{-8}$	$11.73 \cdot 10^{-8}$

массопереноса более чем в 9.3 раза. Таким образом, методом хронопотенциометрии установлено, что скорость процесса электроосаждения КЭП в интервале температур 20...60°C лимитируется стадией массопереноса из объема электролита к поверхности катода.

Для уточнения механизма электроосаждения КЭП на основе сплава никель-кобальт в исследуемых условиях рассчитали коэффициенты диффузии ионов никеля при температурах 25 и 60°C (табл. 2). Расчетный коэффициент диффузии ионов никеля при температуре 25°C хорошо согласуется со справочными данными [30], однако при температуре 60°C наблюдаются противоречия между расчетными и справочными величинами.

По-видимому, при температуре 60°C разряжающиеся ионы никеля доставляются к поверхности катода не за счет диффузии. Резкое возрастание скорости массопереноса при повышенных температурах (выше 40°C) говорит о возможности особого механизма доставки ионов в присутствии коллоидных соединений [25, 27]. Вероятно,

за счет гидролиза, усиливающегося при температуре, и в процессе подщелачивания прикатодного слоя образуется высокодисперсная фаза, состоящая из гидроксидов, основных соединений никеля и коллоидных соединений на их основе, которые доставляются электрофорезом. В процессе электроосаждения участвует и мелкодисперсная фаза оксида алюминия, введенная в электролит извне, адсорбирующая на своей поверхности ионы электроосаждаемых металлов и доставляемая к катоду электрофоретически. Таким образом, можно утверждать, что с повышением температуры перенос электроактивных участников реакции осуществляется не только диффузией, но и электрофорезом.

Хроновольтамперометрические кривые, полученные при разных скоростях изменения потенциала ($v = 1; 20; 40$ и 80 мВ/с), и построенные на их основе зависимости предельных плотностей тока $j_{пр}$ от скорости изменения потенциала v в степени $1/2$ (рис. 5) свидетельствуют о смешанной кинетике, так как зависимости $j_{пр} - v^{1/2}$ не проходят через начало координат и значения $j_{пр}$ практически не зависят от $v^{1/2}$ [21].

Замедленность той или иной стадии является непосредственной причиной перенапряжения электрода. В зависимости от природы замедленной стадии можно говорить о различных видах перенапряжения. В случае смешанной кинетики скорости стадий массопереноса и разряда или фазообразования сопоставимы, т.е. возникает перенапряжение как концентрационной, так и активационной природы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ исследований кинетических особенностей электроосаждения КЭП никель-кобальт-оксид алюминия из хлоридного электролита-коллоида позволил определить характер лимитирующей стадии нанесения покрытия. Оказалось, что природа замедленной стадии изучаемого процесса характеризуется смешанной

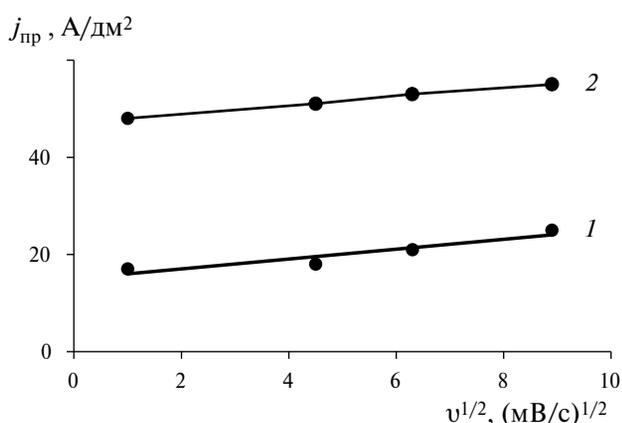


Рис. 5. Зависимость предельной плотности тока от скорости изменения потенциала в степени $1/2$ в хлоридном электролите для осаждения КЭП никель-кобальт-оксид алюминия. Температура, °С: 1 – 20; 2 – 60.

кинетикой, т.е. с соизмеримыми скоростями протекают сопряженные процессы – электрофоретический перенос электроактивных частиц к катоду и зарастивание адсорбированных на катодной поверхности дисперсных частиц электроосаждаемыми металлами.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сайфуллин, Р.С. *Неорганические композиционные материалы*, М.: Химия, 1983. 303 с. [Saifullin, R.S., *Inorganic composite materials* (in Russian), Moscow: Chemistry, 1983. 303 p.]
2. Гурьянов, Г.В. *Электроосаждение износостойких композиций*, Кишинев: Штиинца, 1985. 238 с. [Guryanov, G.V., *Electrodeposition of wear-resistant compositions* (in Russian), Chisinau: Shtiintsa, 1985. 238 p.]
3. Jelinek, T.W., Fortschritte in der Galvanotechnik. Eine Auswertung der international Fachliteratur 2003–2004, *Galvanotechnik*, 2005, vol. 96, no. 1, ss. 42–71.
4. Коробова, И.В. Структура и свойства композиционных электролитических покрытий на основе сплава никель-кобальт. *Вопр. химии и хим. технологии*. 2011. № 4. С. 261. [Korobova, I.V., Structure and properties of composite electrolytic coatings based on nickel-cobalt alloy (in Russian), *Vopr. chemistry and chem. technol.*, 2011, no. 4, p. 261].
5. Tebbakh, S., Messaoudi, Y., Azizi, A., Fenineche, N., Schmerber, G., and Dinia, A., The influence of saccharin on the electrodeposition and properties of Co–Ni alloy thin films, *J. Trans. IMF*, 2015, vol. 93, no. 4, p. 196.
6. Walsh, F. C. and Ponce de Leon, C., A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: An established and diversifying technology, *J. Trans. IMF*, 2014, vol.92, p. 83.
7. Lajevardi, S.A., Shahrabi, T., and Szpunarc, J.A., Tribological Properties of Functionally Graded Ni–Al₂O₃ Nanocomposite Coating, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, p. 275.
8. Балакай, В.И., Мурзенко, К.В., Старунов, А.В., Арзуманова, А.В., Балакай, И.В. Свойства композиционного электролитического покрытия никель-кобальт-оксид кремния-фторопласт. *Перспективные материалы*. 2017. № 12. С.51. [Balakai, V.I., Murzenko, K.V., Starunov, A.V., Arzumanova, A.V., and Balakay, I.V., Properties of the composite electrolytic coating nickel-cobalt-silicon oxide–fluoroplastic (in Russian), *Perspektivnyye Materialy*, 2017, no. 12, p. 51.]
9. Целуйкин, В.Н., Соловьева, Н.Д., Гулькин, И.Ф. Электроосаждение композиционных покрытий никель-фуллерен C₆₀. *Защита металлов*. 2007. Т. 43. № 4. С. 418. [Tseluikin V.N., Solov'eva N.D., and Gun'kin I.F., *Protection Metals*, 2007, vol. 43, no. 4, p. 388.]
10. Jabbar, A., Ghulam Yasin, G., Khan, W.Q., Anwar, M.Y., Korai, R.M., Nizam M.N., and Muhyodin, G., Electrochemical deposition of nickel graphene composite coatings: effect of deposition temperature on its surface morphology and corrosion resistance., *RSC Adv.*, 2017, vol. 7, p. 31100.
11. Shi, L., Sun, C.F., Gao, P., Zhou, F., and Liu, W.M., Electrodeposition and characterization of Ni–Co–carbon nanotubes composite coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 2006, vol. 200, p. 4870.
12. Винокуров, Е.Г., Марголин, Л.Н., Фарафонов, В.В. Электроосаждение композиционных покрытий. *Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63 (8). С. 4. [Vinokurov, E.G., Margolin, L.N., and Farafonov, V.V., Electrodeposition of composite coatings (in Russian). *News of higher educational institutions. Ser. Chemistry and Chemical Technology*, 2020, vol. 63 (8), p. 4.]
13. Jović, V.D., Lačnjevac, U.Č., and Jović, B.M., Electrodeposition and Characterization of Alloys and Composite Materials, in: S. Djokić (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, New York, Heidelberg, Dordrecht, London: Springer, 2014, p. 1–84.
14. Low, C.T.J., Wills, R.G.A., and Walsh, F.C., Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit, *J. Surface and Coatings Technol.*, 2006, vol. 201, no. 1–2, p. 371.
15. Łosiewicz, B., Electrodeposition Mechanism of Composite Coatings, *Solid State Phenomena*, 2015, vol. 228, p. 65.
16. Abdel Hamid, Z., Review Article: Composite and Nanocomposite Coatings, *J. Metallurg. Engineering*, 2014, vol. 3, p. 29.
17. Guglielmi, N., Kinetics of the Deposition of Inert Particles from Electrolytic Baths, *J. Electrochem. Soc.*, 1972, vol. 119, p. 1009.
18. Lekka, M., *Electrochemical Deposition of Composite Coatings*. In book: *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, 2018, no. 5.1, p. 54–67.
19. Kuo, S.L., Chen, Y.C., Ger, M.D., and Hwu, W.H., Nano-Particles Dispersion Effect on Ni/Al₂O₃ Composite Coatings, *J. Mater. Chem. and Phys.*, 2004, vol. 86, no. 1, p. 5.
20. Fransaer, J., Celis, J.P, and Roos, J.R., Analysis of the electrolytic codeposition of non-brownian particles with metals, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, vol. 139, no. 2, p. 413.
21. Галюс, З. *Теоретические основы электрохимического анализа*. М.: Мир, 1974. 552 с. [Galius, Z., *Theoretical Foundations of Electrochemical Analysis* (in Russian). М.: Mir, 1974. 552 p.]

22. Jovic, V.D., Jovic, B.M., Maksimovic, V.S., and Pavlovic, M.G., Electrodeposition and Morphology of Ni, Co and Ni –Co Alloy Powders Part II. Ammonium Chloride Supporting Electrolyte, *J. Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, p. 4254.
23. Сосновская, Н.Г., Истомина, Н.В., Синеговская, Л.М., Розенцвейг, И.Б., Корчевин, Н.А. Электроосаждение блестящих никелевых покрытий из сульфатного электролита в присутствии изотиуриониевых солей. *Гальванотехника и обработка поверхностей*. 2019. Т. 27. № 4. С.4. [Sosnovskaya, N.G., Istomina, N.V., Sinegovskaya, L.M., Rosenzweig, I.B., and Korchevin, N.A., Electrodeposition of shiny nickel coatings from sulfate electrolyte in the presence of isothiuronium salts (in Russian), *Electroplating and surface treatment*, 2019, vol. 27, no. 4, p. 4.]
24. Шеханов, Р.Ф., Гридчин, С.Н., Балмасов, А.В., Румянцева, К.Е. Электроосаждение сплавов кобальт-никель и цинк-никель из сульфатно-хлоридных электролитов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология. Иваново: Иванов. гос. хим.-технол. ун-т*, 2014. Т. 57. № 8. С. 4. [Shekhanov, R.F., Gridchin, S.N., Balmasov, A.V., and Romyantseva, K.E., Electrodeposition of cobalt-nickel and zinc-nickel alloys from sulfamate-chloride electrolytes (in Russian). *Izv. universities. Chemistry and chem. technology. Publisher: Ivanovo State University of Chemical Technology (Ivanovo)*, 2014, vol. 57, no. 8, p. 4.
25. Кудрявцева, И.Д., Балакай, В.И., Кукоз Ф.И. Электроосаждение металлов из электролитов-коллоидов, ВИНТИ: *Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия*. 1990. Т. 33. С. 50. [Kudryavtseva, I.D., Balakai, V.I., and Kukoz, F.I., Electrodeposition of metals from colloidal electrolytes, *VINITI: Itogi Nauki i Tekhniki. Ser. Electrochemistry*, 1990, vol. 33, P. 50.]
26. Degtyar, L.A., Zhukova, I.Y., and Mishurov, V.I., Experience and Perspectives of Electrodeposition from Electrolytes-Colloids of Nickel Plating, *Mater. Sci. Forum*, 2019, vol. 945, p. 682.
27. Kudryavtzeva, I.D., High speed electroplating in low-concentrate colloid-electrolyte baths, *J. Trans. IMF*, 1999, vol. 77, no. 5, p.178.
28. Мурзенко, К.В., Кудрявцев, Ю.Д., Балакай, В.И. Свойства композиционного электролитического покрытия никель-кобальт-оксид алюминия, осажденного из хлоридного электролита. *Журн. прикл. химии*. 2013. Т. 86. № 8. С. 1261. [Murzenko, K.V., Kudryavtsev, Y.D., and Balakai, V.I., Properties of composite nickel-cobalt-aluminum oxide coating deposited from chloride electrolyte, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2013, vol. 86, no. 8, p. 1235.]
29. Перельгин, Ю.П., Кабанов, С.В., Киреев, С.Ю. Температурно-кинетический метод в гальванотехнике. *Изв. вузов. Поволжский регион. Естественные науки. Химия*. 2014. № 4 (8). С. 62. [Perelygin, Yu. P., Kabanov, S.V., and Kireev, S.Yu., Temperature-kinetic method in electroplating (in Russian). *News of higher educational institutions. Volga region. Natural Sciences. Chemistry*, 2014, no. 4 (8), p. 62.]
30. Сухотин, А.М. *Справочник по электрохимии*. Л.: Химия, 1981. 488 с. [Sukhotin, A.M., *Handbook of electrochemistry (in Russian)*. L.: Chemistry, 1981. 488 p.]

УДК (544.6+546.34):(544.6.018.4+546.222.4)

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ПОЛИСУЛЬФИДОВ ЛИТИЯ НА СОСТАВ КАТОДНЫХ ОСАДКОВ ЛИТИЯ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ НА СТАЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

© 2024 г. Е. В. Карасева^{а, *}, С. Э. Мочалов^а, В. С. Колосницын^а

^аУфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Россия

*e-mail: karaseva@anrb.ru

Поступила в редакцию 12.05.2023 г.

После доработки 19.08.2023 г.

Принята к публикации 06.09.2023 г.

Разработанным нами ранее методом изучено влияние полисульфидов лития на количество и соотношение электрохимически активного металлического лития, электрохимически неактивного металлического лития и химически связанного лития в составе катодных осадков, образующихся на стальном электроде в процессе гальваностатического циклирования в 1М растворе LiClO₄ в сульфолане при 15, 30, 45 и 60°C. Показано, что увеличение температуры приводит к увеличению кулоновской эффективности циклирования и количества электрохимически активного металлического лития и уменьшению количества электрохимически неактивного металлического лития независимо от наличия полисульфидов лития в электролитном растворе. При добавлении полисульфидов лития в электролит наблюдается увеличение кулоновской эффективности циклирования металлического лития и изменение соотношения различных форм лития в катодных осадках в сторону увеличения электрохимически активного лития примерно в 1.5 раза. Предполагается, что полисульфиды лития способствуют растворению электрохимически неактивного металлического лития, формируя на поверхности электрода межфазную “сульфидную” пленку с высокой ионной проводимостью и хорошими защитными свойствами, особенно при повышенных температурах.

Ключевые слова: катодные осадки лития, электрохимически активный металлический литий, электрохимически неактивный металлический литий, химически связанный литий, сульфолан, перхлорат лития, полисульфиды лития, гальваностатическое циклирование, температура

DOI: 10.31857/S0424857024040028, EDN: QWVASI

EFFECT THE TEMPERATURE AND LITHIUM POLYSULFIDES ON THE COMPOSITION OF LITHIUM CATHODIC DEPOSITS FORMED ON A STEEL ELECTRODE

© 2024 E. V. Karaseva^{а, *}, S. E. Mochalov^а, and V. S. Kolosnitsyn^а

^аUfa Institute of Chemistry UFRC RAS, Ufa, Russia

*e-mail: karaseva@anrb.ru

Received on May 12, 2023

Revised on August 19, 2023

Accepted on September 6, 2023

Using our method developed earlier, we studied the effect the lithium polysulfides on the amount and ratio of electrochemically active metallic lithium, electrochemically inactive metallic lithium, and chemically formed lithium compounds into cathode deposits formed on a stainless steel electrode during galvanostatic cycling in 1M solution of LiClO₄ in sulfolane at 15, 30, 45 and 60°C. It is shown that an increase in temperature leads to an increase in the Coulomb efficiency of cycling and the amount of electrochemically active metallic lithium and a decrease in the amount of electrochemically inactive metallic lithium, regardless of the presence of lithium polysulfides into electrolyte. When lithium polysulfides are introduced into the electrolyte, an increase in the Coulomb efficiency of metallic lithium cycling and a change in the ratio of various forms of lithium in cathode deposits towards an increase in electrochemically active

lithium by about 1.5 times are observed. It is assumed that lithium polysulfides contribute to the dissolution of electrochemically inactive metallic lithium, forming on the electrode an interface “sulfide” film with high ionic conductivity and good protective properties, especially at elevated temperatures.

Keywords: lithium cathodic deposits, electrochemically active metallic lithium, electrochemically inactive metallic lithium, chemically formed lithium compounds, sulfolane, lithium perchlorate, lithium polysulfides, galvanostatic cycling, temperature

ВВЕДЕНИЕ

Металлический литий вызывает все больший интерес как активный материал отрицательных электродов для перспективных электрохимических накопителей энергии, таких как литий-серные [1–3] и твердотельные металл-литиевые аккумуляторы [4]. Помимо высокой удельной емкости (3.88 А ч/г) и низкого электродного потенциала (–3.045 В относительно НВЭ) преимуществом литиевого электрода является способность циклироваться при повышенных температурах [5]. Обычно верхний предел температуры функционирования литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) составляет 50–55°C, поскольку графитовые аноды практически не воспринимают заряд при 60°C и выше.

Основным недостатком металлического литиевого электрода является низкая кулоновская эффективность циклирования из-за деактивации части катодно-осажденного лития в результате образования мелкодисперсных осадков дендритной или мшистой структуры, которые при потере контакта с электродом образуют электрохимически неактивный “мертвый” литий [6]. Также часть свежесформированного металлического лития расходуется в результате химического взаимодействия с компонентами электролитной системы.

Температура является одним из физических факторов, оказывающим существенное влияние на электрохимическое поведение литиевого электрода [7]. С ростом температуры увеличивается как скорость электрохимических процессов, так и скорость взаимодействия металлического лития с компонентами электролитных растворов. Известно, что мелкодисперсные осадки лития преимущественно образуются в дефектах, возникающих в поверхностных пленках на литиевых электродах при катодном осаждении лития вследствие больших объемных изменений. Поскольку с ростом температуры увеличивается скорость химического взаимодействия лития с компонентами электролитных систем, следует ожидать возрастания скорости “залечивания” дефектов и, вследствие

этого, увеличения кулоновской эффективности циклирования литиевого электрода.

Другим широко известным способом увеличения длительности циклирования литиевого электрода является введение в состав электролитов веществ, способных химически взаимодействовать с металлическим литием с образованием растворимых в электролите ионных соединений, окисляющихся на положительном электроде до исходного состояния. Такие соединения получили название “чистильщики” дендритов. В качестве “чистильщиков” дендритов могут быть использованы растворы полисульфидов лития.

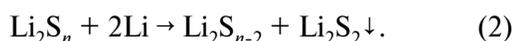
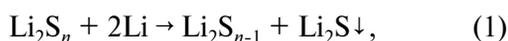
Одним из методов исследования закономерностей гальваностатического циклирования литиевого электрода является катодное осаждение и анодное растворение лития на электродах из инертных металлов, не образующих сплавов с литием. Исследования закономерностей катодного осаждения и анодного растворения лития на электродах из инертных металлов также вызывают большой интерес и в связи с разработкой безанодных литиевых аккумуляторов [8, 9].

Исследования влияния температуры (25–80°C) на циклирование лития в 1М растворах $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ и LiCF_3SO_3 в пропиленкарбонате на никелевом электроде показали, что повышение температуры приводит к увеличению скорости электрохимической деструкции компонентов электролитной системы, повышению эффективности и длительности циклирования лития и быстрому формированию однородной поверхностной пленки с низким межфазным сопротивлением [10, 11]. Однако необходимо отметить, что в электролитных растворах на основе различных алкилкарбонатов при повышенной температуре в результате деструкции молекул растворителя не исключено газо-выделение CO_2 и непредельных углеводородов, что может привести к взрыву и воспламенению источника тока [12].

Разработка аккумуляторов, работоспособных в широком температурном диапазоне, вплоть до температур, близких к температурам

плавления металлического лития, возможна на основе электрохимической системы металлический литий – элементарная сера. Одним из перспективных электролитных растворителей для высокотемпературных литий-серных аккумуляторов является сульфолан. Сульфолановые электролитные растворы, в отличие от алкилкарбонатных и эфирных растворов, обладают высокой термической и электрохимической стабильностью. Кроме того, при деструкции сульфолана не образуются газообразные продукты.

Особенностью литий-серных аккумуляторов является то, что при их заряде и разряде образуются полисульфиды лития (Li_2S_n) – соединения, хорошо растворимые в электролитах и обладающие высокой реакционной способностью по отношению к металлическому литию. Полисульфиды лития могут служить в качестве “чистильщиков” дендритов лития и увеличивать длительность циклирования литиевого электрода, поскольку способны взаимодействовать с металлическим литием (уравнения (1), (2)):



В результате протекания этих реакций на поверхности лития образуются поверхностные пленки, содержащие полисульфиды лития различной размерности, обладающие высокими защитными свойствами, но не препятствующие протеканию электрохимических процессов.

Целью настоящей работы была оценка влияния полисульфидов лития на состав катодных осадков, образующихся на стальном электроде при катодно-анодном циклировании в 1М растворе LiClO_4 в сульфолане при различных температурах. Для количественного определения различных форм лития в катодных осадках, образующихся на электроде из нержавеющей стали в процессе циклирования, был использован разработанный нами барометрический метод, основанный на измерении количества водорода, выделяющегося при их взаимодействии с протон-содержащими растворителями [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимические исследования проводили в двухэлектродных ячейках, изготовленных из нержавеющей стали, с дисковыми

электродами площадью 5 см². Рабочие электроды были изготовлены из нержавеющей стали AISI 430, а вспомогательные – из литиевой фольги толщиной 100 мкм (99.9%, China Energy Lithium Co., Ltd.).

Подготовку поверхности электродных шайб из нержавеющей стали осуществляли следующим способом: первоначально поверхность электродных шайб полировали до зеркального блеска с помощью полировальной пасты ГОИ №1, затем обезжиривали ацетоном, выдерживали в 10%-ном растворе серной кислоты при температуре 60°C в течение 30 мин, промывали дистиллированной водой, обрабатывали 10%-ным раствором азотной кислоты при 60°C в течение 10 мин, обильно промывали дистиллированной водой и сушили. Для оценки величины внутреннего сопротивления компонентов электрохимических ячеек снимали импедансные спектры пустых ячеек. Внутреннее сопротивление электрохимических ячеек лежало в диапазоне 0.1–0.2 Ом.

Для обеспечения получения воспроизводимых результатов давление поджима электродов во всех ячейках было равным 1 кг/см² и обеспечивалось применением тарированных пружин сжатия. Для удержания заданного количества электролита в межэлектродном пространстве в качестве сепаратора использовали комбинацию из 2 слоев сепарационного материала Celgard®3501, между которыми были размещены 2 слоя нетканого полипропилена. Суммарный объем пор комбинированного сепаратора был равен 16 мкл/см². Объем электролита во всех ячейках был одинаковым и с учетом избытка, необходимого для заполнения пространства между электродами и сепараторами, составлял 24 мкл/см².

В качестве электролитов использовали 1М раствор LiClO_4 в сульфолане и 1М раствор LiClO_4 в сульфолане, насыщенный полисульфидами лития. Полисульфиды лития в электролите были получены взаимодействием серы (S, 99.5%, Acros) и сульфида лития (Li_2S , 99.9%, Sigma-Aldrich) в мольном соотношении 7 : 1. Весовое отношение смеси серы и сульфида лития по отношению к электролиту было равным 1 : 9.2. Концентрация полисульфидов лития в электролите, определенная методом обратного йодометрического титрования с потенциометрической индикацией конечной точки титрования с помощью автоматического титратора TitroLine®5000 (SI Analytics), составила 0.25 моль/кг [14].

Электрохимические исследования, расчеты кулоновской эффективности циклирования, определение количеств прореагировавшего сульфолана, электрохимически активного лития, электрохимически неактивного лития и химически связанного лития, образовавшихся в процессе циклирования на стальном электроде, проводили таким же образом как описано в работе [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние температуры на циклирование лития на электроде из нержавеющей стали в 1М растворе LiClO_4 в сульфолане

Одним из удобных методов исследований закономерностей электрохимических процессов, протекающих при катодном осаждении и анодном растворении лития, является гальваностатическое катодно-анодное циклирование электрохимических ячеек с рабочими электродами, изготовленными из металлов, не образующих сплавы с металлическим литием, например электродами, изготовленными из нержавеющей стали (SS).

Как показали наши исследования, напряжение разомкнутой цепи электрохимических ячеек SS | 1М раствор LiClO_4 в сульфолане | Li после

сборки и термостатирования при заданных температурах (15, 30, 45 и 60°C) в течение 24 ч было равным 2.4 ± 0.1 В. При первой катодной поляризации первоначально происходило быстрое снижение потенциала рабочих электродов относительно вспомогательного электрода (рис. 1а). Эти участки хронопотенциограмм отражают восстановление электрохимически активных компонентов электролитного раствора, таких как примеси воды и кислорода, а также молекул растворителя и анионов электролитной соли. С увеличением температуры глубина восстановления компонентов электролитной системы увеличивалась.

После того как потенциал рабочего электрода становился отрицательным относительно потенциала вспомогательного электрода, начиналось катодное осаждение лития (рис. 1а). Величины потенциалов катодного осаждения лития возрастали с увеличением температуры. Кроме того, формы хронопотенциограмм также зависели от температуры катодного осаждения. При повышенных температурах (50–60°C) после быстрого начального снижения потенциалов рабочих электродов происходило их плавное увеличение. При температурах 30 и 45°C формы хронопотенциограмм были более сложны. После быстрого начального снижения

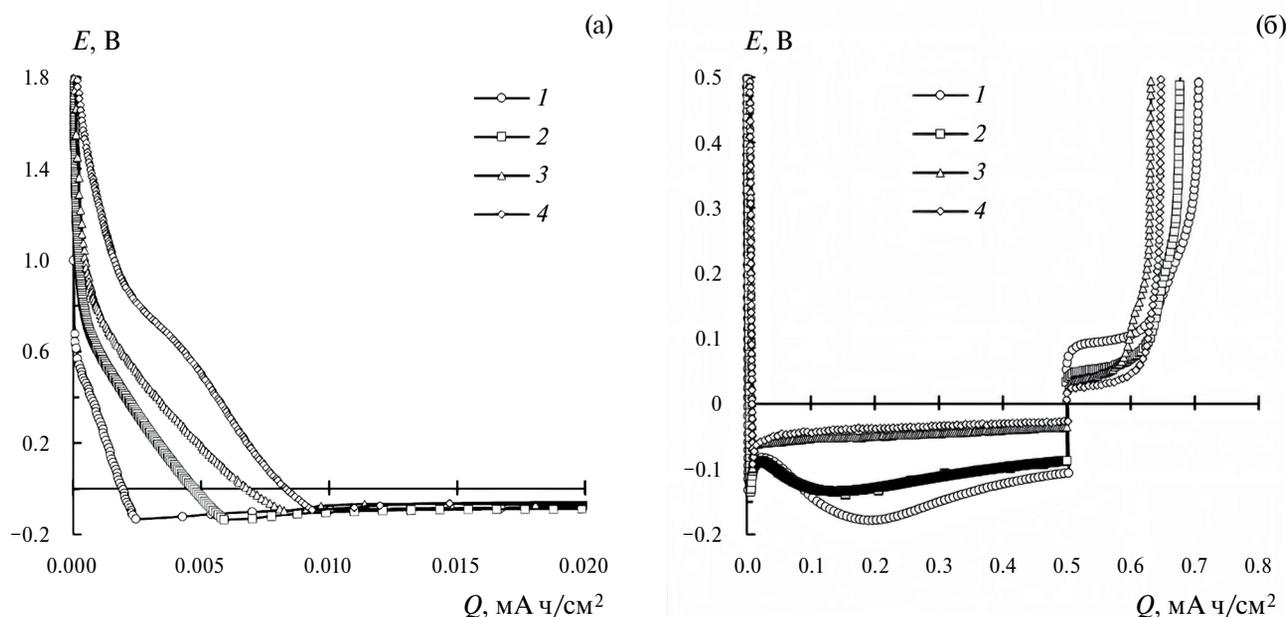


Рис. 1. Изменение потенциала электрода из нержавеющей стали относительно вспомогательного электрода на начальном участке 1-го цикла катодного осаждения лития (а) и катодно-анодной поляризации на первом цикле (б) ячеек SS | 1М раствор LiClO_4 в сульфолане | Li при различных температурах: 1 – 15°C, 2 – 30°C, 3 – 45°C, 4 – 60°C. Условия циклирования: $i = 0.2$ mA/cm²; $Q_{\text{катод. ос.}} = 0.5$ mA·h/cm².

потенциалов рабочих электродов первоначально происходило их увеличение, а затем вновь началось снижение, что приводило к появлению на хронопотенциограммах широких минимумов. В результате электрохимической деструкции компонентов электролитных систем на поверхности стальных электродов образовывались пассивные пленки, толщина которых определялась температурой. С ростом температуры толщина поверхностных пленок увеличивалась. Если предположить, что основным компонентом поверхностных пленок является оксид лития, то толщина образовавшихся пленок составляет около 15 нм при 30°C и 80 нм при 60°C.

При анодной поляризации потенциалы рабочих электродов быстро увеличивались, затем стабилизировались и после полного анодного растворения лития вновь быстро возрастали (рис. 16). Величины потенциалов стационарных участков хронопотенциограмм коррелируют с температурой ячеек — с увеличением температуры потенциалы стационарных площадок уменьшались.

Форму поляризационных кривых, полученных при первой катодной поляризации рабочего электрода при умеренных температурах (15–30°C), можно объяснить следующим образом. Катодное осаждение лития на стальном

электроде начинается с процессов формирования кристаллических зародышей лития, требующих затрат энергии, что характерно для катодного осаждения различных металлов на инородные подложки [15]. Образование первых адсорбированных атомов (адатомов) Li^0 происходит в основном на гранях микроцарапин и других дефектов поверхности стального электрода [16, 17]. В процессе поверхностной диффузии адатомов лития происходит образование димеров, тримеров и более сложных агломератов, что в конечном итоге приводит к формированию на поверхности стального электрода микрокристаллических зародышей лития. Резкий рост перенапряжения на начальном участке катодной хронопотенциограммы отражает энергетические затраты на эти процессы (кристаллизационное перенапряжение). При дальнейшей катодной поляризации происходит рост кристаллических зародышей, и через некоторое время поверхность стального электрода полностью покрывается катодным осадком лития, образуемые атомы лития встраиваются в кристаллическую решетку свежесажденного металлического лития, энергетические затраты на образование центров кристаллизации снижаются, что и приводит в итоге к постепенному уменьшению перенапряжения катодного

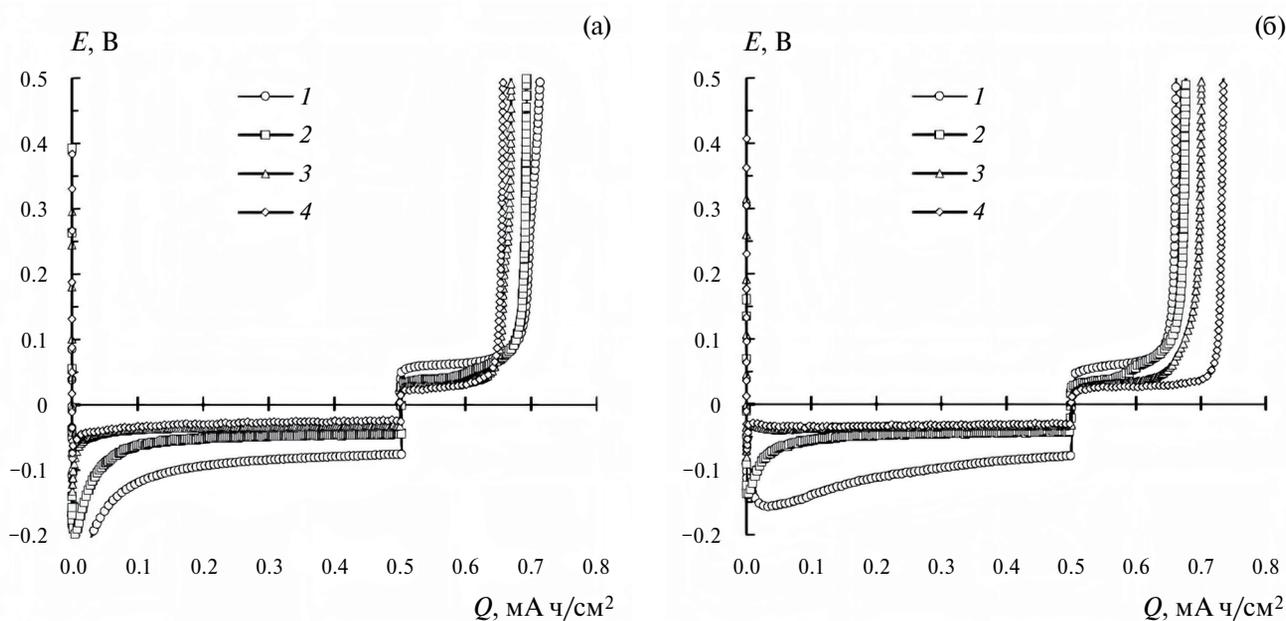


Рис. 2. Изменение потенциала электрода из нержавеющей стали относительно вспомогательного электрода на втором (а) и десятом (б) циклах катодно-анодной поляризации ячеек SS | 1M раствор LiClO_4 в сульфолане | Li при различных температурах: 1 – 15°C, 2 – 30°C, 3 – 45°C, 4 – 60°C. Условия циклирования: $i = 0.2 \text{ mA/cm}^2$; $Q_{\text{катод. ос.}} = 0.5 \text{ mA} \cdot \text{ч/cm}^2$.

выделения лития. При относительно низких температурах (15–30°C) вследствие замедленности диффузии адатомов лития по поверхности стального электрода в процессе катодного осаждения преимущественно происходит укрупнение микрокристаллических зародышей лития и образование не гладких, а мелкодисперсных, дендритоподобных осадков лития. Это приводит к уменьшению количества центров кристаллизации и возрастанию перенапряжения выделения металлического лития, что проявляется в снижении потенциала на хронопотенциограммах катодного осаждения лития при умеренных температурах. При дальнейшей поляризации количество осадка и величина поверхности дендритоподобного металлического лития увеличиваются, что и приводит к снижению перенапряжения выделения металлического лития и возрастанию потенциала катодного выделения лития. В результате перенапряжения уменьшается и стабилизируется на уровне, включающем в себя величины поляризаций рабочего и вспомогательного электродов и сопротивление электролитного раствора.

С повышением температуры скорость поверхностной диффузии адатомов Li^0 увеличивается, что, в свою очередь, приводит к увеличению скорости образования центров кристаллизации и роста кристаллов металлического лития [10]. Потенциал рабочего электрода при температурах 45–60°C по мере образования и роста кристаллических зародышей быстро уменьшается и стабилизируется на уровне, соответствующем сумме поляризаций электродов и сопротивления раствора перхлората лития в сульфолане.

На начальных участках хронопотенциограмм катодных процессов 2-го и последующих циклов (рис. 2), в отличие от первого цикла, после резкого увеличения перенапряжений при начале катодной поляризации, вне зависимости от температуры, наблюдается относительно быстрое уменьшение величин перенапряжений. Вероятно, поверхностная пленка, образовавшаяся на стальном электроде на первом катодно-анодном цикле, обладает хорошей литий-ионной проводимостью и способствует равномерному образованию и росту большего количества центров кристаллизации лития по всей площади электрода.

С возрастанием температуры от 15 до 60°C перенапряжения как катодного осаждения, так и анодного растворения лития уменьшаются, что, вероятно, связано как с увеличением скорости электрохимических реакций, так

и с увеличением литий-ионной проводимости поверхностной пленки на рабочем электроде и электролитного раствора [11].

Поскольку литий является сильным восстановителем, часть свежесосажденного металлического лития расходуется в химических реакциях с компонентами электролитной системы, в частности с молекулами растворителя и анионами фоновой соли. С повышением температуры скорость химического взаимодействия металлического лития с компонентами электролитной системы увеличивается, поэтому количество анодно растворенного лития на 1-м цикле при высоких температурах меньше, чем при низких (рис. 1б).

Необходимо отметить, что при катодном осаждении металлический литий склонен к образованию мелкодисперсных частиц, которые при анодном растворении (или в результате коррозии) могут потерять электронный контакт с электродом. Таким образом, низкие значения кулоновской эффективности могут быть следствием не только взаимодействия лития с компонентами электролитной системы, но и образования на поверхности рабочего электрода электрохимически неактивного лития (“мертвого” лития).

Нерастворимые и/или труднорастворимые продукты коррозии лития образуют на поверхности рабочего электрода пленку сложного состава. Предположительно она состоит из оксида лития и продуктов восстановления сульфолана. Эта пленка полностью закрывает всю поверхность стального электрода и является электронным изолятором. Поэтому на втором и последующих циклах практически не происходит электрохимического восстановления компонентов электролитной системы.

По мере циклирования защитные свойства пассивной пленки улучшаются, что приводит к увеличению кулоновской эффективности циклирования лития на электроде из нержавеющей стали (рис. 3а).

После циклирования электрохимических ячеек была проведена их дефектация и обнаружено, что на поверхности рабочего электрода из нержавеющей стали во всех случаях был пористый осадок серого цвета толщиной 300–400 мкм. Предположительно этот осадок представлял собой смесь электрохимически неактивного металлического лития (“мертвого” лития) с продуктами взаимодействия электролитного

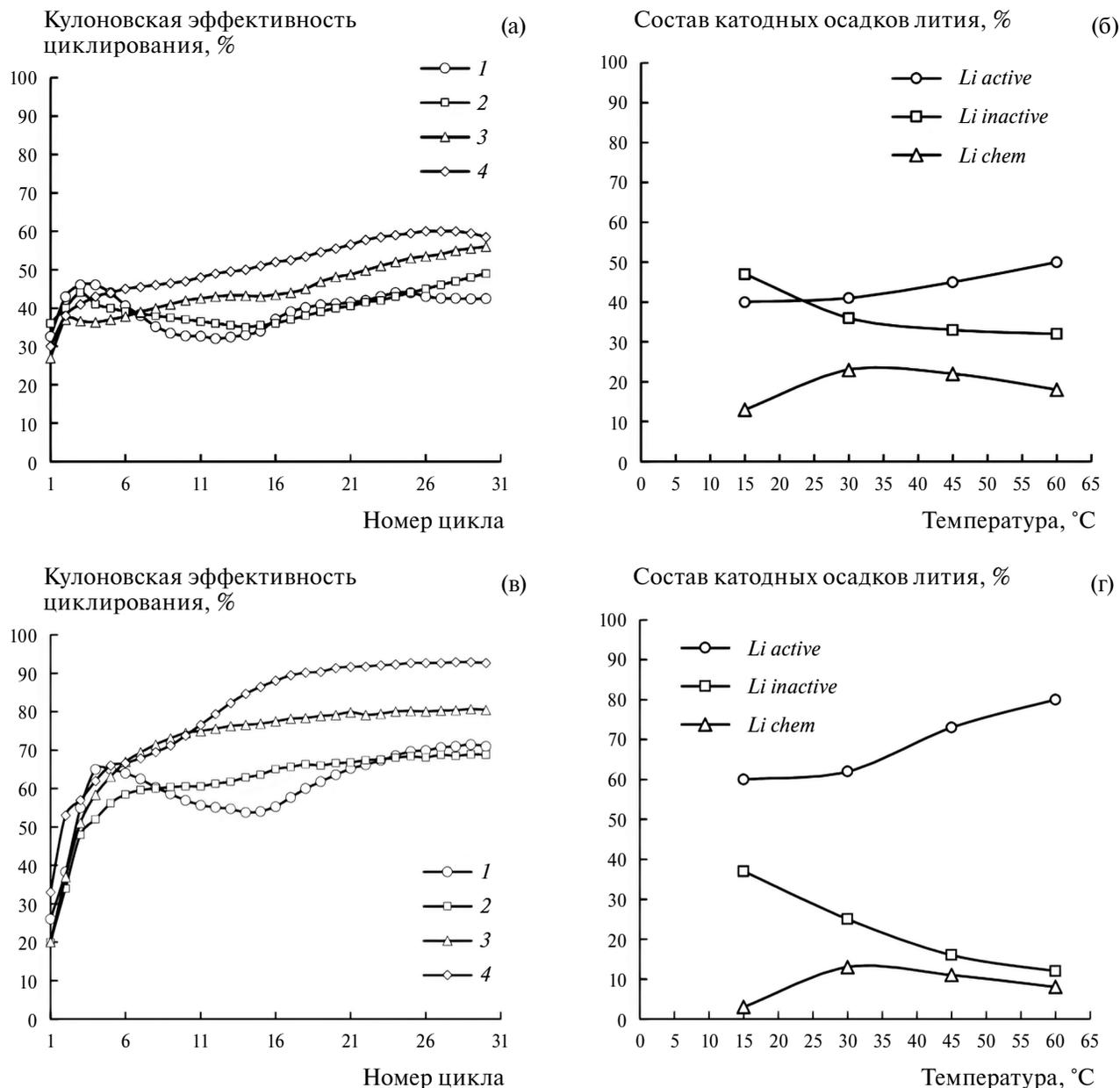


Рис. 3. Влияние температуры на кулоновскую эффективность (а, в) и состав катодных осадков лития (б, г) при катодно-анодном циклировании электрода из нержавеющей стали при различных температурах: 1 – 15 °C, 2 – 30 °C, 3 – 45 °C, 4 – 60 °C. а, б – в 1М растворе LiClO_4 в сульфолане. в, г – в 1М растворе LiClO_4 в сульфолане, насыщенном 0.25м Li_2S_n . Условия циклирования: $i = 0.2 \text{ mA/cm}^2$; $Q_{\text{катод. ос.}} = 0.5 \text{ mA ч/cm}^2$.

