УДК 541.64:541.182.02

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО УРАВНЕНИЯ ПУАССОНА–БОЛЬЦМАНА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИОНИСТОРА С ЦИЛИНДРИЧЕСКИМИ ПОРАМИ

© 2022 r. S. Zhou^{1, *}, L.-T. Zhang¹

¹School of Physics and Electronics, Central South University, Changsha, Hunan, 410083 China *e-mail: chixiayzsq@163.com Поступила в редакцию 07.10.2021 г. После доработки 23.12.2021 г. Принята к публикации 24.02.2022 г.

Получено приближенное аналитическое решение модифицированного уравнения Пуассона-Больцмана для симметричного электролита в цилиндрической поре. Выведены выражения для отношения плотности поверхностного заряда σ к потенциалу поверхности Ψ_s , распределения потенциала и концентрации ионов. Выражение для σ/Ψ_s с высокой точностью согласуется с численным решением для всех значений Ψ_s и радиусов пор r_{cyl} . На его основе проанализированы электрическая емкость и зависимость плотности запасенной энергии от потенциала электрода цилиндрических пор ионистора. Полученные данные хорошо согласуются с предыдущими аналитическими и численными результатами. Показано, что влияние объемной молярной концентрации *с* в основном проявляется в том, что высокие значения *c* снижают максимальную плотность запасенной энергии E_{sat} и пороговый потенциал электродов U_{sat} , при котором достигается E_{sat} , а также в уменьшении области нулевой энергии вблизи потенциала нулевого заряда. При этом влияние концентрации оказывается важным только в тонких порах. Кроме того, показано, что хотя увеличение размера иона уменьшает E_{sat} , оно также уменьшает и U_{sat} . Более того, оно приводит к переходу от двугорбой к колоколообразной форме кривой дифферинциальной емкости. В то же время, увеличение валентности ионов, так же, как и увеличение размеров пор, наоборот, увеличивает и E_{sat} , и U_{sat} .

Ключевые слова: уравнение Пуассона–Больцмана, ионистор, суперконденсатор, электролиты в порах.

DOI: 10.31857/S0023291222020100

1. ВВЕДЕНИЕ

Многие процессы, определяющие поведение биологических и физикохимических систем, такие, как фолдинг белков и макромолекул [1, 2], кристаллизация и устойчивость коллоидных растворов [3, 4], диссоциация ионов [5, 6], ионная селективность в порах [7], электроосмотическое течение в гидрофобных порах [8], а также связывание сильнозаряженных био-полиэлектролитов [9, 10], существенным образом зависят от образования двойных электрических слоев (ДЭС) вблизи заряженных поверхностей. В этих процессах, благодаря своей дальнодействующей природе, неионспецифичные электростатические взаимодействия играют важную роль и, в том числе, в большой степени определяют и сложное ионспецифичное поведение. Процессы, упомянутые выше, коренным образом связаны с концентрацией ионов и распределением электростатического потенциала вокруг заряженных поверхностей в водных растворах.

С другой стороны, по мере того, как эффективное хранение электрической энергии становится все более востребованным, особое внимание исследователи уделяют новому подходу по хранению энергии, заключающемуся в использовании электрохимических конденсаторов, называемых также ионисторами, суперконденсаторами и ДЭС-конденсаторами [11–15]. При этом для теоретических расчетов емкости и зависимости плотности запасенной энергии от потенциала электрода в ионисторах требуется знать взаимосвязь между поверхностным потенциалом и плотностью поверхностного заряда.

Одним из наиболее широко используемых методов для описания поведения растворов электролитов является приближение среднего поля, опирающееся на уравнение Пуассона-Больцмана (ПБ) [16-24]. В силу простоты и способности эффективно предсказывать термодинамические свойства, подход ПБ широко используется для моделирования распределения ионов вблизи заряженных поверхностей [25-31]. Несмотря на эти результаты, подход ПБ является континуальным подходом с рядом приближений, включающих приближение среднего поля, точечность ионов, термодинамическое равновесие в системе и пренебрежение статистическими корреляциями [32, 33]. Так, хотя этот подход хорошо описывает распределение ионов и результирующие силы для плоских и криволинейных поверхностей, известно, что он существенно переоценивает концентрацию ионов вблизи заряженных поверхностей. Эти недостатки подхода ПБ наиболее ярко проявляются вблизи сильно заряженных поверхностей и для электролитов с мультивалентными ионами.

Необходимо отметить, что подходы статистической механики, такие, как классическая теория функционала плотности (classical density functional theory, CDFT) или модель Изинга, за последние десятилетия существенно продвинулись в описании поля действия поверхностных сил жидкости [33-39]. Статистико-механические подходы широко применяются для систем, где существенным образом проявляются эффекты, не учтенные в теории ПБ: дискретность размера ионов [40-42], перезарядка[43-45], притяжение одинаково заряженных поверхностей [46–51], а также инверсия ион-специфичности [52-53]. Все эти эффекты связаны с высокой плотностью поверхностного заряда, большой концентрацией ионов или присутствием мультивалентных противоионов.

Однако, решения в рамках CDFT подхода исключительно численные. Поэтому старый подход Пуассона–Больцмана [54] по-прежнему используется многими исследователями. Были предложены несколько методов для учета конечности размеров ионов в рамках теории ПБ. Первый из таких подходов основан на модели слоя Штерна – области, окружающей заряженную поверхность, в которую не могут проникать ионы [55, 56]. Этот подход феноменологичен, менее строг, чем статистические методы и оставляет вопросы в определении толщины слоя Штерна. Другие подходы, включают в себя различные модификации уравнений Пуассона–Больцмана (МПБ) [57–62], которые учитывают размеры ионов.

Получение аналитических решений для ПБ и МПБ уравнений имеет важную теоретическую и практическую ценность. Хотя сами уравнения имеют ту же форму для заряженных поверхностей с различной геометрией, сложность и способ их решения существенно различаются для разных

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 2 2022

форм поверхности из-за отличий в граничных условиях. В целом, ПБ уравнения для ДЭС, формирующегося вблизи плоских заряженных поверхностей, решаются легко [63–65]. Однако, для криволинейных поверхностей, в силу сложности получающихся цилиндрических и сферических операторов, точных аналитических решений для уравнений ПБ и МПБ часто не существует, что приводит к необходимости получения приближенных аналитических решений [66–71]. Хотя значительное количество исследований направлено на изучение ДЭС, формирующегося вокруг заряженных частиц [72–75], с развитием пористых материалов все больше процессов затрагивают формирование ДЭС в тонких порах [76–79].

