

ISSN 0424-8570

Том 59, Номер 9

Сентябрь 2023



ЭЛЕКТРОХИМИЯ



www.sciencejournals.ru

Журнал публикует оригинальные статьи, обзоры, краткие сообщения, письма в редакцию, хронику и рецензии на книги по всем аспектам электрохимии.



СОДЕРЖАНИЕ

Том 59, номер 9, 2023

Моделирование формирования металлических микроструктур локальным электроосаждением на электропроводной подложке	
<i>В. М. Волгин, Т. Б. Кабанова, И. В. Гнидина, А. Д. Давыдов</i>	483
Особенности электрохимического поведения хлорфеноксизамещенных фталоцианинатов кобальта и меди в неводных средах	
<i>М. А. Кованова, Т. В. Тихомирова, И. Ф. Саханов, З. Н. Гафуров, Д. Г. Яхваров, А. С. Вашурин</i>	495
Анализ влияния концентрационной зависимости тока обмена на электроосаждение металла в нанопорах темплата	
<i>Д. А. Бограчев, Т. Б. Кабанова, А. Д. Давыдов</i>	501
Электрохимические параметры микробных топливных элементов на основе штамма <i>Micrococcus luteus</i> , новых ионообменных мембран и различных сахаров	
<i>А. Н. Чеснокова, С. А. Закарчевский, Г. О. Жданова, Д. И. Стом</i>	510
Углеродная нанобумага из нанокompозита углеродные нанотрубки/резорцин-формальдегидный ксерогель для электрохимических суперконденсаторов	
<i>А. В. Крестинин, Е. И. Кнерельман, Н. Н. Дремова, О. Н. Голодков</i>	517
Алмазные электроды-компакты с повышенной электроактивностью: анодное окисление этилендиаминтетрауксусной кислоты	
<i>Ю. В. Плесков, М. Д. Кротова, Е. А. Екимов</i>	530
Электроосаждение селенида серебра(I) из водных тиоцианатных растворов	
<i>В. В. Кузнецов, Е. А. Тягнерев, А. В. Капустин, В. Ю. Жуков, Е. А. Филатова</i>	536

УДК 544.654.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МИКРОСТРУКТУР ЛОКАЛЬНЫМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОЙ ПОДЛОЖКЕ

© 2023 г. В. М. Волгин^{a, b, *}, Т. Б. Кабанова^b, И. В. Гнидина^a, А. Д. Давыдов^{b, **}

^aТульский государственный университет, просп. Ленина, 92, Тула, 300012 Россия

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

*e-mail: volgin@tsu.tula.ru

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

Поступила в редакцию 13.10.2022 г.

После доработки 19.12.2022 г.

Принята к публикации 20.12.2022 г.

Проведен теоретический анализ формирования металлических микроструктур на металлических подложках на примере локального электроосаждения серебра численным моделированием взаимосвязанных электрохимических и гомогенных химических реакций. Показано, что локализация и скорость электроосаждения серебра зависят от соотношения полных концентраций аммиака, серебра и протонов в растворе. Определен диапазон значений относительной концентрации аммиака, обеспечивающей приемлемое сочетание локализации и скорости электроосаждения серебра. С использованием ряда упрощений проведены численные расчеты распределений концентраций участников реакций и плотности тока восстановления ионов серебра при различных концентрациях компонентов раствора и межэлектродных расстояниях. Показано, что степень локализации процесса осаждения металла зависит от распределения концентраций электроактивных катионов серебра и неэлектроактивного комплекса этого металла вблизи анода. Установлено, что скорость осаждения немонотонно зависит от расстояния между электродами, что объясняется затрудненностью доставки реагентов при малых межэлектродных расстояниях и увеличением доли электроактивных ионов серебра, диффундирующих в объем раствора при больших межэлектродных расстояниях.

Ключевые слова: локальное электроосаждение, сканирующая электрохимическая микроскопия, электропроводная подложка, гомогенная химическая реакция, предельный ток, численное моделирование

DOI: 10.31857/S0424857023090116, EDN: MPGYGU

ВВЕДЕНИЕ

Локальное электроосаждение является одним из эффективных методов формирования трехмерных металлических микро- и наноструктур на электропроводных подложках. Оно обладает рядом важных преимуществ: отсутствием механических и тепловых воздействий на обрабатываемую деталь, широкими возможностями управления формой микроструктур путем варьирования режимов обработки, низкой стоимостью электрохимических процессов, хорошей воспроизводимостью результатов [1–5]. Локальное электроосаждение уникально своей способностью создавать осадки с субнанометровым вертикальным разрешением [2].

Используются различные схемы безмаскового локального электроосаждения: струйное осаждение, применение сканирующего зонда или микро/нанопипетки [3]. Локализация процесса осе-

щается как за счет локализации электрического поля, так и за счет локализации источника реагента в непосредственной близости к месту осаждения на подложке. Локализация электрического поля достигается за счет оптимальной геометрии рабочей части электрода-инструмента и использования минимальных межэлектродных расстояний [6], а также за счет ограничения зоны контакта подложки с раствором электролита [7]. Локализация источника ионов осаждаемого металла достигается за счет использования растворимых анодов [8, 9], локальной подачи раствора с высокой концентрацией электроактивных ионов [10–13] и использования химических линз [14–18].

При использовании растворимых анодов [8, 9], изготовленных из того же металла, осадок которого требуется получить на подложке, в результате растворения анода в раствор поступают электроактивные катионы, которые диффунди-

ругую к подложке. На поверхности подложки в непосредственной близости от микроанода концентрация электроактивных ионов существенно превышает их концентрацию в объеме раствора, что позволяет локализовать зону электроосаждения металла. Однако в процессе электроосаждения форма и размеры анода изменяются, что отрицательно сказывается на точности размеров полученного осадка и не позволяет получать осадки с большим аспектным отношением.

При локальной подаче раствора с высокой концентрацией электроактивных ионов применяется специальная конструкция атомного силового микроскопа, в которой кантилевер внутри имеет канал для локальной подачи раствора [10]. Электрохимическая ячейка, в которую погружены кантилевер и подложка, заполнена раствором индифферентного электролита. Здесь же находятся противоэлектрод и электрод сравнения. Кантилевер в данном случае не является электродом. Электролит для осаждения металла под определенным контролируемым давлением подается через кантилевер к месту на подложке, где необходимо формировать микроструктуру. Локализация процесса осаждения металла обеспечивается тем, что осадок формируется на подложке непосредственно напротив отверстия в сопле, куда подается электролит, содержащий катионы металла. Передвижение кантилевера по заданной программе позволяет формировать не только вертикальные столбики, но и различные 3D структуры, например, спирали, стенки из микростолбиков [11].