раствора со свежесформованным металлическим литием (химически связанным литием). Сепараторы во всех ячейках были визуально сухими – нетканый полипропилен был белого цвета (не прозрачный) и практически не содержал в своем объеме какие-либо включения, пленки из микропористого полипропилена (Celgard®3501) оставались прозрачными, что свидетельствовало

о присутствии в их порах некоторого количества электролита.

Количество сульфолана, прореагировавшего в процессе катодно-анодного циклирования лития, было определено весовым методом по разности веса электродного модуля до и после циклирования [13]. Исследования показали, что с возрастанием температуры циклирования

Таблица 1. Соотношения электрохимически активного лития (Li_{active}), электрохимически неактивного лития ($Li_{inactive}$) и химически связанного лития (Li_{chem}), полученные после циклирования лития на стальном электроде в 1М растворе $LiClO_4$ в сульфолане при различных температурах ($i = 0.2 \text{ mA/cm}^2$, $Q_{катод. ос.} = 0.5 \text{ A ч/см}^2$, количество циклов = 30, $\Sigma Q_{катод. ос.} = 15 \text{ mA ч/см}^2$)

Компоненты катодного осадка на стальном электроде	Состав катодного осадка лития на стальном электроде			Количество деструктированного сульфолана $\times 10^{-3}$, моль/см ²	Мольное отношение сульфолан/ Li_{chem}
	мА ч/см ²	$\times 10^{-3}$, г/см ²	$\times 10^{-3}$, моль/см ²		
15°C					
Li_{active}	6.0	1.55	0.225	0.130	1.73
$Li_{inactive}$	7.0	1.81	0.262		
Li_{chem}	2.0	0.52	0.075		
30°C					
Li_{active}	6.1	1.58	0.229	0.111	0.85
$Li_{inactive}$	5.4	1.40	0.203		
Li_{chem}	3.5	0.90	0.130		
45°C					
Li_{active}	6.8	1.75	0.254	0.110	0.89
$Li_{inactive}$	4.9	1.26	0.183		
Li_{chem}	3.3	0.85	0.123		
60°C					
Li_{active}	7.5	1.93	0.280	0.800	0.80
$Li_{inactive}$	4.7	1.21	0.175		
Li_{chem}	2.7	0.70	0.100		

происходит уменьшение количества сульфолана, подвергшегося деструкции (табл. 1).

Анализ состава катодных осадков был проведен таким же образом, как описано в работе [13]. Количество электрохимически неактивного металлического лития (“мертвого” лития) в составе катодных осадков было рассчитано исходя из количества водорода, измеренного барометрическим методом, образовавшегося при взаимодействии катодного осадка с изопропанолом. Количество химически связанного лития было рассчитано по разнице между количеством катодно осажденного лития и суммой анодно растворенного и электрохимически неактивного металлического лития (“мертвого” лития) (уравнение (3)):

$$Q_{chem} = Q_{deposited} - (Q_{active} + Q_{inactive}), \quad (3)$$

где

Q_{chem} – количество химически связанного лития, мА ч/см²;

$Q_{deposited}$ – суммарное количество катодно осажденного металлического лития, мА ч/см²;

Q_{active} – суммарное количество электрохимически активного (анодно растворенного) металлического лития, мА ч/см²;

$Q_{inactive}$ – суммарное количество электрохимически неактивного металлического лития, мА ч/см².

Как следует из полученных данных, с увеличением температуры увеличиваются доли электрохимически активного и химически связанного лития, а доля электрохимически неактивного (“мертвого”) лития снижается (табл. 1, рис. 3б и 4). Наблюдаемые закономерности можно

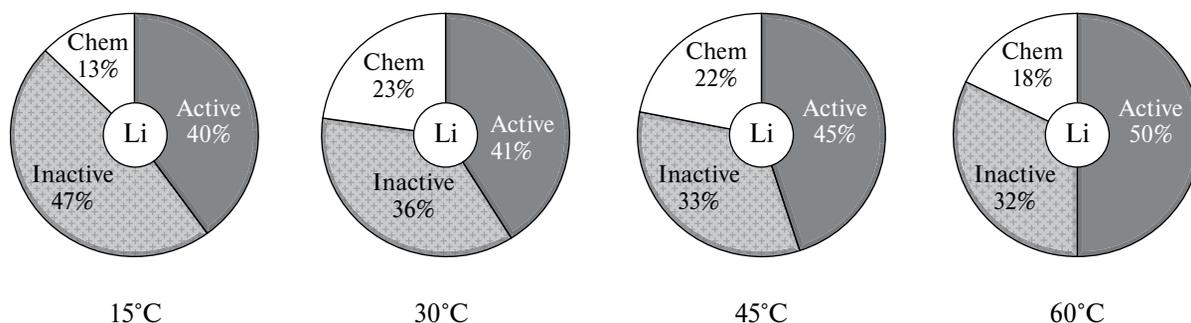
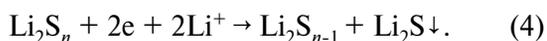


Рис. 4. Диаграммы состава катодных осадков лития, образовавшихся на электроде из нержавеющей стали при циклировании в 1М растворах LiClO_4 в сульфолане в течение 30 циклов при различных температурах. Условия циклирования: $i = 0.2 \text{ mA/cm}^2$; $Q_{\text{катод. ос.}} = 0.5 \text{ mA ч/cm}^2$.

объяснить улучшением защитных свойств поверхностных пленок, образующихся на поверхности свежесозданного (катодно осажденного) металлического лития, при увеличении температуры циклирования.

Влияние температуры на циклирование лития на электроде из нержавеющей стали в 1М растворе LiClO_4 в сульфолане, насыщенном полисульфидами лития

При первой катодной поляризации стального электрода в 1М растворе LiClO_4 , содержащем полисульфиды лития, на начальных участках хронопотенциограмм появляются площадки с потенциалами около 2 В относительно вспомогательного литиевого электрода (рис. 5а). Появление высоковольтной площадки связано с электрохимическим восстановлением полисульфидов лития и образованием сульфида лития (уравнение (4)) [18, 19]:



Поскольку сульфид лития плохо растворим в электролите, он осаждается на поверхности рабочего (стального) электрода. Кроме того, возможно, происходит осаждение плохо растворимых сольватных комплексов короткоцепных полисульфидов лития с сульфоланом $\text{Li}_2\text{S}_x \cdot m$ -сульфолан, а также оксида лития и других продуктов электрохимического восстановления компонентов электролитной системы. В результате этого процесса на стальном электроде предположительно образуются сплошные и относительно однородные пленки, которые мы назвали поверхностными “сульфидными” пленками.

Суммарная электрохимическая емкость полисульфидов лития, содержащихся в электролитном растворе, находящемся в электрохимической ячейке, в расчете на серу составляла примерно 2.25 mA ч/cm^2 . Согласно полученным результатам, глубина электрохимического восстановления полисульфидов лития с увеличением температуры возрастает. На первом катодном цикле при 15°C восстанавливается менее 1%, а при $60^\circ\text{C} \approx 5\text{--}6\%$ полисульфидов лития, изначально содержащихся в электролите (рис. 5а).

Хронопотенциограммы катодного осаждения лития имеют сложную форму, зависящую от температуры. При 15°C потенциал рабочего электрода первоначально резко снижается, затем, после быстрого увеличения, начинает плавно снижаться и после достижения небольшого максимума вновь увеличивается, достигая стационарного значения. При 60°C после резкого снижения потенциал рабочего электрода увеличивается и достигает стационарного значения. Различия в формах хронопотенциограмм указывают на то, что с повышением температуры увеличивается глубина восстановления полисульфидов лития, содержащихся в электролитном растворе, и образуется более толстая поверхностная “сульфидная” пленка. Образовавшаяся “сульфидная” пленка предположительно полностью закрывает поверхность рабочего электрода, препятствуя дальнейшему восстановлению полисульфидов лития из электролитного раствора. Кроме того, “сульфидная” пленка, сформировавшаяся на поверхности стального электрода, вероятно, обладает относительно высокой литий-ионной проводимостью, в результате чего при катодном осаждении лития образуется множество кристаллических зародышей металлического

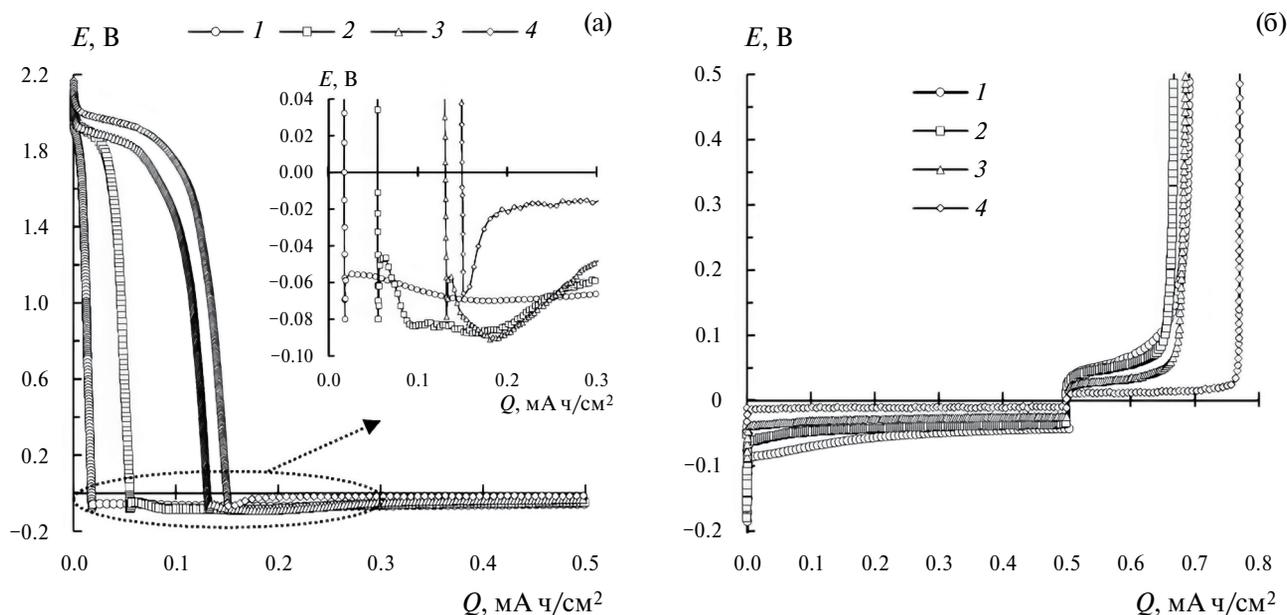
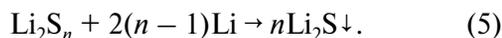


Рис. 5. Изменение потенциала электрода из нержавеющей стали относительно вспомогательного электрода на начальном участке 1-го цикла катодного осаждения лития (а) и катодно-анодной поляризации на втором цикле (б) ячеек SS | 1M раствор LiClO₄ в сульфолане, насыщенный 0.25m Li₂S_n | Li при различных температурах: 1 – 15°C, 2 – 30°C, 3 – 45°C, 4 – 60°C.

Условия циклирования: $i = 0.2 \text{ mA/cm}^2$; $Q_{\text{катод. ос.}} = 0.5 \text{ mA} \cdot \text{ч/cm}^2$.

лития, которые служат центрами для электрокристаллизации, и катодное осаждение лития, в отличие от 1M раствора LiClO₄ в сульфолане, протекает с минимальным и стабильным перенапряжением (рис. 5а, 5б).

Так как полисульфиды лития обладают высокой химической активностью по отношению к металлическому литию, часть катодно осажденного лития химически взаимодействует с полисульфидами лития, растворенными в электролитном растворе (уравнение (5)):

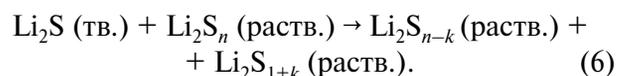


В результате этого прежде всего растворяются мелкодисперсные осадки лития, поскольку они обладают большей площадью поверхности по сравнению с компактными осадками.

Кулоновская эффективность циклирования лития на стальном электроде в сульфолановых растворах LiClO₄, содержащих полисульфиды лития, зависит от температуры и по мере циклирования увеличивается, достигая при 60°C более 90% (рис. 3в). Зависимости кулоновской эффективности циклирования от количества циклов имеют сложную форму, которая,

вероятно, отражает характер изменения свойств “сульфидных” пленок на поверхности стального электрода, образующихся при различных температурах.

Как известно, сера и полисульфиды лития способны взаимодействовать с сульфидом лития с образованием хорошо растворимых полисульфидов лития [20, 21]. Поэтому можно предположить, что межфазная “сульфидная” пленка на стальном рабочем электроде постоянно регенерируется (уравнение (6)), вследствие чего перенапряжения электродных процессов длительное время остаются неизменными:



В итоге присутствие полисульфидов лития в 1M растворе LiClO₄ в сульфолане приводит к уменьшению перенапряжений как катодных, так и анодных процессов, значительному повышению кулоновской эффективности циклирования и увеличению продолжительности циклирования металлического литиевого электрода по сравнению с аналогичным электролитным раствором, не содержащим полисульфиды лития.

Таблица 2. Соотношения электрохимически активного лития ($\text{Li}_{\text{active}}$), электрохимически неактивного лития ($\text{Li}_{\text{inactive}}$) и химически связанного лития (Li_{chem}), полученные после циклирования лития на стальном электроде в 1M растворе LiClO_4 в сульфолане, насыщенном $0.25\text{m Li}_7\text{S}_n$, при различных температурах ($i = 0.2 \text{ mA/cm}^2$, $Q_{\text{катод. ос.}} = 0.5 \text{ mA ч/см}^2$, количество циклов = 30, $\Sigma Q_{\text{катод. ос.}} = 15 \text{ mA ч/см}^2$)

Компоненты катодного осадка на стальном электроде	Состав катодного осадка лития на стальном электроде			Количество де-структурированного сульфолана $\times 10^{-3}$, моль/см ²	Мольное отношение сульфолан / Li_{chem}
	mA ч/см ²	$\times 10^{-3}$, г/см ²	$\times 10^{-3}$, моль/см ²		
15°C					
$\text{Li}_{\text{active}}$	9.0	2.33	0.338	0.096	6.40
$\text{Li}_{\text{inactive}}$	5.6	1.45	0.210		
Li_{chem}	0.4	0.10	0.015		
30°C					
$\text{Li}_{\text{active}}$	9.3	2.40	0.348	0.092	1.30
$\text{Li}_{\text{inactive}}$	3.8	0.99	0.144		
Li_{chem}	1.9	0.49	0.071		
45°C					
$\text{Li}_{\text{active}}$	11.0	2.85	0.413	0.075	1.27
$\text{Li}_{\text{inactive}}$	2.4	0.62	0.090		
Li_{chem}	1.6	0.41	0.059		
60°C					
$\text{Li}_{\text{active}}$	12.0	3.10	0.449	0.075	1.67
$\text{Li}_{\text{inactive}}$	1.8	0.47	0.068		
Li_{chem}	1.2	0.31	0.045		

Дефектация экспериментальных ячеек после катодно-анодного циклирования лития в сульфолановом растворе LiClO_4 , содержащем полисульфиды лития, показала, что поверхность стального электрода была равномерно покрыта слоем продуктов серого цвета толщиной 200–250 мкм. Сепаратор из нетканого полипропилена был визуально сухим с желто-зеленым оттенком и не содержал в объеме какие-либо включения. Пленки микропористого сепаратора (Celgard® 3501) были прозрачными с желто-зеленым оттенком, что указывало на присутствие некоторого количества электролита в их порах. Слабое окрашивание сепараторов свидетельствовало о практически полном расходовании полисульфидов лития, присутствующих в электролитном растворе, при длительном циклировании электрохимических ячеек.

Результаты определения количества сульфолана, прореагировавшего со свежесажженным металлическим литием, представлены в табл. 2. Как следует из полученных данных, с увеличением температуры циклирования количество химически связанного сульфолана уменьшалось. Следует отметить, что присутствие полисульфидов лития в электролитном растворе приводит к уменьшению количества химически связанного сульфолана по сравнению с аналогичными результатами, полученными при циклировании ячеек с электролитом, не содержащим полисульфидов лития.

Результаты количественной оценки состава катодных осадков лития, сформировавшихся на поверхности стального электрода при циклировании в течение 30 циклов электрохимических ячеек, суммированы в табл. 2. Анализ полученных данных показывает, что образование

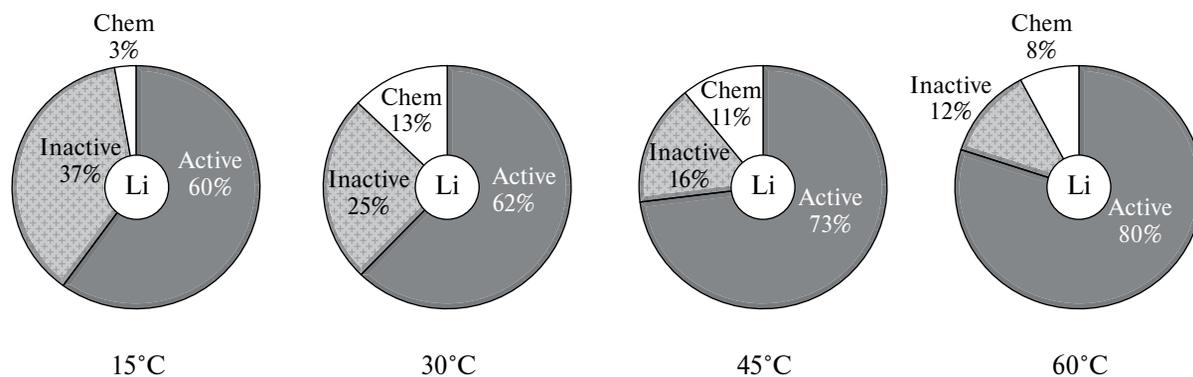


Рис. 6. Диаграммы состава катодных осадков лития, образовавшихся на электроде из нержавеющей стали при циклировании в 1М растворе LiClO_4 в сульфолане, насыщенном $0.25\text{m Li}_2\text{S}_n$, в течение 30 циклов при различных температурах.

Условия циклирования: $i = 0.2 \text{ mA/cm}^2$; $Q_{\text{катод. ос.}} = 0.5 \text{ mA ч/cm}^2$.

электрохимически неактивного (“мертвого”) лития в процессе циклирования лития в 1М растворе LiClO_4 в сульфолане, содержащем полисульфиды лития, уменьшается по сравнению с электролитным раствором, не содержащим полисульфиды лития. Это указывает на то, что полисульфиды лития, присутствующие в электролитном растворе, растворяют “мертвый” литий и вовлекают его в электрохимические процессы. Этот вывод также подтверждается низким содержанием полисульфидов лития в электролите после окончания циклирования ячеек.

Высокое мольное отношение количества сульфолана, подвергшегося деструкции, к количеству химически связанного лития указывает на смешанный механизм деструкции сульфолана – химический и электрохимический. По мере увеличения температуры циклирования вклад электрохимического механизма деструкции сульфолана снижается.

Температура различным образом влияет на состав катодных осадков. Так, с увеличением температуры циклирования количество электрохимически активного лития увеличивается, электрохимически неактивного – уменьшается, а химически связанного – первоначально увеличивается, а затем снижается (рис. 3г и 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенное исследование показало, что продолжительность циклирования лития на стальном электроде в основном ограничена

скоростью деструкции электролитного растворителя, в данном случае сульфолана. Установлено, что мольное отношение сульфолана, подвергшегося деструкции, и образовавшегося химически связанного лития близко к единице, что указывает на больший вклад химического механизма деструкции сульфолана по сравнению с электрохимическим.

С увеличением температуры увеличиваются эффективность циклирования лития, количество компактного лития и уменьшается количество электрохимически неактивного (“мертвого”) лития.

Введение в электролит полисульфидов лития приводит к увеличению кулоновской эффективности циклирования, доли компактного лития в составе катодных осадков и уменьшению доли электрохимически неактивного (“мертвого”) лития.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме №122031400252-2 “Электродные материалы и электролитные системы для перспективных накопителей энергии”. Работа выполнена на оборудовании ЦКП “Химия” УФИХ УФИЦ РАН и РЦКП “Агидель” УФИЦ РАН.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

Настоящая статья не содержит каких-либо исследований с использованием животных и людей в качестве объектов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность н.с. лаборатории электрохимии УФИХ УФИЦ РАН, к.х.н. Иванову А.Л. за участие в проведении электрохимических исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lin, D., Liu, Y., and Cui, Y., Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries, *Nature Nanotech.*, 2017, vol. 12, no. 3, p. 194. <https://doi.org/10.1038/nnano.2017.16>
- Liu, B., Zhang, J.-G., and Xu, W., Advancing Lithium Metal Batteries, *Joule*, 2018, vol. 2, no. 5, p. 833. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.03.008>
- Luo, Y., Guo, L., Xiao, M., Wang, S., Ren, S., Han, D., and Meng, Y., Strategies for inhibiting anode dendrite growth in lithium–sulfur batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2020, vol. 8, p. 4629. <https://doi.org/10.1039/c9ta12910c>
- Mauger, A., Armand, M., Julien, C.M., and Zaghbi, K., Challenges and issues facing lithium metal for solid-state rechargeable batteries, *J. Power Sources*, 2017, vol. 353, p. 333. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.018>
- Hou, L.-P., Zhang, X.-Q., Li, B.-Q., and Zhang, Q., Cycling a Lithium Metal Anode at 90°C in a Liquid Electrolyte, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, vol. 59, no. 35, p. 15109. <https://doi.org/10.1002/anie.202002711>
- Li, Z., Huang, J., Liaw, B.Y., Metzler, V., and Zhang, J., A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries, *J. Power Sources*, 2014, vol. 254, p. 168. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.099>
- Guo, Y., Li, D., Xiong, R., and Li, H., Investigation of the temperature-dependent behaviours of Li metal anode, *Chem. Commun.*, 2019, vol. 55, p. 9773. <https://doi.org/10.1039/c9cc04897a>
- Zhang, J., Khan, A., Liu, X., Lei, Y., Du, S., Lv, L., Zhao, H., and Luo, D., Research Progress of Anode-Free Lithium Metal Batteries, *Crystals*, 2022, vol. 12, no. 9, p. 1241. <https://doi.org/10.3390/cryst12091241>
- Qian, J., Adams, B. D., Zheng, J., Xu, W., Henderson, W. A., Wang, J., Bowden, M. E., Xu, S., Hu, J., and Zhang, J.-G., Anode-Free Rechargeable Lithium Metal Batteries, *Adv. Funct. Mater.*, 2016, vol. 26, p. 7094. <https://doi.org/10.1002/adfm.201602353>
- Mogi, R., Inaba, M., Iriyama, Y., Abe, T., and Ogumi, Z., In Situ Atomic Force Microscopy Study on Lithium Deposition on Nickel Substrates at Elevated Temperatures, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, no. 4, p. A385. <https://doi.org/10.1149/1.1454138>
- Mogi, R., Inaba, M., Iriyama, Y., Abe, T., and Ogumi, Z., Surface film formation on nickel electrodes in propylene carbonate solution at elevated temperatures, *J. Power Sources*, 2002, vol. 108, no. 1–2, p. 163. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00031-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00031-9)
- Aurbach, D. and Gottlieb, H., The electrochemical behavior of selected polar aprotic systems, *Electrochim. Acta*, 1989, vol. 34, no. 2, p. 141. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(89\)87079-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(89)87079-3)
- Иванов, А.Л., Мочалов, С.Э., Карасева, Е.В., Колосницын, В.С. Влияние природы растворителя на состав катодных осадков, образующихся на стальном электроде при электроосаждении и растворении металлического лития. *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С. 569. [Ivanov, A.L., Mochalov, S.E., Karaseva, E.V., and Kolosnitsyn, V.S., Effect of the Solvent Nature on the Composition of Cathodic Deposits Formed on a Steel Electrode during Electrodeposition and Dissolution of Lithium Metal, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 798.] <https://doi.org/10.1134/S1023193522090087>
- Колосницын, В.С., Кузьмина, Е.В., Шеина, Л.В., Карасева, Е.В., Яковлева, А.А. Определение содержания сульфидной серы в растворах полисульфидов лития в апротонных растворителях методом кислотно-основного титрования. *Изв. вузов. Сер. "Химия и хим. технология"*. 2012. Т. 55. № 3. С. 22. [Kolosnitsyn, V.S., Kuzmina, E.V., Sheina, L.V., Karaseva, E.V., and Yakovleva, A.A., Determination of the content of sulfide sulfur in solutions of lithium polysulfides in aprotic solvents by the acid-base method titration, *Izvestiya Vuzov. Ser. "Chemistry and Chemical Technology"*. 2012, vol. 55, no. 3, p. 22.]
- Vincent, C.A. and Scrosati, B. *Modern Batteries: An introduction to electrochemical power sources. Second edition*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997. 351 p.
- Osaka, T., Homma, T., Momma, T., and Yarimizu, H., In situ observation of lithium deposition processes in solid polymer and gel electrolytes, *J. Electroanal. Chem.*, 1997, vol. 421, no. 1-2, p. 153. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(96\)04870-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(96)04870-X)
- Tang, M., Albertus, P., and Newman, J., Two-Dimensional Modeling of Lithium Deposition during Cell Charging, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, no. 5, p. A390. <https://doi.org/10.1149/1.3095513>
- Колосницын, В.С., Карасева, Е.В., Шакирова, Н.В. Особенности циклирования литиевого электрода в электролитных системах, содержащих полисульфиды лития. *Сборник материалов VI Междунар. конф. "Фундаментальные проблемы*

- электрохимической энергетики*". Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2005. С. 446. [Kolosnitsyn, V.S., Karaseva, E.V., and Shakirova, N.V., Features of Lithium Electrode Cycling in Electrolytes Containing Lithium Polysulfides, Collection of materials VI Intern. conf. "Fundamental problems of electrochemical energy" (in Russian), Saratov: Saratov University Press. 2005. P. 446.]
19. Колосницын, В.С., Карасева, Е.В., Иванов, А.Л. Электрохимия литиевого электрода в растворах полисульфидов лития. *Электрохимия*. 2008. Т. 44. С. 609. [Kolosnitsyn, V.S., Karaseva, E.V., and Ivanov, A.L., Electrochemistry of a Lithium Electrode in Lithium Polysulfide Solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, p. 564.]
<https://doi.org/110.1134/S1023193508050091>
20. Kuzmina, E., Karaseva, E., Ivanov, A., and Kolosnitsyn, V., On the Factors Affecting Aging and Self-Discharge of Lithium–Sulfur Cells. Effect of Positive Electrode Composition, *Energy Technol.*, 2019, article no. 1900134. <https://doi.org/110.1002/ente.201900134>
21. Rauch, R.D., Abraham, K.M., Pearson, G.F., Surprenant, J.K., and Brummer, S.B., A Lithium/Dis-solved Sulfur Battery with an Organic Electrolyte, *J. Electrochem. Soc.*, 1979, vol. 126, no. 4, p. 523. <https://doi.org/110.1149/1.2129079>

УДК 544.636/.638

ДЕГРАДАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВОЙ ШПИНЕЛИ В КОНТАКТЕ С ЭЛЕКТРОЛИТНЫМ РАСТВОРОМ, СОДЕРЖАЩИМ ГЕКСАФТОРФОСФАТ ЛИТИЯ

© 2024 г. А. А. Кошкина^{a, *}, Т. В. Ярославцева^{a, **}, А. Е. Укше^b,
М. В. Кузнецов^a, В. Т. Суриков^a, О. В. Бушкова^a

^aИнститут химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^bФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия

*e-mail: 4_anastasiakoshkina@mail.ru

**e-mail: tanya_yaroslavtseva@mail.ru

Поступила в редакцию 26.07.2023 г.

После доработки 20.09.2023 г.

Принята к публикации 28.09.2023 г.

Комплексом расчетных и экспериментальных методов в интервале температур 25–60°C исследованы побочные химические взаимодействия в катодном полуэлементе литий-ионных аккумуляторов с положительным электродом на основе LiMn_2O_4 . Показано, что деградация электрода на основе литий-марганцевой шпинели начинается при контакте гранул LiMn_2O_4 со стандартным (базовым) электролитным раствором (1 М LiPF_6 в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната (1 : 1, мас.)) и сопровождается значительным ростом сопротивления интерфейсного слоя во времени. Установлено, что причиной деградации электродов на основе LiMn_2O_4 в бестоковых условиях является взаимная термодинамическая неустойчивость этого соединения и соли лития LiPF_6 . Определен состав равновесных продуктов взаимодействия и уточнен механизм критического влияния температуры на деградационные процессы в ЛИА на основе литий-марганцевой шпинели. Предложена модель формирования и эволюции первичного интерфейсного слоя на границе LiMn_2O_4 /электролит, объясняющая отличительные особенности процессов деградации в этой системе.

Ключевые слова: литий-марганцевая шпинель, гексафторфосфат лития, деградация электрода, импедансная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, термодинамическое моделирование

DOI: 10.31857/S0424857024040034, EDN: QWTPTY

SURFACE DEGRADATION OF LITHIUM-MANGANESE SPINEL IN CONTACT WITH ELECTROLYTE SOLUTION COMPRISING LITHIUM HEXAFLUOROPHOSPHATE

© 2024 A. A. Koshkina^{a, *}, T. V. Yaroslavtseva^{a, **}, A. E. Ukshe^b,
M. V. Kuznetsov^a, V. T. Surikov^a, and O. V. Bushkova^a

^aInstitute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

^bFederal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Russia

*e-mail: 4_anastasiakoshkina@mail.ru

**e-mail: tanya_yaroslavtseva@mail.ru

Received on July 26, 2023

Revised on September 20, 2023

Accepted on September 28, 2023

A set of computational and experimental methods was used to study side chemical interactions in the lithium-ion cathode half-cell based on LiMn_2O_4 (LMO) in the temperature range of 25–60°C. It was shown that the degradation of LMO electrode starts upon contact of LiMn_2O_4 particles with a standard (basic) electrolyte solution (1 m LiPF_6 in a mixture of ethylene carbonate and dimethyl carbonate (1:1, wt.)).

Significant increase in the resistance of the interface layer with time accompanies this process. It has been established that the cause of the degradation without current applying is the relative thermodynamic instability of LiMn_2O_4 and the lithium salt LiPF_6 . The equilibrium interaction products were determined, and the mechanism of the critical influence of temperature on the degradation of LIB with lithium-manganese spinel was refined. A model was proposed for the formation of a primary surface layer at the LiMn_2O_4 /electrolyte interface, which explains the distinctive features of the degradation processes in this system.

Keywords: lithium-manganese spinel, lithium hexafluorophosphate, electrode degradation, impedance spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, thermodynamic modeling

ВВЕДЕНИЕ

Основными конкурентными преимуществами литий-марганцевой шпинели LiMn_2O_4 (LMO) перед другими коммерциализованными материалами положительного электрода литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) являются низкая стоимость, экологичность, повышенная безопасность, способность работать в форсированных режимах заряда/разряда и в условиях низких температур [1–6]. Высокие динамические характеристики электродов на основе LMO обусловлены наличием трехмерной сети каналов миграции Li^+ (в противовес двумерным плоскостям в слоистых катодных материалах со структурой типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$ и одномерным каналам в LiFePO_4 (LFP)) [7–9] в сочетании с довольно высоким вкладом электронной проводимости ($\sim 10^{-5} - 10^{-4} \text{ См см}^{-1}$) [10–12]. По объемам мирового производства литий-марганцевая шпинель занимает третье место среди активных материалов положительного электрода ЛИА, уступая лишь LiCoO_2 (LCO) и $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NMC) [2, 13]. Однако, в отличие от других материалов, LMO преимущественно используется в производстве аккумуляторов не в индивидуальном виде, а в смеси с NMC и/или $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ (NCA) [2, 3]. Это обусловлено не столько сравнительно низкой удельной емкостью LiMn_2O_4 (148 мА ч/г – теоретическая, 100–120 мАч/г – практически достижимая [2, 4, 6, 7, 10]), сколько ограниченным циклическим ресурсом: ЛИА с положительным электродом на основе литий-марганцевой шпинели отличаются быстрой потерей емкости, особенно при повышенных температурах ($\geq 40^\circ\text{C}$) [3, 6, 14–16]; это наблюдалось даже в разряженном состоянии [16]. Было установлено, что деградация электродов на основе LMO сопровождается появлением ионов Mn^{2+} в электролитном растворе с их последующим восстановлением на поверхности отрицательного электрода (углерод, литий, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)) и образованием включений металлического марганца (см., например, работы [3, 4, 6–9, 14, 17–25]). Восстановленный марганец локализуется в объеме защитного интерфейсного слоя SEI (solid

electrolyte interphase) [2, 17, 21, 22, 26], нарушая его электроизоляционные (а значит, и защитные) свойства и ускоряя электрохимическое разложение электролита [25]. Помимо Mn^0 , в слоях SEI были обнаружены соединения MnF_2 [21, 22, 27], MnCO_3 [22], MnO_2 [6, 22] и другие оксиды и соли марганца [22]. Кроме того, было показано, что ионы марганца способны переосаждаться на положительном электроде из LMO; это увеличивает поляризацию ячейки, затрудняет транспорт ионов лития и существенно снижает емкость электрода [28, 29].

Многочисленные попытки установить причины деградации электродов на основе литий-марганцевой шпинели выявили протекание целого ряда нежелательных процессов [6, 14, 18, 30]. Часть из них относится к структурным перестройкам в самой литий-марганцевой шпинели и дефектообразованию в объеме и на поверхности гранул LMO, тогда как остальные так или иначе связаны с побочными химическими и электрохимическими реакциями на межфазной границе LMO/электролит и активным нарастанием на поверхности положительного электрода интерфейсного слоя, называемого cathode electrolyte interphase (CEI). Если структурные превращения LMO в процессе экстракции/внедрения ионов лития к настоящему времени довольно хорошо изучены [4, 8, 17], то сведения относительно побочных реакций на межфазной границе и формирования CEI неполны и крайне противоречивы. Это не позволяет воссоздать цельную картину деградации электрода на основе LMO, а следовательно, не дает возможность найти эффективные способы ее предотвращения или замедления. (Отметим, что описанные в литературе подходы к стабилизации LMO пока так и не были внедрены в производство.) Таким образом, несмотря на более чем 20-летние интенсивные исследования, проблема стабилизации электрода на основе LMO остается нерешенной [3, 6, 18, 31].

Формирование интерфейсного слоя CEI на поверхности активного материала положительного электрода обычно рассматривают по аналогии

с достоверно установленными к настоящему времени процессами образования SEI на отрицательном углеродном электроде [26, 32, 33], принимая во внимание в первую очередь электрохимическое окисление (для SEI – электрохимическое восстановление) компонентов электролитного раствора с образованием пленки из нерастворимых продуктов [34–36]. Однако, в отличие от углеродных материалов, соединения Li_xMO_y (где M – переходный металл) изначально содержат в своем составе большое количество ионов лития (как известно, литий-ионные аккумуляторы собирают в разряженном состоянии). Поэтому Li_xMO_y обладают достаточной химической активностью для непосредственного взаимодействия с электролитным раствором [37], подобно металлическому литию. К сожалению, для материалов положительного электрода вклад побочных химических процессов, приводящих к образованию первичного слоя SEI из продуктов химического взаимодействия, редко становится предметом исследования. Чаще всего этот вклад маскируется суммарными деградационными процессами в ходе циклирования или старения электрода в условиях частичного заряда (разряда). Это в полной мере относится и к литий-марганцевой шпинели, что подтверждают не слишком многочисленные исследования химических взаимодействий LMO с электролитным раствором, содержащим LiPF_6 , в бестоковых условиях. Протекание химических реакций и быстрое (в течение минут) формирование первичного слоя SEI наблюдали авторы [38] при погружении электрода на основе LiMn_2O_4 в стандартный электролитный раствор при 25°C; его толщина росла во времени по логарифмическому закону. В работе [39] описана быстрая деградация тонкой пленки LiMn_2O_4 без сажи и полимерного связующего, также погруженной в стандартный электролитный раствор и выдержанной при повышенных температурах 55, 60 и 70°C. По визуальным наблюдениям, в этих условиях имела место частичная, а со временем и полная деструкция слоя LiMn_2O_4 и окрашивание электролита в коричневый цвет. Деструкция сопровождалась изменением фазового состава и морфологии поверхности электрода, значительной потерей электропроводящих свойств поверхности и появлением в растворе ионов Mn^{2+} . Авторы [39] отмечают, что те же процессы протекают и при комнатной температуре, но с гораздо меньшей скоростью. Аналогичные результаты получены для электродов на основе LMO в составе электрохимических

ячеек, выдержанных в полностью разряженном состоянии при 55°C [16]. По поводу причин и механизмов химических взаимодействий между LMO и электролитными растворами было высказано множество гипотез, однако ни одна из них не дает исчерпывающего объяснения ускоренной деградации литий-марганцевой шпинели, резко отличающей ее от других коммерциализованных материалов положительного электрода. Чаще всего протекание побочных химических реакций связывают со взаимодействием LMO и продуктов разложения электролитного раствора – HF и/или PF_5 , всегда присутствующих в нем в следовых количествах из-за гидролиза и частичного распада литиевой соли LiPF_6 [21, 25, 26, 40]. Однако такое объяснение вряд ли можно считать исчерпывающим.

Целью данной работы было изучение химических взаимодействий между LMO и стандартным электролитным раствором (1 M LiPF_6 в смешанном растворителе этиленкарбонат/диметилкарбонат (ЕС/DMC) (1 : 1, мас.)), в интервале температур 25–60°C, с использованием комплекса взаимодополняющих расчетных и экспериментальных методов. На основании полученных результатов предложена модель формирования на межфазной границе первичного интерфейсного слоя (в бестоковых условиях), объясняющая характерные особенности деградации электродов на основе LMO.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалы

Литий-марганцевую шпинель получали методом твердофазного синтеза из стехиометрической смеси карбоната лития Li_2CO_3 (99.5%) (ООО “НПФ Невский химик”, Россия) и карбоната марганца основного водного $\text{MnCO}_3 \cdot m\text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Baltic Co., Россия) с предварительно уточненным содержанием марганца. Твердофазный синтез LMO проводили путем ступенчатых отжигов при температурах 400–700°C с шагом 100°C с изотермической выдержкой 8 ч и гомогенизацией после каждой ступени.

Для приготовления стандартного электролитного раствора использовали LiPF_6 (98%) (Alfa Aesar, Германия), этиленкарбонат (99%) (Sigma Aldrich, США) и диметилкарбонат (99%) (Sigma Aldrich, США). Для удаления следов воды приготовленную смесь растворителей ЕС/DMC (1 : 1, мас.) предварительно выдерживали над

активированными молекулярными ситами с размером пор 3 Å. Соль лития LiPF_6 использовали без дополнительной очистки. Остаточное содержание воды в готовом электролитном растворе не превышало 30 ppm. Все операции проводили в перчаточном боксе MBraun Unilab с контролируемой аргоновой атмосферой (содержание воды и кислорода не превышало 1 ppm).

Экспериментальные методы

Фазовый состав синтезированной литий-марганцевой шпинели определяли при комнатной температуре методом рентгеновской дифракции (XRD7000 (Shimadzu, Япония), CuK_α излучение, $2\theta = 10\text{--}70^\circ$, шаг 0.03°). Для идентификации фаз использовали базу порошковых стандартов PDF2 (ICDD, США, Release 2016). Параметры кристаллической структуры продукта рассчитывали методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программы Fullprof [41]. Удельную поверхность порошка LMO определяли методом BET по десорбции азота при нагревании с использованием установки Gemini VII 2390 V1.03 (V1.03 t) (Micromeritics Instrument, США). Распределение частиц LMO по размерам исследовали с помощью лазерного анализатора LA-950 (Horiba, Япония) с использованием водной суспензии литий-марганцевой шпинели. Морфологию и микроструктуру полученного порошка LMO и электродов на его основе изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью электронного микроскопа JEOL JSM 6390 с приставкой JED 2300 (JEOL, Япония) с увеличением от 500 до 10000. Съемка проводилась на ускоряющем напряжении 10–20 кВ при давлении в камере ~ 0.1 мПа. Средний размер частиц порошка оценивали по СЭМ-изображениям с помощью программы Smile View. Для исследования состава поверхности образцов LMO использовали метод ИК-спектроскопии (ИКС); съемку спектров вели на спектрометре с фурье-преобразованием Vertex 80 (Bruker, Германия) в области частот $370\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, используя приставку ATR с алмазным кристаллом.