Данная работа направлена на решение двух задач. Первая состоит в получении приближенных аналитических решений уравнений МПБ для ДЭС, формирующегося в цилиндрической поре с симметричным +z/-z водным электролитом. Полученные аналитически уравнения для распределения потенциала, концентрации ионов и зависимости между плотностью поверхностного заряда и потенциалом поверхности будут сравнены с результатами численных решений уравнений МПБ. Вторая задача состоит в исследовании, на основе полученных уравнений, емкости и зависимости плотности запасенной энергии от потенциала электрода цилиндрической поры ионистора.

Статья организована следующим образом. В разделе 2 мы кратко описываем наше аналитическое решение уравнений МПБ. В разделе 3 представлена всесторонняя проверка предложенного решения. Затем полученные аналитические выражения используются для изучения емкости и зависимости плотности запасенной энергии от потенциала электрода цилиндрической поры ионистора. Выводы работы представлены в разделе 4.

2. АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ МПБ

Для потенциала ψ , создаваемого заряженной поверхностью в симметричном +z/-z электролите, уравнения МПБ записываются следующим образом [57]:

$$\nabla^2 \Psi = \frac{2zec_b}{\varepsilon} \frac{\operatorname{sh}\left(\frac{ze\Psi}{k_{\rm B}T}\right)}{1 + 2\phi_0 \operatorname{sh}^2\left(\frac{ze\Psi}{2k_{\rm B}T}\right)},\tag{1}$$

где $\phi_0 = 2a^3c_b$ — полная объемная доля, занимаемая положительными и отрицательными ионами, a — размер иона, c_b — численная концентрация соли, $k_{\rm B}$ — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, z — валентность ионов в симметричном электролите, e — элементарный заряд и ε — диэлектрическая проницаемость. По определению, $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ где $\varepsilon_0, \varepsilon_r$ — абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума и относительная диэлектрическая проницаемость, соответственно.

Для раствора соли в бесконечно длинной цилиндрической поре радиуса r_{cyl} и равномерно заряженной стенки поры (см. рис. 1) уравнение (1) сводится к

$$\frac{d^2 \Psi}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\Psi}{dr} = \frac{2zec_b}{\varepsilon} \frac{\operatorname{sh}\left(\frac{ze\Psi}{k_{\rm B}T}\right)}{1 + 2\phi_0 \operatorname{sh}^2\left(\frac{ze\Psi}{2k_{\rm B}T}\right)}.$$
 (2)

Граничные условия для поры записываются как

$$\frac{d\Psi}{dr} = 0, \quad r = 0,$$

$$\frac{d\Psi}{dr} = \frac{\sigma}{\varepsilon}, \quad r = r_{\rm cyl},$$
(3)

где σ — плотность заряда на внутренней поверхности поры.

Вводя обозначение для приведенного электростатического потенциала $y = \frac{ze\psi(r)}{k_{\rm B}T}$ (чтобы избежать путаницы, отметим, что для двух точек, $r = r_{\rm cyl}$ и r = 0, приведенные потенциалы $\psi_{\rm s}$ и ψ_0 обозначаются стандартными символами $\psi_{\rm s}^*$ и ψ_0^* , соответственно) и параметр экранирования (об-

ратная дебаевская длина) $\kappa = \left(\frac{2z^2e^2c_b}{\varepsilon k_BT}\right)^{\frac{1}{2}}$, уравнение (2) с соответствующими граничными услови-

ями (3) может быть записано следующим образом:

$$\frac{d^2 y}{d(\kappa r)^2} + \frac{1}{\kappa r} \frac{dy}{d(\kappa r)} = \frac{\operatorname{sh}(y)}{1 + 2\phi_0 \operatorname{sh}^2\left(\frac{y}{2}\right)},\tag{4}$$

$$\frac{dy}{d\kappa r} = 0, \quad \kappa r = 0,$$

$$\frac{dy}{d\kappa r} = \frac{ze\sigma}{\kappa \epsilon k_{\rm B}T} = \sigma^*, \quad \kappa r = \kappa r_{\rm cyl},$$
(5)

где σ и σ^* — соответственно, фактическая и приведенная плотности поверхностного заряда.

Для решения уравнений (4) и (5) мы применяем метод решения уравнений ПБ, впервые предложенный в работе [80] для ДЭС, окружающего цилиндрические и сферические частицы.



Рис. 1. Схема двойного электрического слоя, сформированного в +z/-z электролите внутри бесконечно длинной поры радиусом r_{cyl} и равномерно заряженной за счет адсорбции положительных ионов поверхностью.

Уравнение (4) может быть приведено к следующему виду:

$$\frac{d^2 y}{d(\kappa r)^2} + \frac{1}{\kappa r} \frac{dy}{d\kappa r} = f(y) \frac{df(y)}{dy},$$
(6)

где $f(y) = \operatorname{sign}(y_s) 2\sqrt{\frac{1}{2\phi_0} \ln(H(y))}$ (sign(ψ_s^*) равен +1 если ψ_s^* положителен, и –1 если отрицателен),

и
$$H(y) = 1 + 2\phi_0 \operatorname{sh}^2\left(\frac{y}{2}\right)$$

Проводя замену переменной $x = \frac{K_0(\kappa r_{cyl})}{K_0(\kappa r)}$ (где

 K_n — модифицированная функция Бесселя второго рода *n*-ного порядка), уравнение 6 можно записать как

$$x^{2}\frac{d^{2}y}{dx^{2}} + x\frac{dy}{dx} = f(y)\frac{df(y)}{dy} - \left[1 + \left\{\frac{K_{0}(\kappa r)}{K_{1}(\kappa r)}\right\}^{2}\right]\left[f(y)\frac{df(y)}{dy} + x\frac{dy}{dx}\right].$$
(7)

С соответствующими граничными условиями

$$\frac{dy}{dx} = 0, \quad x \to 0,$$

$$\frac{dy}{dx} = \beta \sigma^*, \quad x = 1,$$
(8)

где
$$\beta = \frac{K_0(\kappa r_{cyl})}{K_1(\kappa r_{cyl})}.$$

Для $x \rightarrow 0$, уравнение (7) сводится к

$$x^{2}\frac{d^{2}y}{dx^{2}} + x\frac{dy}{dx} = f(y)\frac{df(y)}{dy}.$$
(9)

Умножая обе части (9) на $\frac{dy}{dx}$ и производя интегрирование, получаем:

$$\left(x\frac{dy}{dx}\right)^{2} = f^{2}(y) - f^{2}(\psi_{0}^{*}).$$
(10)