При использовании так называемых химических линз, локальное повышение концентрации электроактивных катионов достигается за счет смещения равновесия гомогенной химической реакции под действием продуктов электрохимической реакции, протекающей на аноде [14–18]. До начала процесса концентрация электроактивных катионов в растворе очень мала, так как в результате быстрой гомогенной химической реакции образуются неэлектроактивные комплексы, в которые входят катионы осаждаемого металла. В результате электрохимической реакции на аноде образуются ионы, участвующие в реакции комплексообразования. В результате в непосредственной близости от анода равновесие гомогенной химической реакции смещается в сторону образования электроактивных катионов осаждаемого металла, которые восстанавливаются на подложке, образуя локальный осадок, форма и размеры которого зависят как от геометрии анода и межэлектродного расстояния, так и от скорости реакции комплексообразования и транспортных свойств раствора. При этом в ходе процесса форма и размеры анода не изменяются, что позволяет получать осадки с большим аспектным отношением. Основная проблема использования

метода химических линз состоит в необходимости определения для каждого осаждаемого материала состава раствора и условий проведения процесса, при которых будут выполняться следующие условия: (а) в исходном растворе концентрация электроактивных катионов металла мала, так как ионы металла входят в состав неэлектроактивных комплексов; (б) в результате электрохимической реакции на аноде образуются компоненты, смещающие равновесие реакции комплексообразования в сторону увеличения концентрации электроактивных катионов; (в) скорость реакции комплексообразования достаточно велика, что не позволяет электроактивным ионам диффундировать на значительные расстояния от анода.

Экспериментальному исследованию формирования микроструктур на проводящих поверхностях методом сканирующей электрохимической микроскопии при локальном электроосаждении серебра и меди посвящены работы [14, 15, 18], в которых было показано, что возможно получение микроструктур с размерами менее 10 мкм. В работе [17] методом сканирующей зондовой микроскопии с использованием подвижных нанопроволок диаметром до 30 нм были получены наноструктуры из серебра с характерным размером 200 нм и менее.

Ввиду сложности процессов переноса, сопровождающихся гомогенными химическими реакциями, исследование закономерностей формирования микроструктур требует многочисленных экспериментов.

Описанный подход к проблеме получения металлических микроструктур с применением электрохимических методов оправдался в успешном экспериментальном осуществлении локального осаждения серебра на металлической подложке в работах [14, 15], но в указанных работах не было проведено какого-либо теоретического анализа массопереноса в практически осуществленном процессе.

Моделирование может помочь понять результаты сложных взаимодействий электрохимических и химических реакций и выбрать условия проведения процессов локального электроосаждения металлов, однако в литературе отсутствуют работы, посвященные теоретическому анализу локального электрохимического осаждения с использованием химических линз.

Данная работа посвящена теоретическому исследованию закономерностей формирования микроструктур на электропроводящих подложках локальным электроосаждением серебра применительно к методу сканирующей электрохимической микроскопии.

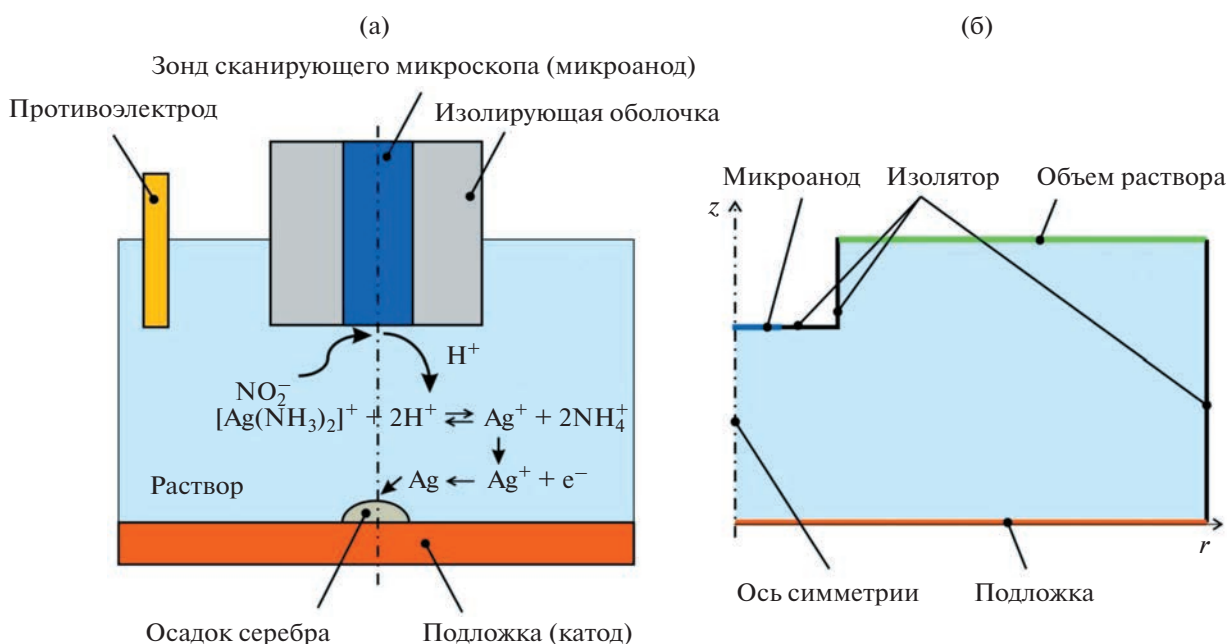


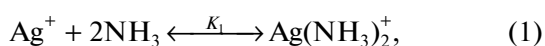
Рис. 1. Схема формирования микроструктур на проводящих поверхностях методом сканирующей электрохимической микроскопии (а) и схема расчетной области для численного моделирования третичного распределения плотности тока (б).