Съемка рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) порошка литий-марганцевой шпинели и электродов на ее основе выполнена на электронном спектрометре VG ESCALAB MK II (VG Scientific, Великобритания). Для возбуждения фотоэмиссии электронов с основных (внутренних) и валентных состояний

использовалось немонахроматическое Mg K_α -излучение ($E_{hv} = 1253.6$ эВ). РФЭС-анализ включал в себя запись обзорных спектров поверхности порошков и спектров внутренних электронных уровней основных элементов. Анализируемая площадь на поверхности образцов составляла $\sim 4\text{ мм}^2$. Глубина РФЭС-анализа не превышала 3–5 нм. Погрешность в определении энергии связи электронных уровней составляла 0.1 эВ. Вакуум в камере анализатора во время измерений поддерживался на уровне 1×10^{-8} Па.

Элементный анализ электролитных растворов до и после контакта с порошком LMO выполняли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной аргоновой плазмой (ICP-MS). Измерения проводили с помощью квадрупольного масс-спектрометра ELAN 9000 (Perkin Elmer Sciex, США – Канада). Для получения электролита, контактировавшего с LMO, навеску порошка массой 1.1275 г погружали в раствор состава 1 M LiPF_6 в EC/DMC (1 : 1, мас.) объемом 4 мл (соотношение компонентов было взято близким к таковому в электрохимических ячейках типа-размера CR2032) и оставляли на 7 сут. при 25°C . По окончании изотермической выдержки смесь разделяли путем фильтрования через фильтр “Синяя лента” с размером пор 3–5 мкм.

Термодинамическое моделирование

Термодинамическое моделирование (ТМ) выполняли с помощью программного комплекса ASTRA.4 [42], применение которого описано в монографиях [43–46]. Для проведения ТМ необходимо знать стандартную энтальпию образования ($\Delta_f H_{298}^0$), стандартную энтропию (S_{298}^0), стандартную теплоемкость ($c_{p,298}^0$), приращение энтальпии ($H_{298}^0 - H_0^0$) и коэффициенты температурной зависимости теплоемкости в уравнении Майера–Келли $c_p = a + bT - c \cdot T^2 + e \cdot T^3 + f \cdot T^4$ для всех существующих в исследуемой системе соединений. Требуемые для расчетов термодинамические характеристики содержатся в справочниках и базе данных ASTRA.BAS [47–49]. Термодинамические характеристики соли лития LiPF_6 были взяты из работ [50, 51]. Характеристики литий-марганцевой шпинели LiMn_2O_4 приведены в работах [52, 53]; отсутствующие в литературе коэффициенты уравнения Майера–Келли для этого соединения были получены нами в результате математической обработки представленной в [52, 53] температурной зависимости теплоемкости.

Электрохимические измерения

Для получения электродной дисперсии порошок LMO смешивали с ацетиленовой сажей “Timcal” (MTI Corporation, США) и 4%-ным раствором поливинилиденфторида (PVdF) (Gelon, КНР) в N-метил-2-пирролидоне (NMP) (Sigma-Aldrich, США) в соотношении 8 : 1 : 1 по массе. Полученную дисперсию наносили на алюминиевую фольгу толщиной 20 мкм по стандартной методике с помощью аппликатора Doctor Blade; после удаления растворителя электроды подвергали горячему прессованию. Перед сборкой электрохимических ячеек готовые электроды выдерживали в вакуумном сушильном шкафу (120°C, 12 ч) для полного удаления остаточного растворителя (NMP) и следов воды. Загрузка активного вещества составляла 6–7 мг/см².

Электрохимические исследования проводили методами гальваностатического циклирования и импедансной спектроскопии в ячейках монетного типа CR2032 с полипропиленовым сепаратором толщиной 30 мкм (Gelon, КНР). Для гальваностатического циклирования использовали ячейки Li | Li⁺ | LMO с противоэлектродом из металлического лития (99.9%, Alfa Aesar), для импедансной спектроскопии – симметричные ячейки LMO | Li⁺ | LMO. Все операции по сборке ячеек проводили в сухом аргоновом боксе. Для измерений спектров импеданса использовали потенциостат-гальваностат P-45X с модулем FRA-24M (Electrochemical Instruments, Россия). Измерения вели в трех параллелях в интервале частот 100 кГц – 0.1 Гц; амплитуда тестового сигнала составляла 10 мВ. Спектры импеданса записывали в условиях длительной изотермической выдержки при температурах 25, 40 и 60°C через каждые 24 ч. Гальваностатическое циклирование проводили в интервале 3.3–4.3 В (отн. Li⁰/Li⁺) при нормированном токе заряда и разряда 0.1C при 25°C; измерения вели в трех параллелях с помощью многоканального потенциостата-гальваностата P-2X8 (Electrochemical Instruments, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав и морфология литий-марганцевой шпинели

По данным рентгеновской дифракции, полученная путем твердофазного синтеза литий-марганцевая шпинель представляла собой

однофазный продукт с параметрами, отвечающими кубической структуре LiMn₂O₄ (рис. 1). Удельная поверхность (A_s) порошка LMO, измеренная методом ВЕТ, составила 10.0 ± 0.1 м²/г. Оценка среднего размера частиц (\bar{D}) по формуле $\bar{D} = 6/\rho \cdot A_s$ [54] дает величину 139 ± 1 нм, где ρ – рентгеновская плотность LMO.

Электронные микрофотографии порошка приведены на рис. 2. Можно видеть, что частицы LMO представляют собой агломераты со средним размером порядка нескольких мкм. Они состоят из первичных кристаллов со средним размером около 160 нм (обработка изображений проведена с помощью Smile View); это вполне соответствует оценке среднего размера частиц по данным ВЕТ. Кривая распределения частиц по размерам, характеризующая агломераты, приведена на рис. 3; распределение близко к бимодальному с максимумом при 1 мкм (доминируют) и плечом при ~3 мкм, что вполне согласуется с результатами электронной микроскопии (рис. 2).

Термодинамическое моделирование химических взаимодействий LMO с электролитом

Сущность метода ТМ, основанного на вариационных принципах термодинамики Дорна [55], заключается в полном термодинамическом анализе равновесного состояния многокомпонентной и многофазной системы в целом. Конечным результатом ТМ является количественное определение равновесных продуктов взаимодействия

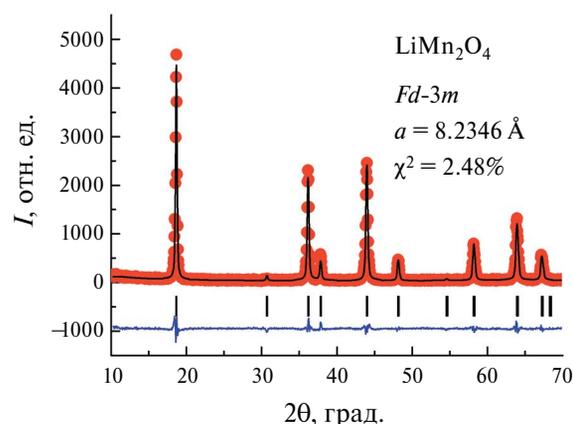


Рис. 1. Экспериментальная (точки) и расчетная (линия) рентгенограммы синтезированного соединения LiMn₂O₄. Штрихами обозначены положения Брэгговских рефлексов. Разность между рассчитанными и наблюдаемыми интенсивностями показана внизу (сплошная линия).

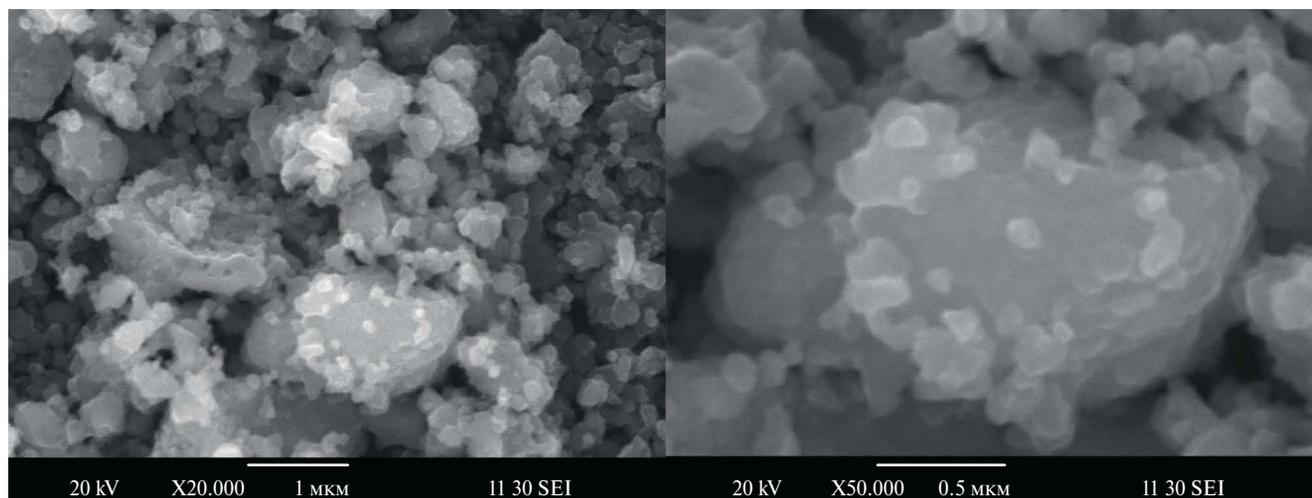


Рис. 2. Электронные микрофотографии порошка LiMn_2O_4 при различных увеличениях.

в заданной модельной системе. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных позволяет значительно облегчить интерпретацию последних, принимая во внимание термодинамически разрешенные в заданных условиях продукты взаимодействия. Подобный подход был ранее успешно использован при изучении побочных химических взаимодействий LiCoO_2 [56, 57] и нанокompозита Si/SiO_2 [58] со стандартными электролитными растворами, содержащими LiPF_6 . Точность прогнозирования методом ТМ критическим образом зависит от полноты и надежности термодинамических параметров всех возможных в исследуемой системе соединений, представленных в базе данных используемой программы, а также от того, насколько близка заданная модельная система к реальной.

При выполнении термодинамического моделирования химических взаимодействий между литий-марганцевой шпинелью стехиометрического состава LiMn_2O_4 и электролитом (1 М LiPF_6 в EC/DMC (1 : 1 мас.)) исходили из допущения, что все химические процессы в системе обусловлены взаимодействием неорганических компонентов LiMn_2O_4 и LiPF_6 в присутствии следовых количеств воды, не учитывая возможное участие молекул растворителей и растворенное состояние литиевой соли. Это позволило существенно упростить модельную систему. При выполнении ТМ состав исходных рабочих тел задавали в виде системы “ $\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{LiPF}_6 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$ ”. Мольное отношение $n(\text{LiPF}_6)/n(\text{LiMn}_2\text{O}_4)$ варьировали от 0.1 (десятикратный избыток

LiMnO_4) до 2 (двукратный избыток LiPF_6). (В реальных ячейках типоразмера CR2032, используемых в данной работе, отношение $n(\text{LiPF}_6)/n(\text{LiMn}_2\text{O}_4)$ составляло 0.7–0.8.) Содержание воды принимали постоянным по отношению к LiPF_6 и соответствующим предельно допустимой для раствора электролита величине 50 ppm. Для того чтобы задать общее давление равным атмосферному (10^5 Па), в состав модельных систем включали аргон в количестве 1 мас. %. Расчеты выполняли в интервале температур от 25 до 60°C с шагом 5°C. Результаты расчетов, выполненные для 25°C, приведены на рис. 4.

Из полученных данных следует, что литий-марганцевая шпинель термодинамически неустойчива по отношению к LiPF_6 , при этом состав равновесных продуктов взаимодействия существенно различается в условиях избытка

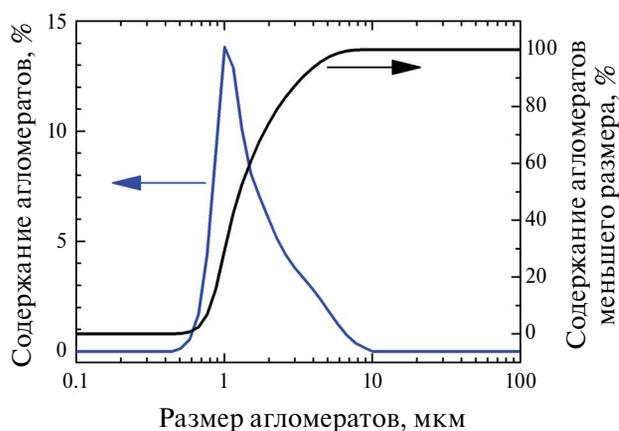


Рис. 3. Распределение частиц LMO по размерам.

одного или другого компонента исходной модельной системы (рис. 4). В условиях $n(\text{LiPF}_6)/n(\text{LiMn}_2\text{O}_4) \geq 1$ (т.е. при доминировании LiPF_6) качественный состав равновесных продуктов сохраняется неизменным, варьируется лишь их количественное соотношение. В этой области концентраций можно прогнозировать образование единственного соединения марганца – растворимой в электролите соли MnF_2 , двух не растворимых в электролитном растворе солей лития LiF и LiPO_3 , газообразного кислорода и кислот Льюиса PF_5 и POF_3 . Важной особенностью является то, что мольная доля PF_5 и POF_3 при избытке LiPF_6 довольно значительна и монотонно увеличивается с ростом содержания LiPF_6 в модельной системе (рис. 4). Такое количество POF_3 никак не может быть обусловлено наличием следовых количеств воды и гидролизом литиевой соли, так как мольная доля воды $x(\text{H}_2\text{O})$ в исходных смесях составляет лишь $\sim 10^{-5}$. По-видимому, в условиях избытка LiPF_6 образование POF_3 обусловлено непосредственным взаимодействием LiPF_6 с LiMn_2O_4 .

В эквимольной смеси и в условиях преобладания литий-марганцевой шпинели, когда $n(\text{LiPF}_6)/n(\text{LiMn}_2\text{O}_4)$ варьируется от 1 до 0.2, состав термодинамически вероятных продуктов существенно изменяется (рис. 4). К указанным выше веществам добавляется соединение марганца (+4) MnO_2 ; одновременно становятся пренебрежимо малыми и соразмерными количеству воды мольные доли PF_5 и POF_3 ($\sim 10^{-18}$ – 10^{-19} и $\sim 10^{-13}$ соответственно).

Десятикратный избыток литий-марганцевой шпинели ($n(\text{LiPF}_6)/n(\text{LiMn}_2\text{O}_4) = 0.1$) вызывает резкие изменения состава равновесных продуктов взаимодействия. Только в этих условиях сохраняются остаточные количества LiMn_2O_4 и появляются соединения марганца $\text{MnO}(\text{OH})$ и Mn_2O_3 (где этот элемент проявляет степень окисления +3), а также оксид лития Li_2O и следовые количества LiOH . При этом из числа равновесных продуктов исключается MnF_2 , и становится пренебрежимо малой мольная доля O_2 ($\sim 10^{-18}$). Важно отметить, что, в отличие от LiMn_2O_4 , гексафторфосфат лития LiPF_6 во всем изученном диапазоне мольных отношений не сохраняется в составе равновесных продуктов взаимодействия, даже в условиях его большого избытка.

Повышение температуры вплоть до 60°C практически не оказывает влияния на качественный и количественный состав равновесных продуктов.

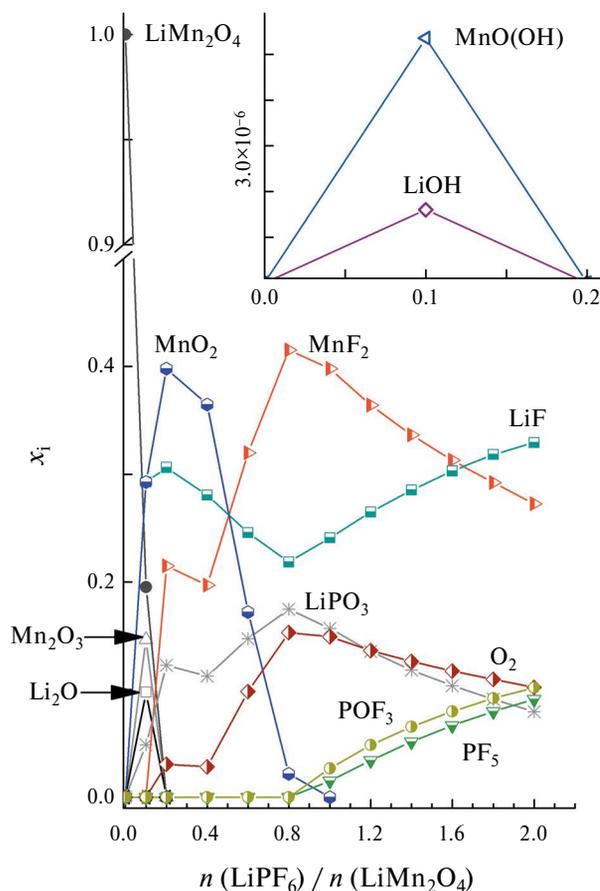


Рис. 4. Состав равновесных продуктов взаимодействия в модельной системе “ $\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{LiPF}_6 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$ ” при 25°C , представленный как зависимость мольной доли i -го продукта (x_i) от мольного отношения LiPF_6 и LiMn_2O_4 в заданной исходной смеси (n – число молей реагента).

Наиболее заметные изменения заключаются в некотором увеличении мольной доли POF_3 при одновременном уменьшении мольной доли PF_5 по мере роста температуры (рис. 5).

Таким образом, на основании результатов термодинамического моделирования можно прогнозировать, что интерфейсный слой на поверхности гранул LiMn_2O_4 , сформировавшийся в результате контакта с электролитным раствором, может иметь мозаичную многофазную структуру и будет состоять в основном из частиц LiF , LiPO_3 , MnO_2 и растворимого в электролите MnF_2 . Поскольку в реальных ячейках нельзя исключить локальных колебаний концентрации соли в порах композиционной электродной массы, то существует некоторая вероятность обнаружения соединений $\text{MnO}(\text{OH})$, Mn_2O_3 , Li_2O и LiOH . Кроме того, можно ожидать появления

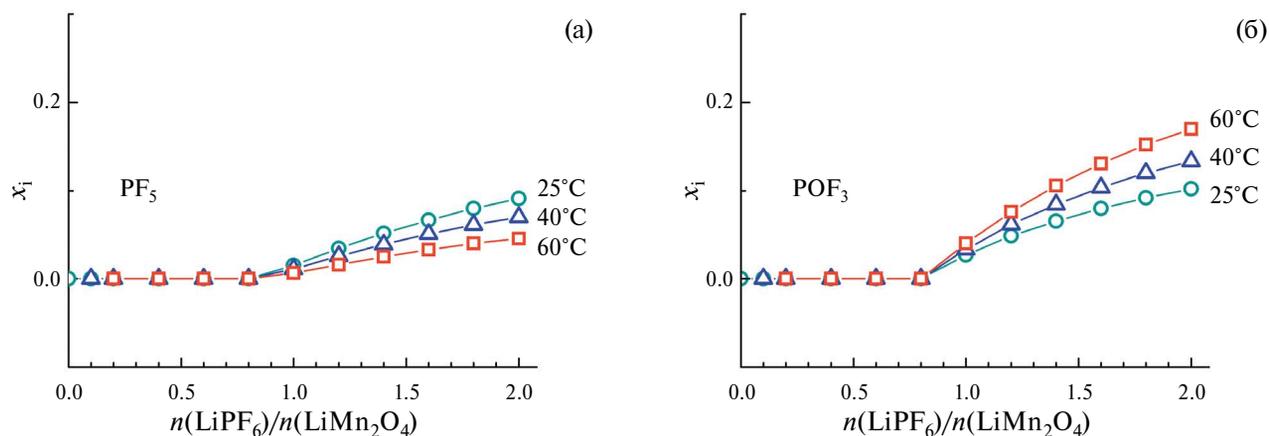


Рис. 5. Влияние температуры на мольную долю PF_5 и POF_3 в составе равновесных продуктов взаимодействия в модельной системе “ $\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{LiPF}_6 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$ ”.

в электролитном растворе и газовой фазе кислот Льюиса PF_5 и POF_3 . Следует принять во внимание и термодинамически вероятное выделение газообразного кислорода, количество которого достигает максимума при отношении $n(\text{LiPF}_6)/n(\text{LiMn}_2\text{O}_4) = 0.8$ (рис. 4), близком к реальному для ячеек типоразмера CR2032. При этом температура не должна оказывать существенного влияния на состав продуктов побочных химических взаимодействий.

Электрохимические исследования электродов на основе LMO

Исследование электрохимического поведения электродов на основе литий-марганцевой шпинели проводили методами гальваностатического циклирования при 25°C (ячейки $\text{Li} | \text{Li}^+ | \text{LiMn}_2\text{O}_4$) и импедансной спектроскопии при 25, 40 и 60°C (ячейки $\text{LiMn}_2\text{O}_4 | \text{Li}^+ | \text{LiMn}_2\text{O}_4$). Электролитом служил 1M раствор LiPF_6 в EC/DMC (1 : 1, мас.).

На рис. 6 представлены результаты гальваностатического циклирования ячеек $\text{Li} | \text{Li}^+ | \text{LiMn}_2\text{O}_4$. Можно видеть, что в ходе циклирования сохраняется типичная для литий-марганцевой шпинели форма зарядных и разрядных кривых (рис. 6а). На всех кривых присутствуют два характерных участка с небольшим наклоном (плато), разделенных ступенькой ~ 150 мВ в области состава $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$. Это отвечает двухстадийному процессу интеркаляции/деинтеркаляции лития, протекающему через фазовые переходы первого рода по схеме $\text{LiMn}_2\text{O}_4 \leftrightarrow \text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4 \leftrightarrow \lambda\text{-MnO}_2$ в соответствии с фазовой диаграммой

системы Li–Mn–O [4, 6, 59]. Начальная удельная емкость LMO в первом цикле разряда составила 110 мА ч/г (или 74% от теоретической), что укладывается в диапазон типичных практически достижимых значений (100–120 мА ч/г [2, 4, 6, 60, 61]). Зависимость разрядной емкости электрода на основе LMO от номера цикла приведена на рис. 6б. Можно видеть, что емкость почти линейно снижается в ходе циклирования; в конце измерений на 100-м цикле она составила 88% от первоначальной величины (или 65% от теоретической удельной емкости LMO). При этом кулоновская эффективность циклирования не достигает 100% (рис. 6б). Такое поведение, отражающее быструю деградацию, является совершенно обычным для электродов на основе литий-марганцевой шпинели в стандартных электролитах, содержащих LiPF_6 (см., например, работы [16, 17, 18, 62–65]).

Спектры импеданса симметричных ячеек $\text{LiMn}_2\text{O}_4 | \text{Li}^+ | \text{LiMn}_2\text{O}_4$, записанные в ходе длительных изотермических выдержек в бестоковых условиях при температурах 25, 40 и 60°C, приведены на рис. 7. Они имеют характерную для электродов литий-ионных аккумуляторов форму и эволюционируют во времени. Легко увидеть, что годографы, полученные при 60°C (рис. 7в), отличаются от спектров, измеренных в других условиях (рис. 7а и 7б). Эволюция спектров во времени однозначно указывает на протекание побочных химических взаимодействий на границе электрод/электролит и позволяет предположить формирование локализованного там же слоя продуктов; деформация полуокружности

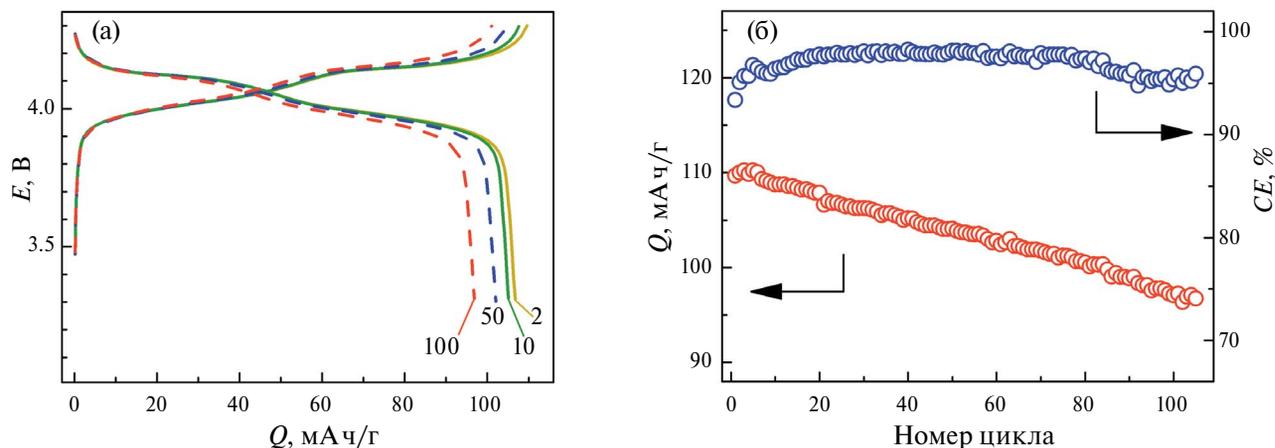


Рис. 6. (а) Зарядно-разрядные кривые ячеек $\text{Li} \mid \text{Li}^+ \mid \text{LiMn}_2\text{O}_4$ для 2, 5, 10 и 100-го циклов; (б) зависимость разрядной емкости (Q) электрода на основе LMO и кулоновской эффективности циклирования (CE) от номера цикла. (Электролит: 1 М раствор LiPF_6 в EC/DMC (1 : 1, мас.); нормированный ток заряда и разряда 0.1С; температура 25°C).

позволяет допустить наложение нескольких релаксационных процессов.

Импедансы положительного и отрицательного электродов ЛИА описываются в эквивалентных схемах очень схожими компонентами с близкими параметрами, к тому же находящимися практически в одних и тех же частотных областях [66, 67]. Поэтому для анализа спектров импеданса электродов на основе различных активных материалов (в том числе и LMO [62, 68]) используется приведенная на рис. 8а обобщенная схема, первоначально предложенная для графитового электрода [69]. Она отражает несколько последовательно протекающих процессов: миграцию ионов лития сначала в растворе электролита (помещенном в сепаратор), а затем в многослойной поверхностной пленке продуктов побочных взаимодействий (SEI), перенос заряда (фаррадеевский процесс), диффузию Li^+ в твердой фазе и в итоге его накопление в объеме гранул активного материала электрода [39, 62, 66, 68–71]. Поскольку процесс интеркаляции ограничен емкостью активного материала, то в условиях постоянного тока или инфранизких частот измерения (меньше 10 мГц) изменение потенциала при изменении заряда приводит к спектру импеданса, аналогичному спектру блокирующего электрода [66].

При изучении конкретных электрохимических систем обобщенную схему (рис. 8) адаптируют путем ее детализации и учета дополнительных процессов или, наоборот, путем упрощения. Например, в недавних работах [72, 73])

было показано, что сопротивление переноса заряда является комплексным процессом, состоящим из двух последовательных стадий: десольватации катионов лития и фаррадеевской реакции интеркаляции. В работе [74] при анализе спектров импеданса электрода на основе LiCoO_2 авторы учли, помимо десольватации лития и фаррадеевского процесса, еще и миграцию ионов Li^+ в порах композиционного электрода, а также его адсорбцию на поверхности частиц.

В данной работе годографы импеданса, измеренные при 25 и 40°C, были обработаны по одной и той же упрощенной эквивалентной схеме, где набор RC-цепей заменен на параллельно соединенные R_{CEI} и C_{CEI} (рис. 7а и 7б). Для анализа спектров, измеренных при 60°C и имеющих несколько иную форму, использовали другой вариант упрощенной эквивалентной схемы, в которой не разделяли R_{CEI} и R_{ct} , используя их комбинацию R (рис. 7в). Дело в том, что вследствие деградации R_{ct} с увеличением температуры растет заметно быстрее R_{CEI} ; мало того, при 60°C его рост еще более ускоряется во времени (см. далее рис. 9). Поэтому при температуре 60°C выделить цепочку $R_{\text{CEI}} \parallel C_{\text{CEI}}$ не представляется возможным на фоне R_{ct} . Поэтому для обработки спектров импеданса, измеренных при 60°C, применили другой вариант эквивалентной схемы, в которой не разделяли R_{CEI} и R_{ct} , используя их комбинацию R (рис. 7в). Такая упрощенная схема позволяет корректно рассчитать R , тогда как более сложная не позволяет провести фиттинг вследствие

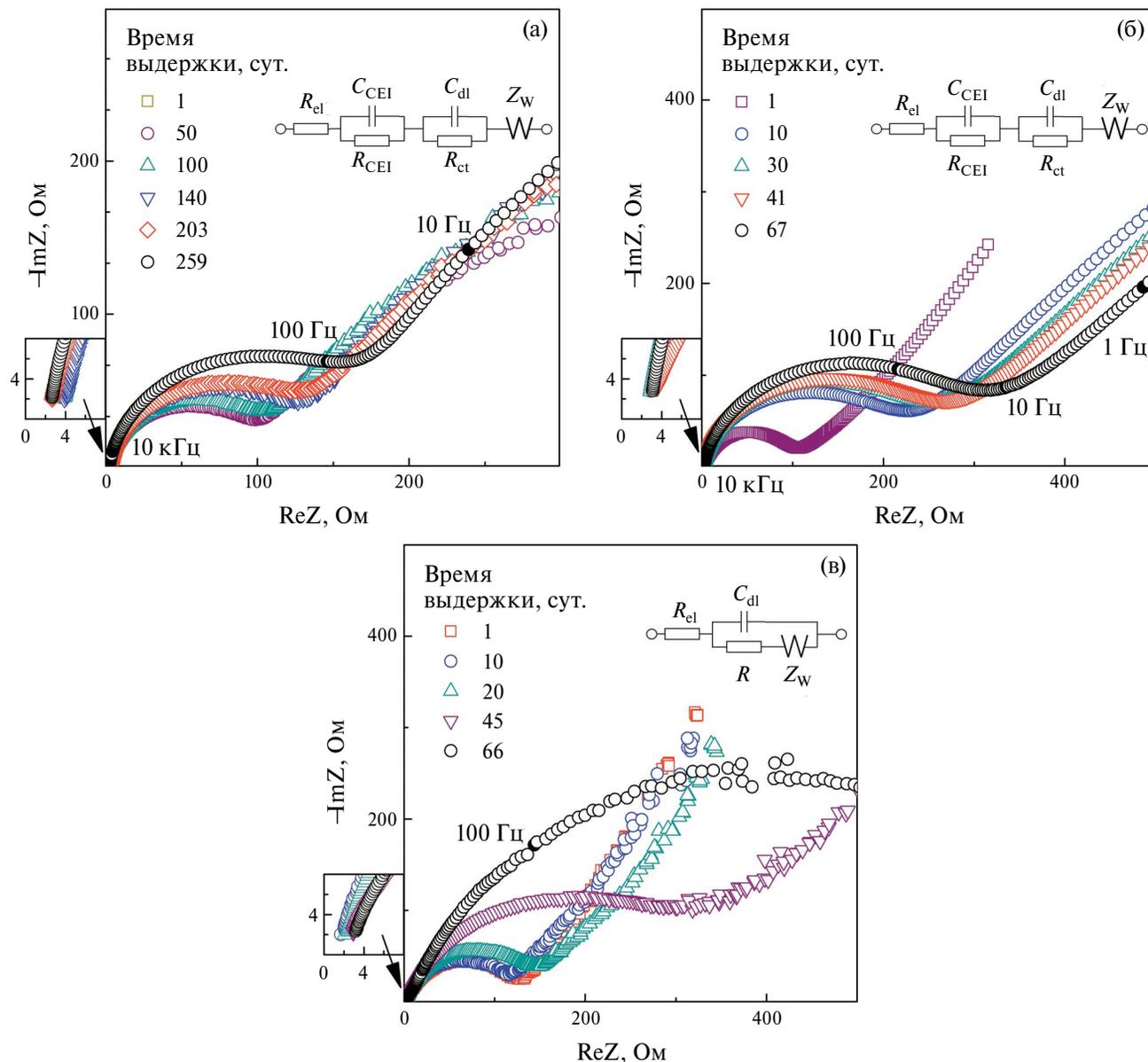


Рис. 7. Спектры импеданса симметричных ячеек $\text{LiMn}_2\text{O}_4 \mid \text{Li}^+ \mid \text{LiMn}_2\text{O}_4$, измеренные в ходе длительных изотермических выдержек при 25 (а), 40 (б) и 60°C (в). На врезках приведены соответствующие эквивалентные схемы. (Электролит: 1 М LiPF_6 в EC/DMC (1 : 1, мас.))

неопределенности величины R_{CEI} . Рассчитанные значения R_{CEI} , R_{ct} и общего сопротивления R представлены на рис. 9а–в как функция времени изотермической выдержки. Можно видеть, что при 25°C величина R_{CEI} , характеризующая сопротивление интерфейсных слоев, за первые сутки достигает ~ 25 Ом, затем медленно растет в течение 140 сут. до ~ 35 Ом и далее стабилизируется в диапазоне 35–40 Ом (рис. 9а). При 40°C наблюдается иная картина: R_{CEI} быстро снижается от ~ 75 Ом (после 1 сут.) до ~ 55 Ом в течение

7 сут., а затем плавно возвращается к первоначальному значению (рис. 9б). Интересно, что и при 25°C, и при 40°C сопротивление переноса заряда R_{ct} увеличивается быстрее, чем сопротивление интерфейсного слоя R_{CEI} , и этот рост носит монотонный характер (рис. 9а и 9б). Ускоренный рост R_{ct} может быть связан с постепенной деактивацией поверхности частиц LMO вследствие обнаруженной авторами работ [39, 68, 75] каталитической полимеризации молекул карбонатных растворителей

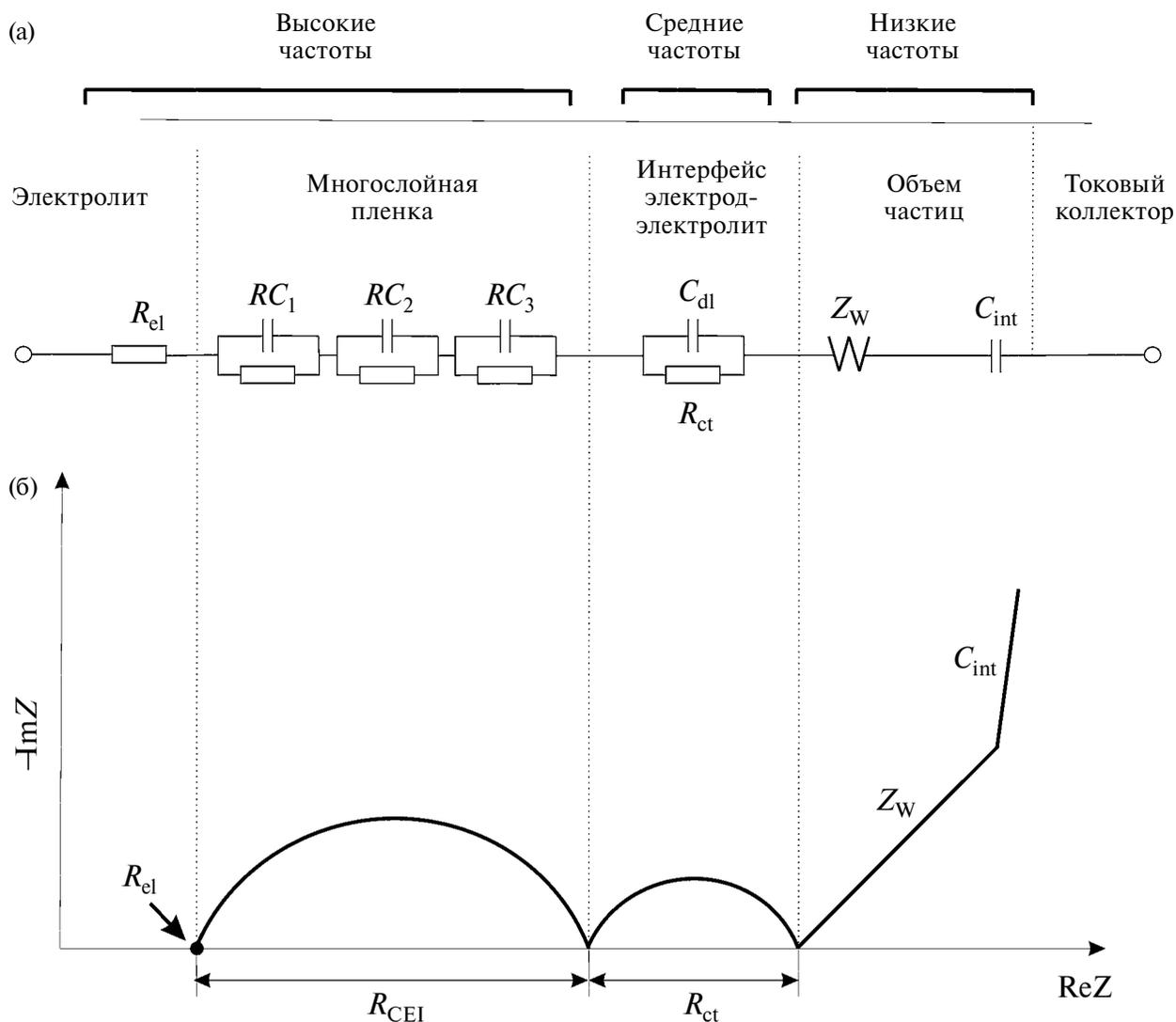


Рис. 8. Эквивалентная схема, описывающая процесс интеркаляции лития в активный материал электрода литий-ионного аккумулятора (а) и соответствующий вид годографа импеданса (б). Адаптировано из [66, 67, 69]. R_{el} – сопротивление электролита в сепараторе, R_{CEI} – суммарное сопротивление интерфейсного слоя, R_{ct} – сопротивление переноса заряда, C_{dl} – емкость двойного слоя на поверхности частиц активного материала, Z_w – элемент Варбурга (диффузионный импеданс), C_{int} – емкость интеркаляции.

(DMC и/или EC), что сопровождается снижением поверхностной электропроводности электроактивного материала [39]. Согласно [75], полимерная пленка локализуется непосредственно на поверхности гранул, т.е. ближе, чем неорганические продукты деградации. Повышение температуры от 25 до 40°C приводит, очевидно, к ускорению всех процессов, не меняя их природы [16, 20, 75, 76], так как сопоставимые значения R_{CEI} достигаются при 40°C после 1 сут., а при 25°C – спустя 270 сут. выдержки (рис. 9а и 9б). Сравнение кривых общего сопротивления R

(рис. 9в) показывает, что при температурах выше комнатной имеет место значительный рост этой величины во времени. Однако если при 40°C значение R быстро растет в начальный период (~7 сут.), то при 60°C сначала наблюдается небольшой спад, а затем замедленный рост R с постепенным ускорением и переходом к экспоненциальному (рис. 9б).

Поскольку по данным ИКС в начальный момент времени никаких продуктов деградации на поверхности частиц LMO не было, то величины R_{CEI} после 1 сут. изотермической выдержки

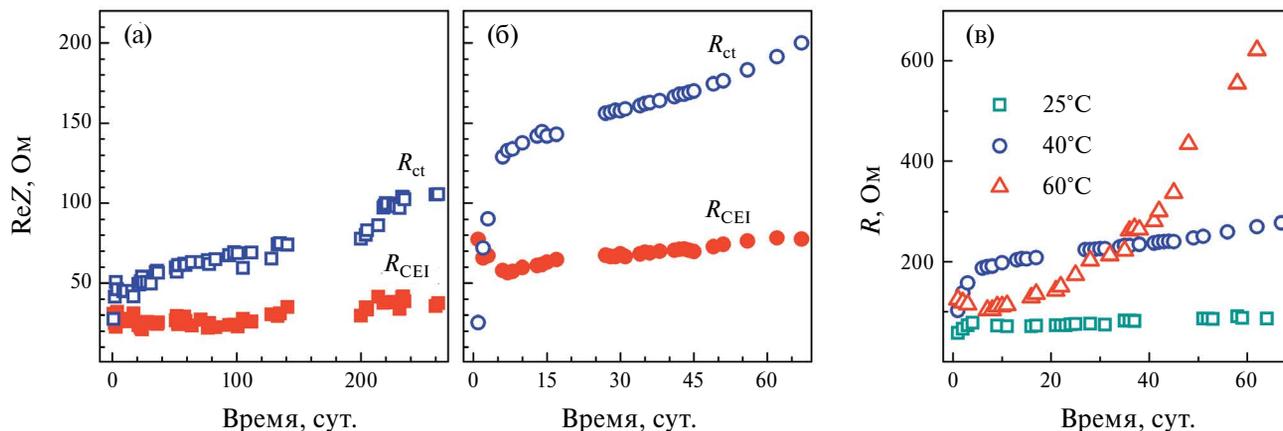


Рис. 9. R_{CEI} и R_{ct} как функция времени изотермической выдержки при 25°C (а) и 40°C (б); общее сопротивление R (комбинация R_{CEI} и R_{ct}) как функция времени для всех температур (в).