Определим
$$f(y, \psi_0^*) = 2 \sqrt{\frac{1}{2\phi_0} \ln\left(\frac{H(y)}{H(\psi_0^*)}\right)}$$
 (отме-

тим, что f(y) и $f(y, \psi_0^*)$ – разные функции). Тогда уравнение (10) записывается в следующей форме:

$$x\frac{dy}{dx} = \pm f(y, \psi_0^*). \tag{11}$$

Предполагая, что поверхность заряжена положительно, имеем:

$$x\frac{dy}{dx} = f(y, y_0).$$
(12)

Подставляя уравнение (12) в уравнение (7) и заменяя κr на κr_{cvl} , получаем

$$x^{2}\frac{d^{2}y}{dx^{2}} + x\frac{dy}{dx} = f(y)\frac{df(y)}{dy} - (1+\beta^{2})\left[f(y)\frac{df(y)}{dy} + f(y,\psi_{0}^{*})\right].$$
(13)

Для уменьшения погрешности, связанной с применяемым приближением, мы используем корректирующий множитель *C*, т.е. используем $\alpha = C(1 + \beta^2)$ вместо $1 + \beta^2$ в (13) и получаем:

$$x^{2} \frac{d^{2} y}{dx^{2}} + x \frac{dy}{dx} = f(y) \frac{df(y)}{dy} - \alpha \left[f(y) \frac{df(y)}{dy} + f(y, \psi_{0}^{*}) \right].$$
(14)

Умножая обе части (14) на $\frac{dy}{dx}$, получаем:

$$\frac{1}{2}d\left(x\frac{dy}{dx}\right)^{2} = (1-\alpha)f(y)df(y) - \alpha\left[f(y,\psi_{0}^{*})dy\right].$$
(15)

Интегрирование (15) с учетом граничных условий (8) дает

$$x\frac{dy}{dx} = F(y, \psi_0^*), \qquad (16)$$

где $F(y, \psi_0^*) = f(y, \psi_0^*) \left[1 - \alpha - \frac{2\alpha}{f^2(y, \psi_0^*)} \times \int_{\psi_0^*}^{y} f(u, \psi_0^*) du \right]^{\frac{1}{2}}.$

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 2 2022

С учетом граничных условий и уравнения (16) соотношение между σ^* и ψ^*_s запишется следующим образом:

$$\sigma^{*} = \frac{1}{\beta} f(\psi_{s}^{*}, \psi_{0}^{*}) \times \left[1 - \alpha - \frac{2\alpha}{f^{2}(\psi_{s}^{*}, \psi_{0}^{*})} \int_{\psi_{0}^{*}}^{\psi_{s}^{*}} f(u, \psi_{0}^{*}) du\right]^{\frac{1}{2}}.$$
(17)

Интегрирование уравнения (16) дает трансцендентное выражение для связи между переменной *x* и приведенным потенциалом *y*:

$$\int_{y}^{\psi_{s}^{*}} \frac{dy}{F(y,\psi_{0}^{*})} = -\ln x.$$
(18)

Учитывая определение *x*, уравнение (18) дает неявное выражение для распределения электростатического потенциала $y(\kappa r)$. В рамках МПБ, равновесная плотность ионов $c^{\pm}(r)$ связана с электростатическим потенциалом $y(\kappa r)$ следующим образом:

$$c^{\pm}(\mathbf{r}) = \frac{c_b e^{\mp \frac{z \bar{c} \psi}{k_B T}}}{1 + 2\phi_0 \operatorname{sh}^2 \left(\frac{z e \psi}{2k_B T}\right)}.$$
 (19)

Выражение для равновесной плотности ионов $c^{\pm}(r)$ можно получить, подставляя $y(\kappa r)$ в уравнение (19).

3. ПРОВЕРКА И ПРИМЕНЕНИЕ В СЛУЧАЕ ИОНИСТОРА

В большинстве аналитических решений для ДЭС, формирующегося внутри пор различной геометрии, предполагается, что потенциал в центре поры равен нулю. Однако такое предположение оправдано только для больших пор. Для тонких пор это в общем случае неверно, поскольку малый размер не позволяет потенциалу снизиться от потенциала стенки до нуля в центре поры. Предложенный метод решения не требует $\psi(r = 0) = 0$, что соответствует рассмотрению общего случая. Однако, решение требует, чтобы потенциал в центре поры был задан. В нашей работе

мы определяем $\psi(r = 0)$, или ψ_0^* , из условия электронейтральности:

$$\int_{0}^{r_{\rm cyl}} 2\pi r \rho_{\rm ele}(r) dr + 2\pi r_{\rm cyl} \sigma = 0.$$
 (20)



Рис. 2. Зависимость корректирующего фактора C как функция приведенного (с учетом параметра экранирования к) радиуса поры κr_{cvl} .

Плотность объемного заряда $\rho_{ele}(r)$ связана с равновесным распределением концентрации ионов $c^{\pm}(r)$:

$$\rho_{\rm ele}(r) = ze(c^+ - c^-).$$
(21)

Другой проблемой является определение корректирующего множителя С. Если бы значение С необходимо было подгонять для каждого набора $\kappa r_{cvl}, \sigma^*$ и ψ_s^* , то ценность предложенного решения была бы сомнительна. Однако, как показывают вычисления, представленные ниже, значения С, соответствующие конкретной комбинации $\kappa_{r_{cvl}}, \sigma^*$ и ψ^*_s подходят и для других σ^* и ψ^*_s при тех же кr_{cvl}. Иными словами, величина С зависит только от кr_{cvl}. Таким образом, можно определить функцию $C(\kappa_{r_{cyl}})$ путем сравнения с численными расчетами σ^* для конкретных к r_{cyl} и ψ_s^* . Полученная таким образом $C(\kappa r_{cvl})$ представлена на рис. 2. Было обнаружено, что функция ведет себя гладко и для получения значения C при конкретном κr_{cvl} можно использовать интерполяцию. Отметим, что для описанного выше метода определения $C(\kappa r_{cyl})$ необходимо знание величины ψ_0^* , возни-кающей в уравнении (17). Мы для этой величины использовали значение ψ_0^* , полученное при численном решении уравнений МПБ.