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

На рис. 1а представлена схема локального электрохимического осаждения серебра на электропроводной подложке методом химических линз с применением сканирующей электрохимической микроскопии

Электрохимическая ячейка включает зонд сканирующего электрохимического микроскопа (микроанод) с диэлектрическим покрытием боковой поверхности, на котором протекает электрохимическая реакция (3); металлическую подложку (катод), на которой протекает электрохимическая реакции восстановления ионов серебра (4) и формируется осадок; объем раствора электролита с малой концентрацией электроактивных катионов серебра и высокой концентрацией неэлектроактивных комплексов серебра.

В соответствии с работой [15], будем считать, что локальное электроосаждение серебра осуществляется из водного раствора, содержащего нитрат серебра AgNO_3 , аммиак NH_3 , нитрит натрия NaNO_2 и нитрат натрия NaNO_3 . Соли серебра и натрия полностью диссоциируют в растворе с образованием ионов: Ag^+ , Na^+ , NO_3^- и NO_2^- . Аммиак взаимодействует с ионами серебра и протонами с образованием комплексных ионов:

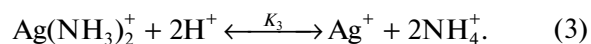


Реакция (1) происходит как до начала пропускания тока, так и во время электролиза. Происходящие при прохождении тока процессы оказывают влияние на равновесие (1) и локальное соотношение концентраций электроактивных катионов серебра и неэлектроактивных комплексов серебра.

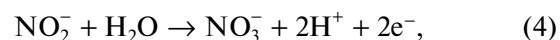
В нейтральном растворе при достаточно больших концентрациях аммиака серебро в растворе в основном присутствует в виде неэлектроактивных комплексов $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, что препятствует восстановлению электроактивных катионов серебра на подложке.

Реакция (2) происходит с участием протонов, образующихся на микроаноде.

Уравнения (1) и (2) приводят к уравнению, в явном виде показывающему влияние протонов на равновесие между ионами серебра и их комплексом:



Для реализации процесса локального катодного осаждения серебра микроанод и подложка, а также противоэлектрод подключаются к бипотенциостату и на них подаются потенциалы, достаточные для окисления нитрит иона на микроаноде:



и восстановления ионов серебра на подложке:



В результате электрохимической реакции (4), протекающей на микроаноде, образуются протоны, что смещает равновесие гомогенных химических реакций (1) и (2): при увеличении концентрации протонов равновесие реакции (2) смещается вправо, что приводит к уменьшению концентрации аммиака. А это в свою очередь приводит к смещению равновесия реакции (1) влево, что повышает концентрацию электроактивных ионов серебра. Указанные процессы протекают только вблизи микроанода, что обеспечивает высокую локализацию зоны электроосаждения серебра.

При решении поставленной задачи в настоящей работе был принят ряд упрощений:

1. В системе имеют место только две гомогенные химические реакции (1) и (2).
2. Эти реакции протекают с большой скоростью при малых отклонениях от равновесия.
3. В расчетах используются только концентрации (не активности) компонентов системы.
4. Коэффициенты диффузии компонентов электролита не зависят от концентрации раствора.
5. Раствор является неподвижным.
6. Электроосаждение осуществляется из раствора с большой концентрацией индифферентного электролита, так что миграционным переносом ионов можно пренебречь.

При этом процессы переноса при формировании микроструктур на проводящих поверхностях методом сканирующей электрохимической микроскопии можно описать следующей системой уравнений [19]:

$$\frac{\partial c_m}{\partial t} = \text{div}(D_m \text{grad } c_m) + q_m, \quad (6)$$

где c_m , D_m — концентрация и коэффициент диффузии m -го компонента в растворе соответственно; q_m — источниковый член, учитывающий гомогенные химические реакции (1) и (2) для m -го компонента; t — время.

Всего в растворе присутствует семь сортов ионов ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, Ag^+ , NO_2^- , H^+ , Na^+ , NH_4^+ и NO_3^-) и аммиак (NH_3). Так как ионы Na^+ и NO_3^- не принимают участия ни в электрохимических, ни в гомогенных химических реакциях, то соответствующие им уравнения переноса не были включены в математическую модель (6).

Для источниковых членов, учитывающих гомогенные химические реакции (1) и (2), были приняты следующие соотношения:

$$\begin{aligned} q_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} &= q_1 \\ q_{\text{Ag}^+} &= -q_1 \\ q_{\text{NH}_3} &= -2q_1 - q_2 \\ q_{\text{NH}_4^+} &= q_2 \\ q_{\text{H}^+} &= -q_2, \end{aligned} \quad (7)$$

где q_1 и q_2 — скорости гомогенных реакций (1) и (2) соответственно, которые задаются следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} q_1 &= q_{1,0} (K_1 c_{\text{Ag}^+} c_{\text{NH}_3}^2 - c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}), \\ q_2 &= q_{2,0} (K_2 c_{\text{H}^+} c_{\text{NH}_3} - c_{\text{NH}_4^+}), \end{aligned} \quad (8)$$

где $q_{1,0} > 0$, $q_{2,0} > 0$ — коэффициенты, учитывающие кинетику химических реакций (1) и (2).

В качестве начальных условий были приняты следующие соотношения:

$$\begin{aligned} c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} &= K_1 c_{\text{Ag}^+} c_{\text{NH}_3}^2, \\ c_{\text{Ag}^+} &= \bar{c}_{\text{AgNO}_3} - c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}, \\ c_{\text{NH}_3} &= \bar{c}_{\text{NH}_3} - 2c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} - c_{\text{NH}_4^+}, \\ c_{\text{NH}_4^+} &= K_2 c_{\text{H}^+} c_{\text{NH}_3}, \\ c_{\text{H}^+} &= K_w^{1/2} - c_{\text{NH}_4^+}, \\ c_{\text{NO}_2^-} &= \bar{c}_{\text{NaNO}_2}, \end{aligned} \quad (9)$$

где K_w — ионное произведение воды; $\bar{c}_{\text{AgNO}_3}$, $\bar{c}_{\text{NH}_3}$, $\bar{c}_{\text{NaNO}_2}$ — концентрации исходных веществ. Иными словами, начальные концентрации всех компонентов определялись по концентрациям исходных веществ AgNO_3 , NH_3 , NaNO_2 с учетом равновесия гомогенных химических реакций (1) и (2).