характеризуют сформировавшиеся за этот период слои продуктов побочных химических процессов. Таким образом, из рис. 9а, 9б следует, что наиболее интенсивно химические взаимодействия между LMO и компонентами электролита протекают именно в первые сутки после заливки электролита в ячейку. По-видимому, по мере формирования слоя SEI химические реакции замедляются, переходя из кинетического режима в диффузионный. Этот вывод хорошо согласуется с результатами авторов [38, 39], изучавших начальную стадию формирования слоя продуктов на поверхности тонкой пленки LMO (время наблюдения составляло до 210 мин [38] и до 1 сут. [39]). Они отмечали немедленный старт химических взаимодействий при контакте LMO с электролитным раствором близкого состава и быстрый рост толщины слоя продуктов.

На основании полученных данных с учетом литературных сведений [38, 39] можно заключить, что в бестоковых условиях на межфазной поверхности одновременно протекают два конкурирующих процесса: 1) химическое взаимодействие между LMO и $LiPF_6$; 2) полимеризация карбонатных растворителей. Постоянный рост общего сопротивления говорит о том, что образующиеся продукты не формируют непроницаемый для электролитного раствора сплошной защитный слой на поверхности частиц LMO, поэтому химические реакции на границе раздела фаз продолжают во времени. Это отрицательно влияет на кинетику электродных реакций и уменьшает разрядную емкость электрода на основе LMO. Деграционные процессы

резко ускоряются с температурой. Заметное отставание R при 60°C по сравнению с 40°C в начале изотермической выдержки (рис. 9в) дает основания предполагать протекание еще каких-то термостимулированных процессов, например структурных перестроек интерфейсного слоя. Предполагаемое формирование полимерной пленки вызывает, по-видимому, уменьшение электрохимически доступной поверхности и приводит к постепенной деактивации литий-марганцевой шпинели.

Величина сопротивления исходного электролитного раствора 1 М $LiPF_6$ в EC/DMC (1 : 1, мас.) в сепараторе, измеренная методом импеданса в ячейке CR2032 с блокирующими электродами из нержавеющей стали, при 25°C составляла 1.8 Ом. Изменение во времени сопротивления электролита R_{el} в исследуемых электрохимических ячейках в ходе изотермических выдержек иллюстрирует рис. 10. Из рисунка видно, что при 25°C точки на зависимости характеризуются большим разбросом в диапазоне 2–4 Ом без какой-либо закономерности, при 40°C величина R_{el} плавно снижается со временем от 2.25 до 1.75 Ом, а при 60°C сначала имеет место быстрое уменьшение сопротивления, а затем резкий рост до 11 Ом (рис. 10). Сложный характер зависимости R_{el} от времени и температуры выдержки может указывать как на изменения в составе и концентрации ионов в электролитном растворе, так и на возникновение механических препятствий для их миграции, т.е. на осаждение частиц твердофазных продуктов в порах сепаратора.

*Экспериментальные исследования
продуктов химических взаимодействий*

Электронные микрофотографии электродов и сепараторов, извлеченных из разобранных ячеек после измерений спектров импеданса, представлены на рис. 11 и 12 соответственно. При сравнении с исходным состоянием электрода на основе ЛМО (рис. 11а) легко увидеть значительные изменения в морфологии электродной массы. После выдержки при 40°C (рис. 11б) на поверхности образца появился пастообразный слой продуктов, состоящий, по-видимому, из нанодисперсных частиц (отдельные гранулы совершенно неразличимы даже при максимальном увеличении). В то же время на поверхности электрода из ячейки, выдержанной при 60°C (рис. 11в) этот слой отсутствует, зато появляется значительное количество пор довольно больших размеров. Появление пор можно заметить и после 40°C (рис. 11б), однако их количество значительно меньше, и они не так велики. Исчезновение пастообразного слоя и образование крупных пор при 60°C позволяет предположить, что значительная часть нанодисперсных твердофазных продуктов взаимодействия переместилась из электродной массы в сепаратор, что и вызвало изменение его окраски на коричневую, наиболее интенсивную у образца после выдержки при 60°C. Неравномерное распределение продуктов, по-видимому, обусловило пятнистый характер окраски сепаратора (рис. 12). Изменение морфологии электрода и окрашивание сепаратора подтверждают протекание химических реакций между активным веществом ЛМО и электролитным раствором, содержащим LiPF_6 . Окрашивание электролита аналогичного состава в коричневый цвет в результате контакта с ЛМО наблюдали и авторы [39]. Попытки определить методом РФА фазовый состав твердых продуктов взаимодействия на поверхности электродов и в сепараторах, извлеченных из электрохимических ячеек, не дали результатов из-за слишком малого размера частиц или вследствие их аморфной природы. На основании данных ТМ (рис. 4) можно предположить, что этими продуктами являются MnF_2 , MnO_2 , LiF и LiPO_3 , а коричневая окраска вызвана растворением в электролите фторида марганца (II) (возможно, неполным).

Предположение о частичном выносе продуктов из электродной массы хорошо согласуется с данными импедансной спектроскопии и объясняет, как немонотонные зависимости R_{CEI} при 40°C и R

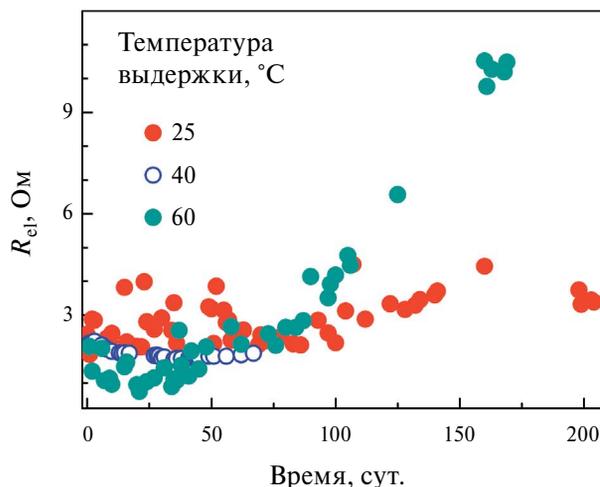


Рис. 10. Сопротивление электролита R_{el} как функция времени для различных температур выдержки.

при 60°C от времени (рис. 9б и 9в соответственно), так и изменения в сопротивлении электролита R_{el} (рис. 10). Перемещение слабо связанных между собой наночастиц, способных адсорбировать на своей поверхности ионы из электролитного раствора, может осуществляться по электрофоретическому механизму под действием переменного тока в процессе измерений импеданса. По-видимому, в условиях работы аккумулятора значительная доля побочных продуктов химических взаимодействий оседает в порах сепаратора, что механически затрудняет ионный перенос в межэлектродном пространстве. При этом нельзя исключить, что эти частицы способны достигать поверхности противоиэлектрода, внося тем самым дополнительный вклад в ускоренную деградацию ЛИА на основе литий-марганцевой шпинели.

Для получения дополнительной информации был выполнен модельный эксперимент, в ходе которого навеску порошка ЛМО выдерживали в течение 7 сут. в электролитном растворе при 25°C (сухой бокс, герметичный контейнер). Затем компоненты разделяли путем фильтрования, электролитный раствор подвергали элементному анализу, а высушенный в аргоновом боксе порошок исследовали методом РФЭС (см. далее).

Результаты исследования элементного состава электролитного раствора до и после контакта с порошком ЛМО приведены в табл. 1 для лития и марганца; фосфор не определяли из-за большой инструментальной ошибки метода. Полученные результаты (табл. 1) подтверждают появление марганца в электролитном растворе

(после контакта с LMO его концентрация выросла в ~ 100 раз) и указывают на одновременное уменьшение концентрации лития, в полном согласии с представлениями о химическом взаимодействии между LiMn_2O_4 и LiPF_6 .

По визуальным наблюдениям, после отделения порошка LMO раствор электролита был бесцветным и прозрачным, однако после 7 сут. хранения в нем выпало небольшое количество тонкодисперсного осадка темной окраски, отделить который не удалось. По-видимому, имела место коагуляция коллоидных частиц нерастворимых продуктов взаимодействия.

Для идентификации твердофазных продуктов химического взаимодействия литий-марганцевой шпинели с электролитным раствором использовали метод РФЭС. На рис. 13 представлены рентгеновские фотоэлектронные спектры следующих образцов: исходного порошка LMO (а); порошка,

выдержанного в растворе электролита (б); свежеприготовленного сухого электрода (в) и электрода, извлеченного из ячейки $\text{LMO} | 1 \text{ M LiPF}_6$ в EC/DMC | LMO после измерений импеданса при 40°C в течение 20 сут. (г). Для анализа наиболее удобны линии $\text{Li } 1s$, $\text{O } 1s$, $\text{F } 1s$, $\text{C } 1s$ и $\text{P } 2p$. Интерпретацию спектров РФЭС проводили с использованием литературных сведений, суммированных в табл. 2.

Спектр исходного порошка LiMn_2O_4 (рис. 13а) полностью идентичен приведенным в литературе [75, 77, 78]. Слабый сигнал от $\text{Li } 1s$ для порошка LMO (рис. 13а) и свежеприготовленного электрода (рис. 13в) перекрывается близким по значению энергии связи ($E_{\text{св}}$) и значительно более интенсивным сигналом от $\text{Mn } 3p$ (53.7 и 49.4 эВ соответственно [77]). Порошок LMO демонстрирует типичный для литий-марганцевой шпинели сложный вид линии $\text{O } 1s$,

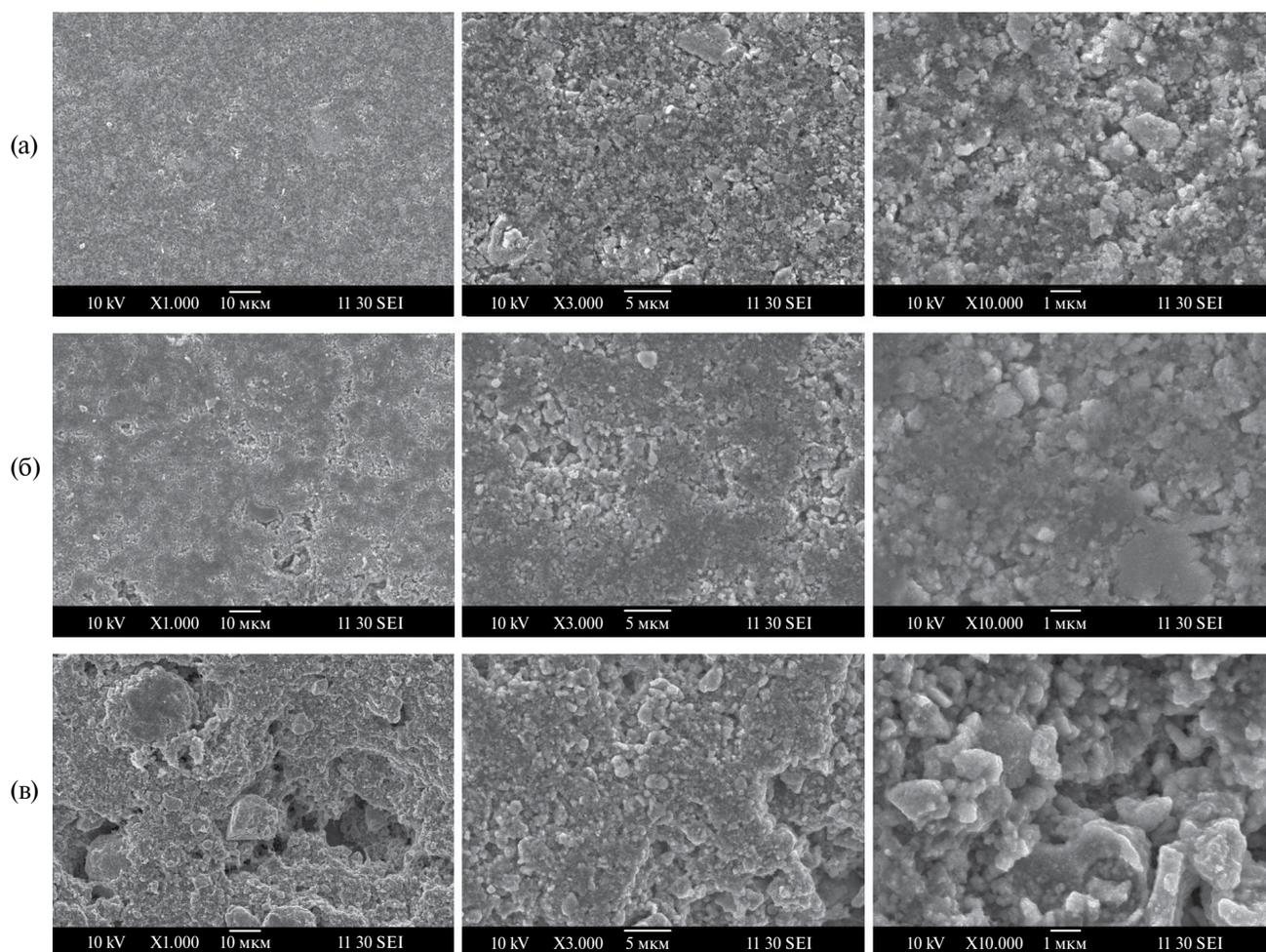


Рис. 11. СЭМ-изображения электродов на основе LMO: до взаимодействия с электролитом (а) и после измерений спектров импеданса ячеек $\text{LiMn}_2\text{O}_4 | 1 \text{ M LiPF}_6$ в EC/DMC (1 : 1, мас.) | LiMn_2O_4 в условиях длительных изотермических выдержек при 40°C (б) и 60°C (в) в течение 20 сут. при различных увеличениях.

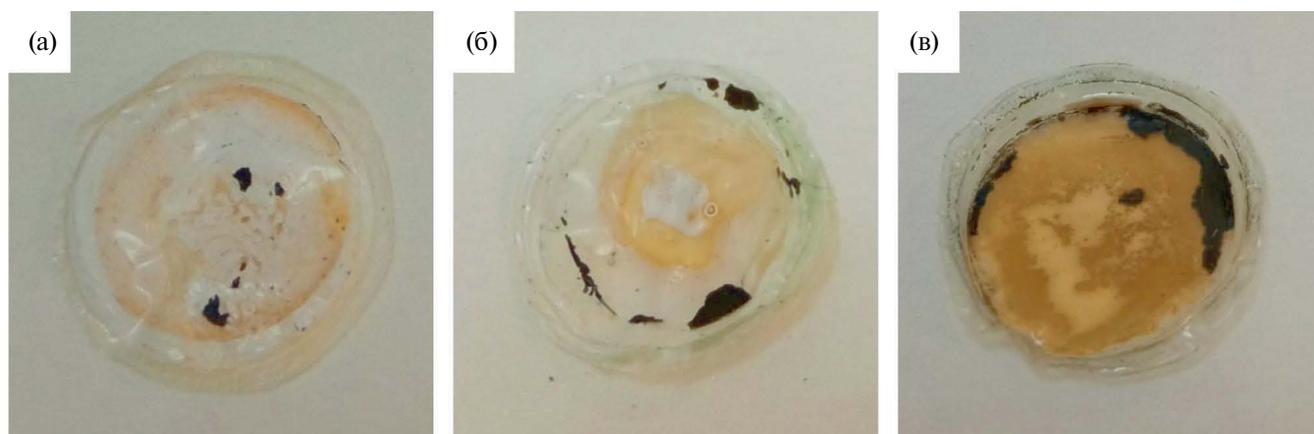


Рис. 12. Фотографии сепараторов, извлеченных из ячеек $\text{LiMn}_2\text{O}_4 \mid 1 \text{ M LiPF}_6$ в EC/DMC (1 : 1, мас.) $\mid \text{LiMn}_2\text{O}_4$ после измерений спектров импеданса в условиях длительных изотермических выдержек при 25 (а), 40 (б) и 60°C (в) в течение 20 сут. (черные пятна — отслоившаяся от токового коллектора электродная масса на основе LMO).

состоящей из двух компонент с максимумами при 529.4 и ~531 эВ [75, 77]. Третий слабый пик при 533.2 эВ в спектре порошка LMO, как и линии углерода C 1s (рис. 13а), обусловлен, по-видимому, адсорбированными соединениями (предположительно, загрязнениями от вакуумного насоса). Интенсивность полос Mn 3p и O 1s в спектре свежеприготовленного композиционного электрода (рис. 13 в) существенно ниже, чем в спектре порошка LMO, из-за экранирующего воздействия сажи и полимерного связующего — поливинилиденфторида, сигналы от которых хорошо видны в спектрах C 1s и F 1s.

После контакта с электролитом в спектрах Li 1s порошка LMO (рис. 13б) и электрода (рис. 13г) появляется хорошо различимая широкая полоса с максимумом при 55.8 эВ, которую можно отнести к продуктам химического взаимодействия LiF и LiPO_3 ; при этом остатки соли лития LiPF_6 с заметно более высокой $E_{\text{св}}$ (табл. 2) не обнаруживаются. Пики при ~685 и 687.7 эВ в спектрах F 1s этих образцов подтверждают такую интерпретацию, как и характерные для фосфатов лития две интенсивные компоненты в спектрах O 1s с максимумами вблизи 531 эВ (терминальные атомы O; этот пик накладывается на O 1s для LMO) и ~533 эВ (мостиковые атомы O). В то же время уширенная полоса P 2p с максимумом при 135.1 эВ не отвечает ни LiPO_3 (~134 эВ), ни LiPF_6 (~137–138 эВ) (табл. 2); обычно ее относят к фторидофосфатам лития условного состава $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ (см., например, работы [20, 24, 27, 78–82]). Гипотеза о существовании соединений $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ была впервые высказана еще в 1996 г. в работах [83, 84] на основании

анализа спектров РФЭС при исследовании состава SEI на литиевом и графитовом электродах; затем они были обнаружены и в поверхностном слое положительных электродов, в том числе на основе LiMn_2O_4 [20, 24, 27, 75, 78]. Однако с тех пор точный состав этой фазы и другие ее характеристики так и не были установлены. По нашему мнению, гипотетические соединения $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ в действительности представляют собой стекла состава $x\text{LiF}:(1-x)\text{LiPO}_3$ (где $0 \leq x \leq 0.4$), впервые полученные и охарактеризованные авторами [85]. Как показано в этой работе, частичное замещение мостикового кислорода на фтор приводит к укорачиванию полимерных цепей из фосфат-анионов и образованию фрагментов со структурой пирофосфата; при этом плавно (в пределах некоторого диапазона значений) изменяются $E_{\text{св}}$. Как видно из табл. 2, параметры спектров РФЭС соединений $x\text{LiF}:(1-x)\text{LiPO}_3$ и $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ очень близки.

Таблица 1. Результаты элементного анализа раствора электролита после изотермической выдержки при 25°C (7 сут.) в контакте с порошком LiMn_2O_4

Образец	Содержание элемента, мг/л	
	Li	Mn
Холостая проба (бидистиллированная вода)	0.002	0.003
Исходный электролит	42.40	0.003
Электролит после контакта с LMO	37.99	0.312

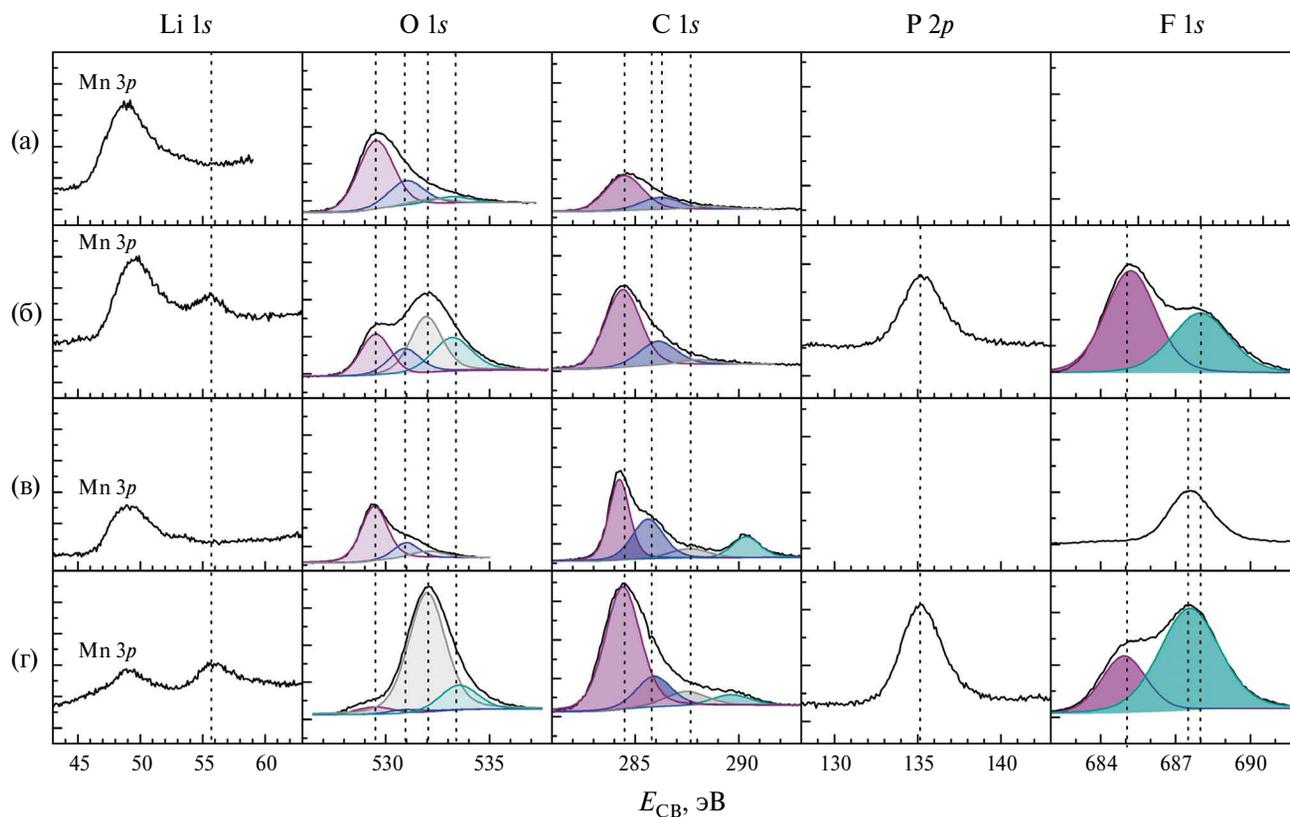


Рис. 13. Спектры РФЭС исходного порошка LMO (а), порошка LMO, выдержанного в растворе электролита (б), свежеприготовленного сухого электрода на основе LMO (в) и электрода, извлеченного из ячейки после измерений спектров импеданса при 40°C в течение 20 сут. (г).

Оценки атомных соотношений элементов по известным площадям пиков, выделенных в спектрах, и сечений ионизации соответствующих элементов показали, что наиболее вероятно одновременное присутствие на поверхности частиц литий-марганцевой шпинели, контактировавшей с электролитом, всех упомянутых соединений – LiF, LiPO₃ и фторидофосфатов лития $x\text{LiF}:(1-x)\text{LiPO}_3$.

Сравнение спектров C 1s свежих и выдержанных в контакте с электролитом образцов порошка LMO (рис. 13а и 13б) и электродов (рис. 13в и 13г) явно указывает на образование поверхностного слоя органических продуктов: интенсивность основного пика вблизи 285 эВ заметно растет. В спектре C 1s электрода, извлеченного из ячейки (рис. 13г), этот слой в значительной мере экранирует характерные пики полимерного связующего – поливинилиденфторида (~286 и ~290 эВ) и пик при 287.7 эВ, предположительно относящийся к окисленным группам сажи C=O [92]. Соответствующие изменения видны

и в спектрах O 1s, где одновременно наблюдается экранирование характерных пиков LMO (529.5 и ~531 эВ) и появление нового пика с максимумом при ~532 эВ, который можно отнести к полиэфиру типа полиэтиленоксида (табл. 2). (Авторы [20, 75, 78, 79, 87] предполагают образование полиэтиленоксида, а при повышенной температуре (60°C) – сополимера этиленоксида и этиленкарбоната, инициированное электроокислением или, в бестоковых условиях, каталитическим воздействием присутствующей в электролите кислоты Льюиса PF₅.) Образование полимерного продукта, предположительно вызывающего деактивацию поверхности LMO, оказывает большое влияние на электрохимическое поведение электрода и поэтому заслуживает более углубленного исследования в рамках отдельной работы.

На основании спектров РФЭС не удалось установить присутствие соединений MnF₂ и MnO₂ на поверхности образцов, контактировавших с электролитом, так как имеет место

Таблица 2. Отнесение пиков в спектрах РФЭС (литературные данные)

Соединение или химическая связь	Положение пика, эВ				
	Li 1s	O 1s	P 2p	F 1s	C 1s
LiMn ₂ O ₄	53.7 [75, 77]	529.5; 531.5–532.0 [75]	–	–	–
LiF	55.7 [86] 55.8 [87]	–	–	685–686 [75] 685 [24, 63, 64] 686 [82]	–
LiPO ₃	55.2 [88]	531.4 (P–O; P=O) 533.2 (P–O–P) [88]	134.2 [88]	–	–
LiPF ₆	56.8 [81] 57 [80]	–	136.8 [87] 137–138 [75] 137.8 [80, 82]	687 [87] 687.2 [64] 687–688 [75] 688 [80, 82]	–
xLiF:(1–x)LiPO ₃	55.1–55.5 [85]	531.2–531.5 [85]	133.8–134.3 [85]	684.4–684.9 (Li-F); 687.0–687.5 (P-F) [85]	–
Li _x PO _y F _z	–	531.2 [80] 534.0–534.6 [27]	133.2 [80] 135.1–135.3 [27] 133.6 [87]	686.5 [24] 686.1–686.4 [27] 687 [87]	–
Li ₂ CO ₃	55 [20, 75]	533 [20] 531–532.5 [75] 531.5 [82] 532 [89]	–	–	290 [20, 80] 290–291 [75, 82]
MnO ₂	–	529.5–530.4 [90] 529.6 [78]	–	–	–
MnF ₂	–	–	–	685.8 [22] 685 [27]	–
Сажа	–	–	–	–	284.4 [80]
PVdF	–	–	–	687.5 [87] 688 [63, 64] 688.1 [91]	285.6 (C–H); 290.7 (C–F) [87] 286.4 (C–H); 290.9 (C–F) [91]
Полиэфир –(CH ₂ –CH ₂ –O) _n –	–	533 [82]	–	–	286.5 [82]
Поликарбонат	–	534–534.5 [20]	–	–	286.8; 288.8–289.4 [20]
Связи С–С, С–Н в органических соединениях	–	–	–	–	284.6 [64] 284.8 [92]

перекрытие характерных пиков этих соединений с другими компонентами спектров (F 1s для MnF_2 идентичен LiF, а O 1s для MnO_2 идентичен $LiMn_2O_4$, см. табл. 2). Однако следует упомянуть, что авторы [39] обнаружили фазу λ - MnO_2 на поверхности электрода на основе LMO после выдержки при $55^\circ C$ в течение 1 сут. в бестоковых условиях в растворе электролита, содержащего $LiPF_6$. Дифторид марганца MnF_2 мог частично или полностью раствориться в электролите за счет сольватации катиона Mn^{2+} молекулами ЕС и/или DMC, на что указывают результаты элементного анализа электролита после контакта с порошком LMO (табл. 1). (Ионы Mn^{2+} были также обнаружены в растворе электролита после бестокового контакта с электродами на основе LMO в работах [16, 39].)

В целом можно заключить, что результаты РФЭС хорошо согласуются с данными термодинамического моделирования, импедансной спектроскопии и литературными сведениями, а высказанное нами предположение о формировании аморфных фаз переменного состава $xLiF:(1-x)LiPO_3$ полученных и охарактеризованных в работе [85], позволяет интерпретировать рентгеновские фотоэлектронные спектры, не прибегая к упоминанию гипотетических соединений $Li_xPO_yF_z$. (При проведении термодинамических расчетов образование $xLiF:(1-x)LiPO_3$ не учитывали, так как это метастабильные стеклообразные фазы, для которых отсутствуют термодинамические данные.)

Модель формирования и эволюции слоя SEI на поверхности LMO

Суммируя полученные результаты и литературные сведения, процесс формирования первичного SEI на поверхности литий-марганцевой шпинели в контакте с электролитным раствором можно представить в виде схемы, приведенной на рис. 14. Химические реакции между $LiMn_2O_4$ и компонентами электролита начинаются сразу после приведения их в контакт. Слой продуктов химических взаимодействий состоит из слабо связанных между собой наночастиц кристаллических фаз LiF, $LiPO_3$ и аморфных фторидофосфатов $xLiF:(1-x)LiPO_3$ переменного состава, а также, по-видимому, MnO_2 и растворимой (или частично растворимой) в электролите соли MnF_2 . Кроме того, некоторые участки поверхности литий-марганцевой шпинели покрыты слоем полимера (предположительно полиэтиленоксида

или его сополимера), образовавшимся в результате каталитической полимеризации молекул ЕС и/или DMC. (Есть основания полагать, что активную роль в полимеризации растворителей играет сама литий-марганцевая шпинель, а не только кислоты Льюиса PF_5 и POF_3 .) Из-за слабой связанности и малых размеров частиц продуктов, а также вследствие постепенного растворения в электролите MnF_2 этот первичный SEI изначально имеет рыхлую структуру, механически непрочен, проницаем для электролитного раствора, не обладает защитными свойствами и не способен предотвратить дальнейшее протекание побочных химических реакций. Свой вклад в разрыхление первичного SEI вносит, по-видимому, и образование значительного количества газообразных продуктов — PF_5 , POF_3 и O_2 (рис. 4). (Рыхлый, пористый характер SEI на литий-марганцевой шпинели и отсутствие у него барьерных свойств отмечают также авторы [16, 20, 39].)

Температура практически не оказывает влияния на состав равновесных продуктов взаимодействия литий-марганцевой шпинели с $LiPF_6$. Однако она существенно сказывается на скорости химических реакций и на интенсивности морфологических перестроек первичного SEI. Поэтому можно сказать, что влияние температуры на эволюцию первичного SEI в бестоковых условиях эквивалентно влиянию времени экспозиции. Это полностью согласуется с представлениями о том, что механизм потери емкости электрода на основе литий-марганцевой шпинели при умеренном повышении температуры не отличается от такового при комнатной температуре (см. цикл работ [16, 76, 93, 94]). Возможно, температура оказывает влияние на состав продуктов каталитической полимеризации растворителей, однако электроизоляционные свойства полимерного слоя при этом сохраняются.

Эволюция первичного SEI с течением времени (или при повышении температуры) заключается в следующем. MnF_2 постепенно растворяется в электролите (частично или полностью), а наночастицы LiF, $LiPO_3$, $xLiF:(1-x)LiPO_3$ и MnO_2 также постепенно перемещаются сначала на поверхность SEI, а затем и в поры сепаратора. Это приводит к дальнейшему росту пористости слоя, снижению его механической прочности и облегчению условий проникновения электролита в зону химической реакции. В результате химические процессы не затухают, а продолжают до полного расходования реагентов. Параллельно

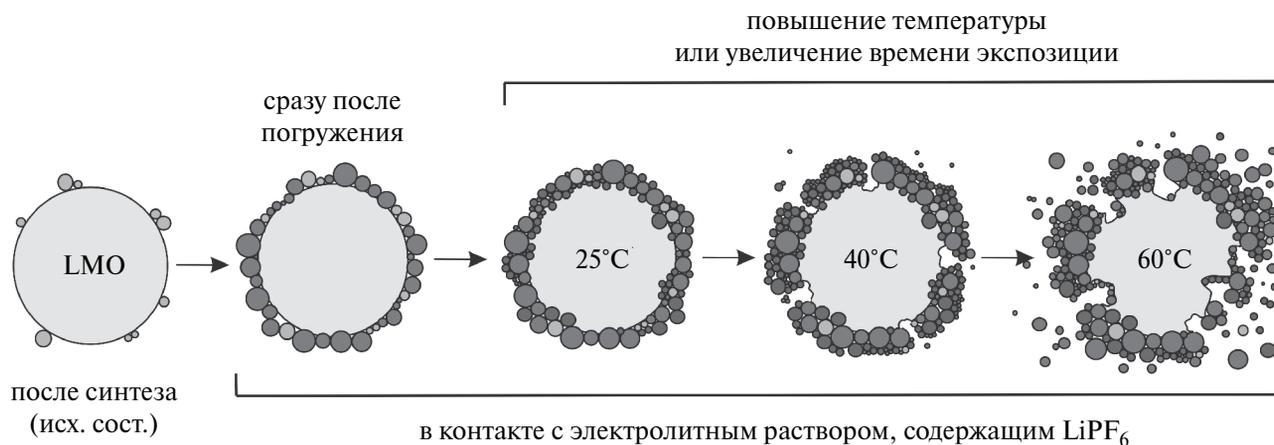


Рис. 14. Схема формирования и эволюции слоя продуктов побочных химических взаимодействий на поверхности частиц литий-марганцевой шпинели при выдержке в стандартном электролите, содержащем LiPF_6 .

этому растущий слой полимера все больше и больше дезактивирует поверхность LiMn_2O_4 .

Предложенная схема объясняет большую разницу между теоретической и реально достижимой разрядной емкостью LiMn_2O_4 , не характерную для других материалов положительного электрода ЛИА: значительная доля литий-марганцевой шпинели расходуется на побочные химические реакции с электролитом еще до первого формовочного цикла, а часть ее поверхности дезактивируется. Становится понятным и отсутствие стабилизации литий-марганцевой шпинели в ходе циклирования за счет образования плотного слоя продуктов электроокисления компонентов электролита – невозможно получить плотный и сплошной вторичный слой SEI поверх рыхлого, пористого и состоящего из подвижных наночастиц первичного.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексом расчетных и экспериментальных методов показана определяющая роль побочных химических взаимодействий в деградации электродов на основе литий-марганцевой шпинели, обусловленных взаимной термодинамической неустойчивостью LiMn_2O_4 и LiPF_6 и (предположительно) каталитической полимеризацией карбонатных растворителей на поверхности LiMn_2O_4 . Предложена модель формирования и эволюции первичного интерфейсного слоя на границе LiMn_2O_4 /электролит, позволяющая объяснить ускоренную деградацию электродов и аномально большую (до

30%) разницу между теоретической и реально достижимой удельной емкостью литий-марганцевой шпинели, а также характерный для нее значительный разброс типичных значений удельной емкости в первом цикле. Полученные результаты создают основу для выбора стратегии стабилизации электрохимического поведения электродов на основе литий-марганцевой шпинели: наиболее перспективным представляется нанесение на гранулы LMO поверхностного защитного слоя [6, 15, 18, 31, 94, 95], предотвращающего прямой контакт литий-марганцевой шпинели с электролитным раствором, а также корректировка состава электролита с полной или частичной заменой LiPF_6 на другую коммерчески доступную соль лития [26, 31, 32, 96]; может оказаться полезным и введение в раствор специально подобранных функциональных добавок, формирующих SEI [6, 18].