Проверку корректности аналитического решения можно разделить на три части: проверка электростатического потенциала $y(\kappa r)$, распре-

деление концентрации ионов $c^{\pm}(r)$ и соотношения между σ^* и ψ^*_s . Сравнение предложенных аналитических выражений с точным численным решением представлено на рис. 3-6 для $y(\kappa r)$, рис. 7-12 для $c^{\pm}(r)$, и рис. 13-14 для соотношения между σ^* и ψ^*_s . Численное решение МПБ уравнений было получено с использованием функции DBVPMS из пакета IMSL включенного в Visual Fortran Professional Edition. Для безразмерных уравнений МПБ все величины, описывающие систему, можно сгруппировать в несколько безразмерных параметров: радиус цилиндрической поры $\kappa_{r_{cvl}}$, плотность поверхностного заряда σ^* или потенциал поверхности ψ_s^* , объемная доля ϕ_0 . Соответственно, один набор безразмерных величин к r_{cvl}, ψ_s^* и ϕ_0 может соответствовать набору разных реальных систем. Во всех представленных примерах используются только безразмерные величины. В то же время, для некоторых случаев, в основном для высоких потенциалов ψ_s^* и малых кr_{cvl}, численные методы не сходятся и для них численные результаты не представлены. На основе анализа рис. 3-14 можно сформули-

ровать следующие закономерности предложенных аналитических выражений. а) Соотношение между σ^* и ψ_s^* всегда точно соответствует численному результату, вне зависимости от величины к r_{cyl} . Позитивным является тот факт, что хотя в расчетах используется подгоночный параметр *C*,



Рис. 3. Распределение безразмерного электростатического потенциала $y = \frac{ze\psi}{k_{\rm B}T}$ внутри поры. Безразмерный потенциал поверхности $\psi_{\rm s}^*$ меняется от 5 до 50 с шагом 5. Рассматриваются два безразмерных размера пор: $\kappa_{r_{\rm cyl}} = 1.2$ и $\kappa_{r_{\rm cyl}} = 2$. Результаты численных расчетов показаны символами, а результаты аналитических расчетов линиями. Объемная мольная доля соли c = 0.1 M.

величина этого параметра зависит только от при-

веденного размера поры и применима для всех ψ_s^* без потери точности. б) Точность аналитического решения для распределения электростатического потенциала $y(\kappa r)$ зависит от местоположения в поре. Так, вблизи поверхности поры аналитическое выражение всегда близко к численным результатам, что является следствием высокой точности аналитического соотношения между σ^* и ψ_s^* . По мере приближения к центру поры аналитическое и численное решения постепенно расходятся. Необходимо подчеркнуть, что хотя $C(\kappa r_{cyl})$ определяется из предположения равенства численного и аналитического значений ψ_0^* в уравнении (17), величина ψ_0^* из уравнения (19), определяемая из выражений для $c^{\pm}(r)$ и условия электронейтральности, не совпадает с численным значением. Учитывая это несоответствие, можно было бы ожидать невысокую точность



Рис. 4. Распределение безразмерного электростатического потенциала $y = \frac{ze\psi}{k_{\rm B}T}$ внутри поры. Безразмерный потенци-

ал поверхности ψ_s^* меняется от 5 до 50 с шагом 5. Рассматриваются два безразмерных размера пор: $\kappa r_{cyl} = 4$ и $\kappa r_{cyl} = 8$. Результаты численных расчетов показаны символами, а результаты аналитических расчетов линиями. Объемная мольная доля соли c = 0.1 М.

уравнения (17). Несколько неожиданно, но, как видно из рис. 13–14, точность остается достаточно высокой. Для больших $\kappa_{r_{cyl}}$, как показано на рис. 2, *C* ($\kappa_{r_{cyl}}$) стремится к нулю по мере роста радиуса поры, что соответствует исчезновению влияния корректирующего множителя. Однако и для достаточно маленьких $\kappa_{r_{cyl}}$ небольшие изменения ψ_0^* в выражении для σ^* и ψ_s^* не приводят к значимым отличиям для итогового соотношения

между σ^* и ψ_s^* . в) Что касается точности аналитического выражения (19) для распределения концентрации ионов $c^{\pm}(r)$, оно в целом похоже на поведение $y(\kappa r)$, т.е. вблизи поверхности поры наблюдается почти идеальное совпадение, а вблизи центра — существенное отклонение аналитического и численного решений. Сравнивая результаты, можно сказать, что точность выражения (19) ниже точности выражения (18). Причина



Рис. 5. Распределение безразмерного электростатического потенциала $y = \frac{ze\psi}{k_{\rm B}T}$ внутри поры. Безразмерный потенциал поверхности $\psi_{\rm s}^*$ меняется от 5 до 50 с шагом 5; $\kappa r_{\rm cyl} = 2$ (а) и $\kappa r_{\rm cyl} = 3$ (б, в), $a = 5 \times 10^{-10}$ м. Результаты численных расчетов показаны символами, а результаты аналитических расчетов линиями. Объемная мольная доля соли c = 1 М.



Рис. 6. Распределение безразмерного электростатического потенциала $y = \frac{ze\psi}{k_{\rm B}T}$ внутри поры. Безразмерный потенциал поверхности $\psi_{\rm s}^*$ меняется от 5 до 50 с шагом 5; $\kappa_{r_{\rm cyl}} = 4$ (а, в) и $\kappa_{r_{\rm cyl}} = 8$ (б, г), $a = 5 \times 10^{-10}$ м. Результаты численных расчетов показаны символами, а результаты аналитических расчетов линиями. Объемная мольная доля соли c = 1 М.

этого может быть связана с тем, что отклонения в концентрации положительных и отрицательных ионов частично компенсируют друг друга, и итоговая плотность заряда $\rho_{ele}(r)$ слабо отличается от численных результатов. г) Для достаточно больших величин поверхностного потенциала по мере его роста концентрация противоионов перестает расти. Вместо этого наблюдается утолщение слоя противоионов, толщина которого растет с ростом потенциала и отрицательно коррелирует с κr_{cvl} . Это соответствует достижению максимальной плотности противоионов, допустимой с учетом эффектов исключенного объема, и дальнейшее утолщение слоя связано с условием электронейтральности. Очевидно, что чем меньше к_{r_{cyl}, тем толще должен быть слой противоионов для выполнения условий электронейтральности, что и объясняет отрицательную корреляцию между к_{r_{cyl} и толщиной слоя. Поскольку уравнения МПБ учитывают конечность размеров ионов за}}



Рис. 7. Распределение концентраций ионов $c^{\pm}(\kappa r)$ внутри поры. Безразмерный потенциал поверхности ψ_s^* меняется от 5 до 45; $\kappa r_{cyl} = 1.2$ (а, в) и $\kappa r_{cyl} = 2$ (б, г), $a = 4 \times 10^{-10}$ м. Результаты численных расчетов показаны символами, а результаты аналитических расчетов линиями. Объемная мольная доля соли c = 0.1 М.