В качестве граничных условий были приняты следующие соотношения:

на микроаноде

$$c_{\text{NO}_2^-} = 0, \quad (10)$$

$$D_{\text{H}^+} \frac{\partial c_{\text{H}^+}}{\partial z} = -2D_{\text{NO}_2^-} \frac{\partial c_{\text{NO}_2^-}}{\partial z}, \quad (11)$$

на подложке

$$c_{\text{Ag}^+} = 0, \quad (12)$$

в объеме раствора (внешняя граница расчетной области) принимались значения концентраций, соответствующие начальным условиям (9).

Соотношение (10) соответствует предельной скорости анодного окисления нитрит иона, а соотношение (11) выражает взаимосвязь потоков реагента и продукта в электрохимической реакции (4). Соотношение (12) соответствует предель-

ной скорости электровосстановления катионов серебра на катоде. Соотношения (10) и (12) справедливы при достаточно больших перенапряжениях электрохимических реакций (4) и (5) и соответствуют наибольшей скорости процесса локального осаждения.

Плотность тока восстановления электроактивных катионов серебра на подложке, характеризующая скорость роста осадка, определялась с использованием следующего соотношения:

$$i = FD_{\text{Ag}^+} \frac{\partial c_{\text{Ag}^+}}{\partial z}. \quad (13)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На основании литературных данных были приняты следующие значения коэффициентов диффузии и констант равновесия гомогенных химических реакций [20–22]:

$$\begin{aligned} D_{\text{Ag}^+} &= 1.65 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}, \quad D_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} = 1.70 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}, \\ D_{\text{H}^+} &= 9.34 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}, \quad D_{\text{NH}_3} = 1.70 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}, \\ D_{\text{NH}_4^+} &= 1.97 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}, \quad D_{\text{NO}_2^-} = 1.92 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}, \\ K_1 &= 10.67 (\text{м}^3/\text{моль})^2, \quad K_2 = 2.14 \times 10^6 \text{ м}^3/\text{моль}. \end{aligned}$$

Численное решение задачи осуществлялось в два этапа:

(1) Определение равновесных концентраций ионов в объеме раствора при различных концентрациях исходных веществ AgNO_3 и NH_3 (концентрация NaNO_2 не влияет на ионные равновесия) с использованием численных методов решения нелинейных уравнений.

(2) Определение распределений концентраций ионов в расчетной области и плотности тока на подложке с использованием численного решения системы уравнений (6) с соответствующими начальными и граничными условиями методом конечных элементов на неравномерной сетке (рис. 2).

При определении равновесных концентраций ионов в объеме раствора расчеты проводились при различных значениях суммарной концентрации протонов $\bar{c}_{\text{H}}$, так как в процессе локального осаждения на микроаноде выделяются протоны, участвующие в гомогенных химических реакциях:

$$\begin{aligned} c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} &= K_1 c_{\text{Ag}^+} c_{\text{NH}_3}^2, \\ c_{\text{NH}_4^+} &= K_2 c_{\text{H}^+} c_{\text{NH}_3}, \\ c_{\text{Ag}^+} + c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} &= \bar{c}_{\text{AgNO}_3}, \\ c_{\text{NH}_3} + 2c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} + c_{\text{NH}_4^+} &= \bar{c}_{\text{NH}_3}, \\ c_{\text{H}^+} + c_{\text{NH}_4^+} &= \bar{c}_{\text{H}}, \end{aligned} \quad (14)$$

где $\bar{c}_{\text{H}}$ — суммарная концентрация протонов.

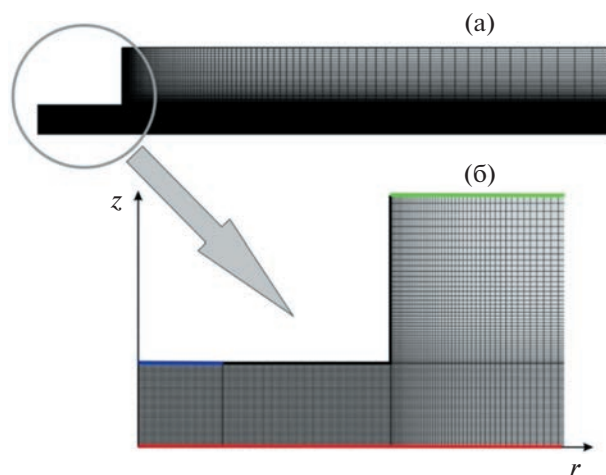


Рис. 2. Схема разбиения расчетной области на конечные элементы (а) и фрагмент расчетной области с обозначением различных типов граничных участков (б). См. также рис. 1б.

Из системы уравнений (14) можно выразить концентрации всех сортов ионов через концентрацию аммиака:

$$\begin{aligned} c_{\text{Ag}^+} &= \bar{c}_{\text{AgNO}_3} / (1 + K_1 c_{\text{NH}_3}^2), \\ c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} &= \bar{c}_{\text{AgNO}_3} K_1 c_{\text{NH}_3}^2 / (1 + K_1 c_{\text{NH}_3}^2), \\ c_{\text{H}^+} &= \bar{c}_{\text{H}} / (1 + K_2 c_{\text{NH}_3}), \\ c_{\text{NH}_4^+} &= \bar{c}_{\text{H}} K_2 c_{\text{NH}_3} / (1 + K_2 c_{\text{NH}_3}). \end{aligned} \quad (15)$$

Подставляя соотношения (15) в четвертое уравнение системы (14), получим следующее нелинейное уравнение для определения концентрации аммиака:

$$\begin{aligned} c_{\text{NH}_3} \left[1 + 2\bar{c}_{\text{AgNO}_3} K_1 c_{\text{NH}_3} / (1 + K_1 c_{\text{NH}_3}^2) + \right. \\ \left. + \bar{c}_{\text{H}} K_2 / (1 + K_2 c_{\text{NH}_3}) \right] = \bar{c}_{\text{NH}_3}. \end{aligned} \quad (16)$$

Численное решение уравнения (16) осуществлялось методом половинного деления до тех пор, пока относительное изменение концентрации аммиака на двух последовательных итерациях $|c_{\text{NH}_3, m+1} - c_{\text{NH}_3, m}| / \bar{c}_{\text{NH}_3}$ не становилось меньше 10^{-10} . В результате численного решения системы нелинейных уравнений (15), (16) были получены зависимости равновесных концентраций всех сортов ионов от относительной концентрации аммиака $\bar{c}_{\text{NH}_3} / \bar{c}_{\text{AgNO}_3}$ и суммарной концентрации протонов $\bar{c}_{\text{H}}$. На рис. 3 представлены зависимости концентрации электроактивных катионов серебра от относительной концентрации аммиака.