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН (рег. № НИОКТР 124020600047-4) и Государственным заданием Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН (рег. № НИОКТР 124013000692-4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цуй, С., Фен, Х., Лю, Ц., Танс, Ф., Ли, Х. Пористые наносферы LiMn_2O_4 в качестве материалов для катодов с длительным сроком службы для литий-ионных аккумуляторов высокой мощности. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 515. <https://doi.org/10.1134/S0424857019040030> [Cui, X., Feng, H., Liu, J., Tang, F., and Li, H., Porous LiMn_2O_4 nano-microspheres as durable high power cathode materials for lithium ion batteries, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 531.] <https://doi.org/10.1134/S1023193519040037>
2. Blomgren, G.E., The development and future of lithium ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, no. 1, p. A5019. <https://doi.org/10.1149/2.0251701jes>
3. Schmich, R., Wagner, R., Hörpel, G., Placke, T., and Winter, M., Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries, *Nat. Energy*, 2018, vol. 3, no. 4, p. 267. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0107-2>
4. Julien, C.M., Mauger, A., Zaghib, K., and Groult, H., Comparative issues of cathode materials for Li-ion batteries, *Inorganics*, 2014, vol. 2, p. 132. <https://doi.org/10.3390/inorganics2010132>
5. Кулова, Т. Л., Скундин, А. М. Влияние температуры на характеристики литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов. *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 402. <https://doi.org/10.31857/S042485702100082> Kulova, T. L. and Skundin, A. M., Temperature effects on the performance of lithium-ion and sodium-ion batteries, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 700.] <https://doi.org/10.1134/S1023193521070089>
6. Huang, Y., Dong, Y., Li, S., Lee, J., Wang, C., Zhu, Z., Xue, W., Li, Y., and Li, J., Lithium manganese spinel cathodes for lithium-ion batteries, *Adv. Energy Mater.*, 2020, vol. 11, no. 2, 2000997. <https://doi.org/10.1002/aenm.202000997>
7. Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T., and Yushin, G., Li-ion battery materials: present and future, *Mater. Today*, 2015, vol. 18, no. 5, p. 252. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>
8. Winter, M., Besenhard, J.O., Spahr, M.E., and Novák, P., Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries, *Adv. Mater.*, 1998, vol. 10, no. 10, p. 725. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199807\)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z)
9. Daniel, C., Mohanty, D., Li, J., and Wood, D.L., Cathode materials review, *AIP Conf. Proc.: AIP Publishing LLC*, 2014, vol. 1597, p. 26. <https://doi.org/10.1063/1.4878478>
10. Li, J., Fleetwood, J., Hawley, W.B., and Kays, W., From materials to cell: State-of-the-art and prospective technologies for lithium-ion battery electrode processing, *Chem. Rev.*, 2022, vol. 122, p. 903. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00565>
11. Molenda, J., Electronic limitations of lithium diffusibility. From layered and spinel toward novel olivine type cathode materials, *Solid State Ionics*, 2005, vol. 176, p. 1687. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.04.018>
12. Shimakawa, Y., Numata, T., and Tabuchi, J., Verwey-type transition and magnetic properties of the LiMn_2O_4 spinels, *J. Solid State Chem.*, 1997, vol. 131, p. 138. <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7366>
13. Pillot, C., The rechargeable battery market and main trends 2014–2025, *33rd Annual International Battery Seminar & Exhibit*, Fort Lauderdale, FL, USA, 2017, Presentation. http://cii-resource.com/cet/FBC-TUT8/Presentations/Pillot_Christophe.pdf
14. Xia, Y., Zhou, Y., and Yoshio, M., Capacity fading on cycling of 4 V Li/LiMn₂O₄ cells, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, no. 8, p. 2593. <https://doi.org/10.1149/1.1837870>
15. Mauger, A. and Julien, C.M., Surface modifications of electrode materials for lithium-ion batteries: status and trends, *Ionics*, 2014, vol. 20, p. 751. <https://doi.org/10.1007/s11581-014-1131-2>
16. Blyr, A., Sigala, C., Amatucci, G., Guymard, D., Chabre, Y., and Tarascon, J.-M., Self-discharge of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ Li-ion cells in their discharged state, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, vol. 145, no. 1, p. 194. <https://doi.org/10.1149/1.1838235>
17. Choa, J. and Thackeray, M.M., Structural changes of LiMn_2O_4 spinel electrodes during electrochemical cycling, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, no. 10, p. 3577. <https://doi.org/10.1149/1.1392517>
18. Bhandari, A. and Bhattacharya, J., Manganese dissolution from spinel cathode: few unanswered questions, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 164, p. A106. <https://doi.org/10.1149/2.0101614jes>
19. Kumagai, N., Komaba, S., Kataoka, Y., and Koyanagi, M., Electrochemical behavior of graphite electrode for lithium ion batteries in Mn and Co additive electrolytes, *Chem. Lett.*, 2000, vol. 29, p. 1154. <https://doi.org/10.1246/cl.2000.1154>
20. Edström, K., Gustafsson, T., and Thomas, J.O., The cathode–electrolyte interface in the Li-ion battery, *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 50, p. 397. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.03.049>
21. Xiao, X., Liu, Z., Baggetto, L., Veith, G.M., More, K.L., and Unocic, R. R., Unraveling manganese dissolution/deposition mechanisms on the negative electrode in lithium ion batteries, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, vol. 16, no. 22, p. 10398. <https://doi.org/10.1039/c4cp00833b>
22. Shin, H., Park, J., Sastry, A. M., & Lu, W., Degradation of the solid electrolyte interphase induced by the deposition of manganese ions, *J. Power Sources*, 2015, vol. 284, p. 416. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.039>

23. Jayawardana, C., Rodrigo, N., Parimalam, B., and Lucht, B.L., Role of electrolyte oxidation and difluorophosphoric acid generation in crossover and capacity fade in lithium ion batteries, *ACS Energy Lett.*, 2021, vol. 6, no. 11, p. 3788.
<https://doi.org/10.1021/acseenergylett.1c01657>
24. Gauthier, N., Courreges, C., Demeaux, J., Tessier, C., and Martinez, H., Impact of the cycling temperature on electrode/electrolyte interfaces within $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ vs LiMn_2O_4 cells, *J. Power Sources*, 2020, vol. 448, 227573.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227573>
25. Lee, Y.K., Park, J., and Lu, W. A., Comprehensive study of manganese deposition and side reactions in Li-ion battery electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, p. A2812.
<https://doi.org/10.1149/2.1851712jes>
26. Xu, K., Electrolytes and interphases in li-ion batteries and beyond, *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, p. 11503.
<https://doi.org/10.1021/cr500003w>
27. Gieu, J.B., Winkler, V., Courrèges, C., El Ouatani, L., Tessier, C., and Martinez, H., New insights into the characterization of the electrode/electrolyte interfaces within $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ cells, by X-ray photoelectron spectroscopy, scanning Auger microscopy and time-of-flight secondary ion mass spectrometry, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, no. 29, p. 15315.
<https://doi.org/10.1039/C7TA02529G>
28. Lee, Y.K., Park, J., and Lu, W., A comprehensive experimental and modeling study on dissolution in li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, p. A1340.
<https://doi.org/10.1149/2.0111908jes>
29. Kim, D., Park, S., Chae, O.B., Ryu, J.H., Kim, Y.U., Yin, R.Z., and Oh, S.M., Re-deposition of manganese species on spinel LiMn_2O_4 electrode after Mn dissolution, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159, p. A193.
<https://doi.org/10.1149/2.003203jes>
30. Сычева, В.О., Чуриков, А.В. Литий-марганцевые шпинели: пути повышения стабильности и энергоемкости. *Электрохим. энергетика*. 2009. Т. 9. № 4. С. 175. [Sycheva, V.O. and Churikov, A.V., Lithium-manganese spinels: ways to increase stability and energy capacity, *Electrokhimicheskaya energetika* (in Russian), 2009, vol. 9, no. 4, p. 175.]
31. Banerjee, A., Shilina, Y., Ziv, B., Ziegelbauer, J.M., Luski, S., Aurbach, D., and Halalay, I.C., Review – Multifunctional materials for enhanced Li-ion batteries durability: a brief review of practical options, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, p. A6315.
<https://doi.org/10.1149/2.0451701jes>
32. Xu, K., Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-dased rechargeable batteries, *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, p. 4303.
<https://doi.org/10.1021/cr030203g>
33. Liu, T., Lin, L., Bi, X., Tian, L., Yang, K., Liu, J., Li, M., Chen, Z., Lu, J., Amine, K., Xu, K., and Pan, F., In situ quantification of interphasial chemistry in Li-ion battery, *Nat. Nanotechnol.*, 2019, vol. 14, p. 50.
<https://doi.org/10.1038/s41565-018-0284-y>
34. Winter, M., The solid electrolyte interphase – the most important and the least understood solid electrolyte in rechargeable Li batteries, *Z. Phys. Chem.*, 2009, vol. 223, p. 1395.
<https://doi.org/10.1524/zpch.2009.6086>
35. Xu, K. and Cresce, A. v. W., Interfacing electrolytes with electrodes in Li ion batteries, *J. Mat. Chem.*, 2011, vol. 21, p. 9849.
<https://doi.org/10.1039/c0jm04309e>
36. Xu, K. and Cresce, A. v. W., Li^+ –solvation/desolvation dictates interphasial processes on graphitic anode in Li ion cells, *J. Mater. Res.*, 2012, vol. 27, no. 18, p. 2327.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2012.104>
37. Aurbach, D., Markovsky, B., Salitra, G., Markevich, E., Talyossef, Y., Koltypin, M., Nazar, L., Ellis, B., and Kovacheva, D., Review on electrode–electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 2007, vol. 165, p. 491.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.025>
38. Lei, J., Li, L., Kostecki, R., Muller, R., and McLarnon, F., Characterization of SEI layers on LiMn_2O_4 cathodes with *in situ* spectroscopic ellipsometry, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, p. A774.
<https://doi.org/10.1149/1.1867652>
39. Matsuo, Y., Kostecki, R., and McLarnon, F., Surface layer formation on thin-film LiMn_2O_4 electrodes at elevated temperatures, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, p. A687.
<https://doi.org/10.1149/1.1373658>
40. Amamlraj, S.F., Sharabi, R., Sclar, H., and Aurbach, D., *On the surface chemistry of cathode materials in Li-ion batteries*, in *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries*, Jow, T. R., Xu, K., Borodin, O., Ue, M., Eds, NY: Springer Science+Business Media, 2014, p. 283–321.
https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0302-3_6
41. Rodríguez - Carvajal, J., Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Physica B: Condens. Matter*, 1993, vol. 192, no. 1–2, p. 55.
[https://doi.org/10.1016/09214526\(93\)90108I](https://doi.org/10.1016/09214526(93)90108I)
42. Синярев, Г.Б, Трусов, Б.Г., Слынько Л.Е. Универсальная программа для определения состава многокомпонентных рабочих тел и расчета некоторых тепловых процессов. *Труды МВТУ*. 1973. № 159. [Sinyarev, G.B., Trusov, B.G., and Slynko L.E, A universal program for determining the composition of multicomponent working fluids and calculating some thermal processes, *Trudi MVTU* (in Russian), 1973, no. 159.]
43. Моисеев, Г.К., Ватолин, Н.А., Маршук, Л.А., Ильиных, Н.И. *Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных ASTRA. OVN)*. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1997. 230 с. [Moiseev, G.K., Vatolin, N.A., Marshuk, L.A., and Ilinykh, N.I., Temperature Dependences of the Reduced Gibbs Energy of Some Inorganic Substances

- (Alternative Data Bank ASTRA.OWN). Yekaterinburg: Publishing House of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 1997. 230 p.]
44. Ватолин, Н.А., Моисеев, Г.К., Трусов, Б.Г. *Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах*, М.: Металлургия, 1994. 352 с. [Vatolin, N.A., Moiseev, G.K., and Trusov, B.G., Thermodynamic modeling in high-temperature inorganic systems. Moscow: Metallurgy, 1994. 352 p.]
45. Моисеев, Г.К., Ватолин, Н.А. *Некоторые закономерности изменения и методы расчета термохимических свойств неорганических соединений*, Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2001. 136 с. [Moiseev, G.K. and Vatolin, N.A., Some patterns of change and methods for calculating the thermochemical properties of inorganic compounds. Yekaterinburg: Publishing House of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2001. 136 p.]
46. Моисеев, Г.К., Вяткин, Г.П. *Термодинамическое моделирование в неорганических системах*, Челябинск: Изд. Южно-Уральского госуниверситета, 1999, 256 с.
47. Кубашевский, О., Олкокк, С.Б. *Металлургическая термохимия*, М.: Металлургия, 1982. 392 с. [Kubash'evskiy, O. and Olkock, S. B., *Metallurgical thermochemistry* (in Russian), Moscow: Metallurgy, 1982. 392 p.]
48. Yokokawa, H., Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds, *Spec. Issue J. Nat. Chem. Lab. Ind.*, 1998, vol. 83, p. 27.
49. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ*. Справ. изд. в 4-х т. / Гурвич, Л.В., Вейц, И.В., Медведев, В.А. и др.; редкол.: Глушко, В.П. (отв. ред.) и др. М.: Наука, 1978-1979. [*Thermodynamic properties of individual substances*. in 4 vol. Gurvich, L.V., Weitz, I.V. Medvedev, V.A., etc.; Glushko, V.P., Editor. (in Russian), Moscow: Science, 1978-1979.]
50. Gavritchev, K.S., Sharpataya, G.A., Smagin, A.A., Malyi, E.N., and Matyukha, V. A., Calorimetric study of thermal decomposition of lithium hexafluorophosphate, *J. Therm. Anal. Cal.*, 2003, vol. 73, p. 71. <https://doi.org/10.1023/A:1025125306291>
51. Гавричев, К.С., Шарпатая, Г.А., Голушина, Л.Н., Плахотник, В.Н., Гончарова, И.В. Теплоемкость и термодинамические функции LiPF_6 , *Журн. неорганической химии*. 2002. Т. 47. № 7. С. 1048. [Gavritchev, K.S., Sharpataya, G.A., Golushina, L.N., Plakhotnik, V.N., and Goncharova, I.V., Heat capacity and thermodynamic functions of LiPF_6 , *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2002, vol. 47, no. 7, p. 940.]
52. Knyazev, A.V., Maczka, M., Smirnova, N.N., Knyazeva, S.S., Chernorukov, N.G., Ptak, M., and Shushunov, A.N., Study of the phase transition and thermodynamic functions of LiMn_2O_4 , *Thermochim. Acta*, 2014, vol. 593, p. 58. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.08.020>
53. Князева, С.С. Структура и физико-химические свойства сложных оксидов со структурой шпинели: *Дис. ... канд. хим. наук*. 02.00.01. Нижний Новгород, 2015, 125 с. [Knyazeva, S.S., Structure and physico-chemical properties of complex oxides with spinel structure: *dissertation of PhD*. 02.00.01 (in Russian). Nizhny Novgorod, 2015, 125 p.]
54. Santiago, E.I., Andrade, A.V.C., Paiva-Santos, C.O., and Bulhoes, L.O.S., Structural and electrochemical properties of LiCoO_2 prepared by combustion synthesis, *Solid State Ionics*, 2003, vol. 158, p. 91. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00765-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00765-8)
55. Dorn, W.S., Variational principles for chemical equilibrium, *J. Chem. Phys.*, 1960, vol. 32, p. 1490. <https://doi.org/10.1063/1.1730947>
56. Бушкова, О.В., Андреев, О.Л., Баталов, Н.Н., Шкерин, С.Н., Кузнецов, М.В., Тютюнник, А.П., Корякова, О.В., Сонг, Е.Н., Чунг, Н.Д. Химические взаимодействия в катодном полуэлементе литий-ионных аккумуляторов. *Электрохим. энергетика*. 2005. Т. 5. № 2. С. 74. [Bushkova, O.V., Andreev, O.L., Batalov, N.N., Shkerin, S.N., Kuznetsov, M.V., Tyutyunnik, A.P., Koryakova, O.V., Song, E.H., and Chung, H.J., Chemical interaction in the cathode half-element of lithium ion batteries, *Electrochemical Energetics*, 2005, vol. 5, no. 2, p. 74 (in Russian).] <http://energetica.sgu.ru/en/node/2527>
57. Bushkova, O.V., Andreev, O.L., Batalov, N.N., Shkerin, S.N., Kuznetsov, M.V., Tyutyunnik, A.P., Koryakova, O., Song, E.H., and Chung, H.J., Chemical interactions in the cathode half-cell of lithium-ion batteries. Part I. Thermodynamic simulation, *J. Power Sources*, 2006, vol. 157, p. 477. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.07.078>
58. Novikov, D.V., Evschik, E.Yu., Berestenko, V.I., Yaroslavtseva, T.V., Levchenko, A.V., Kuznetsov, M.V., Bukun, N.G., Bushkova, O.V., and Dobrovolsky, Yu.A., Electrochemical performance and surface chemistry of nanoparticle Si@SiO_2 Li-ion battery anode in LiPF_6 -based electrolyte, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 208, p. 109. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.179>
59. Julien, C., Mauger, A., Vijn, A., and Zaghbi, K. *Lithium Batteries: Science and Technology*, N.Y.: Springer, 2016. P. 175–180.
60. Mauger, A. and Julien, C.M., Critical review on lithium-ion batteries: Are they safe? Sustainable? *Ionics*, 2017, vol. 23, p. 1933. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2177-8>
61. Whittingham, M.S., History, evolution, and future status of energy storage, *Proc. IEEE*, 2012, vol. 100 (Special Centennial Issue), p. 1518. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2012.2190170>
62. Aurbach, D., Levi, M., Gamulski, K., Markovsky, B., Salitra, G., Levi, E., Heider, U., Heider, L., and Oestten, R., Capacity fading of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ spinel electrodes studied by XRD and electroanalytical techniques, *J. Power Sources*, 1999, vol. 81–82, p. 472. [https://doi.org/10.1016/s0378-7753\(99\)00204-9](https://doi.org/10.1016/s0378-7753(99)00204-9)

63. Vorobeva, K.A., Eliseeva, S.N., Apraksin, R.V., Kamenskii, M.A., Tolstopjatova, E.G., and Kondratiev, V.V., Improved electrochemical properties of cathode material LiMn_2O_4 with conducting polymer binder, *J. Alloys Compd.*, 2018, vol. 766, p. 33. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.324>
64. Ryou, M.H., Han, G.B., Lee, Y.M., Lee, J.N., Lee, D.J., Yoon, Y.O., & Park, J.K., Effect of fluoroethylene carbonate on high temperature capacity retention of LiMn_2O_4 /graphite Li-ion cells, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 2073. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.11.036>
65. Журавлев, В.Д., Шеколдин, С.И., Андрияшин, С.Е., Шерстобитова, Е.А., Нefeldова, К.В., Бушкова, О.В. Электрохимические характеристики и фазовый состав литий-марганцевой шпинели с избытком лития $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$. *Электрохим. энергетика*. 2020. Т. 20. № 3. С. 157. [Zhuravlev, V.D., Shchekoldin, S.I., Andryushin, S.E., Sherstobitova, E.A., Nefedova, K.V., and Bushkova, O.V., Electrochemical characteristics and phase composition of lithium–manganese oxide spinel with excess lithium $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$, *Electrochem. Energetics*, 2020, vol. 20, no. 3, p. 157 (in Russian).] <https://doi.org/10.18500/16080-4039-2020-20-3-157-170>
66. Астафьев, Е.А. Практическое руководство по методу электрохимического импеданса, Черногловка: ФИЦ ПХФ и МХ РАН, 2022. 132 с. [Astafiev, E.A., Practical guide to the electrochemical impedance method (in Russian), Chernogolovka: FRC PCP and MC RAS, 2022. 132 p.]
67. Levi, M.D., Salitra, G., Markovsky, B., Teller, H., Aurbach, D., Heider, U., and Heider, L., Solid-State Electrochemical Kinetics of Li-Ion Intercalation into $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$: Simultaneous Application of Electroanalytical Techniques SSCV, PITT, and EIS, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, p. 1279. <https://doi.org/10.1149/1.1391759>
68. Aurbach, D., Gamolsky, K., Markovsky, B., Salitra, G., Gofer, Y., Heider, U., Oesten, R., and Schmidt, M., The Study of Surface Phenomena Related to Electrochemical Lithium intercalation into Li_xMO_y Host Materials (M = Ni, Mn), *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, p. 1322. <https://doi.org/10.1149/1.1393357>
69. Levi, M.D. and Aurbach, D., Simultaneous measurements and modeling of the electrochemical impedance and the cyclic voltammetric characteristics of graphite electrodes doped with lithium, *J. Phys. Chem. B*, 1997, vol. 101, p. 4630. <https://doi.org/10.1021/jp9701909>
70. Aurbach, D., Levi, M.D., Levi, E., Teller, H., Markovsky, B., and Salitra, G., Common electroanalytical behavior of Li intercalation processes into graphite and transition metal oxides, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, vol. 145, no. 9, p. 3024. <https://doi.org/10.1149/1.1838758>
71. Osaka, T., Mukoyama, D., and Nara, H., Review – Development of diagnostic process for commercially available batteries, especially lithium ion battery, by electrochemical impedance spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. A2529. <https://doi.org/10.1149/2.0141514jes>
72. Li, Q., Lu, D., Zheng, J., Jiao, S., Luo, L., Wang, C.-M., Xu, K., Zhang, J.-G., and Xu, W., Li^+ desolvation dictating lithium-ion battery's low temperature performances, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, vol. 9, p. 42761. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b13887>
73. Xu, K., von Cresce, A., and Lee, U., Differentiating contributions to “ion transfer” barrier from interphasial resistance and Li^+ desolvation at electrolyte/graphite interface, *Langmuir*, 2010, vol. 26, p. 11538. <https://doi.org/10.1021/la1009994>
74. Tataru, R., Karayaylali, P., Yu, Y., Zhang, Y., Giordano, L., Maglia, F., Jung, R., Schmidt, J.P., Lund, I., and Shao-Horn, Y., The effect of electrode-electrolyte interface on the electrochemical impedance spectra for positive electrode in Li-ion battery, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, p. A5090. <https://doi.org/10.1149/2.0121903jes>
75. Eriksson, T., Andersson, A.M., Bishop, A.G., Gejke, C., Gustafsson, T., and Thomas, J. O., Surface analysis of LiMn_2O_4 electrodes in carbonate-based electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 149, p. A69. <https://doi.org/10.1149/1.1426398>
76. Amatucci, G.G., Pereira, N., Zheng, T., and Tarascon, J.M., Failure mechanism and improvement of the elevated temperature cycling of LiMn_2O_4 compounds through the use of the $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ solid Solution, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, p. A171. <https://doi.org/10.1149/1.1342168>
77. Militello, M.C. and Gaarenstroom, S. W., Lithium manganese oxide (LiMn_2O_4) by XPS, *Surf. Sci. Spectra*, 2001, vol. 8, p. 207. <https://doi.org/10.1116/11.20020402>
78. Eriksson, T., Andersson, A.M., Gejke, C., Gustafsson, T., and Thomas, J.O., Influence of temperature on the interface chemistry of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ electrodes, *Langmuir*, 2002, vol. 18, p. 3609. <https://doi.org/10.1021/la011354m>
79. Duncan, H., Duguay, D., Abu-Lebdeh, Y., and Davidson, I.J., Study of the $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ /electrolyte interface at room temperature and 60°C , *J. Electrochem. Soc.*, 2011, vol. 158, p. A537. <https://doi.org/10.1149/1.3567954>
80. Herstedt, M., Stjern Dahl, M., Nyttén, A., Gustafsson, T., Rensmo, H., Siegbahn, H., Ravet, N., Armand, M., Thomas, J.O., and Edström, K., Surface chemistry of carbon-treated LiFePO_4 particles for Li-ion battery cathodes studied by PES, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2003, vol. 6, p. A202. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.050>
81. Gauthier, M., Karayaylali, P., Giordano, L., Feng, S., Lux, S.F., Maglia, F., and Shao-Horn, Y., Probing surface chemistry changes using LiCoO_2 -only elec-

- trodes in Li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2018, vol. 165, p. A1377.
<https://doi.org/10.1149/2.0431807jes>
82. Andersson, A.M., Herstedt, M., Bishop, A. G., and Edström, K., The influence of lithium salt on the interfacial reactions controlling the thermal stability of graphite anodes, *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 47, p. 1885.
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00044-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00044-0)
83. Aurbach, D., Weissman, I., Schechter, A., and Cohen, H., X-ray photoelectron spectroscopy studies of lithium surfaces prepared in several important electrolyte solutions, A comparison with previous studies by Fourier transform infrared spectroscopy, *Langmuir*, 1996, vol. 12, p. 3991.
<https://doi.org/10.1021/la9600762>
84. Aurbach, D., Markovsky, B., Shechter, A., Ein-Eli, Y., and Cohen, H., A comparative study of synthetic graphite and Li electrodes in electrolyte solutions based on ethylene carbonate-dimethyl carbonate mixtures, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, p. 3809.
<https://doi.org/10.1149/1.1837300>
85. Chowdari, B.V.R., Mok, K.F., Xie, J.M., and Gopalakrishnan, R., Electrical and structural studies of lithium fluorophosphate glasses, *Solid State Ionics*, 1995, vol. 76, p. 189.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)00280-6](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)00280-6)
86. Moulder, J.F., Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, 1992. 261 p.
87. Duncan, H., Abu-Lebdeh, Y., and Davidson, I.J., Study of the cathode–electrolyte interface of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ synthesized by a sol–gel method for Li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, p. A528.
<https://doi.org/10.1149/1.3321710>
88. Chowdari, B.V.R., Tan, K.L., and Chia, W.T., Raman and X-ray photoelectron spectroscopic studies of lithium phosphotungstate glasses, *Solid state ionics*, 1992, vol. 53, p. 1172.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90308-C](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90308-C)
89. Bryngelsson, H., Stjern Dahl, M., Gustafsson, T., and Edström, K., How dynamic is the SEI? *J. Power Sources*, 2007, vol. 174, p. 970.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.050>
90. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database version 4.1. <https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>
91. Militello, M.C. and Gaarenstroom, S.W., Graphite-filled poly (vinylidene fluoride) (PVDF) by XPS, *Surf. Sci. Spectra*, 1999, vol. 6, p. 141.
<https://doi.org/10.1116/1.12479080>
92. Biesinger, M.C., Accessing the robustness of adventitious carbon for charge referencing (correction) purposes in XPS analysis: Insights from a multi-user facility data review, *Appl. Surf. Sci.*, 2022, vol. 597, art. 153681.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153681>
93. Amatucci, G.G., Schmutz, C.N., Blyr, A., Sigala, C., Gozdz, A.S., Larcher, D., and Tarascon, J.M., Materials' effects on the elevated and room temperature performance of C/LiMn₂O₄ Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 1997, vol. 69, p. 11.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(97\)02542-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02542-1)
94. Amatucci, G.G., Blyr, A., Sigala, C., Alfonse, P., and Tarascon, J. M., Surface treatments of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ spinels for improved elevated temperature performance, *Solid State Ionics*, 1997, vol. 104, p. 13.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00407-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00407-4)
95. Yi, T.F., Zhu, Y.R., Zhu, X.D., Shu, J., Yue, C.B., and Zhou, A.N., A review of recent developments in the surface modification of LiMn_2O_4 as cathode material of power lithium-ion battery, *Ionics*, 2009, vol. 15, p. 779.
<https://doi.org/10.1007/s11581-009-0373-x>
96. Бушкова, О.В., Ярославцева, Т.В., Добровольский, Ю.А. Новые соли лития в электролитах для литий-ионных аккумуляторов (обзор). *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 763.
<https://doi.org/10.7868/S0424857017070015>
[Bushkova, O.V., Yaroslavtseva, T.V., and Dobrovolsky, Yu.A., New lithium salts in electrolytes for lithium-ion batteries (Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 677.]
<https://doi.org/10.1134/S1023193517070035>

УДК 541.138

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА НА ДЕСОРБЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ САМООРГАНИЗОВАННЫХ НА ЗОЛОТОМ ЭЛЕКТРОДЕ НАНОПЛЕНОК АЛКАНТИОЛОВ С РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДОЙ КОНЦЕВОЙ ГРУППЫ

© 2024 г. С. Н. Овчинникова^{a, *}, Т. П. Александрова^{a, b, **}

^aИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

^bНовосибирский государственный технический университет,
просп. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия

*e-mail: ovchin@solid.nsc.ru

**e-mail: taleks99@mail.ru

Поступила в редакцию 02.02.2023 г.

После доработки 22.09.2023 г.

Принята к публикации 28.09.2023 г.

С помощью вольтамперометрии и хроноамперометрии исследовано влияние состава раствора на электродесорбционное поведение хорошо сформированных на золоте нанопленок (Self-assembled monolayers — SAMs) алкантиолов с примерно одинаковой длиной цепи, но с различной природой концевой группы тиолов (R: $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{NH}_2$). Для исследованных тиолов гидрофильность концевых групп увеличивается в ряду $-\text{CH}_3 \ll -\text{NH}_2 \leq -\text{CH}_2\text{OH}$. Выявлено существенное влияние как анионного, так и катионного состава электролита на электрохимическую стабильность и блокирующую способность SAMs тиолов с различными концевыми группами. Установлено, что в щелочных растворах вне зависимости от природы конечной группы тиола электрохимическая стабильность и блокирующая способность SAMs уменьшается в ряду Li^+ , Na^+ , K^+ . В перхлоратных и хлоридных растворах природа катиона в явной форме проявляется только для тиола с концевой $-\text{NH}_2$ группой. Для этого тиола при переходе от щелочной к ClO_4^- - и Cl^- -среде характерна смена вида катодных вольт-амперных кривых, что связано с изменением степени протонирования аминогруппы.

Ключевые слова: золото, алкантиолы, самоорганизация, адсорбция, циклическая вольтамперометрия, десорбционный пик

DOI: 10.31857/S0424857024040042, EDN: QWSMQX

EFFECT OF SOLUTION COMPOSITION ON THE DESORPTION BEHAVIOR OF SELF-ASSEMBLED MONOLAYERS OF ALKANETHIOLS WITH DIFFERENT TERMINAL GROUPS

© 2024 S. N. Ovchinnikova^{a, *} and T. P. Aleksandrova^{a, b, **}

^aInstitute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia.

^bNovosibirsk State Technical University, K. Marx ave., 20, Novosibirsk, 630073 Russia

*e-mail: ovchin@solid.nsc.ru

**e-mail: taleks99@mail.ru

Received on February 2, 2023

Revised on September 22, 2023

Accepted on September 28, 2023

Voltammetry and chronoamperometry are used to study the effect of the composition of a solution on the desorption behavior of self-assembled monolayers (SAMs) of alkanethiols with approximately the same chain length but different end groups of thiols (R: $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, and $-\text{NH}_2$). The hydrophilic

properties of terminal groups for the studied thiols increase in the $-\text{CH}_3 \ll -\text{NH}_2 \leq -\text{CH}_2\text{OH}$ series. It has been found that the anion and cation compositions of electrolyte significantly affect the electrochemical stability and blocking ability of SAMs with different terminal groups. It has been established that the electrochemical stability and blocking ability of SAMs decrease in the Li^+ , Na^+ , K^+ series in basic solutions regardless of the thiol terminal group. The cation nature in perchlorate and chloride solutions is manifested only for thiol with terminal group $-\text{NH}_2$. The shape of cathode voltammograms changes for this thiol when passing from basic to ClO_4^- and Cl^- medium, possibly owing to a change in the degree of protonation of the amino group.

Keywords: gold; alkanethiols; self-assembly; adsorption; cyclic voltammetry; desorption peak

ВВЕДЕНИЕ

Самоорганизованные монослои (Self-assembled monolayers — SAMs), образующиеся при адсорбции алкантиолов (АТ) на поверхности различных металлов, широко используются как в фундаментальных исследованиях кинетики электродных процессов, так и при создании наноустройств, в том числе детекторов, электро- и биосенсоров [1, 2]. Эффективность работы таких наноустройств во многом определяется барьерными свойствами монослоев. Нарушение целостности монослоев АТ, находящихся в контакте с различными растворами, может происходить из-за проницаемости ионных и молекулярных компонентов раствора. Наблюдается зависимость проницаемости SAMs от толщины монослоя [3, 4], электродного потенциала [5, 6] и природы иона раствора [3, 7, 8]. Причем одни авторы объясняют проницаемость монослоев алкантиола их дефектной структурой [3–6], а другие допускают проникновение ионов через бездефектные плотноупакованные монослои алкантиолов за счет существования в монослоях естественных каналов размером $\sim 3 \text{ \AA}$, по которым могут двигаться ионы и небольшие молекулы растворителя [7] или конформации тиольной группы при достаточно высоком электродном потенциале, приводящие к изменению структуры монослоя и облегчению проникновения ионов [5, 9].

Природа концевой функциональной группы определяет поверхностные свойства SAMs и обеспечивает основу для последующих взаимодействий, например, с пептидами, белками, ДНК. В водных электролитах, являющихся естественной средой для многих биоагентов, свойства SAMs зависят не только от связи $\text{S}-\text{Me}$ и боковых взаимодействий между углеродными цепочками, но и от взаимодействия конечная группа — окружающая среда. Взаимодействия между конечными группами и ионами в растворе для незаряженных групп в основном определяются их полярностью, гидрофобностью

и селективными взаимодействиями. Для тиолов с такими конечными группами, как $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2$, варьируя pH раствора, можно получить заряженную поверхность Me/SAMs , тогда на плотность упаковки, стабильность и проницаемость нанопленки дополнительно будут влиять электростатические взаимодействия между конечными группами и ионами в растворе. Появление заряда на конечной группе приводит к возникновению сил отталкивания между группами, которые дестабилизируют SAMs, однако формирование слоя противоионов может уменьшать действие этих сил [10–13].

В водных растворах для исследования стабильности и проницаемости SAMs алкантиолов на Au часто используется метод вольтамперометрии (ВА). Область потенциалов электрохимической стабильности адсорбированных на золоте алкантиолов находится между -1.0 и $+0.8 \text{ В}$. За пределами этой области алкантиолы десорбируются с поверхности золота за счет восстановительной или окислительной десорбции. Информативным является одноэлектронный процесс восстановительной десорбции ($\text{R}-\text{S}_{\text{ads}} + e = \text{R}-\text{S}^-$), который в литературе изучен достаточно детально, так как фиксируется на вольтамперограммах в виде резкого пика тока, характеристики которого чувствительны к структуре и свойствам формируемого монослоя тиола [14].

Ранее этим методом мы исследовали десорбционное поведение SAMs АТ с одинаковой длиной цепи, но с различной концевой группой R: $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ [15]. Для исследованных тиолов гидрофильность концевых групп увеличивается в ряду $-\text{CH}_3 \ll -\text{NH}_2 \leq -\text{CH}_2\text{OH}$; они также различаются полярностью и возможностью протонирования аминогруппы. Было показано, что для тиолов с концевыми группами $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2\text{OH}$ увеличение гидрофильности концевой группы приводит к образованию менее стабильных и менее упорядоченных пленок, что может быть связано с образованием водородных связей полярной группы $-\text{CH}_2\text{OH}$ с молекулами

растворителя. Замена углерода на азот в паре тиолов с примерно одинаковой гидрофильностью групп ($-\text{CH}_2\text{OH}$ и $-\text{NH}_2$) приводит к образованию более электрохимически стабильной пленки, состоящей из молекул преимущественно в одном энергетическом состоянии, но с худшими изоляционными свойствами.

На сегодняшний день нет общепринятых представлений о причинах нарушения целостности SAMs алкантиолов и механизме проникновения ионов из водных растворов электролитов. Представляло интерес получить систематические данные о влиянии состава раствора на электрохимическую стабильность и блокирующую способность SAMs тиолов с различной концевой группой. В этой работе мы сравнили электродесорбционные данные упорядоченных SAMs с концевой аминогруппой $\text{HS}(\text{CH}_2)_8-\text{NH}_2$ с тиолами с $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2\text{OH}$ конечными группами примерно такой же длины цепи на золотом электроде в щелочных, хлоридных и перхлоратных растворах с различными катионами: Li^+ , Na^+ , K^+ .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-октантиол ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SH}$), 8-меркапто-1-нонанол ($\text{CH}_2\text{OH}(\text{CH}_2)_8\text{SH}$) и 8-амино-1-октантиол ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_8\text{SH}$), этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (96 мас. %, ректификат) использовались без дополнительной очистки. Растворы готовились из реактивов марки “х.ч.” и особо чистой воды систем очистки Millipore (18 МОм). Измерения проводились в естественно аэрированных растворах при комнатной температуре $23 \pm 1^\circ\text{C}$. При необходимости удаления растворенного кислорода растворы перед измерениями продувались аргоном в течение 20 мин с поддержанием атмосферы аргона над раствором в течение эксперимента. Так как АТ в воде практически не растворимы, но хорошо растворимы в этаноле, то для получения однородных водных растворов тиолов использовалась следующая процедура: в фоновый раствор вводилось при перемешивании определенное количество спиртового 10 мМ раствора тиола, при этом получался коллоидный раствор с концентрацией 0.1 мМ тиола.

Электрохимические измерения

Исследования проводились с использованием программно-управляемого потенциостата (PSC-Compact, ИФХЭ РАН, Москва, Россия) и трехэлектродной ячейки. Потенциал (E) измерялся

относительно насыщенного каломельного электрода (**н.к.э.**) сравнения. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока с площадью, существенно превышающей площадь рабочего электрода. Все значения потенциалов в статье приведены относительно потенциала н.к.э. Рабочим электродом служил торец Au-проволоки (чистота 99.99%), имеющей диаметр 0.5 мм и заключенной в тефлоновую оболочку. Поверхность рабочего электрода перед каждым измерением обновлялась путем среза тонкого (2–3 мкм) поверхностного слоя металла с помощью гексанитового резца непосредственно в исследуемом растворе при контролируемом потенциале [16]. Видимая поверхность электрода близка к $2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ и воспроизводилась от среза к срезу с точностью не хуже $\pm 3\%$ [17]. Величина истинной поверхности электрода определялась с учетом заряда для монослойной адсорбции кислорода (400 мкКл см^{-2}) в соответствии с методом Р.Х. Бурштейн [18]. Рассчитанное значение фактора шероховатости равнялось 1.8, что близко к значению, полученному в работе [19]. Вольт-амперные кривые получали в потенциодинамическом режиме при скорости развертки 50 мВ с^{-1} .

Формирование SAMs

Формирование SAMs тиола проводили при контакте чистой (свежесрезанной) поверхности Au-электрода с тиол-содержащим (0.1 мМ) водным раствором фонового электролита при заданном потенциале адсорбции. Сразу после окончания формирования SAMs снимали вольт-амперные кривые в этом же растворе для контроля блокирующих свойств получаемых пленок в области потенциалов от -200 до -900 мВ и фиксирования сигнала восстановительной десорбции SAMs тиола при потенциалах отрицательнее -900 мВ .

Для выбора оптимальных для всех типов тиолов условий формирования SAMs было изучено влияние концентрации фонового раствора, потенциала адсорбции тиолов и времени адсорбции (t). По результатам этого исследования были выбраны одинаковые для всех изучаемых тиолов условия формирования SAMs: время адсорбции тиола значительно превышало время формирования изолирующих пленок тиолов и составляло $t = 120 \text{ с}$; так как адсорбция является наиболее быстрой в области потенциалов от -0.2 до -0.6 В , то для расширения зоны

исследования блокирующих свойств монослоя потенциал адсорбции тиола был выбран равным $E = -200$ мВ; водные растворы содержали 10^{-4} М тиола и 0.02 М ионов фонового раствора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены катодные вольт-амперные кривые, полученные на модифицированных исследуемыми тиолами Au/SAMs электродах в щелочных деаэрированных растворах. Как видно, для всех тиолов фиксируется десорбционный сигнал в два пика тока C1 и C2 при потенциалах отрицательнее -0.9 В, отражающий наличие энергетически разных структур на поверхности золота [20]. Эти пики фиксируются в обычной для модифицированных алкантиолами золотых электродов области потенциалов [21–26], их характеристики чувствительны к условиям формирования монослоя АТ и они отсутствуют при повторном катодном сканировании после десорбции SAMs. Следующий подъем тока при потенциалах отрицательнее -1.2 В связан с восстановлением молекул воды. Следует отметить, что мультипиковая форма десорбционного сигнала известна, и для объяснения причин появления в процессах десорбции алкантиолов нескольких пиков в литературе предложены различные гипотезы, включая существование доменов SAMs с различной стабильностью за счет положения молекул тиола на поверхности металла (“лежачие” или “вертикальные”), расположения на разных гранях поликристаллического электрода, появление дополнительного емкостного тока при перестройке десорбированных тиолят-ионов в мицеллу, катализ реакции разложения слоя молекул воды, расположенных между поверхностью золота и десорбированными агрегатами тиола [27–29].

При интегрировании площади под пиками C1 и C2 мы определили количество электричества, затраченное на процесс восстановительной десорбции Q_{des} , которое изменялось в пределах от -120 до -200 мкКл см^{-2} . По литературным данным на одноэлектронный процесс восстановительной десорбции монослоя алкантиола с поверхности золота затрачивается от 85 до 115 мкКл см^{-2} [26–28], тогда как расчет согласно закону Фарадея, для Au(111) дает $Q_{\text{F}} \sim 70$ мкКл см^{-2} [27]. Превышение определяемых по вольт-амперным кривым величин Q_{des} над Q_{F} связано с тем, что величина Q_{des} состоит из фарадеевской и емкостной составляющих. С учетом нефарадеевского вклада наши

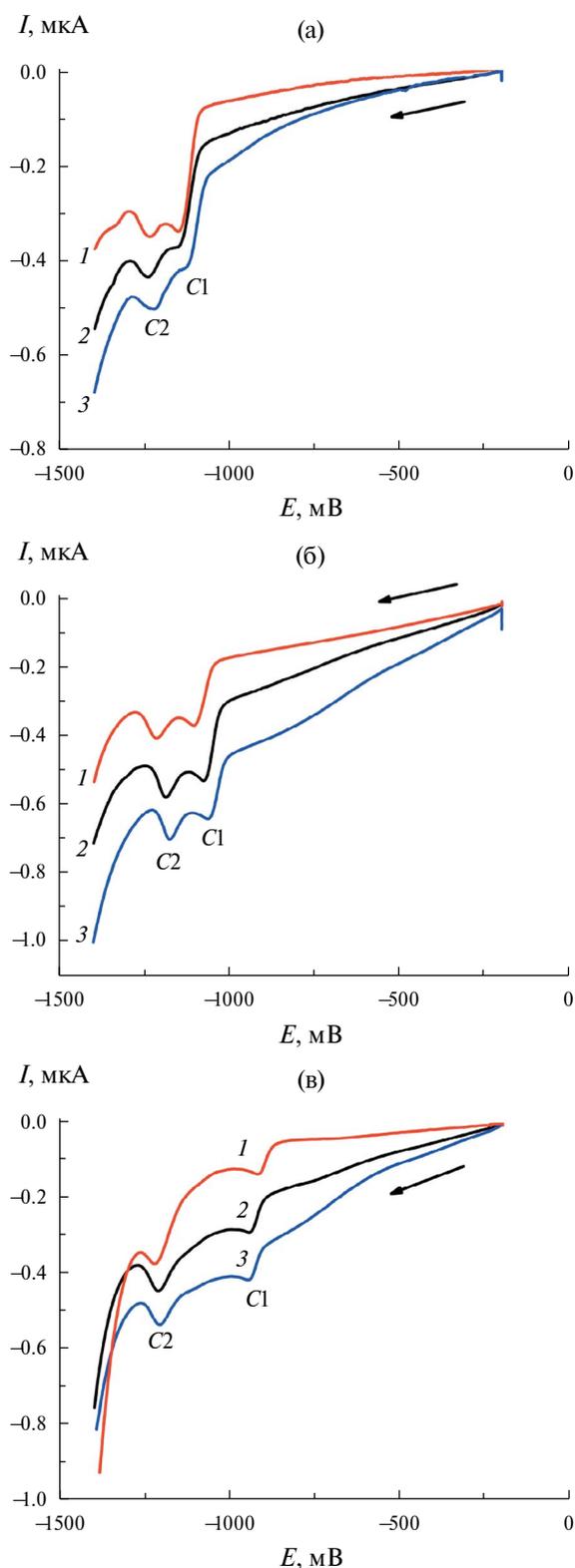


Рис. 1. Катодные вольтамперограммы Au/SAMs электродов, полученных при выдержке 120 с при $E = -200$ мВ в деаэрированном 0.02 М растворе: 1 – LiOH, 2 – NaOH, 3 – KOH в присутствии 0.1 мМ тиолов с разной концевой группой: $-\text{CH}_3$ (а), $-\text{CH}_2\text{OH}$ (б), $-\text{NH}_2$ (в).

результаты показывают, что АТ при адсорбции из щелочных растворов образуют на Au компактный нанослой толщиной в 1–2 монослоя.

При этом вне зависимости от природы конечной группы тиола при смене катиона фонового раствора наблюдается одна и та же тенденция изменения формы вольтамперной кривой: в ряду Li^+ , Na^+ , K^+ увеличивается величина катодного тока в области потенциалов от 0 до -800 мВ, которая характеризует изолирующие свойства нанопленок. В этом же ряду происходит смещение пиков десорбции в сторону положительных потенциалов для тиолов с $-\text{CH}_3$ - и $-\text{CH}_2\text{OH}$ -группой, что свидетельствует об уменьшении электрохимической стабильности пленки. Для тиола с концевой аминогруппой, в щелочных растворах находящейся в непротонированной форме, стабильность пленок не зависит от природы катиона.

Такое влияние природы катионов раствора на электрохимическое поведение нанопленок тиолов можно объяснить проникновением катионов из приэлектродного слоя раствора в структуру SAMs [7, 30]. Так как в ряду Li^+ , Na^+ , K^+ происходит рост подвижности ионов (39 , 52 , $76 \text{ Ом}^{-1} \text{ г-экв}^{-1} \text{ см}^2$) и уменьшение радиуса гидратированных ионов (3.7 , 3.3 , 2.85 \AA) [31], то самому большому и малоподвижному гидратированному иону лития труднее проникать в плотноупакованный монослой тиола под воздействием сил электрического поля к отрицательно заряженной

поверхности золота. Из этого следует, что ионы лития менее всего должны влиять на структуру SAMs в процессе его десорбции.