счет дополнительного члена в знаменателе правой части, не удивительно, что МПБ теория предсказывает достижение максимальной концентрации ионов у поверхности. Интересно отметить, что аналитическое решение верно отражает достижение максимальной концентрации и образования слоя противоионов, и согласуется с численным решением касательно как самой концентрации, так и ширины слоя.

Поскольку аналитическое соотношение между σ^* и ψ_s^* в рамках МПБ теории является очень точным, представляется возможным и интерессти и зависимости плотности запасенной энергии от потенциала электрода цилиндрической поры ионистора. С этой целью мы рассмотрим соответствующие выражения для удельной дифференциальной емкости C_d и плотности хранения энергии на единицу площади двойного электрического слоя ионистора *E*. Величину C_d можно получить напрямую из аналитического соотношения σ^* и ψ_s^* :

ным применить это выражение для анализа емко-

$$C_{\rm d} = \frac{\partial \sigma}{\partial \psi_{\rm s}}.$$
 (22)



Рис. 8. Распределение концентраций ионов $c^{\pm}(\kappa r)$ внутри поры. Безразмерный потенциал поверхности ψ_s^* меняется от 5 до 45; $\kappa_{cyl} = 4$ (а, в) и $\kappa_{cyl} = 8$ (б, г), $a = 4 \times 10^{-10}$ м. Результаты численных расчетов показаны символами, а результаты аналитических расчетов линиями. Объемная мольная доля соли c = 0.1 М.

Величина *Е* может быть получена из *C*_d следующим образом:

$$E(U) = \int_{0}^{U} C_{\rm d}(\psi'_{\rm s})\psi'_{\rm s}d\psi'_{\rm s}, \qquad (23)$$

где переменная интегрирования ψ'_{s} означает поверхностный потенциал, а U — конечный потенциал электрода. Таким образом, (23) соответствует соотношению между E и U.

В этой работе мы исследовали влияние молярной концентрации соли c, размера a и валентности z на C_d и E. Соответствующие результаты показаны ниже, для вычислений использовались относительная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_r = 7$ и абсолютная температура $T = 298.15^{\circ}$ С. В этих расчетах мы предполагали достаточно низкое значение ε_r , поскольку концентрация растворителя значительно меняется с напряжением (а именно падает при росте напряжения [78, 79]), что приводит к изменению значения ε_r . Этот эффект может быть весьма значителен для тонких пор и существенно снижает величину ε_r для мелкопористых систем. Поэтому, для учета этого эффекта, мы берем малые величины ε_r .



Рис. 9. Распределение концентраций ионов $c^{\pm}(\kappa r)$ внутри поры. Безразмерный потенциал поверхности ψ_s^* меняется от 5 до 45; $\kappa r_{cyl} = 1.2$ (а, в) и $\kappa r_{cyl} = 2$ (б, г), $a = 5 \times 10^{-10}$ м. Результаты численных расчетов показаны символами, а результаты аналитических расчетов линиями. Объемная мольная доля соли c = 1 М.

Рис. 15 показывает, что с ростом концентрации с форма кривой C_d-U меняется от двугорбой к колоколообразной. Эти результаты согласуются с результатами моделирования [81] и CDFT расчетами [77-79]. Более того, были обнаружены два новых явления. Во-первых, максимальная плотность энергии E_{sat} падает с ростом концентрации с. Объемная концентрация соли выступает основной движущей силой адсорбции ионов в пору, и с увеличением значения с адсорбция может происходить при меньших потенциалах электрода. С другой стороны, плотность энергии Е, согласно уравнению (23), положительно коррелирует с потенциалом поверхности Ψ_s . Соот-

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 2 2022

ветственно, это объясняет отрицательную корреляцию между E и c. Также, поскольку адсорбция ионов становится легче при больших значениях c, пороговое значение потенциала электрода $U_{\rm sat}$, при котором плотность хранения энергии достигает максимального значения, падает с ростом концентрации.

Во-вторых, существует область вблизи потенциала нулевого заряда, при котором плотность запасенной энергии E близка к нулю, что указывает на чрезвычайно низкую ионную адсорбционную способность в этой области. Поскольку, как сказано выше, объемная концентрация соли играет роль движущей силы адсорбции ионов,



Рис. 10. Распределение концентраций ионов $c^{\pm}(\kappa r)$ внутри поры. Безразмерный потенциал поверхности ψ_s^* меняется от 5 до 50; $\kappa r_{cyl} = 3$; $a = 5 \times 10^{-10}$ м. Результаты численных расчетов показаны символами, а результаты аналитических расчетов линиями. Объемная мольная доля соли c = 1 М.

становится понятным уменьшение ширины области нулевой энергии с ростом концентрации, т.е. плотность хранения энергии при том же напряжении электродов становится выше при росте *c*.

На рис. 16 показано влияние размеров ионов на C_d и E при двух различных концентрациях. Во-первых, практически отсутствует влияние концентрации на C_d и E. Причиной этого может выступать тот факт, что эффект концентрации зависит от радиуса поры. Вследствие взаимосвязи адсобрции ионов и объемной концентрации соли, с повышением концентрации в порах растет избыток ионов. Очевидно, что чем меньше пора, тем более явно становится выражен эффект избыточности и, соответственно, ярче проявляется влияние концентрации.

Во-вторых, в отличие от случая, проиллюстрированного на рис. 15, в котором максимальная плотность энергии $E_{\rm sat}$ достигается задолго до того, как потенциал электрода достигнет 2 В, для пор большего размера плотность энергии при 2 В далека от $E_{\rm sat}$. Это объясняется тем, что в большие поры может адсорбироваться больше ионов, требуется больший потенциал, чтобы удерживать эти ионы внутри пор, и величина порогового потенциала электрода $U_{\rm sat}$ становится выше. Соот-



Рис. 11. Распределение концентраций ионов $c^{\pm}(\kappa r)$ внутри поры. Безразмерный потенциал поверхности ψ_s^* меняется от 5 до 45; $\kappa r_{cyl} = 4$; $a = 5 \times 10^{-10}$ м. Результаты численных расчетов показаны символами, а результаты аналитических расчетов линиями. Объемная мольная доля соли c = 1 М.

ветственно, величина $E_{\rm sat}$ растет с увеличением размера пор.

В-третьих, увеличение размеров уменьшает плотность запасенной энергии. Это объясняется тем, что с ростом размера ионов меньшее их количество может разместиться внутри поры. Более того, для достижения той же плотности запасенной энергии для больших по размеру ионов требуется больший потенциал электродов. Это связано с тем фактом, что при том же количестве адсорбированных ионов ионам с большими размерами соответствует большая свободная энергия из-за сильного межионного отталкивания.