Из полученных результатов следует, что концентрация ионов серебра монотонно уменьшается при увеличении относительной концентрации аммиака. В исходном нейтральном растворе при

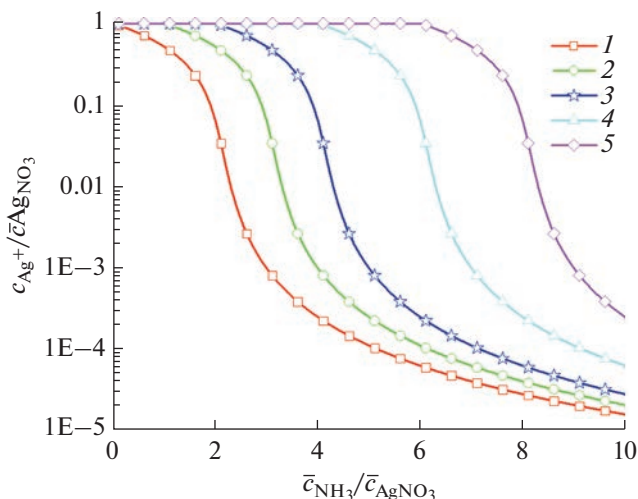


Рис. 3. Зависимости относительной концентрации ионов серебра от относительной общей концентрации аммиака при различной суммарной концентрации протонов $\bar{c}_{\text{H}^+}$: (1) $\bar{c}_{\text{H}^+} = K_{\text{W}}^{1/2} = 10^{-4}$ моль/м³; (2) $\bar{c}_{\text{H}^+} = 10$ моль/м³; (3) $\bar{c}_{\text{H}^+} = 20$ моль/м³; (4) $\bar{c}_{\text{H}^+} = 40$ моль/м³; (5) $\bar{c}_{\text{H}^+} = 60$ моль/м³.

концентрации аммиака в 10 раз большей, чем концентрация нитрата серебра, концентрация электроактивных катионов серебра в объеме раствора электролита весьма мала и составляет всего 0.000146% от концентрации нитрата серебра (рис. 3, кривая 1). При локальном увеличении суммарной концентрации протонов в растворе (в результате электрохимической реакции (4)) равновесие гомогенной химической реакции (3) смещается в сторону образования электроактивных ионов серебра (рис. 3, кривая 5), что приводит к существенному увеличению концентрации ионов серебра.

Для обеспечения высокой локализации электроосаждения серебра необходимо, чтобы вдали от микроанода концентрация электроактивных катионов серебра была мала, т.е. чтобы при концентрации протонов в объеме раствора $\bar{c}_{\text{H}^+}$ (рис. 3, кривая 1) значение отношения $c_{\text{Ag}^+}/\bar{c}_{\text{AgNO}_3}$ было много меньше единицы. Для достижения приемлемой скорости локального осаждения серебра необходимо, чтобы вблизи микроанода концентрация электроактивных ионов серебра была высокой (рис. 3, кривые 2–5), т.е. значение отношения $c_{\text{Ag}^+}/\bar{c}_{\text{AgNO}_3}$ должно быть достаточно большим. Таким образом, при малых значениях $\bar{c}_{\text{NH}_3}/\bar{c}_{\text{AgNO}_3}$ не обеспечивается локализация процесса, а при очень больших значениях $\bar{c}_{\text{NH}_3}/\bar{c}_{\text{AgNO}_3}$ скорость локального осаждения серебра слишком мала. Исходя из полученных результатов (рис. 3), мож-

но сделать вывод, что при $10 \geq \bar{c}_{\text{NH}_3}/\bar{c}_{\text{AgNO}_3} \geq 5$ возможно обеспечить достаточно высокую локализацию с приемлемой скоростью процесса электроосаждения. Так как в области, прилегающей к микроаноду, концентрации существенно отличаются от объемных значений, то для оценки степени локализации и скорости локального электроосаждения требуется знание распределений концентраций в межэлектродном пространстве.

На втором этапе методом установления рассчитывались распределения концентраций и плотности тока в расчетной области при следующих концентрациях исходных веществ: 10 моль/м³ AgNO₃, 1–100 моль/м³ NH₃ и 100–500 моль/м³ NaNO₂. В качестве начальных условий принимались значения концентраций ионов в объеме раствора электролита, полученные на первом этапе. Разбиение расчетной области на конечные элементы осуществлялось с использованием неравномерной сетки, состоящей из 2000–20000 конечных элементов прямоугольной формы. В результате тестовых расчетов было установлено, что при количестве конечных элементов, превышающем 10000, полученные результаты практически перестают зависеть от количества конечных элементов. Поэтому в дальнейшем были использованы сетки, содержащие от 12500 до 15500 конечных элементов (рис. 2).

Ввиду нелинейности уравнений (6), описывающих процессы переноса, их численное решение на каждом шаге по времени осуществлялось итерационно до достижения заданной относительной погрешности концентраций и плотности тока. В результате тестовых расчетов было установлено, что при прочих одинаковых условиях, уменьшение допустимой относительной погрешности с 0.1 до 0.01 и 0.001 приводит к значениям максимальной плотности тока, отличающимся менее чем на 0.005 и 0.0005% соответственно. Все дальнейшие расчеты проводились при допустимой относительной погрешности равной 0.001.

Рассматриваемый процесс формирования металлических микроструктур фактически представляет собой задачу с подвижной границей, так как в результате локального осаждения металла и перемещения зонда сканирующего микроскопа формы и размеры расчетной области постоянно изменяются. Однако, учитывая, что скорость роста осадка (примерно 0.005 мкм/с) существенно меньше скорости установления стационарного распределения концентраций без учета изменения геометрии подложки (примерно 0.5 мкм/с), то при рассмотрении процессов ионного переноса можно использовать квазистационарное приближение. На рис. 4 приведены зависимости концентраций в центральной точке на поверхности подложки ($r = 0$) от времени. Приблизительно через 20 с концентрации всех ионов достигают ста-

ционных значений. За это время будет сформирован осадок серебра толщиной 0.1 мкм, что составляет всего 2% от расстояния между электродами. Это означает, что в первом приближении при анализе процессов ионного переноса можно не учитывать рост осадка, т.е. допустимо использование квазистационарного приближения.