Иная картина наблюдается в перхлоратных и хлоридных растворах. Для тиолов с $-\text{CH}_3$ - и $-\text{CH}_2\text{OH}$ -группой природа катиона в явной форме не сказывается на десорбционном поведении SAMs в этих растворах. Однако для тиола с $-\text{NH}_2$ -группой выявлен ряд особенностей поведения в перхлоратных и хлоридных растворах по сравнению со щелочными. Так как в перхлоратных и хлоридных растворах обнаружены похожие тенденции влияния состава раствора на десорбционное поведение тиола, то далее будем представлять результаты на примере перхлоратного раствора. Как видно из рис. 2, при переходе от OH^- - к ClO_4^- -среде наблюдается смена характера десорбционного сигнала, когда мультипиковый десорбционный сигнал переходит в один пик, который фиксируется при более отрицательных потенциалах. Это свидетельствует о росте стабильности пленки, состоящей преимущественно из молекул в одном энергетическом состоянии, при котором молекулы тиола более прочно связаны с поверхностью золота. Такое поведение 8-амино-1-октантиола можно объяснить возникновением второй связи молекулы тиола с поверхностью золота через азот, что удерживает молекулы тиола в “лежачем” положении: $\text{Au} \cdots \text{S}-(\text{CH}_2)_8-\text{N} \cdots \text{Au}$ [12].

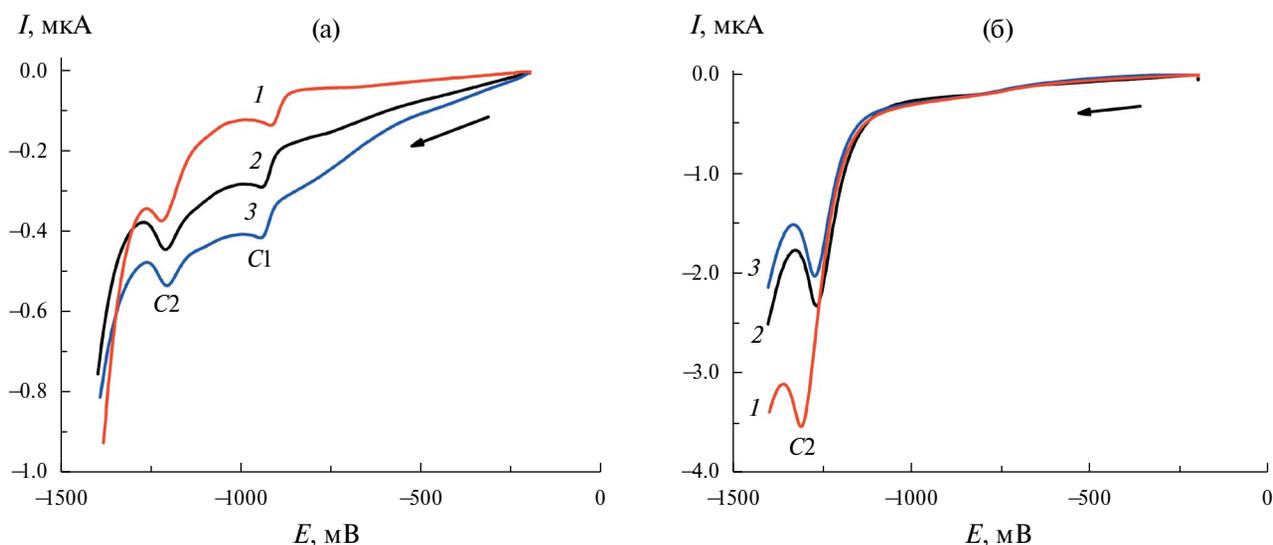


Рис. 2. Катодные вольтамперограммы Au/SR-NH₂ электрода, полученного при выдержке 120 с при $E = -200$ мВ в деаэрированном растворе 0.1 мМ тиола + 0.02 М щелочного (а) и перхлоратного (б) раствора с разными катионами: 1 – Li^+ , 2 – Na^+ , 3 – K^+ .

В перхлоратных и хлоридных растворах также наблюдается значительное увеличение десорбционного пика тока, что можно объяснить смещением пика в область более отрицательных потенциалов, где процесс разложения воды протекает с достаточной скоростью. Этот процесс, вероятно, и вносит вклад в величину десорбционного пика тока при освобождении поверхности Au при десорбции тиола [15].

Смена характера вольт-амперных кривых при переходе от щелочной к ClO_4^- - и Cl^- -среде может быть связана как с разной адсорбционной способностью анионов на золоте, так и с изменением степени протонирования аминогруппы. Так, для OH^- -ионов характерна сильная адсорбция на золоте в области потенциалов от +0.6 до -0.65 В, тогда как ClO_4^- - и Cl^- -ионы при потенциалах отрицательнее +200 мВ специфически не адсорбируются [32–35]. В щелочных растворах в области потенциалов сильной адсорбции OH^- -ионов этот процесс является конкурентным для процесса адсорбции тиола и может способствовать адсорбции молекул тиола в “вертикальном” положении наряду с молекулами в “лежачем” положении. А в присутствии слабо адсорбирующихся на золоте ClO_4^- - и Cl^- -ионов пленка формируется преимущественно из молекул $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_8\text{SH}$ в “лежачем” положении, что и проявляется в фиксировании одного пика десорбции на вольтамперограммах.

Для проверки влияния адсорбции OH^- -ионов на процесс формирования SAMs были проведены эксперименты с изменением потенциала адсорбции тиола, предполагая, что по мере смещения потенциала в отрицательную сторону эффект от явлений, связанных со специфической адсорбцией OH^- -ионов, должен уменьшаться, и при потенциалах $E < -0.7$ В свойства электрода должны приближаться к свойствам в растворах, содержащих специфически неадсорбируемые анионы ClO_4^- и Cl^- . На рис. 3а показаны вольт-амперные кривые Au/SR- NH_2 электрода в щелочных растворах в зависимости от потенциала адсорбции, подтверждающие это предположение. Как видно, при смещении потенциала адсорбции тиола в отрицательную область наблюдается постепенное уменьшение первого пика десорбции, и при $E = -0.8$ В происходит резкое увеличение второго пика.

Изменение вида вольт-амперных кривых при переходе от щелочной к ClO_4^- - и Cl^- -среде также может быть связано с изменением степени протонирования концевой группы от $-\text{NH}_2$ в щелочной среде до $-\text{NH}_3^+$ в ClO_4^- - и Cl^- -среде. Появление заряда на конце молекулы может способствовать стабилизации молекул тиола в “лежачем” положении, которые более прочно связаны с Au за счет образования второй связи молекулы тиола через азот, что отражается на положении десорбционного пика в области более отрицательных потенциалов. В пользу

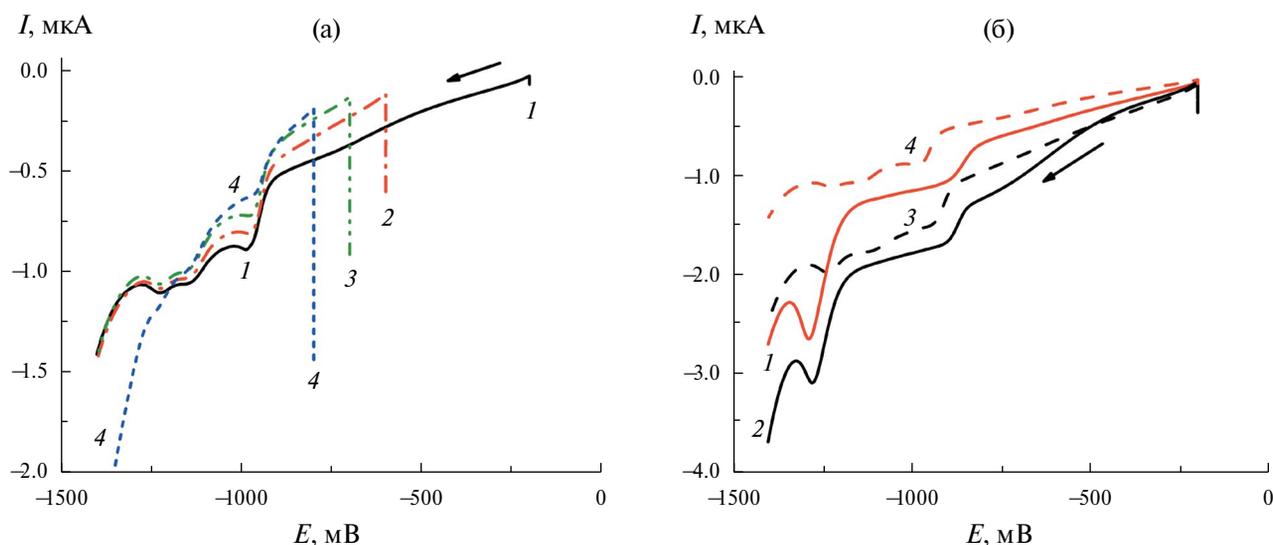


Рис. 3. Катодные вольтамперограммы Au/SR- NH_2 электрода, полученного при выдержке 120 с в азированном растворе: (а) 0.1 мМ тиола и 0.02 М NaOH при разных потенциалах E , В: 1 – (-0.2), 2 – (-0.6), 3 – (-0.7), 4 – (-0.8); (б) 0.1 мМ тиола и 0.02 М ($\text{NaClO}_4 + \text{NaOH}$) при $E = -200$ мВ при разных pH раствора: 1 – 6.0 (0.02 М NaClO_4), 2 – 11.2, 3 – 11.9, 4 – 12.3 (0.02 М NaOH).

справедливости этого предположения свидетельствуют данные рис. 3б, показывающие изменение десорбционного сигнала при увеличении pH 0.02 M NaClO₄ раствора с добавлением NaOH. Как видно, при pH ≤ 11.2 фиксируются кривые с характерным для частично протонированной формы тиола десорбционным сигналом (кривые 1 и 2), а при pH 11.9 — форма кривой (кривая 3) становится похожа на кривую для щелочного раствора, в котором тиол находится с непротонированной —NH₂-группой (кривая 4). Следует отметить, что рассчитать область pH перехода от протонированной к непротонированной форме концевой группы тиола и степень ее протонирования при pH 6 в 0.02 M NaClO₄ растворе затруднительно, так как определение pK_A для SR—NH₂ SAMs является непростой задачей, и в литературе существует заметный разброс значений pK_A (до 6 единиц для одного вида тиола) [36].

Еще одной особенностью поведения пленки с концевой аминогруппой в перхлоратных и хлоридных растворах является иная зависимость десорбционного пика от природы катиона по сравнению со щелочным раствором, когда его величина растет в ряду K⁺, Na⁺, Li⁺. Такое влияние природы катиона на величину десорбционного пика может быть связано со степенью гидратации ионов, проникающих через SAMs к поверхности металла и доставляющих молекулы воды, участвующие в реакции их восстановления, так как эффект коррелирует с ростом числа гидратации катионов [37] в ряду K⁺, Na⁺, Li⁺ (2.3, 4.0, 5.3) и максимален для наиболее гидратированного иона лития.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние природы катионов и анионов раствора на электродесорбционное поведение хорошо сформированных на золоте нанопленок тиолов с примерно одинаковой длиной цепи, но с различной природой концевой группы тиолов. Выявлено существенное влияние как анионного, так и катионного состава электролита на стабильность и блокирующую способность SAMs с различными концевыми группами.

Установлено, что в щелочных растворах вне зависимости от природы конечной группы тиола электрохимическая стабильность и блокирующая способность SAMs уменьшается в ряду Li⁺, Na⁺, K⁺, что можно объяснить проникновением

катионов из приэлектродного слоя раствора в структуру SAMs, так как эти данные коррелируют с подвижностью и размерами катионов.

В перхлоратных и хлоридных растворах природа катиона в явной форме проявляется только для тиола с концевой —NH₂-группой. Для этого тиола при переходе от щелочной к ClO₄⁻ и Cl⁻-среде характерна смена вида катодных вольт-амперных кривых, что может быть связано как с разной адсорбционной способностью анионов на золоте, так и с изменением степени протонирования аминогруппы. В перхлоратных и хлоридных растворах отсутствие специфической адсорбции анионов на золоте и появление заряда на конце молекулы тиола способствуют стабилизации молекул тиола в “лежащем” положении за счет образования второго активного центра связи через азот. Влияние природы катиона на величину десорбционного пика тока пленки тиола с аминогруппой может быть связано со степенью гидратации ионов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (121032500066-2).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Galbiati, M., Barraud, C., Tatay, S., Bouzehouane, K., Deranlot, C., Jacquet, E., Fert, A., Seneor, P., Mattana, R., and Petroff, F., Unveiling self-assembled monolayers' potential for molecular spintronics: spin transport at high voltage, *Adv. Mater.*, 2012, vol. 24, p. 6429.
- Gooding, J.J., Mearns, F., Yang, W., and Liu, Self-assembled monolayers into the 21(st) century: recent advances and applications, *Electroanalysis*, 2003, vol. 15, p. 81.
- Porter, M.D., Bright, T.B., Allara, D.L., and Chidsey, C.E.D., Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 4. Structural Characterization of N-Alkyl Thiol Monolayers on Gold by Optical Ellipsometry, Infrared Spectroscopy, and Electrochemistry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1987, vol. 109, p. 3559.
- Boubour, E. and Lennox, R.B., Potential-induced defects in N-alkanethiol self-assembled monolayers monitored by impedance spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, 2000, vol. 104, p. 9004.

5. O'Brien, B., Sahalov, H., and Searson, P.C., The temperature dependence of the impedance of alkanethiol self-assembled monolayers, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, vol. 97, p. 043110.
6. Boubour, E. and Lennox, R.B., Stability of Ω -functionalized self-assembled monolayers as a function of applied potential, *Langmuir*, 2000, vol. 16, p. 7464.
7. Dai, J., Li, Z., Jin, J., Cheng, J., Kong, J., and Bi, S., Some thought on the existence of ion and water channels in highly dense and well-ordered CH₃-terminated alkanethiol self-assembled monolayers on gold, *Biosensors and Bioelectronics*, 2009, vol. 24, p. 1074. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2008.08.034>
8. Chavez, M., Sanchez-Obrero, G., Madueno, R., Sevilla, J.M., Blazquez, M., and Pineda, T., Self-assembled monolayers of O-(2-mercaptoethyl)-O-methyl-hexa(ethyleneglycol) on gold electrodes. Effects of the nature of solution/electrolyte on formation and electron transfer blocking characteristics, *J. Electroanal. Chem.*, 2022, vol. 914, p. 116303. <https://doi.org/10.1016/j.jelchem.2022.116303>
9. Sahalov, H., O'Brien, B., Stebe, K.J., Hristova, K., and Searson, P.C., Influence of applied potential on the impedance of alkanethiol Sams, *Langmuir*, 2007, vol. 23, p. 9681.
10. Marmisolle, W.A., Capdevila, D.A., Llave, E., Williams, F.J., and Murgida, D.H., Self-assembled monolayers of NH₂-terminated thiolates: order, pKa, and specific adsorption, *Langmuir*, 2013, vol. 29, p.5351. <https://doi.org/10.1021/la304730q>
11. Azzaroni, O., Vela, M.E., Martin, H., Fernandez Creus, A., Andreasen, G., and Salvarezza, R.C., Electrodesorption kinetics and molecular interactions at negatively charged self-assembled thiol monolayers in electrolyte solutions, *Langmuir*, 2001, vol. 17, p. 6647. <https://doi.org/10.1021/la010019v>
12. Calvente, J.J., Lopez-Peres, G., and Ramirez, P., Experimental study of the interplay between long-range electron transfer and redox probe permeation at self-assembled monolayers: evidence for potential-induced ion gating, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2005, vol. 127, p. 6476.
13. Li, J., Liang, K.S., Scoles, G., and Ulman, A., Counterion overlayers at the interface between an electrolyte and an ω -functionalized monolayer self-assembled on gold. An X-ray reflectivity study, *Langmuir*, 1995, vol. 11, p. 4418.
14. Овчинникова, С.Н. Сравнительное электрохимическое изучение самоорганизации октантиола из водного и водно-этанольного растворов на золотом электроде. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 301. [Ovchinnikova, S.N., Comparative electrochemical study of self-assembly of octanthiol from aqueous and aqueous ethanol solutions on a gold electrode, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 260.]
15. Ovchinnikova, S. and Aleksandrova, T., Influence of the alkanethiol terminal group nature on the electrochemical stability and blocking ability of self-assembled nanofilms on Au electrode, *MATEC Web of Conferences*, 2021, vol. 340, p. 01013.
16. Зелинский, А.Г., Бек, Р.Ю. Твердый электрод с обновляемой путем среза поверхностью. *Электрохимия*. 1985. Т. 21. С. 66. [Zelinskii, A.G. and Beck, R.Yu., Solid electrode with shear-renewable surface, *Electrokhimiya* (in Russian), 1985, vol. 21. p. 66.]
17. Клетеник, Ю.Б., Александрова, Т.П. Субмикронная регенерация поверхности твердых индикаторных электродов. Металлические электроды. *Журн. аналит. химии*. 1997. Т.52. С.752. [Kletenik, Yu.B. and Aleksandrova, T.P., Submicron regeneration of the surface of solid indicator electrodes. Metal electrodes, *Zh. Anal. Khim.* (in Russian), 1997, vol. 52, p.752.]
18. Мичри, А.А., Пшеничников, А.Г., Бурштейн, Р.Х. Определение истинной поверхности гладких золотых электродов. *Электрохимия*. 1972. Т. 8. С. 364. [Michri, A.A., Pshenichnikov, A.G., and Byrshtein, R.Kh., Determination of the true surface of smooth gold electrodes, *Electrokhimiya* (in Russian), 1972, vol. 8, p. 364.]
19. Рогожников, Н.А., Бек, Р.Ю. Емкость двойного слоя и потенциал нулевого заряда золотого электрода в цианистых растворах. *Электрохимия*. 1987. Т. 23. С. 1440. [Rogozhnikov, N.A. and Beck, R.Yu., Double layer capacitance and zero charge potential of a gold electrode in cyanide solutions, *Electrokhimiya* (in Russian), 1987, vol. 23, p. 1440.]
20. Wong, S.S. and Porter, M.D., Origin of the multiple voltammetric desorption waves of long-chain alkanethiolate monolayers chemisorbed on annealed gold electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 2000, vol. 485, p. 135.
21. Love, J.C., Estroff, L.A., Kriebel, J.K., Nuzzo, R.G., and Whitesides, G.M., Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology, *Chem. Rev.*, 2005, vol. 105, p. 1103.
22. Iost, R.M. and Crespilho, F.N., Layer-by-layer self-assembly and electrochemistry: applications in biosensing and bioelectronics, *Biosensors and Bioelectronics*, 2012, vol. 31, p. 1.
23. Gooding, J.J. and Ciampi, S., The molecular level modification of surfaces: from self-assembled monolayers to complex molecular assemblies, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, vol. 40, p. 2704.
24. Chaki, N.R. and Vijayamohan, K., Self-assembled monolayers as a tunable platform for biosensor applications, *Biosensors and Bioelectronics*, 2002, vol. 17, p. 1.
25. Blake, J. and Raj, M., Regeneration of Gold Surfaces Covered by Adsorbed Thiols and Proteins Using Liquid-Phase Hydrogen Peroxide-Mediated UV-Photooxidation, *J. Phys. Chem. C*, 2013, vol. 117, p. 1335.
26. Carvalhal, R.F., Freire, R.S., and Kubota, L.T., Polycrystalline Gold Electrodes: A Comparative Study of Pretreatment Procedures Used for Cleaning and Thiol Self-Assembly Monolayer Formation, *Electroanalysis*, 2005, vol. 17, p. 1251.

27. Yang, D., Wilde, C.P., and Morin, M., Electrochemical desorption and adsorption of nonyl mercaptan at gold single electrode surfaces, *Langmuir*, 1996, vol. 12, p. 6570.
28. Walczak, M.M., Aves, C.A., Lamp, B.D., and Porter, M.D., Electrochemical and X-ray photoelectron spectroscopic evidence for differences in the binding sites of alkanethiolate monolayers chemisorbed at gold, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, vol. 396, p. 103.
29. Muglari, M.I., Erbe, A., Chen, Y., Barth, C., Koelsch, P., and Rohwerder, M., Modulation of electrochemical hydrogen evolution rate by araliphatic thiol monolayers on gold, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 90, p. 17.
30. Kislenko, S.A., Nikitina, V.A., and Nazmutdinov, R.R., A molecular dynamics study of the ionic and molecular permeability of alkanethiol monolayers on the gold electrode surface, *High energy Chem.*, 2015, vol. 49, p. 341.
<https://doi.org/10.1134/S0018143915050069>
31. Лурье, Ю.Ю. *Справочник по аналитической химии*. М.: Химия, 1979. 480 с. [Lur'e, Yu.Yu., *Handbook of Analytical Chemistry* (in Russian), Moscow: Khimiya, 1979. 480 p.]
32. Бек, Р.Ю., Махнырь, Н.В., Зелинский, А.Г. Емкость двойного слоя обновляемого золотого электрода. *Электрохимия*. 1975. Т. 11. С. 1607. [Beck, R.Yu., Makhnyr', N.V., and Zelinskii, A.G., Capacitance of electric double-layer at a recoverable gold electrode, *Electrochimiya* (in Russian), 1975, vol. 11, p. 1503.]
33. Chen, A. and Lipkowski, J., Electrochemical and spectroscopic studies of hydroxide adsorption at the Au(111) electrode, *J. Phys. Chem. B*, 1999, vol. 103, p. 682.
34. Strbac, S. and Adzic, R.R., The influence of OH⁻ chemisorption on the catalytic properties of gold single crystal surfaces for oxygen reduction in alkaline solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, vol. 403, p. 169.
35. Shi, Z. and Lipkowski, J., Chloride adsorption at the Au(111) electrode surface, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, vol. 403, p. 225.
36. Marmisolle, W.A., Capdevila, D.A., Llave, E., Williams, F.J., and Murgida, D.H., Self-assembled monolayers of NH₂-terminated thiolates: order, pKa, and specific adsorption, *Langmuir*, 2013, vol. 29, p. 5351.
37. Крестов, Г.А. *Ионная сольватация*, М.: Наука, 1987. 320 с. [Krestov, G.A., *Ionic solvation* (in Russian), Moscow: Nauka, 1987. 320 p.]

УДК 541.64:547(39+257.1.3)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОБОДНОЙ ФОРМЫ ПРОТИВООПУХОЛЕВОГО АНТИБИОТИКА ДОКСОРУБИЦИНА И ИНКАПСУЛИРОВАННОЙ В БИОСОВМЕСТИМЫЙ СОПОЛИМЕР N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С (ДИ)МЕТАКРИЛАТАМИ¹

© 2024 г. В. А. Курмаз^{а,*}, Д. В. Конев^{а,**}, С. В. Курмаз^а, Н. С. Емельянова^а

^аФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

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

**e-mail: dkfrvzh@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.06.2023 г.

После доработки 18.09.2023 г.

Принята к публикации 04.10.2023 г.

Проведено сравнительное исследование электрохимического поведения различных форм противоопухолевого антибиотика доксорубицина (ДОКС) — свободной и инкапсулированной в мицеллоподобные наночастицы биосовместимого амфифильного сополимера N-винилпирролидон (ВП)-метакриловая кислота-диметакрилат триэтиленгликоля (ДМТЭГ) в водных нейтральных буферных растворах на стеклоуглеродном электроде. Методом динамического рассеяния света определены гидродинамические радиусы R_h сополимера и полимерных наноструктур ДОКС. Методами циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии показано наличие для обеих форм ДОКС при pH 7.24 двух основных редокс-переходов: необратимое окисление/восстановление в интервале потенциалов от 0.2 до 0.6 В и обратимое восстановление/реокисление — от -0.4 до -0.7 В (по насыщенному хлоридсеребряному электроду сравнения), определены их редокс-потенциалы. Отличие потенциалов соответствующих пиков обоих редокс-переходов не превышает нескольких десятков (20–30) мВ, при этом окисление инкапсулированной формы протекает легче, чем свободной, а восстановление — несколько труднее. Анализ зависимости тока восстановления обеих форм ДОКС от скорости развертки потенциала показывает, что перенос электрона на молекулу свободного ДОКС в значительной степени определяется скоростью накопления реагента в адсорбционном слое, а для инкапсулированной формы характерен смешанный адсорбционно-диффузионный контроль. На основании вольтамперометрических данных и результатов квантово-химического моделирования сделан вывод об образовании водородной связи между кислородсодержащими группами мономерных звеньев сополимера и N-атомами OH и NH₂ групп ДОКС. Рассчитаны энергии связей в рассмотренных структурах и показано, что их значения близки к классическим, если карбонильная группа лактамного цикла ВП в инкапсулирующем полимере — донор электронов, а водороды OH и NH₂ групп ДОКС — акцепторы. Вместе с тем связи, образованные с участием атома кислорода эфирной группы ДМТЭГ-звена, крайне слабы.

Ключевые слова: доксорубицин, N-винилпирролидон, амфифильный сополимер, водородная связь, адсорбционный процесс, адсорбционно-диффузионный процесс, циклическая вольтамперометрия, квадратно-волновая вольтамперометрия, квантово-химическое моделирование

DOI: 10.31857/S0424857024040055, EDN: QWQPFQ

¹ Публикуется по материалам XX Всероссийского Совещания «Электрохимия органических соединений» (ЭХОС-2022), Новочеркасск, Россия, 18-22 октября 2022 г.

ELECTROCHEMICAL STUDY OF THE FREE FORM OF ANTI-TUMOR ANTIBIOTIC DOXORUBICIN AND ENCAPSULATED IN A BIOCOMPATIBLE COPOLYMER OF N-VINYL PYRROLIDONE WITH (DI)METHACRYLATES²

© 2024 V. A. Kurmaz^{a,*}, D. V. Konev^{a,**}, S. V. Kurmaz^a, and N. S. Emelyanova^a

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

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

**e-mail: dkfrvzh@yandex.ru

Received on June 28, 2023

Revised on September 18, 2023

Accepted on October 4, 2023

A comparative study of the electrochemical behavior of various forms of the antitumor antibiotic doxorubicin (DOX) - free and encapsulated in micelle-like nanoparticles of the biocompatible amphiphilic copolymer N-vinylpyrrolidone (VP) — methacrylic acid — triethylene glycol dimethacrylate (TEGDM) — in aqueous neutral buffer solutions on a glassy carbon electrode was carried out. The hydrodynamic radii of the R_n copolymer and DOX polymer nanostructures were determined using the dynamic light scattering method. It was demonstrated using cyclic and square wave voltammetry the presence of two main redox transitions for both forms of DOX at pH 7.24: irreversible oxidation/reduction in the potential range from 0.2 to 0.6 V and reversible reduction/reoxidation — from -0.4 to -0.7 V (saturated Ag/AgCl reference electrode), and their redox potentials were determined. The difference in the potentials of the corresponding peaks of both redox transitions does not exceed several tens (20–30) mV, while the oxidation of the encapsulated form is easier than the free one, and reduction is somewhat more difficult. Analysis of the dependence of the reduction current of both forms of DOX on the rate of potential sweep shows that electron transfer to a molecule of free DOX is largely determined by the rate of accumulation of the reagent in the adsorption layer, and the encapsulated form is characterized by mixed adsorption-diffusion control. Based on voltammetric data and the results of quantum chemical modeling, it was concluded that a hydrogen bond is formed between the oxygen-containing groups of the monomer units of the copolymer and the H-atoms OH and NH₂ groups of DOX. The bond energies in the structures considered are calculated and it is shown that their values are close to classical ones if the carbonyl group of the lactam ring of VP in the encapsulating polymer is an electron donor, and the hydrogens OH and NH₂ groups of DOX are acceptors. At the same time, the bonds formed with the participation of the oxygen atom of the ester group of the TEGDM unit are extremely weak.

Keywords: doxorubicin, N-vinylpyrrolidone, amphiphilic copolymer, hydrogen bond, adsorption process, adsorption-diffusion process, cyclic voltammetry, square wave voltammetry, quantum chemical modeling

ВВЕДЕНИЕ

Хиноны являются одними из наиболее популярных объектов органической электрохимии, а круг их практического применения чрезвычайно широк. К этому классу принадлежит и доксорубин (ДОКС) — эффективное противоопухолевое средство с широким, однако неселективным диапазоном действия [1]. Детальный механизм его лекарственного воздействия достаточно сложен и до конца не прояснен, а значительная общая токсичность в сочетании с повышенной кардиотоксичностью и гипоаллергенностью существенно ограничивает применение в терапевтических целях [2, 3]. Известно, однако [4, 5], что ДОКС внедряется в ДНК, останавливает ее репликацию, что в конечном итоге

приводит к гибели раковой клетки. При попадании в живой организм антираковые препараты в большинстве своем интенсивно связываются с протеинами плазмы и красными кровяными тельцами, а это приводит и к снижению эффективности лекарств, и к повышению их токсичности [4]. Поэтому разработка способов достижения селективности действия ДОКС и предотвращения вредных последствий остается весьма актуальной задачей. Одним из важных и эффективных путей ее решения является инкапсулирование лекарственных средств, в том числе ДОКС, в различные структуры — органические/полимерные и неорганические — с последующей целевой доставкой в пораженные клетки и дальнейшим высвобождением в них [6]. Поэтому основные задачи различных средств подобного

² Published based on the materials of the XX All-Russian Meeting “Electrochemistry of Organic Compounds” (EChOS-2022), Novocherkassk, Russia, October 18–22, 2022.

рода — понизить общую токсичность таких не-селективных лекарственных препаратов, как ДОКС, обеспечить их целевую доставку в пораженные клетки с последующим пролонгированным выделением.

Среди органических и полимерных носителей можно отметить апоферритин [3], биодegradируемые полиэлектролитные капсулы, модифицированные гематином [7], сульфатом декстрана и поли-L-аргинином [8], производные циклодекстрина с липоевой кислотой [9] или наногели декстрина [10], синтетические биосовместимые полимеры и сополимеры [11, 12], наночастицы полипиррола и поли(2-диэтиламино)этил метакрилата [13] и др. Более подробную информацию можно найти в обзорах [14, 15]. Но наиболее популярным в ряду подобного рода носителей является полученный полимеризацией N-винилпирролидона (ВП) и обладающий уникальными физико-химическими свойствами поливинилпирролидон (ПВП): он химически инертен, бесцветен, термостоек и рН-стабилен, хорошо растворим в воде, буферных растворах и в органических растворителях различной полярности, отличается биосовместимостью и высокой сорбционной способностью [16].

Полимер улучшает биодоступность плохо растворимых в воде лекарственных средств, в то же время защищая их от внешних факторов (кислород, рН, и температура). Однако сам ПВП обладает недостаточной амфифильностью и не реагирует на изменение рН и температуры среды, что ограничивает возможности контролируемого высвобождения лекарства. Для преодоления существующих недостатков ПВП используют в составе различных нанокомпозигов — слоистого силиката лапонита [17], системы ДОКС-ПВП-наночастицы золота (DOX@PVP-AuNPs) [18] либо в виде сополимеров, имеющих высокую вариабельность свойств и показывающих широкие возможности при формировании наночастиц различной морфологии. Так, сополимер ПВП-блок-поли(4-винилпиридин) хорошо растворим и в воде, и в буферных растворах в широком диапазоне рН [4], не адсорбируется на белках плазмы и эритроцитах [4] и может быть использован как носитель ДОКС [11, 14].

Большие перспективы имеют биосовместимые сополимеры N-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля (ДМТЭГ) — ВП-ДМТЭГ и тройные (терполимеры, ТП) — с метакриловой кислотой (МАК) — ВП-МАК-ДМТЭГ с ответвлениями в боковых цепях [19]. Они характеризуются

контролируемыми размерами и молекулярной массой, амфифильностью, а также способны к самоорганизации в полярных средах. Малые размеры индивидуальных макромолекул и их агрегатов в воде способствуют эффективному проникновению в клетки и ткани. На их основе были получены и исследованы наноструктуры, содержащие биологически активные соединения (БАС) различной природы: метформин — хорошо известный антидиабетический препарат [20], липофильные органические комплексы платины(IV) с противоопухолевой активностью [21–25], тетрафенилпорфиринат цинка как средство визуализации процесса внутриклеточного накопления [25, 26], используемые в фотодинамической терапии красители бенгальский розовый и метилфеофорбид *a* [27, 28], α -токоферол (витамин группы E) [29] и др. Была также показана *in vitro* высокая биосовместимость этих полимерных носителей и их способность проникать в раковые клетки *HeLa* [30, 31], а наноструктур ТП-ДОКС — и в нормальные клетки *Vero* [30, 32]. Это свидетельствует о перспективности разработанных материалов для внутриклеточной доставки БАС.

Сополимеры ВП с (ди)метакрилатами и наноструктуры БАС на их основе [19–30] были охарактеризованы комплексом экспериментальных методов, включая просвечивающую и сканирующую электронную микроскопию, электронную абсорбционную, а также ЭПР- и ЯМР-спектроскопию, динамическое рассеяние света (ДРС), эксклюзионную хроматографию, термогравиметрию и дифференциальную сканирующую калориметрию. В числе основных методов характеристики — квантово-химическое моделирование наноструктур БАС-сополимер [28, 29, 31], а также их электрохимические исследования [21–30]. В частности, методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) было обнаружено, что бенгальский розовый образует комплекс с сополимерами на основе ВП; это было независимо подтверждено квантово-химическими расчетами [27, 28]. Ранее нами также было показано, что электрохимические свойства и ряда других соединений — тетрафенилпорфирината цинка [25, 26] и различных комплексов Pt(IV) [21–25] в полимерных частицах существенно изменяются. Однако ряд вопросов, касающихся энергетических характеристик наноструктур БАС-сополимер, их строения и связывания БАС с сополимером, сходства и отличия

от свободных форм БАС, все еще остаются открытыми.

Цель настоящей работы — сравнительное исследование электрохимического поведения свободной и инкапсулированной в сополимер ВП-МАК-ДМТЭГ форм доксорубицина на стеклоуглеродном электроде (СУЭ) и квантово-химический анализ природы связывания в структурах ДОКС-сополимер.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали тройной сополимер N-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля и метакриловой кислотой ВП-МАК-ДМТЭГ, синтезированный из мономерной смеси мольного состава 98 : 2 : 2 в этаноле и детально охарактеризованный в работах [19, 31]. Фармацевтический препарат доксорубин гидрохлорид (Доксорубин-Тева, “Фармахеми Б.В.”, Нидерланды) с содержанием основного вещества около 20%; наполнитель (вспомогательное вещество) — моногидрат лактозы, компоненты буферных растворов (Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4) и неорганические соли (NaCl , KCl) квалификации “ос. ч.” использовали без дополнительной очистки. Все растворы готовили на тридистиллате, а для их контроля в процессе электрохимического эксперимента (до и после) использовали спектрофотометр WPA (Великобритания). Концентрацию ДОКС в фармпрепарате определяли спектроскопически, из калибровочных кривых, по полосе поглощения около 500 нм в спектрах водных растворов ДОКС, сополимера и полимерных композиций, толщина кювет — 0,2, 0,5, 1 или 2 см.

Для получения систем ДОКС на основе тройного сополимера ВП-МАК-ДМТЭГ использовали раствор сополимера в изопропанол (2 мг/мл) объемом 44 мл, в который добавляли по каплям 2,75 мл раствора ДОКС при постоянном перемешивании магнитной мешалкой. Содержание ДОКС составляло 3,1 мас. % в расчете на сополимер. Сушили от растворителей на воздухе и в вакууме до постоянного веса. Порошок полимерной композиции использовали для электрохимических измерений.

Электрохимические исследования проводили в трехэлектродной стеклянной ячейке без разделения катодного и анодного пространств, объем рабочего раствора — от 5 до 15 см³ с использованием универсального быстродействующего потенциостата-гальваностата Autolab/

PGSTAT302N (ЕСОСНЕМЕ, Нидерланды) методами ЦВА и квадратно-волновой (КВВА) вольтамперометрии. Рабочие растворы перед экспериментами деаэрировали путем очередного наложения вакуума и заполнения электрохимических ячеек аргоном. В процессе подготовки, а также в ходе электрохимических измерений над растворами поддерживалось небольшое избыточное давление аргона (~20 мбар) при помощи вакуумно-аргоновой линии Шленка [21, 24–28, 30, 33, 34]. Все электрохимические измерения выполняли при комнатной температуре в нейтральном водном фосфатном буферном растворе с pH 7,24, суммарная концентрация компонентов ~0,13 М. Диапазон скоростей развертки ν 0,01–2 В/с; в КВВА шаг по потенциалу — 0,005 В, амплитуда — 0,02 В, частота — 25 Гц. Дисковый стеклоуглеродный электрод диаметром \varnothing ~3 мм использовали в качестве рабочего, Pt-проволоку — вспомогательного и хлоридсеребряный ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{нас.}}$) — электрода сравнения, относительно которого приведены все потенциалы (кроме специально отмеченных случаев). До начала эксперимента СУЭ полировали алмазной суспензией (диаметр частиц ~1, затем ~0,25 мкм), после этого очищали ультразвуковой обработкой. Поскольку ДОКС сильно и необратимо адсорбируется на СУЭ, в соответствии с рекомендациями [9, 35], необходима тщательная очистка электрода. Поэтому в стандартную процедуру его подготовки была введена стадия обработки смесью $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ с последующей попеременной тщательной отмывкой этанолом и тридистиллатом. Более подробно экспериментальная процедура описана в [21, 24–28, 30].

Методом динамического рассеяния света определяли гидродинамические радиусы R_h сополимера и полимерных структур ДОКС. При подготовке образцов для измерений водные буферные растворы фильтровали, используя фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. Перед измерением виалы с раствором термостатировали при заданной температуре в течение 20 мин. ДРС-измерения проводили с использованием установки Photocor Compact instrument (Photocor LTD, РФ), оснащенной диодным лазером с длиной волны 654 нм. Угол детектирования при анализе растворов сополимера и полимерных структур ДОКС составлял 90°. Обработку экспериментальных данных проводили с помощью программного обеспечения DynaLS, версия 2.8.3. Кривые распределения по размерам рассеивающих центров получены

путем обработки результатов измерения флуктуаций интенсивности рассеяния растворами. Величины R_h определяли по уравнению Эйнштейна–Стокса

$$D = kT/6\pi\eta R_h,$$

где D — коэффициент диффузии частицы, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, η — вязкость среды.

Квантово-химические расчеты проводили с помощью полуэмпирического метода AM1 в программе Gaussian 09 [36] и в рамках теории функционала плотности (DFT) (PBE/SBK). В программе PRIRODA [37] моделировался участок сополимера, состоящий из максимально доступного для расчетов количества звеньев ВП и ДМТЭГ в экспериментально найденном мольном соотношении. Оптимизацию молекулы ДОКС проводили также в программе Gaussian 09 [36]. В качестве метода и базиса применяли гибридный функционал TPSSh и базисный набор 6-311++G**//6-31G*. Полученную геометрию использовали для моделирования системы “хозяин-гость”. Оно проводилось теми же методами, что и участки сополимера. На следующем этапе для изучения отдельных образующихся связей с помощью метода QTAIM и моделирования TDDFT спектров, снова использовали Gaussian 09 (TPSSh/311++G**//6-31G*).

Для анализа волновых функций с помощью QTAIM использовали программный пакет AIMALL (версия 10.05.04) [38]. Волновые функции структур рассчитывали в тех же приближениях, что и оптимизация геометрии небольших участков сополимеров. В частности, из анализа волновых функций находили энергии межмолекулярных связей (E_{bd}), электронную плотность (ρ) и лапласиан электронной плотности ($\nabla^2\rho$) в критических точках связи. Энергии межмолекулярных связей рассчитывали по формуле $E_{a-b} \approx 1/2v_c(r)$ [39], где E_{a-b} — энергия связи А–В, а $v_c(r)$ — плотность потенциальной энергии в критической точке связи А–В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимия хинонов в протонных и апротонных средах

Основные закономерности электровосстановления (ЭВ) и электроокисления (ЭО) хинонов были установлены еще к началу 60-х годов

прошлого века, см., например, [40–42]. Так, простейший представитель хинонов — *para*-бензохинон $p\text{-O}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}$ в неводных растворителях восстанавливается обратимо в две одноэлектронные стадии (схема 1) [40–43]:

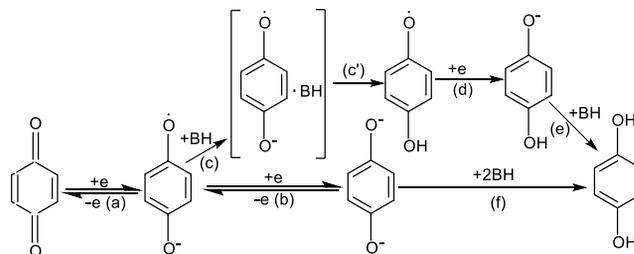


Схема 1. Общий механизм электровосстановления хинонов в протонных средах (стадии a, c, c', d, e) и апротонных (стадии a, b, f).