В-четвертых, величина $U_{\rm sat}$ имеет тенденцию к уменьшению с увеличением размера иона, поскольку, при прочих равных, когда плотность запасенной энергии достигает $E_{\rm sat}$, количество адсорбированных ионов тем меньше, чем больше размер иона.

На рис. 17 показано влияние валентности ионов *z* на C_d и *E* для двух радиусов пор, $r_{cyl} = 1.5a$ и $r_{cyl} = 8a$. Анализ полученных данных позволяет сделать несколько выводов.

Во-первых, было обнаружено, что плотность запасенной энергии E весьма чувствительна к валентности ионов. Более того, валентность положительно коррелирует с потенциалом электрода. Это объясняется тем, что с увеличением валентности ионов при одном и том же потенциале электрода растет заряд и, соответственно, плотность запасенной энергии E. Поскольку электро-



Рис. 12. Распределение концентраций ионов $c^{\pm}(\kappa r)$ внутри поры. Безразмерный потенциал поверхности ψ_s^* меняется от 5 до 45; $\kappa r_{cyl} = 8$; $a = 5 \times 10^{-10}$ м. Результаты численных расчетов показаны символами, а результаты аналитических расчетов линиями. Объемная мольная доля соли c = 1 М.

статические силы положительно коррелируют с произведением z и потенциала электрода, понятно, почему эффект z становится более ярко выраженным при увеличении потенциала электрода. Однако с увеличением валентности также растет и межионное электростатическое отталкивание, что затрудняет адсорбцию ионов. Поэтому для увеличения адсорбции необходимо повышать потенциал электрода, что следует из роста кривой C_d при увеличении валентности.

Во-вторых, валентность иона существенно влияет на эффект размера пор. Большие поры способствуют повышению *E*, и наиболее выражен этот эффект при низкой валентности ионов. В то же время, хотя поры больших размеров могут вмещать больше ионов, чем мелкие, основной эффект увеличения запасаемой электрической энергии возникает за счет многовалентности иона.

Представлялось интересным рассмотреть предельный случай плоской поверхности в рамках уравнения (17). Когда радиус поры стремится к бесконечности к $r_{cyl} \rightarrow \infty$, значение ψ_0^* , очевидно, стремится к нулю. Как показано на рис. 2, значение *C* в этом случае также стремится к нулю и, бо-

лее того, $\lim_{\kappa_{cyl}\to\infty}\beta = \lim_{\kappa_{cyl}\to\infty}\frac{K_0(\kappa_{cyl})}{K_1(\kappa_{cyl})} = 1$. В результате уравнение (17) сводится к

$$\sigma^* = \pm 2 \sqrt{\frac{1}{2\phi_0} \ln\left(1 + 2\phi_0 \operatorname{sh}^2\left(\frac{\Psi_s^*}{2}\right)\right)},$$
 (24)



Рис. 13. Заряжение поверхности поры как функция потенциала ψ_s^* . $\kappa_{cyl} = 1.2, 2, 4, 8, a = 4 \times 10^{-10}$ м. Объемная мольная доля соли c = 0.025 (a), 0.1 (б), 0.4 (в), 1.2 М (г).

где перед радикалом берется знак "+" в случае положительного и "—" в случае отрицательного заряда поверхности.

Уравнение (24) — это уравнение Грэма в рамках уравнений МПБ для заряженной плоскости. Интересно было сравнить уравнение (24) с уравнением Грэма в рамках классического подхода ПБ, которое для 25°С и раствора одновалентной (+1: -1) соли записывается в виде [82]:

$$\sigma = 0.117\sqrt{c}\operatorname{sh}\left(\frac{\Psi_{\rm s}}{51.4}\right),\tag{25}$$

где *с* объемная концентрация в мольных долях, Ψ_s в мВ, σ в Кл/м². В качестве примера, плоская

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 84 № 2 2022

поверхность с типичным потенциалом –75 мВ в физиологическом растворе слюны (0.15 M NaCl) в соответствии с уравнением (25) имеет заряд $\sigma = -0.0922 \text{ Kл/m}^2$. Однако в рамках уравнения (24) при тех же условиях и при размерах иона $a = 4 \times 10^{-10}$ м получается значение $\sigma =$ $= -0.0903 \text{ Kл/m}^2$. Очевидно, учет конечного размера ионов в рамках МПБ подхода приводит к уменьшению поверхностной плотности заряда в силу эффекта исключенного объема. Чтобы показать закономерности в различиях результатов получаемых в рамках ПБ и МПБ подходов, на





Рис. 14. Заряжение поверхности поры как функция потенциала ψ_s^* . $\kappa r_{cyl} = 1.2, 2, 4, 8; a = 2 \times 10^{-10}$ (а) и 6×10^{-10} м (б). Объемная мольная доля соли c = 0.1 М.

рис. 18 показана зависимость σ от ψ_s для ряда значений *с* и *а*. Из представленных данных видно, что различия между результатами подходов классического ПБ и МПБ растут не только по мере увеличения размера ионов, но и при увеличении потенциала поверхности и объемной концентрации электролита. Это объясняется тем, что как при росте потенциала, так и при росте концентрации, количество ионов вблизи заряженной поверхности увеличивается и, соответственно, МПБ подход, учитывающий эффекты исключенного объема, все дальше отклоняется от результатов ПБ подхода. На графике это проявляется в том, что расхождение между двумя подходами на-

Рис. 15. Кривые удельной дифференциальной емкости *C*_d и емкости запасенной энергии *E*. Для пор с радиусом равным размерам ионов.

блюдаются при меньшем потенциале по мере роста концентрации.

выводы

В представленной работе выведено приближенное аналитическое решение для модифицированного уравнения Пуассона-Больцмана, описывающего двойной электрический слой для симметричного +z/-z электролита внутри бесконечно длинной цилиндрической поры с однородно заряженными стенками. После проверки корректности аналитического решения оно было применено для анализа емкости и зависимости плотности запасенной энергии от потенциала электрода цилиндрической поры ионистора. По



Рис. 16. Кривые удельной дифференциальной емкости C_d и емкости запасенной энергии *E* для пор с радиусом много больше размеров ионов. Объемная мольная доля соли c = 0.1 M (а, в), c = 1 M (б, г).

результатам анализа можно сделать следующие выводы.