В рамках квазистационарного приближения расчет распределений концентраций осуществляется в области с неподвижной границей до выхода в стационарное состояние. Полученные таким образом распределения концентраций и плотности тока могут быть использованы для определения формы и размеров осадка. Учитывая, что рассматриваемая схема локального электроосаждения металла обычно используется для получения осадков с малым аспектным отношением, то даже исходное распределение плотности тока позволит получить довольно точное приближение относительно геометрии осадка.

Так как точные значения кинетических параметров $q_{1,0}$ и $q_{2,0}$ для гомогенных химических реакций (1) и (2) не удалось найти в литературе, то при расчетах использовались достаточно большие значения $q_{0,1}$ и $q_{0,2}$, чтобы обеспечивалось малое отклонение от равновесия этих реакций. Значения $q_{0,1}$ и $q_{0,2}$ в процессе итерационного численного решения уточнялись таким образом, чтобы выполнялись следующие условия:

$$\begin{cases} |1 - K_1 c_{\text{Ag}^+} c_{\text{NH}_3}^2 / c_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+}| < 0.01, \\ |1 - K_2 c_{\text{H}^+} c_{\text{NH}_3} / c_{\text{NH}_4^+}| < 0.01. \end{cases} \quad (17)$$

Для рассматриваемой схемы локального электроосаждения серебра протоны образуются на поверхности зонда (микроанода) в результате электрохимической реакции (4), что приводит к локальному изменению концентраций всех сортов ионов вблизи зонда как в радиальном, так и вертикальном направлениях. На рис. 5 приведены распределения концентраций ионов и аммиака вблизи микроанода радиусом $r_{\text{tip}} = 5$ мкм при межэлектродном расстоянии $S = 5$ мкм в растворе, содержащем 10 моль/м³ AgNO₃, 100 моль/м³ NH₃ и 200 моль/м³ NaNO₂. Из полученных результатов следует, что на поверхности зонда концентрация протонов увеличивается до 45 моль/м³, что приводит к локальному увеличению концентрации электроактивных ионов серебра до 1.2 моль/м³, т.е. до 12% от концентрации нитрата серебра в объеме раствора.

Образовавшиеся на поверхности зонда протоны участвуют в гомогенной химической реакции (2) и диффундируют как к поверхности подложки, так и вдоль подложки в объем раствора электролита. При этом вдали от зонда концентрации протонов и электроактивных ионов серебра весьма малы,

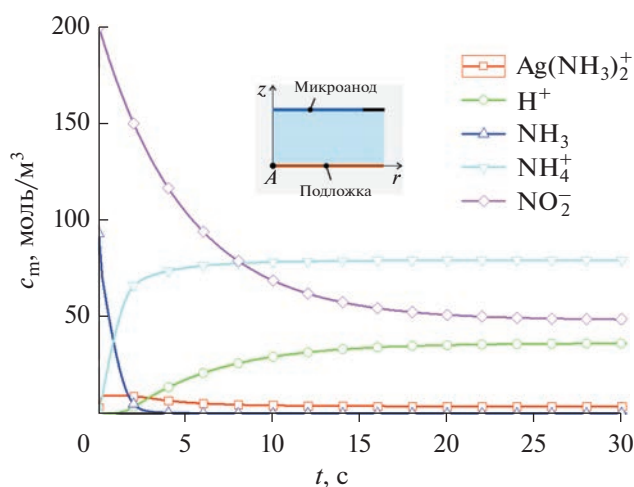


Рис. 4. Установление стационарных значений концентраций в центральной точке подложки А в растворе 10 моль/м³ AgNO₃, 100 моль/м³ NH₃ и 200 моль/м³ NaNO₂ при $r_{\text{tip}} = 5$ мкм и $S = 5$ мкм.

что препятствует электроосаждению серебра на подложке на достаточно больших расстояниях от зонда.

Скорость локального осаждения серебра зависит от величины потока протонов к подложке. Величина полного потока протонов определяется скоростью доставки нитрит-ионов к поверхности зонда. В первом приближении, считая, что на внешней границе изолирующей оболочки зонда концентрация нитрит-ионов равна объемной, а при $r = r_{\text{tip}}$ равна нулю, полный поток нитрит-ионов прямо пропорционален величине межэлектродного расстояния S . Очевидно, что доля полного потока протонов, образующихся на микроаноде, диффундирующих к поверхности подложки, тем больше, чем меньше межэлектродное расстояние. Таким образом, величина межэлектродного зазора в зависимости от условий проведения процесса может оказывать разнонаправленное влияние на скорость локального электроосаждения серебра.

Поэтому были проведены расчеты распределений концентраций ионов и плотности тока восстановления ионов серебра на подложке при различных межэлектродных расстояниях (рис. 6–8).

Из полученных результатов следует, что концентрация протонов на поверхности зонда практически не зависит от величины межэлектродного расстояния и составляет 45 моль/м³ (рис. 6). Однако наибольшая концентрация ионов серебра на поверхности зонда заметно увеличивается при увеличении расстояния между зондом и подложкой: наименьшая концентрация Ag⁺, равная 0.25 моль/м³, достигается при $S = 2$ мкм, а наибольшая концентрация Ag⁺, равная 1.6 моль/м³,