Примерно по такой же схеме восстанавливаются и другие хиноны — нафтохинон, антрахинон и их производные. После переноса первого электрона образуется анион-радикал — семихинон (стадия a), который присоединяет 2-й электрон с образованием дианиона (стадия b). Дианион присоединяет протоны из растворителя (донора протонов ВН), образуя в простейшем случае гидрохинон (стадия f). Последующие превращения донора протонов на схеме не показаны. В отдельных случаях не исключена и димеризация семихинона, для анион-радикалов ароматических соединений такая реакция достаточно характерна [44].

Однако последовательное раздельное одноэлектронное восстановление хинонов наблюдается лишь в апротонных средах, в протонных же растворителях, как правило, имеется одна обратимая двухэлектронная волна [40, 41, 43]. Поскольку протонирование отрицательно заряженных интермедиатов и радикальных частиц обычно предваряет перенос заряда [45, 46], до наступления стадии d, скорее всего, происходит следующий процесс, достаточно быстрый — образование метастабильного комплекса с переносом заряда интермедиат-донор протона (стадия c). Потенциал ЭВ хинонов в водных и водно-органических средах зависит от рН.

Основные закономерности электровосстановления хинонов были установлены еще на Hg-электроде, который сейчас используется гораздо реже. Но на ртутном электроде невозможно изучать ЭО деполаризаторов

при $E \geq \sim + (0.2-0.4)$ В вследствие окисления самого электрода [47], к тому же в ходе адсорбции карбонильных соединений на поляризованной поверхности Hg не исключено образование ртуторганических производных [47]. Для электроаналитического определения, особенно в комбинации с жидкостной хроматографией, более пригодны твердые электроды: для них, по мнению [48], выше чувствительность и меньше уровень фоновых шумов.

Электроокисление также было исследовано достаточно подробно. При ЭО простейшего представителя — гидрохинона в водных средах с высоким выходом образуется нерастворимый хингидрон, а в апротонных — протонированный хинон (на схеме 2 эта стадия не приводится). Механизм ЕСЕ-процесса оказался достаточно сложным, а полученные результаты — противоречивыми, особенно, что касается числа участвующих электронов n , природы интермедиатов и промежуточных стадий. Но в целом он может быть описан схемой 2 [41–43]:

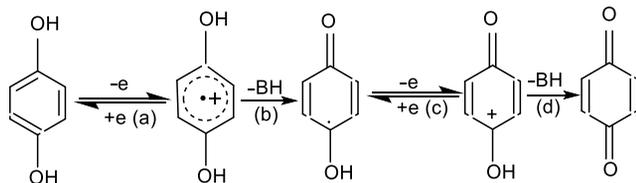


Схема 2. Общий механизм электроокисления гидрохинонов в апротонных средах.

Принято считать, что в апротонных средах имеются две одноэлектронных обратимых волны, примерно соответствующие стадиям а и с, а в протонных — одна двухэлектронная обратимая или квазиобратимая волна.

*Электродные реакции
и адсорбция ДОКС в протонных средах
на различных электродах*

Антибиотик антрациклинового ряда доксорубин (ДОКС, адриамицин, pK_a 8.6) (8S,10S)-10-(4-амино-5-гидрокси-6-метил-тетрагидро-2H-пиран-2-илокси)-6,8,11-тригидрокси-8-(2-гидроксиацетил)-1-метокси-7,8,9,10-тетрагидротетрацен-5,12-дион принадлежит к производным хинона и отличается высокой активностью (химической и электрохимической). В значительной степени она обусловлена наличием в его составе двух реакционных

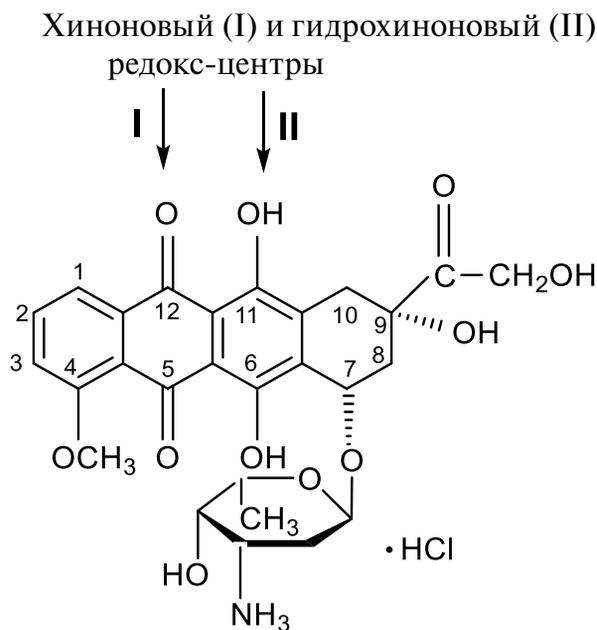


Рис. 1. Структурная формула доксорубина.

центров — хинонового и гидрохинонового (рис. 1). ДОКС представляет собой полярную молекулу с высокой делокализацией заряда и является хорошим акцептором электронов.

Многие авторы уделили значительное внимание исследованию электрохимических свойств ДОКС [9, 35, 48–65] и его электроаналитическому определению [35, 58, 60, 61, 65–74] — вначале на Hg [49–53, 58, 60, 66], а затем на ряде твердых электродов — Au, амальгаме Ag, Pt — и различных видах углерода — графите, пирографите (ПГ), базальной плоскости пиролитического графита (БППГ) [48, 54, 56, 57, 59–61, 65, 67–74], но в первую очередь на углеродном пастовом электроде (УПЭ). Фарадеевские сигналы на таких электродах выше, чем, например, на стеклоуглеродном, для которого систематических данных существенно меньше [9, 35, 61, 75]. По данным [48–61], в протонных средах ДОКС восстанавливается аналогично классическим хиноновым производным — в одну обратимую двухэлектронную волну (схема 3; степень обратимости стадий не учитывается). Восстановлению подвергаются хиноновые группы молекулы в положениях 5, 12 антрациклинового хромофора [35, 49, 53, 56]. Согласно [53], равновесный потенциал E^0 стадии а равен -0.61 В (рН 7.6), (-0.57 В по данным импульсного радиолитического анализа [64]; рН 7.0) отн. нас.к.э.

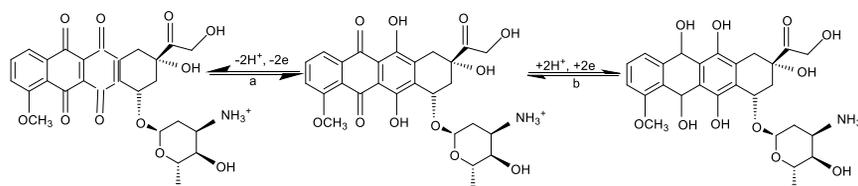


Схема 3. Общий механизм ЭВ и ЭО ДОКС в протогенных средах.

Катодный вольтамперометрический пик, соответствующий этому процессу, в нейтральных средах раздваивается, и при потенциалах на ~ 0.03 В более отрицательных появляется новый пик, если скорость развертки $v \leq 0.01$ – 0.1 В/с [49, 51, 53]. В кислых средах раздвоения нет. Практически полная обратимость электронного переноса наблюдается лишь при $v \geq 0.5$ В/с [53]. Как и для других хинонов, от рН зависит не только $E_{\text{ЭВ}}$ ДОКС, но также и характер ЭВ в водных и водно-органических средах [35, 48, 52, 60, 65]. Так, на УПЭ обратимое ЭВ наблюдается лишь в нейтральной и сильно кислой областях — при рН около 2.3 [48]. Высота этого пика на КВВА зависит от рН среды. Так, на амальгаме Ag она максимальна при рН 5–6 в буфере Бриттона–Робинсона, но снижается в несколько раз при рН 7–8 и 2–4 [65]. При рН 4.5 есть два катодных пика, один из которых полностью необратим, а в нейтральной области — лишь один [48].

Причина такого раздвоения катодного пика точно не установлена. Одни авторы [53] полагают, что оно обусловлено дегликолизацией (отщепление гликозидной группы из положения 7 ДОКС с образованием деоксиагликона), другие [49, 50, 52] связывают появление двух пиков с восстановлением двух форм ДОКС — адсорбированной и диффундирующей из объема, имеющих различные энергетические характеристики.

При более отрицательных потенциалах (-1.18 и -1.41 В) на ртутном электроде имеются еще две волны, уже необратимых [49]; их приписывают последовательному одноэлектронному ЭВ карбонильной группы в боковой цепи положения 9.

Электроокислению подвергается дигидрохиноновый фрагмент молекулы в положениях 6, 11 [48]. Согласно [61], при $v \leq 0.01$ В/с этот процесс обратим, его потенциал на СУЭ не зависит от v в диапазоне 0.001 – 0.01 В/с и составляет около $+0.53$ В нас.к.э. (рН 4.5); близкие величины получили и авторы [55] на БППГ в тех же условиях. С увеличением v ЭО становится

квазиобратимым, а при $v \geq 0.1$ – 0.2 В/с — практически необратимым: так, разность потенциалов анодного и катодного пиков ΔE составляет при рН 4.5 около 0.15 В для БППГ [55] и УПЭ [48]. По мнению авторов [55], это означает, что скорость электронного переноса в гидрохиноновом фрагменте значительно ниже, чем в хиноновом. На это указывают и данные переменноточковой фазочувствительной вольтамперометрии — кажущаяся компонента ЭО гидрохинонового фрагмента редокс-системы оказалась настолько мала, что даже при частоте 100 Гц авторам [55] не удалось получить количественных данных. Однако на УПЭ (10^{-4} М ДОКС, буфер Уольполя, рН 4.5, $v = 0.34$ В/с) процесс ЭВ, согласно [48], необратим. Потенциал окисления гидрохинонового фрагмента ДОКС на твердых электродах также зависит от рН, причем $dE/dpH \sim 0.06$ В [35, 61, 69]. В целом ЦВА-кривые на разных электродах имеют близкий вид, содержат катодно-анодные пики на катодной ветви при E около $-(0.45$ – $0.65)$ В, и анодно-катодные пики около $+(0.30$ – $0.70)$ В — на анодной, в зависимости от рН, скорости развертки, природы электрода и других условий эксперимента [35].

ДОКС хорошо адсорбируется на ртутном [50–57] и углеродном электродах — СУЭ, УПЭ и других [56, 57, 61, 69] — предельное заполнение СУ-электрода достигается уже при объемной концентрации ДОКС 9×10^{-7} М [61]. Из-за этого зависимость тока окисления ДОКС от концентрации в интервале 10^{-4} – 10^{-8} М на УПЭ нелинейна [48]. Показано также, что адсорбция на СУЭ является необратимой [61]. Авторы [51–55] подробно исследовали адсорбционное поведение ДОКС, были определены его основные адсорбционные параметры на ртутном [51] и ПГ-электродах [54]. Показано, что на Hg-электроде в ацетатном буфере с рН 4.5 величина предельной адсорбции Γ_{∞} в области максимального заполнения (при $E = -0.2$ В, т.е. вблизи ТНЗ) составляет: $\Gamma_{\infty} = 1.1 \times 10^{-10}$ моль/см², а величина аттракционной постоянной $a = 1.66$ (1.51 при рН 7.6 [54]), что указывает на сильные

взаимодействия в адсорбционном слое. Отметим при этом, что сам ДОКС лучше растворяется в кислых и щелочных водных буферных растворах, но значительно хуже — в нейтральных и в воде, где он склонен к образованию ассоциатов [76]. Наши исследования, однако, показали, что в интервале концентраций 10^{-5} – 10^{-4} М ДОКС в воде выполняется закон Бугера–Ламберта–Бера, т.е. соединение находится в растворе в молекулярной форме либо в виде агрегатов малого размера [30].

*Электрохимическая характеристика
фоновых растворов и ДРС-исследования
буферных растворов ДОКС и ТП-ДОКС*

Таким образом, электрохимические свойства ДОКС изучены достаточно подробно, а имеющиеся в литературе данные представляют основу для настоящего исследования и позволяют выбрать оптимальные условия для измерений. Так, все эксперименты проведены нами в водном фосфатном буферном растворе с учетом близости к физиологическому значению pH (7.2–7.4). Константы связывания ДОКС с различными носителями (например, с производными декстрина [9]) при этих значениях pH выше, чем при $\text{pH} < 7$.

Поскольку в работе использовали не индивидуальный доксорубин гидрохлорид, а его коммерческий препарат, до начала исследований необходимо было проверить электрохимические и адсорбционные свойства препарата, каждого из его вспомогательных компонентов в отдельности, а особенно наполнителя — моногидрата лактозы, а также их влияние на вольтамперометрические характеристики ДОКС. ЦВА-кривые фона различного состава были получены в тех же условиях, что и для самого ДОКС в инкапсулированной и свободной формах — диапазон потенциалов от -1.0 до $+1.1$ В, скорость развертки 0.02 – 2 В/с (рис. 2). Видно, что на кривых во всех случаях не наблюдается каких-либо особенностей³. Более того, ЦВА-кривые и в чистом буфере, и в присутствии ТП, и с добавками лактозы практически совпали.

Растворы ТП и ТП-ДОКС были исследованы методом ДРС. На рис. 3 приведены кривые распределения интенсивности рассеяния света по размерам частиц ТП при невысокой

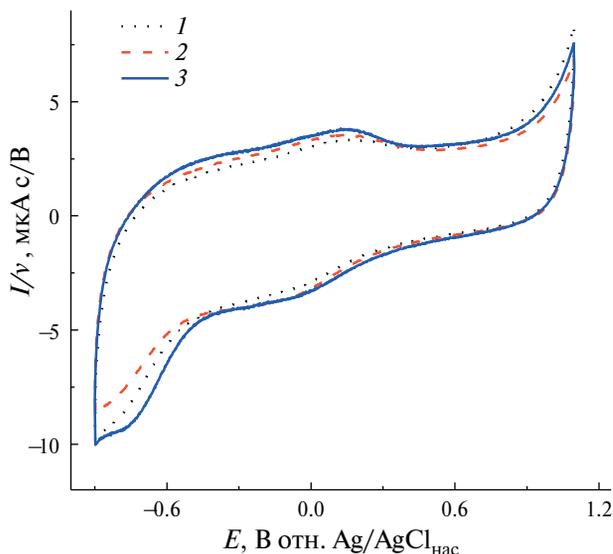


Рис. 2. Сравнение ЦВА-кривых фона, полученных при $v = 0.1$ В/с в водном фосфатном буферном растворе с pH 7.24: 1 — буферный раствор; 2 — буферный раствор + 0.3 мг/мл ТП; 3 — буферный раствор + 0.3 мг/мл ТП + 8.5×10^{-4} М лактозы.

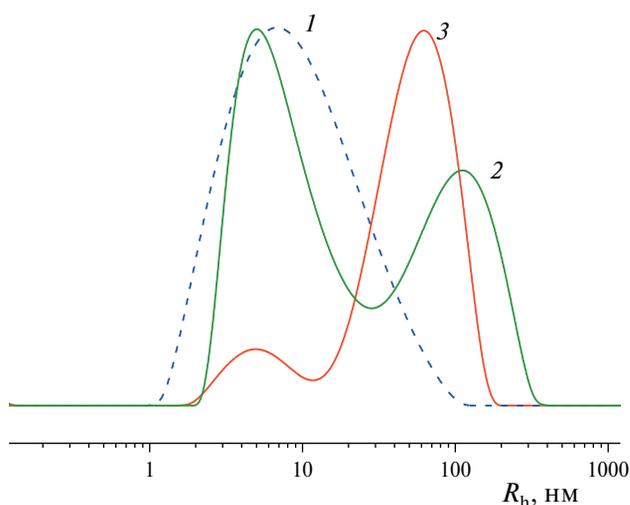


Рис. 3. Распределение интенсивности рассеяния света по размерам частиц в водных буферных растворах терполимера ВП-МАК-ДМТЭГ (1, 2) и полимерной композиции ТП-ДОКС (3). Концентрации ТП — 1 (1) и 3.5 мг/мл (2), полимерной композиции ТП-ДОКС (3) — 1 мг/мл, 25°C . pH 7.2–7.4 с добавками NaCl (137 мМ) и KCl (2.68 мМ).

и средней концентрация сополимера в фосфатных буферных растворах с pH 7.2–7.4. В диапазоне 0.1 – 1000 нм в разбавленном растворе

³ Иногда около -0.7 В появляется небольшой катодный пик ($i_{\text{max}} \leq 0.02$ мкА), связанный, по всей видимости, с присутствием следов кислорода, от которых избавиться непросто. Но при тщательной продувке раствора он исчезает, а из раствора, содержащего инкапсулированный ДОКС, кислород удаляется быстрее.

сополимера имеется один пик, в максимуме которого значение R_h составляет около 7 нм. В более концентрированном растворе появляется второй пик с $R_h \sim 100$ нм, и распределение становится бимодальным. Пики следует отнести к отдельным макромолекулам и их агрегатам соответственно. Кривая распределения раствора полимерной композиции ДОКС значительно изменяется: второй пик сдвигается в область меньших значений R_h (~ 66 нм) и возрастает его интенсивность, что свидетельствует

о присутствии в растворе полимерной структуры ДОКС, стабильной в исследованном диапазоне температур (25–45°C). Данные ДРС указывают на образование структуры типа “гость-хозяин” как результат проникновения молекул ДОКС в полости наночастиц сополимера. В подобных наносистемах, как известно [77], протекает значительное число самых разных и практически важных электродных процессов, а их закономерности могут быть иными, чем в случае истинных растворов.

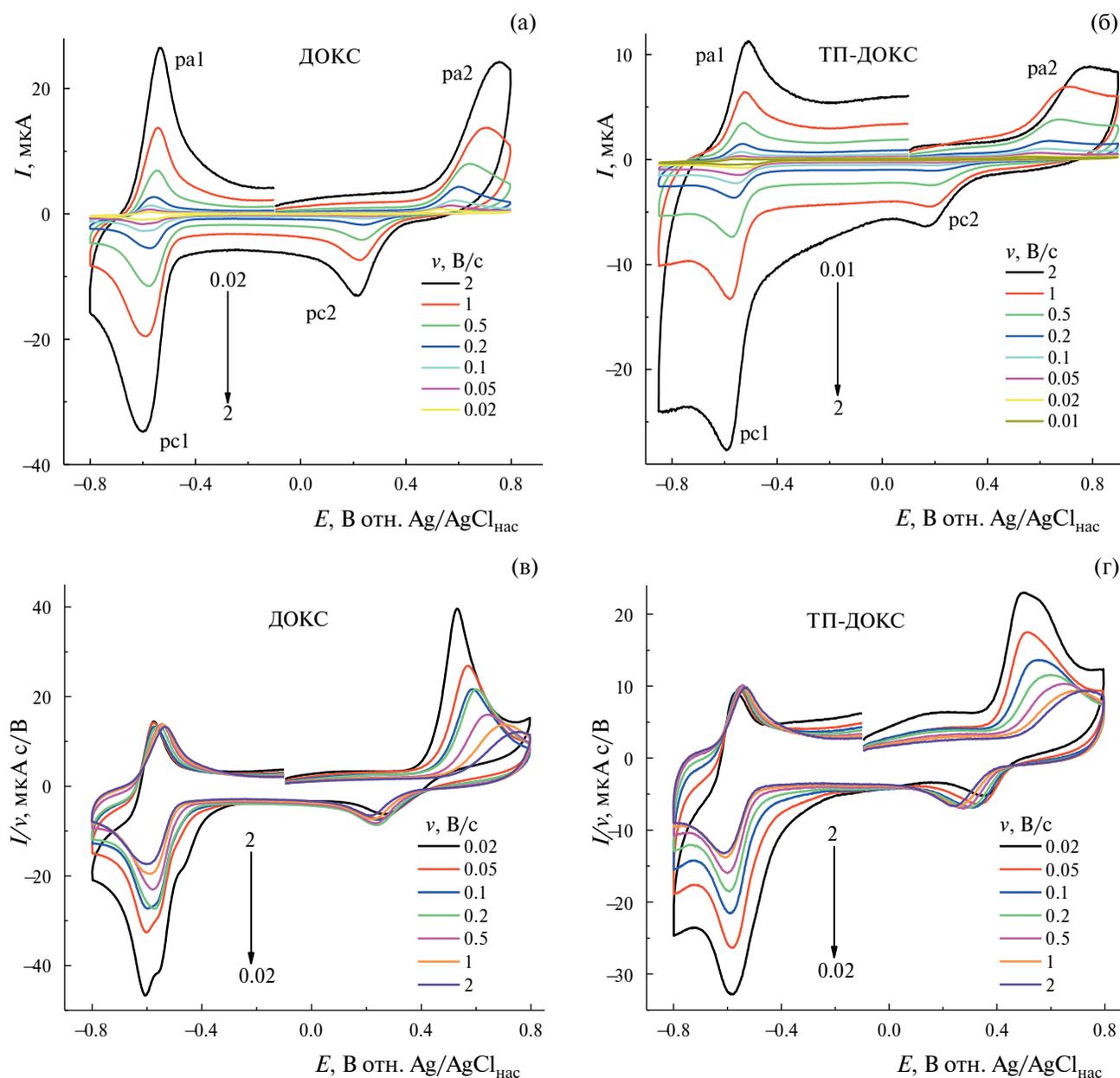


Рис. 4. ЦВА-кривые ДОКС (а) и ТП-ДОКС (б) в водном фосфатном буферном растворе (рН 7.24) на СУ-электроде в координатах I, E при скоростях развертки $v = 0.01–2$ В/с. Концентрация ДОКС 4.0×10^{-5} (а) и 1.4×10^{-5} М (б); (в), (г) — кривые рис. (а) и (б) в координатах $I/v, E$. 1-й скан.

Сравнительное электрохимическое исследование свободной и инкапсулированной в ТП форм ДОКС

После детальной характеристики фона и определения области E идеальной поляризуемости было предпринято сравнительное исследование свободной и инкапсулированной в терполимер форм ДОКС методами ЦВА и КВВА. В работе в основном приводятся данные, полученные при 1-м сканировании развертки потенциала. Видно, что электродный процесс протекает по единому механизму, характерному для восстановления-окисления соединений хинонового ряда, к которым относится и ДОКС. ЦВА-кривые в диапазоне потенциалов от -1 до $+1$ В содержат две пары двухэлектронных редокс-пиков, соответствующих, скорее, необратимому (или, возможно, квазиобратимому) анодному окислению ($pa2/pc2$) в интервале $+(0.3-0.6)$ и практически обратимому катодному восстановлению ДОКС ($pc1/pa1$) при E около -0.6 В (рис. 4а), что в основном согласуется с литературными данными для большинства электродов [35, 48–61, 69]. При сканировании в катодном направлении и скоростях развертки ≤ 0.5 В/с наблюдаются два слабо выраженных пика ЭВ, которые при $v \geq 0.5-1$ В/с сливаются в один пик, тоже не очень хорошо разрешенный. На обратной, анодной ветви ЦВА-кривой всегда наблюдается один четко выраженный пик. Так как скорость развертки и, соответственно, высота пиков изменялись в достаточно большом диапазоне, а поэтому на общем графике кривые сливались при средних и особенно малых v , то для большей наглядности и выявления

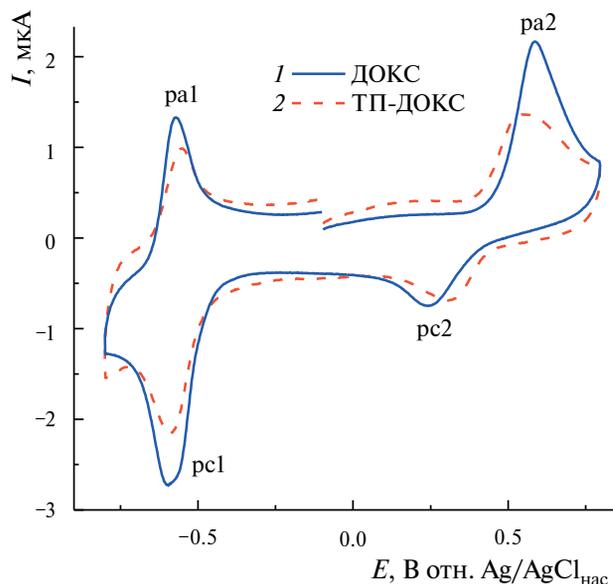


Рис. 5. ЦВА-кривые ДОКС (1) и ТП-ДОКС (2) из рис. 4а, 4б. $v = 0.1$ В/с.

характера электродных процессов (диффузионные, адсорбционные, диффузионно-адсорбционные) эти I, E -зависимости (рис. 4а, 4б) были также перестроены в различных координатах — I/v , E (рис. 4в, 4г) и $I/v^{0.5}$, E (кривые не приведены).

В электрохимическом поведении ДОКС и наноструктуры ТП-ДОКС имеются некоторые отличия (рис. 4а, 4б). Для наглядности сравнения на рис. 5 для этих форм приведены кривые из рис. 4а, 4б, полученные при $v = 0.1$ В/с. Видно, что пик $pc1$ смещается к более, а пик $pa1$ — к менее отрицательным потенциалам, т.е.

Таблица 1. Потенциалы катодных (E_{pc1} , E_{pc2}) и анодных (E_{pa1} , E_{pa2}) пиков (В) ДОКС и структур ТП-ДОКС, их разность ΔE , формальные редокс-потенциалы $E_{pc1/pa1}^0$ и $E_{pa2/pc2}^0$, определяемые при разных диапазонах и направлениях развертки потенциала. $v = 0.1$ В/с

Деполаризатор	E_p , В (из рис. 5). Диапазон E : $-0.8...+0.8$ В, направление развертки $-0.1 \rightarrow +0.8 \rightarrow -0.8$							
	E_{pc1}	E_{pa1}	ΔE	$E_{pc1/pa1}^0$	E_{pa2}	E_{pc2}	ΔE	$E_{pa2/pc2}^0$
ДОКС	-0.601	-0.571	0.030	-0.586	0.586	0.245	0.341	0.416
ДОКС +ТП	-0.586	-0.554	0.032	-0.570	0.556	0.312	0.244	0.434
	E_p , В (из рис. 6а, 6б). Диапазон катодной развертки: $-0.2...-0.8$ В*				E_p , В (из рис. 9а, 9б) Диапазон анодной развертки: $-0.2...+0.8$ В**			
ДОКС	-0.611	-0.583	0.028	-0.597	0.556	0.245	0.311	0.401
ДОКС +ТП	-0.599	-0.544	0.055	-0.572	0.614	0.198	0.416	0.406

*Направление развертки: $-0.1 \rightarrow -0.8 \rightarrow 0$ В.

**Направление развертки $-0.1 \rightarrow +0.8 \rightarrow -0.2$ В.

ЭВ ДОКС в составе композиции (рс1) протекает несколько труднее по сравнению с несвязанной формой, а реокисление (ра1) — несколько легче, хотя величины ΔE достаточно близки, см. табл. 1. Таким образом, и для свободной формы, и для инкапсулированной пара пиков рс1/ра1 имеет характер обратимого ЭВ/ЭО адсорбированной частицы [78, 79]. В анодной области ситуация обратная — пик рс2 смещается к более, а пик ра2 — к менее положительным потенциалам (рис. 4, табл. 1). Следовательно, в полимерной наноструктуре затрудняется восстановление (рс1) / реокисление (ра1) хинонового фрагмента ДОКС. Заметно облегчается

окисление гидрохинонового центра (ра2) и обратный процесс ревосстановления (рс2). Причина может заключаться в участии этих групп в образовании водородной связи, ее растяжении и ослаблении. Иными словами, окисление инкапсулированной формы протекает легче, а восстановление — труднее, хотя различие потенциалов не превышает нескольких десятков мВ.

Из сравнения рис. 4а, 4в и 4б, 4г видно, что раздвоение катодного пика рс1 для инкапсулированного ДОКС при малых скоростях развертки менее выражено. Если принять точку зрения авторов [53], что такое раздвоение вызвано быстрой

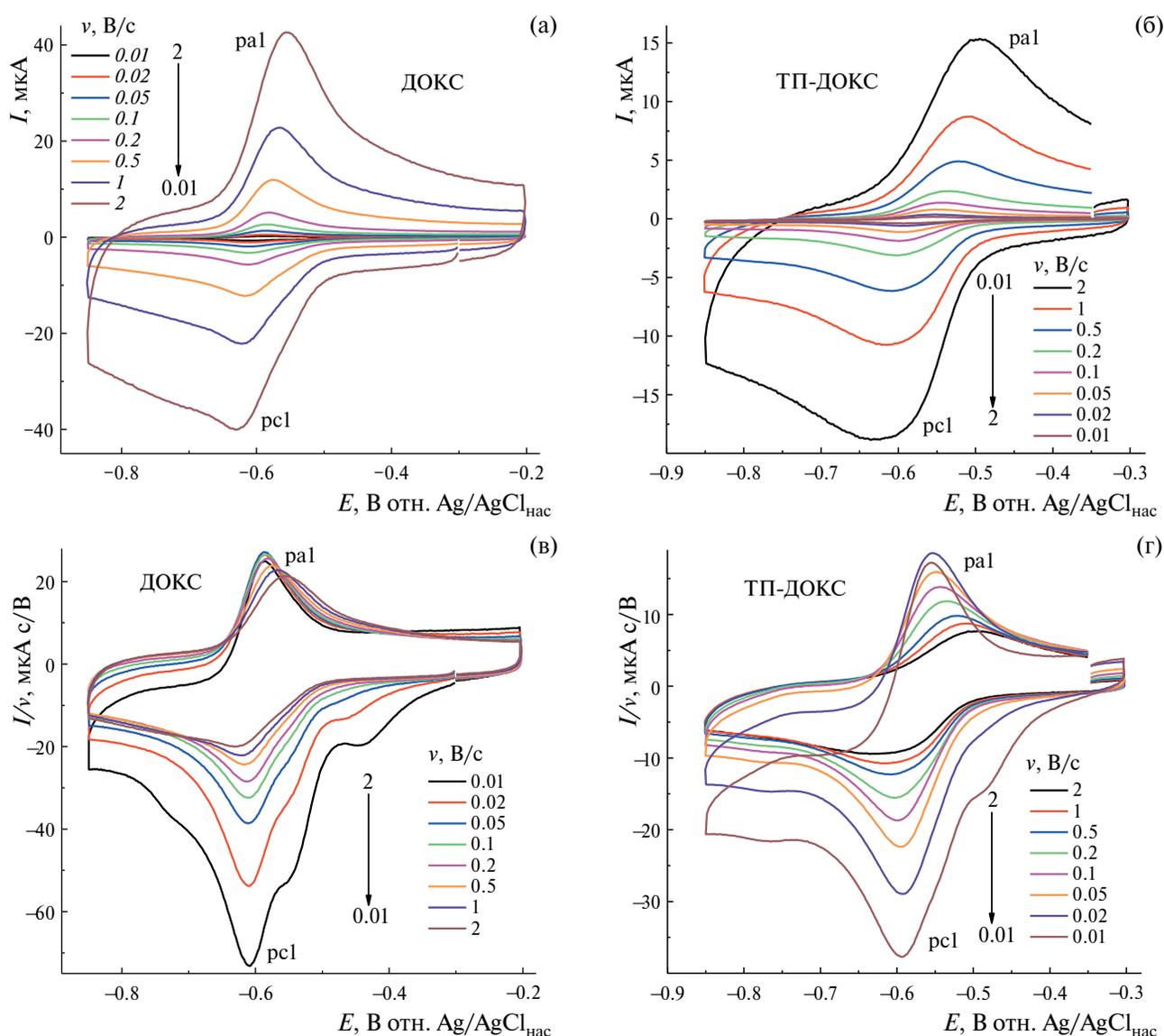


Рис. 6. ЦВА-кривые ДОКС (а) и структуры ТП-ДОКС (б) в области катодных потенциалов в водном фосфатном буферном растворе (рН 7.24) на СУ-электроре в координатах I, E при скоростях развертки v 0.01–2 В/с. Концентрация ДОКС 3.9×10^{-5} (а) и 3.5×10^{-5} М (б); (в), (г) — кривые рис. (а) и (б) в координатах $I/v, E$. 1-й скан.

дегликолизацией после переноса двух электронов и параллельным восстановлением этого продукта при близких E , то тогда следует предположить, что этот процесс затрудняется в полимерной наноструктуре ДОКС. При регистрации ЦВА-кривых в более узком диапазоне E — от -0.2 до -0.9 В, т.е. в области катодной пары пиков (рис. 6а–г) раздвоение катодного пика $pc1$ практически не фиксируется. Слабо выражено такое раздвоение и при самых низких объемных концентрациях ДОКС (ниже 10^{-5} М).

Еще более наглядными в этом смысле оказались данные КВВА. На рис. 7 приведены

соответствующие кривые ДОКС и структуры ТП-ДОКС для того же диапазона потенциалов, что и на рис. 6, полученные при различных частотах ($F = 1–25$ Гц) (а, в) и затем для наглядности нормированные на одинаковую высоту (б, г). Хорошо видно, что с повышением частоты меняется форма и положение катодного пика около -0.6 В, при максимальной частоте (25 Гц) преобладает пик при -0.58 В, а при минимальной (1 Гц) — при -0.56 В. Для свободной формы ДОКС картина менее выражена, однако хорошо видны отклонения при низких частотах (1–10 Гц).

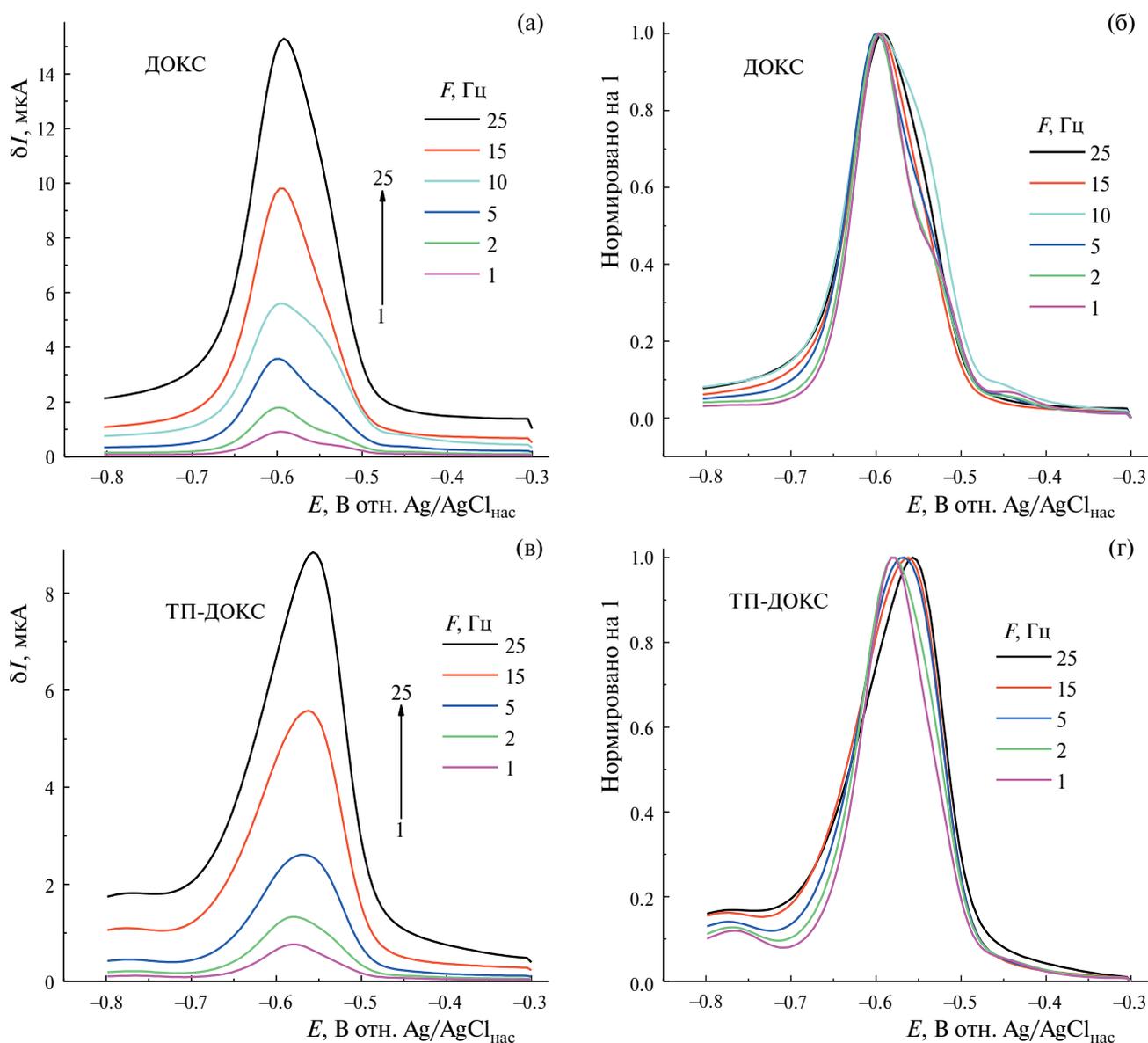


Рис. 7. КВВА ДОКС (а) и структуры ТП-ДОКС (в), полученные при разных частотах и приведенные к 1 (б, г). Концентрация ДОКС 3.9×10^{-5} (а) и 3.5×10^{-5} М (в).

Изменение энергетических характеристик при переходе от свободной формы ДОКС к инкапсулированной в ТП

При переходе от свободной формы ДОКС к инкапсулированной изменяется и сама природа электродного процесса — от чисто адсорбционного в случае свободного ДОКС он переходит к смешанному адсорбционно-диффузионному для ДОКС в составе ТП. Это следует из наклонов зависимостей рис. 6а, 6б, перестроенных в координатах $\lg I_{pc1}, \lg v$ (0.82–0.87 и 0.74–0.76 соответственно, рис. 8).

Анализируя ЦВА-кривые рис. 4 и 6, прежде всего следует отметить, что они не носят чисто диффузионный характер, так как в этом случае все I, E -зависимости в координатах $I/v^{0.5}, E$ (рисунок не приводится) должны были совпасть. Однако не совпадение, а только их близость для ДОКС наблюдается лишь при наименьших скоростях развертки — 0.02 и 0.05 В/с, и только для $pc1$ на катодной ветви, а для анодного пика реокисления $pa1$ какое-либо совпадение полностью отсутствует. Для инкапсулированного ДОКС в этих условиях не наблюдается даже и близости ЦВА. Что касается аналогичных зависимостей в $I/v, E$ -координатах, то они не носят и чисто адсорбционный характер, а совпадают лишь при максимальных скоростях развертки — 1 и 2 В/с

(рис. 4в, 4г и 6в, 6г). Зависимости высот катодных пиков I_{pc1} от скорости развертки ($\lg I_{pc1}, \lg v$) в серии измерений для обеих систем имеют близкий к единице наклон — около 0.80–0.94, что указывает на смешанный адсорбционно-диффузионный контроль транспорта деполяризатора к электроду (часть данных приведена на рис. 8). Или, точнее говоря, на близкий к адсорбционному характер электродного процесса с несущественным вкладом диффузии. Что касается анодного пика реокисления $pa1$ и катодного пика ревосстановления $pc2$, то их высота в координатах I/v примерно одинакова при всех скоростях развертки v . Это также означает обратимость процесса и что интермедиаты, образующиеся при потенциалах, соответствующих пикам $pc1$ и $pa2$, реагируют из адсорбированного состояния, причем этот вывод справедлив как для свободного, так и для инкапсулированного ДОКС. Мы уже отмечали, что на ЭВ ДОКС преимущественно из адсорбированного состояния указывали многие авторы.