1) В отличие от большинства имеющихся в литературе работ, в предложенном решении не предполагается, что потенциал в центре поры ψ_0^* равен нулю. Значение потенциала может быть определено из условия электронейтральности. Хотя в решении используется корректирующий фактор *C*, величина *C* зависит только от безразмерного радиуса поры $\kappa_{r_{cyl}}$ и не зависит от потенциала поверхности. Поэтому использование этого фактора не усложняет решение, но повышает его точность. Для удобства использования в будущем, на рис. 2 приведена зависимость *C* ($\kappa_{r_{cyl}}$). Хотя предложенный подход плохо описывает поры с малыми, по сравнению с дебаевской длиной, радиусами, он позволяет с высокой точностью исследовать случаи, когда потенциал в центре поры не только не равен нулю, но и достаточно велик.

2) Полученное соотношение между плотностью поверхностного заряда σ^* и поверхностным потенциалом ψ_s^* оказывается очень близким к численному значению для всего интервала ψ_s^* и к r_{cyl} . Однако, согласие аналитических выражений для распределения потенциала $y(\kappa r)$ и концентрации ионов $c^{\pm}(\kappa r)$ с численным расчетом оказывается хуже. В основном расхождения проявляются в центральной области поры при малых



Рис. 17. Кривые удельной дифференциальной емкости C_d и емкости запасенной энергии *E* для пор с радиусом $r_{cvl} = 6 \times 10^{-10}$ м (а, в) и $r_{cvl} = 3.2 \times 10^{-10}$ м (б, г). Объемная мольная доля соли c = 1 М.

 κr_{cyl} ($\kappa r_{cyl} < 2$). Для приповерхностных областей или при $\kappa r_{cyl} > 2$ хорошее согласие численных и аналитических результатов объясняется высокой точностью аналитического соотношения между плотностью поверхностного заряда и поверхностным потенциалом.

3) Анализ емкости и зависимости плотности запасенной энергии от потенциала электрода цилиндрической поры согласуется с имеющимися в литературе данными моделирования и расчетов в рамках классической теории функционала плотности. Кроме того, в этом анализе были получены следующие новые результаты. (а) Высокая концентрация соли *с* снижает пороговый потенциал электрода U_{sat} , при котором достигается максимальная плотность запасенной энергии E_{sat} . С другой стороны, сама величина E_{sat} снижается по мере роста концентрации. Влияние концентрации проявляется сильнее всего для пор с малым значением κr_{cyl} . (б) Увеличение размера иона ведет к уменьшению значений E_{sat} и U_{sat} . (в) Валентность иона положительно коррелирует с E_{sat} , чем больше валентность тем слабее ее эффект. (г) Пороговый потенциал электрода U_{sat} зависит



Рис. 18. Сравнение зависимости плотности поверхности оберхности φ_s^* в рамках ПБ и МПБ подходов для плоской заряженной поверхности, для различных концентраций (а) и различных размеров ионов (б). Рассматривается симметричный +1: –1 электролит при температуре 298.15 К.

от нескольких факторов: объемной концентрации соли, размеров и валентности ионов, размера пор. В частности, $U_{\rm sat}$ отрицательно коррелирует с объемной концентрацией соли и размером ионов и положительно с валентностью ионов и размером пор.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит рецензентов за конструктивные замечания, способствовавшие улучшению представленной работы. Проект поддержан Национальным Фондом Естественных Наук Китая (№ 22173117). Часть работы поддержана Центром высокопроизводительных вычислений Центрального Южного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kashiwagi Y., Nishio T., Ichikawa M.C., Shew Y., Umezawa N., Higuchi T., Sadakane K., Yoshikawa Y., Yoshikawa K. // Colloid Polym. Sci. 2019. V. 297. P. 397.
- 2. *Kamenik A.S., Handle P.H., Hofer F., Kahler U., Kraml J., Liedl K.R.* // J. Chem. Phys. 2020. V. 153. P. 185102.
- Matsarskaia O., Da Vela S., Mariani A., Fu Z.D., Zhang F.J., Schreiber F. // J. Phys. Chem. B. 2019. V. 123. P. 1913.
- 4. Samukhina Y.V., Matyushin D.D., Polyakov P.A., Buryak A.K. // Colloid Journal. 2021. V. 83. P. 483.
- Friedowitz S., Salehi A., Larson R.G., Qin J. // J. Chem. Phys. 2018. V. 149. P. 163335.
- Portnov, I.V., Potemkin, I.I. // J. Phys. Chem. B. 2020. V. 124. P. 914.
- Sabbatovskii, K.G., Sergeeva, I.P., Sobolev, V.D. // Colloid Journal. 2019. V. 81. P. 747.
- Silkina, E.F., Asmolov, E.S., Vinogradova, O.I. // Phys. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 23036.
- Penfold J., Thomas R.K. // J. Phys. Chem. B. 2020. V. 124. P. 6074.
- Nikam R., Xu X., Kanduc M., Dzubiella J. // J. Chem. Phys. 2020. V. 153. P. 044904.
- Duignan T.T., Zhao X.S. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 4085.
- 12. Zhou S.// J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 29638.
- Lee H., Jin S., Yim S.// J. Phys. Chem. Solids. 2020. V. 138. P. 109264.
- 14. Singh A., Ojha A.K. // Chem. Phys. 2020. V. 530. P. 110607.
- Yilmaz I., Gelir A., Yargi O., Sahinturk U., Ozdemir O.K. // J. Phys. Chem. Solids. 2020. V. 138. P. 109307.
- 16. Dolinnyi A.I. // Colloid Journal. 2019. V. 81. P. 642.
- 17. Frydel D. // J. Chem. Phys. 2019. V. 150. P. 194901.
- Guerrero-Garcia G.I., Gonzalez-Tovar E., Chavez-Paez M., Wei T. // J. Mol. Liq. 2019. V. 277. P. 104.
- Denton A.R., Alziyadi, M.O. // J. Chem. Phys. 2019. V. 151. P. 074903.
- Okiyama Y., Watanable C., Fukuzawa K., Mochizuki Y., Nakano T., Tanaka S. // J. Phys. Chem. B. 2019. V. 123. P. 957.
- 21. Drab M., Gongadze E., Kralj-Iglic V., Iglic, A. // Entropy. 2022. V. 22. P. 1054.
- 22. Yu Y.K. // Phys. Rev. E. 2020. V. 102. P. 052404.
- 23. Buyukdagli S. // J. Phys. Chem. B. 2020. V. 124. P. 11299.
- 24. Bakhshandeh A., Santos A.P. dos, Levin Y. // J. Phys. Chem. B 2020. V. 124. P. 11762.
- 25. Hung H., Nguyen H.L., Huynh H.Q., Nguyen M.T. // Chem. Phys. 2018. V. 500. P. 26.
- 26. *Stein C.J., Herbert J.M., Head-Gordon M.* // J. Chem. Phys. 2019. V. 151. P. 224111.
- 27. Nikam R., Xu X., Kanduc M., Dzubiella J. // J. Chem. Phys. 2020. V. 153. P. 044904.
- 28. Dolinnyi A.I. // Colloid Journal. 2020. V. 82. P. 661.
- Shavlov A.V., Dzhumandzhi V.A. // Phys. Lett. A. 2019.
 V. 383. P. 126030.