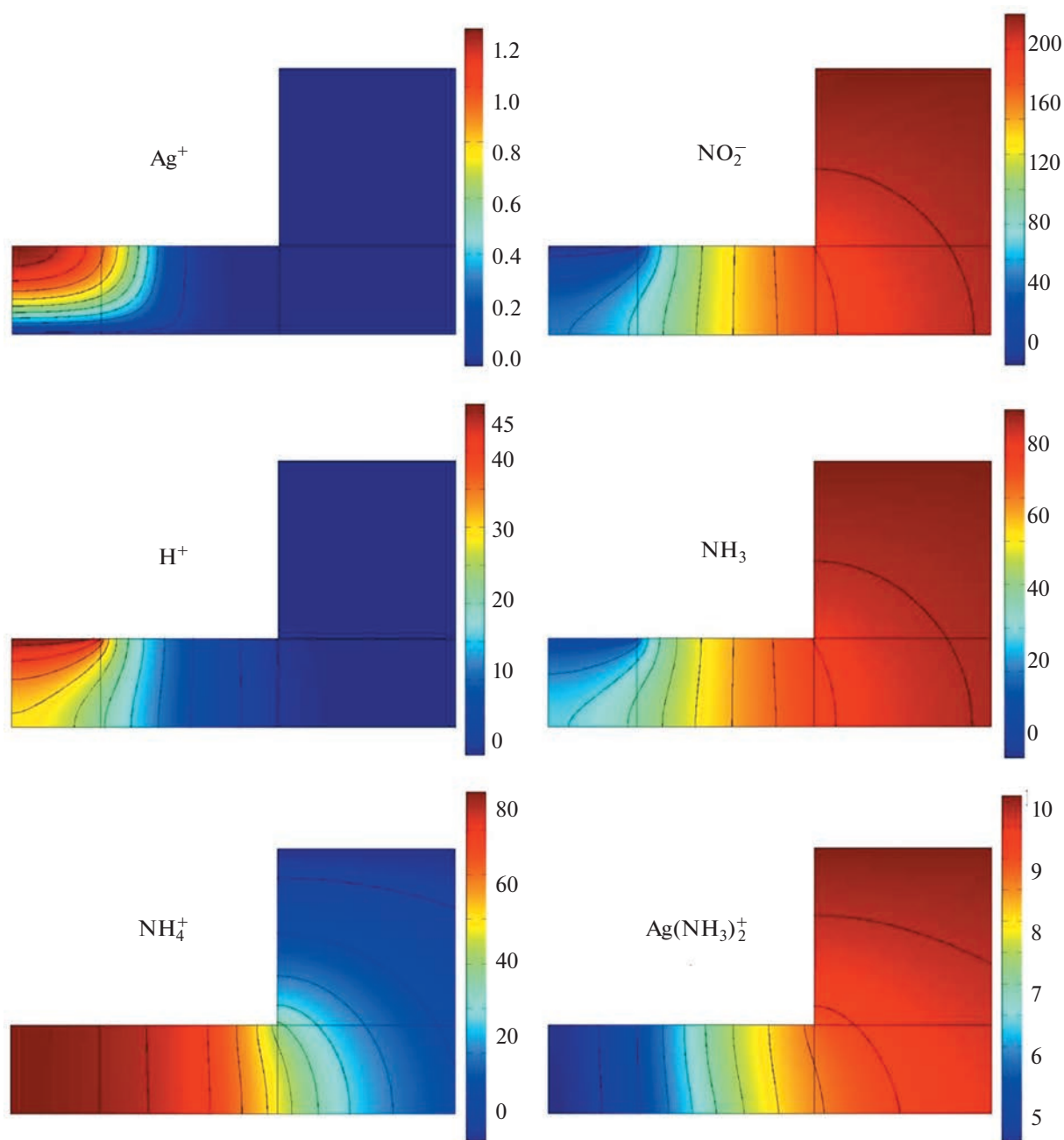


Рис. 5. Распределения концентраций вблизи зонда (микроанода) радиусом $r_{\text{tip}} = 5$ мкм при межэлектродном расстоянии $S = 5$ мкм и следующих концентрациях исходных веществ: 10 моль/м³ AgNO_3 , 100 моль/м³ NH_3 и 200 моль/м³ NaNO_2 . Цифры на вертикальных шкалах дают значения концентраций в моль/м³. См. схему на рис. 16.

достигается при $S = 10$ мкм (рис. 6). Это объясняется взаимодействием процессов диффузионного переноса реагентов и продуктов электрохимических реакций и гомогенных химических реакций. При малом межэлектродном расстоянии затруднен диффузионный перенос всех сортов ионов, в том числе и нитрит-ионов, к поверхности зонда, что ограничивает скорость электрохимической

реакции (4) и количество протонов, образующихся на зонде.

Увеличение концентрации электроактивных ионов серебра на поверхности зонда обусловлено большими потоками нитрит-ионов и комплекса серебра при увеличении межэлектродного расстояния. При $S = 2$ мкм в межэлектродном пространстве преобладает диффузионный перенос