На рис. 9 приведены ЦВА-кривые для пары анодно-катодных пиков — $pa2$ и $pc2$, полученные в узком диапазоне анодных потенциалов — от +0.1 до +0.9 (ТП-ДОКС) и от –0.4 до +0.9 В (ДОКС) при анодном направлении развертки. Наблюдаются те же закономерности, что и для

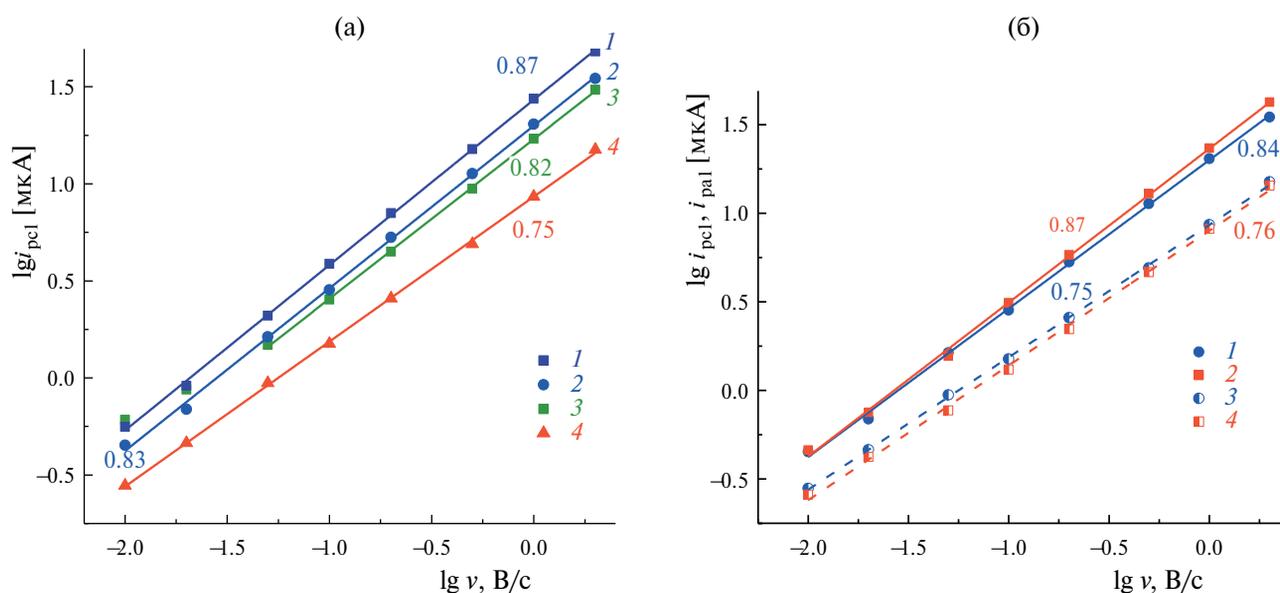


Рис. 8. (а) Зависимости высот катодных пиков i_{pc1} от скорости развертки ($\lg i_{pc1}, \lg v$) для ДОКС различных концентраций — 1.43×10^{-5} (1), 3.5×10^{-6} (2) и 3.9×10^{-5} М (3), и ТП-ДОКС 3.5×10^{-5} М (4); (б) зависимости высот катодных i_{pc1} (1, 3) и анодных i_{pa1} (2, 4) пиков от скорости развертки ($\lg i_{pc1}, i_{pa1}, \lg v$) для 3.5×10^{-6} М ДОКС (1, 2) и 3.5×10^{-5} М ТП-ДОКС (3, 4). Цифры у графиков — величины наклонов. Вычтен емкостной ток.

ЦВА-кривых в широком диапазоне потенциалов: и катодный пик pc_2 , и анодный пик pa_2 по характеру близки к адсорбционным при наибольших скоростях развертки ($v \geq 1-2$ В/с), а пик pa_2 — к диффузионному при наименьших ($v \leq 0.05-0.02$ В/с); в промежуточной области v имеет место смешанный адсорбционно-диффузионный процесс (рис. 9б). Катодный пик pc_2 не похож на диффузионный при всех v , и для него влияние адсорбции выражено больше (рис. 9б).

Потенциалы редокс-пар pc_1/ra_1 ; pc_2/ra_2 и энергии Н-связей между О-атомами ТП и Н-атомами молекулы ДОКС

Данные рис. 4, 6, 9 далее были использованы для оценки формальных редокс-потенциалов E^0 катодных (pc_1/ra_1) редокс-реакций ДОКС и ТП-ДОКС (табл. 1) в предположении, что $n = 2$, и величин E_{pa_2/pc_2} при $v = 0.1$ В/с. Из этой таблицы видно, что катодная пара пиков pc_1/ra_1 действительно отвечает обратимому редокс-процессу, который осуществляется

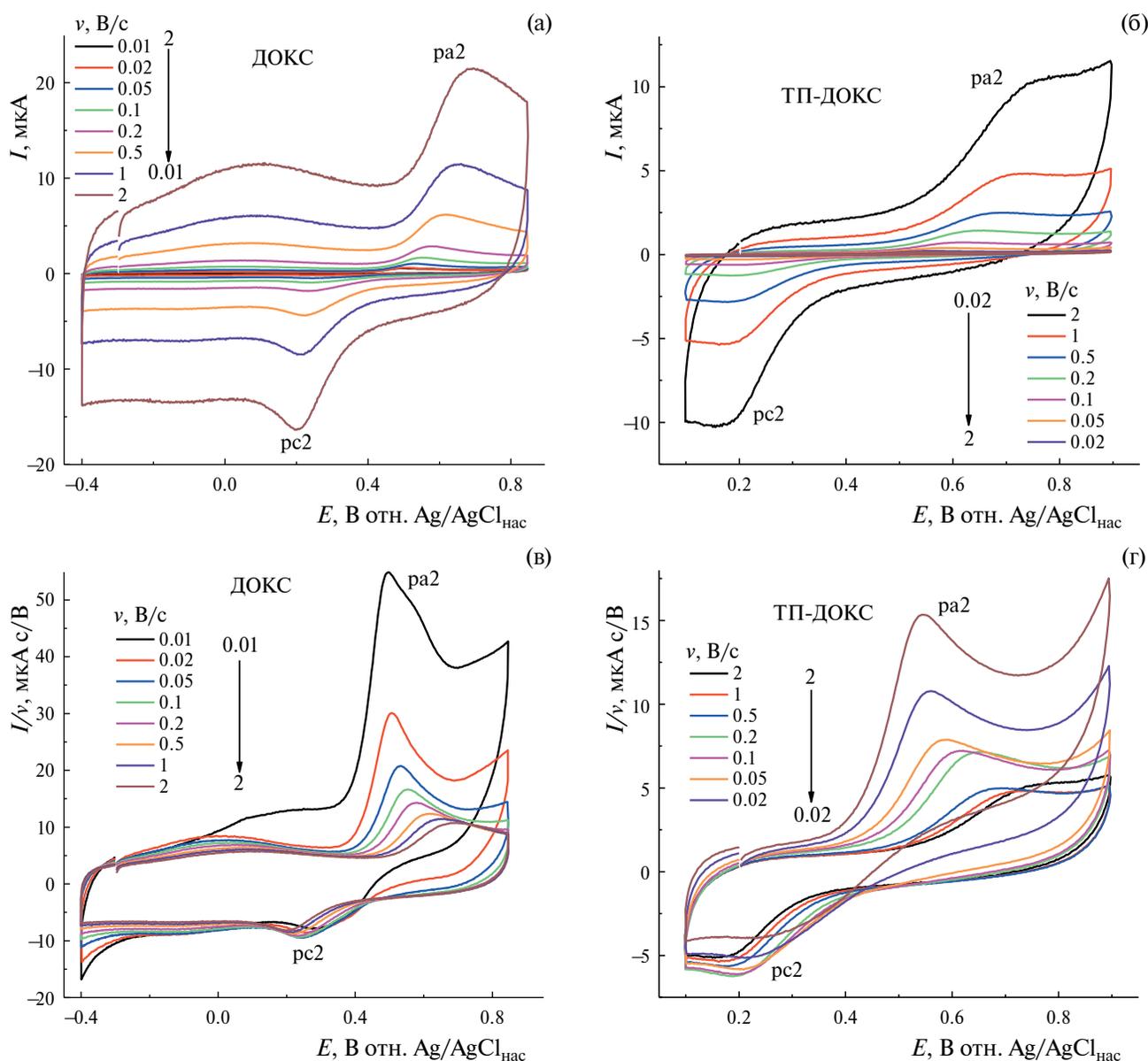


Рис. 9. ЦВА-кривые ДОКС (а), (б) и ТП-ДОКС (в), (г) в области анодных потенциалов в водном фосфатном буферном растворе (рН 7.24) на СУ-электроде в координатах I , E при скоростях развертки v 0.01–2 В/с. Концентрация ДОКС 3.9×10^{-5} (а) и 3.5×10^{-5} М (б); (в), (г) — кривые рис. (а) и (б) в координатах I/v , E . 1-й скан.

Таблица 2. Энергии водородных связей, образованных между О-атомами ТП и Н-атомами молекулы ДОКС

Звено ТП	Электронно-донорные группы ТП	Электронно-акцепторные группы ДОКС	E_{bd} (QТАИМ), ккал моль ⁻¹
МАК	Карбоксильная	СН, ОСН ₃ , ОН ⁻ , NH ₃ ⁺	8.8; 13.3; 12.3; 25.5; 22.1
ВП	Карбонильная группа лактамного цикла ВП	ОН, ОСН ₃ , NH ₃ ⁺	11.8; 9.4; 6.9
ДМТЭГ	Простая эфирная группа	ОН ⁻	1.2; 1.3; 3.5; 6.2

из адсорбированного состояния ($\Delta E \sim 0.03$ В). Отношение токов I_{pc1}/I_{pa1} также близко к 1 (рис. 8б), чего не наблюдается для анодной пары пиков $pc2/pa2$, а $\Delta E > (0.2-0.4)$ В.

Видно также, что величины $E_{pc1/pa1}^0$ и $E_{pc2/pa2}^0$ для систем ДОКС и ТП-ДОКС несколько различаются. При этом имеет значение как начальный потенциал, так и диапазон развертки. Мы полагаем, что это связано с образованием комплексов ТП-ДОКС, для выяснения возможной природы которых было выполнено квантово-химическое моделирование их структуры. Квантово-химические расчеты показали, что между кислородсодержащими группами — донорами электронов сополимера и атомами водорода ОН и NH₃⁺ групп ДОКС возможно образование водородных связей различной прочности и энергетики. В комплексе ТП-ДОКС основным донором электронной плотности являются звенья метакриловой кислоты, которые и образуют самые прочные связи с ДОКС: энергия Н-связи E_{bd} в диапазоне 9–26 ккал/моль, что сравнимо с E_{bd} карбонильной группы лактамного цикла ВП (7–12 ккал/моль) [80], табл. 2. Показано, что звенья ДМТЭГ сополимера также участвуют в образовании комплексов ТП-ДОКС, однако энергия водородных связей в этом случае меньше. Водородные связи между О-атомами ДОКС и Н-атомами сополимера, согласно расчетам, еще слабее и не превышают 3 ккал/моль. В других случаях энергии связи в такого рода наноструктурах могут быть существенно выше: так, расчеты методом DFT показали [81], что в композиции ДОКС-SiO₂-N-(фосфонометил)иминодиуксусная кислота они могут превышать 70 ккал/моль, например в результате образования водородной связи между гидроксилом фосфониевой группы и гидроксилом С(9)-атома ДОКС (не считая дополнительной координации по силанольным группам).

Таким образом, малые отличия в энергетических характеристиках свободной и инкапсулированной форм ДОКС, что следует из данных ЦВА,

неудивительны. Тем не менее, можно полагать, что образование такого комплекса понизит общую цитотоксичность и неселективность ДОКС, а при попадании в опухолевую клетку замедлит его высвобождение.

Изменения энергетических характеристик связанного ДОКС по сравнению с его свободной формой наблюдали, в частности, авторы [71] при изучении взаимодействия ДОКС с ДНК тимуса теленка методом дифференциальной импульсной вольтамперометрии. Было показано [71], что ДОКС (10^{-5} М) в отсутствие ДНК окисляется на СУЭ при +0.41 В отн. нас.к.э. (рН 7.4, нейтральный фосфатный буфер + 0.05 М NaCl, ν 0.033 В/с), и восстанавливается около -0.5 В. Добавки ДНК приводят к образованию аддукта ДНК-ДОКС, что вызывает смещение его потенциалов ЭО в положительную сторону относительно свободной формы ДОКС ($\Delta E_{ЭО} = 0.04$ В). Способность ДОКС к связыванию с ДНК, не слишком прочному, была показана также при помощи электрохемилюминесценции [82]. Электрохимический контроль оказался также эффективным для индикации ковалентного присоединения ДОКС к магнитным наночастицам (смешанные никель-цинковые ферриты Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄), также используемым в качестве носителя лекарственных средств. Методом ЦВА было показано, что потенциалы и форма пиков свободных и ковалентно связанных форм ДОКС заметно различаются, а при помощи пьезокварцевого микровзвешивания получена количественная оценка ДОКС, ковалентно связанного с поверхностью наночастиц [75].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, энергетические характеристики свободной формы доксорубина и инкапсулированной в терполимер N-винилпирролидон-метакриловая кислота-диметакрилат триэтиленгликоля в водных нейтральных буферных

растворах различаются. На основе данных циклической вольтамперометрии и квантово-химического моделирования сделан вывод, что ДОКС связывается с сополимером многочисленными Н-связями с разной длиной и энергией. По всей видимости, это приводит к изменению величин соответствующих формальных редокс-потенциалов E^0 . При этом характер электродного процесса изменяется от практически адсорбционного для свободной формы ДОКС к диффузионно-адсорбционному — для ДОКС в составе полимерного комплекса. Из этих данных следует, что включение ДОКС в полимерную структуру сможет понизить общую токсичность этого лекарственного препарата, достаточно неселективного, обеспечить его целевую доставку в пораженные клетки и последующее пролонгированное выделение/контролируемое высвобождение. Можно полагать, что предлагаемый подход может оказаться полезным и в случае других лекарственных средств.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по госзаданиям 124020500019-2, 124013000692-4.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tacar, O., Sriamornsak, P., Crispin, R., and Dass, C.R., Doxorubicin: an update on anticancer molecular action, toxicity and novel drug delivery systems, *J. Pharm. Pharmacol.*, 2013, vol. 65, p. 157. <https://doi.org/10.1111/j.2042-7158.2012.01567.x>
2. Minotti, G., Menna, P., Salvatorelli, E., Cairo, G., and Gianni, L., Anthracyclines: Molecular advances and pharmacologic developments in antitumor activity and cardiotoxicity, *Pharm. Rev.*, 2004, vol. 56, p. 185. <https://doi.org/10.1124/pr.56.2.6>
3. Tmejova, K., Hnyek, D., Kopel, P., Dostalova, S., Smerkova, K., Stanisavljevic, M., Hoai, V.N., Nejdil, L., Vaculovicova, M., and Krizkova, S., Electrochemical behaviour of doxorubicin encapsulated in apoferritin, *Intern. J. Electrochem. Sci.*, 2013, vol. 8, p. 12658.
4. Mishra, A.K., Lim, J., Lee, J., Park, S., Seo, Y., Hwang, H., and Kim, J.K., Control drug release behavior by highly stable and pH sensitive poly(N-vinylpyrrolidone)-*block*-poly(4-vinylpyridine) copolymer micelles, *Polymer*, 2021, vol. 213, p. 123329. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123329>
5. Sudareva, N., Suvorova, O., Saprykina, N., Vlasova, H., and Vilesov, A., Doxorubicin delivery systems based on doped CaCO₃ cores and polyanion drug conjugates, *J. Microencapsulation*, 2021, vol. 38, p. 164. <https://doi.org/10.1080/02652048.2021.1872724>
6. Torchilin, V.P., Recent approaches to intracellular delivery of drugs and DNA and organelle targeting, *Ann. Rev. Biomed. Eng.*, 2006, vol. 8, p. 343. <https://doi.org/10.1146/annurev.bioeng.8.061505.095735>
7. Румянцева, С.С., Букреева, Т.В. Изменение проницаемости оболочек полиэлектролитных капсул посредством их модификации гематином. *Коллоидный журн.* 2019. Т. 81. С. 508. DOI: 10.1134/S0023291219040141 [Rumyantseva, S.S. and Bukreeva, T.V., Controlling the permeability of polyelectrolyte capsule shells by modifying them with haematin, *Colloid J.*, 2019, vol. 81, p. 446.] <https://doi.org/10.1134/S1061933X19040148>
8. Trushina, D.B., Akasov, R.A., Khovankina, A.V., Borodina, T.N., Bukreeva, T.V., and Markvicheva, E.A., Doxorubicin-loaded biodegradable capsules: Temperature induced shrinking and study of cytotoxicity in vitro, *J. Mol. Liq.*, 2019, vol. 284, p. 215. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.152>
9. Swiech, O., Majdecki, M., Garbacz, P., Gwardys, P., and Bilewicz, R., Impact of pH and cell medium on the interaction of doxorubicin with lipoic acid cyclodextrin conjugate as the drug carrier, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 2020, vol. 97, p. 129. <https://doi.org/10.1007/s10847-020-00994-z>
10. Manchun, S., Dass, C.R., and Sriamornsak, P., Stability of freeze-dried pH-responsive dextrin nanogels containing doxorubicin, *Asian J. Pharm. Sci.*, 2016, vol. 11, p. 648. <https://doi.org/10.1016/j.ajps.2015.09.006>
11. Ma, B., Zhuang, W., Wang, Y., Luo, R., and Wang, Y., pH-sensitive doxorubicin-conjugated prodrug micelles with charge-conversion for cancer therapy, *Acta Biomater.*, 2018, vol. 70, p. 186. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.02.008>
12. Gonçalves, M., Mignani, S., Rodrigues, J., and Tomás, H., A glance over doxorubicin based-nanotherapy: From proof-of-concept studies to solutions in the market, *J. Controlled Release*, 2020, vol. 317, p. 347. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2019.11.016>
13. Gutierrez-Pineda, E., Rocio Caceres-Velez, P., Jose Rodriguez-Presa, M., Moya, S.E., Gervasi, C.A., and Amalvy, J.I., Hybrid conducting composite films based on polypyrrole and poly(2-(diethylamino)ethyl methacrylate) hydrogel nanoparticles for electrochemically controlled drug delivery, *Adv. Mater. Interf.*, 2018, vol. 5, p. 1800968. <https://doi.org/10.1002/admi.201800968>
14. Chen, K., Cai, H., Zhang, H., Zhu, H., Gu, Z., Gong, Q., and Luo, K., Stimuli-responsive polymer-doxorubicin conjugate: Antitumor mechanism and potential as nano-prodrug, *Acta Biomater.*, 2019, vol. 84, p. 339. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.11.050>

15. Santos, R., Cardoso, S., Correia, S., Oliveira, P.J., Santos, M.S., and Moreira, P.I., Doxorubicin: The good, the bad and the ugly effect, *Curr. Med. Chem.*, 2009, vol. 16, p. 3267.
<https://doi.org/10.2174/092986709788803312>
16. Foltmann, H. and Quadir, A., Polyvinylpyrrolidone (PVP) — One of the most widely used excipients in pharmaceuticals: An overview, *Drug Deliv. Technol.*, 2008, vol. 8, p. 22.
17. Wang, J., Wang, G., Sun, Y., Wang, Y., Yang, Y., Yuan, Y., Li, Y., and Liu, C., In Situ formation of pH-/thermo-sensitive nanohybrids via friendly-assembly of poly(N-vinylpyrrolidone) onto LAPONITE®, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 31816.
<https://doi.org/10.1039/C5RA25628C>
18. Ramalingam, V., Varunkumar, K., Ravikumar, V., and Rajaram, R., Target delivery of doxorubicin tethered with PVP stabilized gold nanoparticles for effective treatment of lung cancer, *Sci. Rep.*, 2018, vol. 8, p. 1.
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-22172-5>
19. Курмаз, С.В., Образцова, Н.А., Балакина, А.А., Терентьев, А.А. Получение полимерных наночастиц амфифильного сополимера N-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля и исследование их свойств *in vitro*. *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. Т. 65. С. 2097. [Kurmaz, S.V., Obraztsova, N.A., Balakina, A.A., and Terent'ev, A.A., Preparation of the amphiphilic copolymer of N-vinylpyrrolidone with triethylene glycol dimethacrylate nanoparticles and the study of their properties in vitro, *Russ. Chem. Bull.*, 2016, vol. 65, p. 2097.]
<https://doi.org/10.1007/s11172-016-1558-x>
20. Kurmaz, S.V., Fadeeva, N.V., Soldatova, Y.V., Faingold, I.I., Poletaeva, D.A., Ignat'ev, V.M., Emel'yanova, N.S., Shilov, G.V., and Kotelnikova, R.A., New complexes of metformin based on the copolymer of N-vinylpyrrolidone with triethylene glycol dimethacrylate and their activity in experimental type 2 diabetes mellitus, *J. Polym. Res.*, 2021, vol. 28, p. 345.
<https://doi.org/10.1007/s10965-021-02684-x>
21. Курмаз, С.В., Сень, В.Д., Куликов, А.В., Конев, Д.В., Курмаз, В.А., Балакина, А.А., Терентьев, А.А. Полимерные наночастицы N-винилпирролидона, загруженные органическим аминонитроксильным комплексом платины(IV). Характеризация и исследование цитотоксичности *in vitro*. *Изв. АН. Сер. хим.* 2019. Т. 68. С. 1769. [Kurmaz, S.V., Sen', V.D., Kulikov, A.V., Konev, D.V., Kurmaz, V.A., Balakina, A.A., and Terent'ev, A.A., Polymer nanoparticles of N-vinylpyrrolidone loaded with an organic aminonitroxyl platinum(IV) complex. Characterization and investigation of their in vitro cytotoxicity, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2019, vol. 68, p. 1769.]
<https://doi.org/10.1007/s11172-019-1769-9>
22. Kurmaz, S.V., Fadeeva, N.V., Fedorov, B.S., Kozub, G.I., Emel'yanova, N.S., Kurmaz, V.A., Manzhos, R.A., Balakina, A.A., and Terentyev, A.A., New antitumor hybrid materials based on Pt^{IV} organic complex and polymer nanoparticles consisting of N-vinylpyrrolidone and (di)methacrylates, *Mendeleev Commun.*, 2020, vol. 30, p. 22.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.01.007>
23. Курмаз, С.В., Фадеева, Н.В., Федоров, Б.С., Козуб, Г.И., Курмаз, В.А., Игнат'ев, В.М., Емельянова, Н.С. Амфифильные сополимеры N-винилпирролидона с (ди)метакрилатами как перспективные носители комплекса платины(IV) с противоопухолевой активностью. *Изв. АН. Сер. хим.* 2021. Т. 70. С. 1832. [Kurmaz, S.V., Fadeeva, N.V., Fedorov, B.S., Kozub, G.I., Kurmaz, V.A., Ignat'ev, V.M., and Emel'yanova, N.S., Amphiphilic copolymers of N-vinylpyrrolidone with (di)methacrylates as promising carriers for the platinum(IV) complex with antitumor activity, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2021, vol. 70, p. 1832.]
<https://doi.org/10.1007/s11172-021-3289-x>
24. Kurmaz, S.V., Konev, D.V., Kurmaz, V.A., Kozub, G.I., Ignat'ev, V.M., Emel'yanova, N.S., Balakina, A.A., and Terentyev, A.A., New nanosize systems with antitumor activity based on the Pt(IV) complexes with nicotinamide ligands and amphiphilic copolymers of N-vinylpyrrolidone and (di)methacrylate, *INEOS OPEN*, 2021, vol. 4, p. 195.
<https://doi.org/10.32931/io2123a>
25. Kurmaz, S.V., Konev, D.V., Sen', V.D., Kurmaz, V.A., and Kulikov, A.V., Preparation and characterization of stable water soluble hybrid nanostructures of hydrophobic compounds by encapsulation into nanoparticles of amphiphilic N-vinylpyrrolidone copolymers of new generation, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2020, vol. 848, p. 012043.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/848/1/012043>
26. Курмаз, С.В., Гак, В.Ю., Курмаз, В.А., Конев, Д.В. Получение и свойства гибридных наноструктур тетрафенилпорфирина цинка и амфифильного сополимера N-винилпирролидона в нейтральном водном буферном растворе. *Журн. физ. химии.* 2018. Т. 92. С. 329. [Kurmaz, S.V., Gak, V.Yu., Kurmaz, V.A., and Konev, D.V., Preparation and properties of hybrid nanostructures of zinc tetraphenylporphyrinate and an amphiphilic copolymer of N-vinylpyrrolidone in a neutral aqueous buffer solution, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2018, vol. 92, p. 329.]
<https://doi.org/10.1134/S0036024418020152>
27. Kurmaz, S.V., Fadeeva, N.V., Gorshkova, A.I., Kurochkin, S.A., Knerelman, E.I., Davydova, G.I., Torbov, V.I., Dremova, N.N., Kurmaz, V.A., Konev, D.V., Ignatiev, V.M., and Emelyanova, N.S., Mesoporous networks of N-vinylpyrrolidone with (di)methacrylates as precursors of ecological molecular-imprinted polymers, *Materials*, 2021, vol. 14, p. 6757.
<https://doi.org/10.3390/ma14226757>
28. Kurmaz, S.V., Kurochkin, S.A., Knerelman, E.I., Davydova, G.I., Torbov, V.I., Dremova, N.N., Kurmaz, V.A., and Emelyanova, N.S., Mesoporous networks of N-vinylpyrrolidone with (di)methacrylates as efficient precursors of ecological molecular imprint-

- ed polymers, in: Esubalew Kasaw Gebeyehu, ed., *Prime Archives in Material Science*: 4th Edition. Hyderabad, India: Vide Leaf. 2022. https://videleaf.com/wp-content/uploads/2022/02/Prime-Archives-in-Material-Science_4th-Edition.png
29. Kurmaz, S.V., Fadeeva, N.V., Skripets, J.A., Komendant, R.I., Ignatiev, V.M., Emel'yanova, N.S., Soldatova, Y.V., Faingold, I.I., Poletaeva D.A., and Kotelnikova, R.A., New water-soluble forms of a-tocopherol: preparation and study of antioxidant activity *in vitro*, *Mendeleev Commun.*, 2022, vol. 32, p. 117. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.01.038>
 30. Kurmaz, S.V., Ignatiev, V.M., Emel'yanova, N.S., Kurmaz, V.A., Konev, D.V., Balakina, A.A., and Terentyev, A.A., New nanosize systems Doxorubicin — amphiphilic copolymers of N-vinylpyrrolidone with (di)methacrylates with antitumor activity, *Pharmaceutics*, 2022, vol. 14, p. 2572. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14122572>
 31. Курмаз, С.В., Иванова, И.И., Фадеева, Н.В., Перепелицина, Е.О., Лапшина, М.А., Балакина, А.А., Терентьев А.А. Новые амфифильные сополимеры N-винилпирролидона с метакриловой кислотой разветвленного строения для биомедицинских приложений. *Высокомолек. соединения. Сер. А*. 2022. Т. 64. С. 333. [Kurmaz, S.V., Ivanova, I.I., Fadeeva, N.V., Perpelitsina, E.O., Lapshina, M.A., Balakina, A.A., and Terent'ev, A.A., New amphiphilic branched copolymers of N-vinylpyrrolidone with methacrylic acid for biomedical applications, *Polym. Sci. A*, 2022, vol. 64, p. 434.] <https://doi.org/10.1134/S0965545X22700237>
 32. Kurmaz, S.V., Ivanova, I.I., Emelyanova, N.S., Konev, D.V., Kurmaz, V.A., Filatova, N.V., Balakina, A.A., and Terentiev, A.A., Doxorubicin compositions with biocompatible terpolymer of N-vinylpyrrolidone, methacrylic acid and triethylene glycol dimethacrylate, *Mendeleev Commun.*, 2023, vol. 33, p. 255. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2023.02.034>
 33. Конеv, Д.В., Лизгина, К.В., Истакова, О.И., Баулин, В.Е., Калашникова, И.П., Девильер, Ш., Воротынцев, М.А. Электрополимеризация 5,15 ди(п-метоксифенил)порфина магния. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 1289. [Konev, D.V., Lizgina, K.V., Istakova, O.I., Baulin, V.E., Kalashnikova, I.P., Devillers, C.H., and Vorotyntsev, M.A., Electropolymerization of magnesium 5, 15-di (N-methoxyphenyl) porphine, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 1150.] <https://doi.org/10.1134/S1023193516120077>
 34. Сахаров, 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. [Sakharov, 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'-Bipyridyl), *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 1061.] <https://doi.org/10.1134/S1023193515110142>
 35. Oliveira-Brett, A.M., Vivan, M., Fernandes, I.R., and Piedade, J.A.P., Electrochemical detection of in situ adriamycin oxidative damage to DNA, *Talanta*, 2002, vol. 56, p. 959. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(01\)00656-7](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(01)00656-7)
 36. Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., et. al., *Gaussian 09, Revision, B.01*; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA, 2009.
 37. Laikov, D.N., Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, vol. 281, p. 151. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)01206-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)01206-2)
 38. Tao, J.M., Perdew, J.P., Staroverov, V.N., and Scuseria, G.E., Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, vol. 91, p. 146401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.146401>
 39. Espinosa, E., Molins, E., and Lecomte, C., Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, vol. 285, p. 170. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00036-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00036-0)
 40. Томилов, А.П., Майрановский, С.Г., Фиошин, М.Я., Смирнов, В.А. *Электрохимия органических соединений*. Л.: Химия, 1968. 592 с. [Tomilov, A.P., Mairanovsky, S.G., Fioшин, M.Ya., and Smirnov, V.A., *Electrochemistry of Organic Compounds* (in Russian), Leningrad: Khimiya, 1968. 592 p.]
 41. Майрановский, С.Г., Страдынь, Я.П., Безуглый, В.Д. *Полярография в органической химии*. М.: Химия, 1975. 352 с. [Mairanovsky, S.G., Stradyun', J.P., and Bezugliy, V.D., *Polarography in Organic Chemistry* (in Russian), Moscow: Khimiya, 1975. 352 p.]
 42. Хаммерих, О. *Окисление кислородсодержащих соединений*. В: *Органическая электрохимия*, С. 469–503. М.: Химия, 1988. 1024 с. Пер. с англ. Под ред. Петросяна, В.А., Феоктистова, Л.Г. [Hammerich, O., *Oxidation of oxygen-containing compounds*. In: *Organic Electrochemistry. An Introduction and a Guide*, Baizer, M.M. and Lund, H., Eds, N.Y. and Basel; Marcel Dekker, Inc., 1983, 1093.]
 43. Krayz, G.T., Bittner, S., Dhiman, A., and Becker, J.Y., Electrochemistry of quinones with respect to their role in biomedical chemistry, *Chem. Rec.*, 2021, vol. 21, p. 2332. <https://doi.org/10.1002/tcr.202100069>
 44. Русаков, А.И., Мендкович, А.С., Гульгяй, В.П., Орлов, В.Ю. *Структура и реакционная способность органических анион-радикалов*. М.: Мир, 2005. 294 с.

- [Rusakov, A.I., Mendkovich, A.S., Gulyai, V.P., and Orlov, V.Yu., *Structure and Reactivity of Organic Radical Anions* (in Russian), Moscow: Mir, 2005. 294 p.]
45. Krivenko, A.G., Kotkin, A.S., and Kurmaz, V.A., The beta-hydroxyethyl radical as a model system for two-pathway electroreduction in the presence of proton donors, *Mendeleev Commun.*, 1998, vol. 8, p. 56. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00358-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00358-4)
46. Krivenko, A.G., Kotkin, A.S., and Kurmaz, V.A., Mechanism of electroreduction of intermediates with and without a proton donor, *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 47, p. 3891. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00358-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00358-4)
47. Курмаз, В.А., Гультай, В.П. Электродные реакции и электроанализ ртутьорганических соединений. *Успехи химии*. 2010. Т. 79. С. 348. [Kurmaz, V.A. and Gulyai, V.P., Electrode reactions and electroanalysis of organomercury compounds, *Russ. Chem. Revs.*, 2010, vol. 79, p. 307.] <https://doi.org/10.1070/RC2010v079n04ABEH004062>
48. Baldwin, R.P., Packett, D., and Woodcock, T.M., Electrochemical-behavior of adriamycin at carbon paste electrodes, *Analyt. Chem.*, 1981, vol. 53, p. 540. <https://doi.org/10.1021/ac00226a037>
49. Rao, G.M., Lown, J.W., and Plambeck, J.A., Electrochemical studies of anti-tumor antibiotics. 3. Daunorubicin and Adriamycin, *J. Electrochem. Soc.*, 1978, vol. 1125, p. 534. <https://doi.org/10.1149/1.2131493>
50. Berg, H., Horn, G., Luthardt, U., and Ihn, W., Interaction of anthracycline antibiotics with bio-polymers. 5. Polarographic-behavior and complexes with DNA, *Bioelectrochem. Bioenergetics*, 1981, vol. 8, p. 537. [https://doi.org/10.1016/0302-4598\(81\)80025-6](https://doi.org/10.1016/0302-4598(81)80025-6)
51. Kano, K., Konse, T., Nishimura, N., and Kubota, T., Electrochemical properties of adriamycin adsorbed on a mercury-electrode surface, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1984, vol. 57, p. 2383. <https://doi.org/10.1246/bcsj.57.2383>
52. Kano, K., Konse, T., and Kubota, T., The effects of the pH and the temperature on the oxidation-reduction properties of adriamycin adsorbed on a mercury-electrode surface, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1985, vol. 58, p. 424. <https://doi.org/10.1246/bcsj.58.424>
53. Kano, K., Konse, T., Hasegawa, K., Uno, B., and Kubota, T., Electrochemical study of the mechanism and kinetics of reductive glycoside elimination of adriamycin adsorbed on a mercury-electrode surface, *J. Electroanal. Chem.*, 1987, vol. 225, p. 187. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(87\)80013-X](https://doi.org/10.1016/0022-0728(87)80013-X)
54. Kano, K., Konse, T., and Kubota, T., The curve fitting analysis of DC and AC voltammograms of a 2-step surface-redox reaction — the application to the surface-redox system of adriamycin adsorbed on a pyrolytic-graphite electrode, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1985, vol. 58, p. 1879. <https://doi.org/10.1246/bcsj.58.1879>
55. Konse, T., Kano, K., and Kubota, T., Determination of the equilibrium and kinetic-parameters for the surface-redox reaction of hydroquinone moiety of adsorbed adriamycin by means of numerical-simulation of DC voltammogram, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1986, vol. 59, p. 265. <https://doi.org/10.1246/bcsj.59.265>
56. Komorsky-Lovric, S., Redox kinetics of adriamycin adsorbed on the surface of graphite and mercury electrodes, *Bioelectrochem.*, 2006, vol. 69, p. 82. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2005.10.006>
57. Komorsky-Lovric, S. and Lovric, M., Electrode reaction of adriamycin interpreted as two consecutive electron transfers with stabilization of the intermediate, *Coll. Czechosl. Chem. Commun.*, 2007, vol. 72, p. 1398. <https://doi.org/10.1135/cccc20071398>
58. Vacek, J., Havran, L., and Fojta, M., The reduction of doxorubicin at a mercury electrode and monitoring its interaction with DNA using constant current chronopotentiometry, *Coll. Czechosl. Chem. Commun.*, 2009, vol. 74, p. 1727. <https://doi.org/10.1135/cccc2009512>
59. Nieciecka, D. and Krysinski, P., Interactions of doxorubicin with self-assembled monolayer-modified electrodes: Electrochemical, surface plasmon resonance (SPR), and gravimetric studies, *Langmuir*, 2011, vol. 27, p. 1100. <https://doi.org/10.1021/la103583g>
60. Hahn, Y.H. and Lee, H.Y., Electrochemical behavior and square wave voltammetric determination of doxorubicin hydrochloride, *Arch. Pharm. Res.*, 2004, vol. 27, p. 31. <https://doi.org/10.1007/BF02980041>
61. Oliveira-Brett, A.M., Piedade, J.A.P., and Chiorcea, A.M., Anodic voltammetry and AFM imaging of picomoles of adriamycin adsorbed onto carbon surfaces, *J. Electroanal. Chem.*, 2002, vol. 538–539, p. 267. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)00944-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)00944-0)
62. Malatesta, V., Penco, S., Sacchi, N., Valentini, L., Vigevani, A., and Arcamone, F., Electrochemical deglycosidation of anthracyclines — stereoelectronic requirements, *Canad. J. Chem.-Rev. Canad. Chim.*, 1984, vol. 62, p. 2845. <https://doi.org/10.1139/v84-481>
63. Ozalp-Yaman, S., Onal, A.M., and Turker, L., Electrochemical and quantum chemical studies on mitomycin and adriamycin, *J. Mol. Struct.*, 2003, vol. 654, p. 81. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(03\)00176-5](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(03)00176-5)
64. Land, E.J., Mukherjee, T., Swallow, A.J., and Bruce, J.M., One-electron reduction of adriamycin: Properties of the semiquinone, *Arch. Biochem. Biophys.*, 1983, vol. 225, p. 116. [https://doi.org/10.1016/0003-9861\(83\)90013-9](https://doi.org/10.1016/0003-9861(83)90013-9)
65. Vajdle, O., Zbiljic, J., Tasic, B., Jovic, D., Guzsvany, V., and Djordjevic, A., Voltammetric behavior of doxorubicin at a renewable silver-amalgam film

- electrode and its determination in human urine, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 132, p. 49.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.124>
66. Golabi, S.M. and Nematollahi, D., Polarographic-determination of doxorubicin and daunorubicin in pharmaceutical preparations and biological media, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 1992, vol. 10, p. 1053.
[https://doi.org/10.1016/0731-7085\(91\)80118-S](https://doi.org/10.1016/0731-7085(91)80118-S)
67. Jemelkova, Z., Zima, J., and Barek, J., Voltammetric and amperometric determination of doxorubicin using carbon paste electrodes, *Coll. Czechosl. Chem. Commun.*, 2009, vol. 74, p. 1503.
<https://doi.org/10.1135/cccc2009081>
68. Vacek, J., Havran, L., and Fojta, M., Ex situ voltammetry and chronopotentiometry of doxorubicin at a pyrolytic graphite electrode: redox and catalytic properties and analytical applications, *Electroanalysis*, 2009, vol. 21, p. 2139.
<https://doi.org/10.1002/elan.200904646>
69. Haghshenas, E., Madrakian, T., and Afkhami, A., Electrochemically oxidized multiwalled carbon nanotube/glassy carbon electrode as a probe for simultaneous determination of dopamine and doxorubicin in biological samples, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2016, vol. 408, p. 2577.
<https://doi.org/10.1007/s00216-016-9361-y>
70. Skalova, S., Langmaier, J., Barek, J., Vyskocil, V., and Navratil, T., Doxorubicin determination using two novel voltammetric approaches: A comparative study, *Electrochim. Acta*, 2020, vol. 330, 135180.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135180>
71. Hajian, R., Shams, N., and Mohagheghian, M., Study on the interaction between Doxorubicin and deoxyribonucleic acid with the use of methylene blue as a probe, *J. Brazilian Chem. Soc.*, 2009, vol. 20, p. 1399.
<https://doi.org/10.1590/S0103-50532009000800003>
72. Chaney, E.N. and Baldwin, R.P., Voltammetric determination of doxorubicin in urine by adsorptive pre-concentration and flow-injection analysis, *Anal. Chim. Acta*, 1985, vol. 176, p. 105.
[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)81637-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)81637-2)
73. Chaney, E.N. and Baldwin, R.P., Electrochemical determination of adriamycin compounds in urine by pre-concentration at carbon paste electrodes, *Anal. Chem.*, 1982, vol. 54, p. 2556.
<https://doi.org/10.1021/ac00251a034>
74. Wang, M.F., Lin, J., Gong, J.W., Ma, M.C., Tang, H.L., Liu, J.Y., Yan, F., and Yan, F., Rapid and sensitive determination of doxorubicin in human whole blood by vertically-ordered mesoporous silica film modified electrochemically pretreated glassy carbon electrodes, *RSC Adv.*, 2021, vol. 11, p. 9021.
<https://doi.org/10.1039/d0ra10000e>
75. Brzozowska, M. and Kryszynski, P., Synthesis and functionalization of magnetic nanoparticles with covalently bound electroactive compound doxorubicin, *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, p. 5065.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.11.018>
76. Fülöp, Z., Gref, R., and Loftsson, T., A permeation method for detection of self-aggregation of doxorubicin in aqueous environment, *Intern. J. Pharm.*, 2013, vol. 454, p. 559.
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2013.06.058>
77. Янилкин, В.В., Кривенко, А.Г. *Электрохимия наносистем*. М.: РАН, 2021. 240 с. [Yanylkin, V.V. and Krivenko, A.G., *Electrochemistry of Nanosystems*, Moscow, RAS, 2021. 240 p.]
78. Ловрич, М. Квадратно-волновая вольтамперометрия. В *Электроаналитические методы*. Шольц Ф., ред. М.: Бинум, Лаборатория знаний, 2006, С. 117. [Lovrich, M., *Square-wave Voltammetry*, in *Electroanalytical Methods. Guide to Experiments and Applications*, Ed. Scholz, F., 2002, p. 121. Berlin-Heidelberg. Springer-Verlag.]
79. Laviron, E., General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems, *J. Electroanal. Chem.*, 1979, vol. 101, p. 19.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(79\)80075-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(79)80075-3)
80. Kurmaz, S.V., Fadeeva, N.V., Ignat'ev, V.M., Kurmaz, V.A., Kurochkin, S.A., and Emel'yanova, N.S., Structure and state of water in branched *N*-vinylpyrrolidone copolymers as carriers of a hydrophilic biologically active compound, *Molecules*, 2020, vol. 25, p. 6015.
<https://doi.org/10.3390/molecules25246015>
81. Demin, A.M., Vakhrushev, A.V., Valova, M.S., Korolyova, M.A., Uimin, M.A., Minin, A.S., Chistyakov, K.A., Krasnov, V.P., and Charushin, V.N., Features of doxorubicin adsorption on Fe₃O₄ magnetic nanoparticles coated with SiO₂ or SiO₂/aminopropylsilane, *Mendeleev Commun.*, 2023, vol. 33, p. 160.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2023.02.004>
82. Kuwabara, T., Noda, T., Ohtake, H., Ohtake, T., Toyama, S., and Ikariyama, Y., Classification of DNA-binding mode of antitumor and antiviral agents by the electrochemiluminescence of ruthenium complex, *Anal. Biochem.*, 2003, vol. 314, p. 30.
[https://doi.org/10.1016/S0003-2697\(02\)00651-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2697(02)00651-6)