- Okiyama Y., Watanable C., Fukuzawa K., Mochizuki Y., Nakano T., Tanaka S. // J. Phys. Chem. B. 2019. V. 123. P. 957.
- Triandafilidi V., Hatzikiriakos S.G., Rottler J. // Soft Matt. 2020. V. 16. P. 1091.
- 32. *Terao T.* // Mol. Phys. 2020. e1831634 https://doi.org/10.1080/00268976.2020.1831634
- Zhou S., Zhou R., Tian C. // J. Phys. Chem. Solids. 2021. V. 157. P. 110188.
- Henderson D. // Fundamentals of Inhomogeneous Fluids. New York. Marcel Dekker, 1992.
- Zhou S., Lamperski S., Sokołowska M. // J. Stat. Mech.-Theory E. 2017. Paper ID/ 073207.
- 36. Zhou S. // J. Stat. Phys. 2018. V. 170. P. 979.
- Ras T., Szafarczyk M., Fuchs M. // Colloid Polym. Sci. 2020. V. 298. P. 803.
- 38. Zhou S., Zhou R. // Chinese J. Phys. 2021. V. 73. P. 391.
- Zhou S., Lamperski S. // J. Phys. Chem. Solids. 2022.
 V. 161. P. 110440.
- Lamperski S., Zhou S. // Microfluid Nanofluid. 2019. V. 23. P. 20.
- Kiratidis A.L., Miklavcic S.J. // J. Chem. Phys. 2019.
 V. 150. P. 184502.
- Shen G.L., Sun Y.H., Wang Y., Lu X.H., Ji X.Y. // J. Mol. Liq. 2020. V. 310. P. 113199.
- Gillespie D., Khair A.S., Bardhan J.P., Pennathur S. // J. Colloid and Interface Sci. 2011. V.359. P. 520.
- Medasani B., Ovanesyan Z. Thomas D.G., Sushko M.L., Marucho M. // J. Chem. Phys. 2014. V. 140. P. 204510.
- 45. Salerno K.M., Frischknecht A.L., Stevens M.J. // J. Phys. Chem. B. 2016. V. 120. P. 5927.
- 46. Zhou S. // J. Stat. Phys. 2017. V.169. P. 1019.
- 47. Zhou S. // J. Stat. Mech.-Theory E. 2019. Paper ID/033213.
- 48. Zhou S. // Mol. Phys. 2020. 118. https://doi.org/10.1080/00268976.2020.1778807
- Samaj L., Trulsson M., Trizac E. // Phys. Rev. E. 2020. V. 102. P. 042604.
- 50. *Zhou S.* // J. Stat. Mech.-Theory E. 2020. Paper ID/073210.
- 51. Samaj L. // J. Stat. Phys. 2020. V. 181. P. 1699. https://doi.org/10.1007/s10955-020-02642-9
- Goulding D., Hansen J.P., Melchionna S. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 1132.
- Yang G., Prasianakis N.I., Churakov S.V. // 2020. V. 68. P. 100.
- 54. Chenn I., Sigal I.M. // J. Stat. Phys. 2020. V. 180. P. 954.
- 55. Brown M.A., Bossa G.V., May S. // Langmuir. 2015. V. 31. P. 11477.

- Daniels L., Scott M., Miskovic Z.L. // J. Chem. Phys. 2017. V. 146. P. 094101.
- Borukhov I., Andelman D., Orland H. // Phys Rev. Lett. 1997. V. 79. P. 435.
- Bhuiyan L.B., Outhwaite C.W., Henderson D. // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 034704.
- 59. Ohshima H. // Colloid Polym. Sci. 2019. V. 297. P. 35.
- 60. Xie D. X., Audi S.H., Dash R.K. // J. Comput. Chem. 2020. V. 41. P. 218.
- 61. Woelki S., Kohler H.H. // Chem. Phys. 2000. V. 261. P. 411.
- 62. Woelki S., Kohler H.H. // Chem. Phys. 2000. V. 261. P. 421.
- 63. D'yachkov L.G. // Phys. Lett. A. 2005. V. 340. P. 440.
- Zhang W.Y., Wang Q.W., Zeng M., Zhao C.L. // Colloid Polym. Sci. 2018. V. 296. P. 1917.
- 65. *Adar R.M., Andelman D. //* Europ. Phys. J. E. 2018. V. 41. P. 11.
- *Tuinier R.* // J. Colloid and Interface Sci. 2003. V. 258. P. 45.
- D'yachkov L.G. // Technical Phys. Lett. 2005. V. 31. P. 204.
- Tseng S., Jiang J.M., Hsu J.P. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 8180.
- 69. *Liu G.Z., Luo G.X.* // Colloid Journal. 2013. V. 75. P. 565.
- Murray H. // Solid-State Electronics. 2009. V. 53. P. 107.
- 71. Ohshima H. // Colloid Polym. Sci. 2018. V. 296. P. 647.
- Tellez G., Trizac E. // J. Stat. Mech.-Theory E., 2016, Paper ID/P06018.
- 73. *Tellez G., Trizac E. //* J. Chem. Phys. 2019. V. 151. P. 124904.
- Saboorian-Jooybari H., Chen Z.X. // Chem. Phys. 2019.
 V. 522. P. 147.
- Djebbara L., Habchi M., Boussaid A. // Canadian J. Phys. 2019. V. 97. P. 656.
- Mazzone V., Melchionna S., Marconi U.M.B. // J. Stat. Phys. 2015. V. 158. P. 1181.
- 77. *Zhou S.* // J. Stat. Mech.-Theory E. 2018, Paper ID/103203.
- 78. Zhou S. // Physica A. 2019. V. 533. P. 121905.
- 79. Zhou S. // J. Phys. Chem. Solids. 2021. V. 148. P. 109705.
- White L.R. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1977. V. 273. P. 577.
- Bhuiyan L.B., Lamperski S. // Mol. Phys. 2013. V. 111. P. 807.
- 82. *Israelachvili J.N.* // Intermolecular and Surface Forces. Academic Press, 2011.