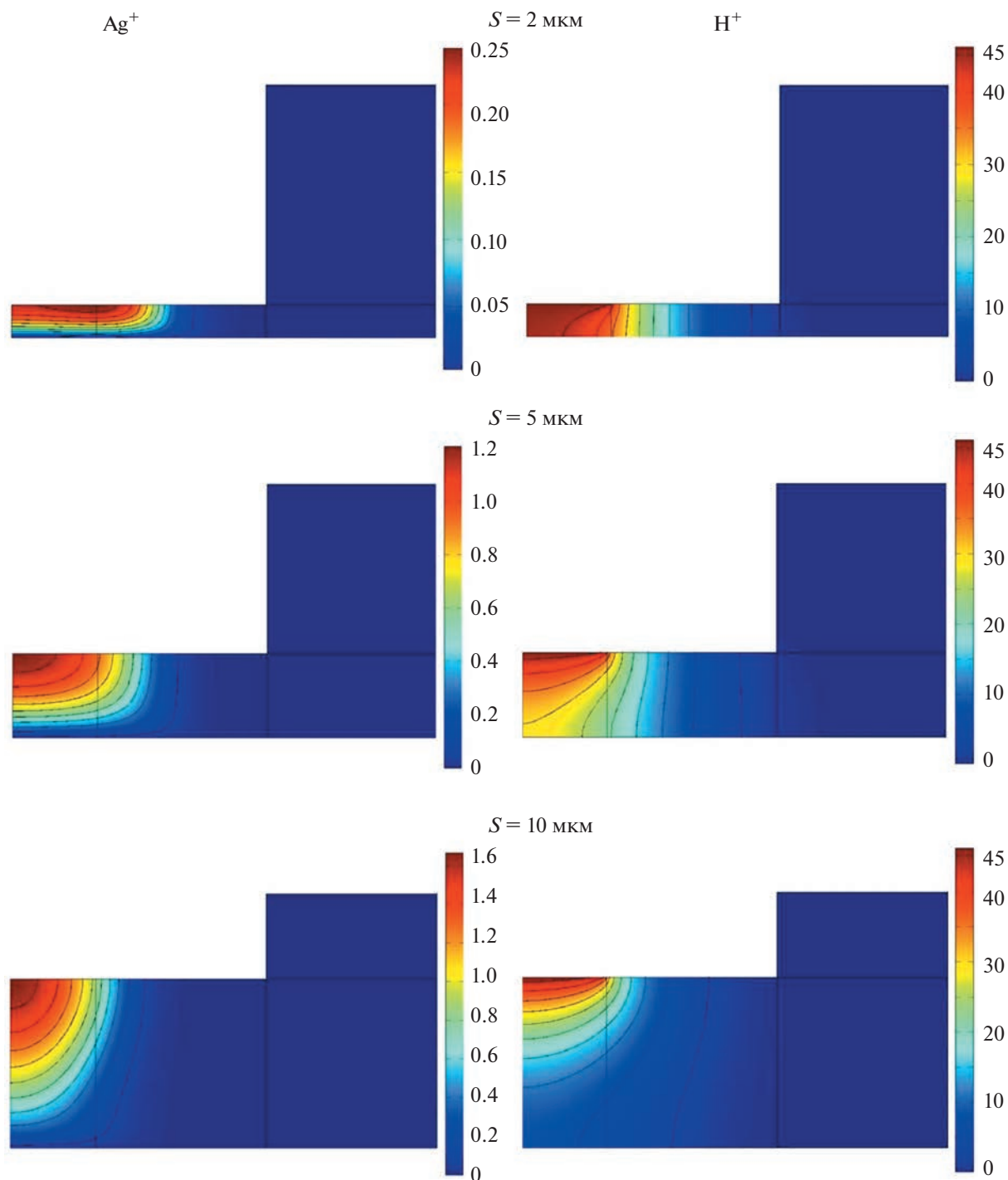


Рис. 6. Распределения концентраций ионов серебра и протонов вблизи зонда (микроанода) радиусом $r_{\text{tip}} = 5$ мкм в растворе 10 моль/м³ AgNO₃, 100 моль/м³ NH₃ и 200 моль/м³ NaNO₂ при различных межэлектродных расстояниях S .

NO₂⁻ в радиальном направлении (рис. 7), в то время как при $S = 10$ мкм имеет место заметный перенос нитрит-ионов и в осевом направлении, в результате которого поток нитрит-ионов к зонду

при $S = 10$ мкм превышает поток этих ионов при $S = 2$ мкм не в 5 раз, а только в 2.5 раза.

Электроактивные ионы серебра, образовавшиеся на зонде, переносятся за счет диффузии

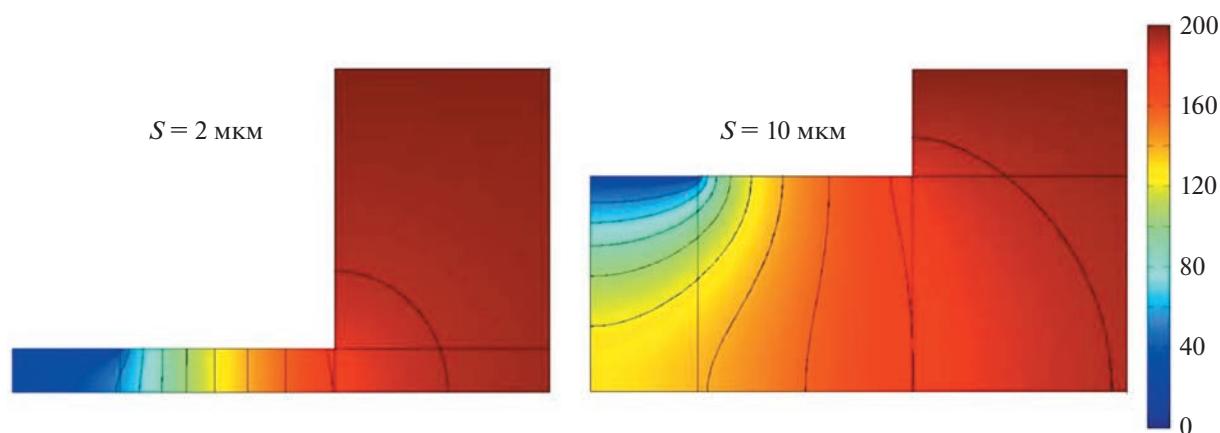


Рис. 7. Распределения концентраций нитрит-ионов вблизи зонда (микроанода) радиусом $r_{\text{tip}} = 5$ мкм в растворе 10 моль/м³ AgNO₃, 100 моль/м³ NH₃ и 200 моль/м³ NaNO₂ при различных межэлектродных расстояниях S .

как к поверхности подложки, так и в радиальном направлении, а также участвуют в гомогенной химической реакции (1). Поток этих ионов на поверхности подложки, определяющий скорость роста осадка серебра, составляет только некоторую часть от их потока на поверхности зонда, которая зависит от расстояния между электродами. Если пренебречь гомогенной химической реакцией (1) и переносом ионов серебра в радиальном направлении, то скорость роста осадка будет пропорциональна отношению $c_{\text{Ag}^+, \text{max}}/S$ (рис. 8, прямые линии). В рамках этого одномерного при-

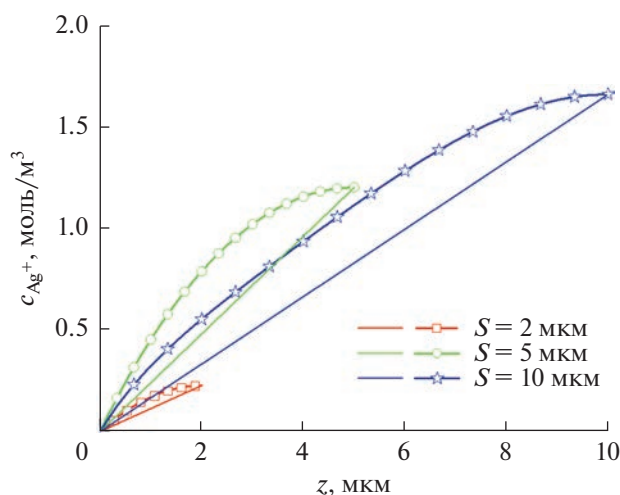


Рис. 8. Распределения концентрации ионов серебра вдоль оси зонда (рис. 1б) радиусом $r_{\text{tip}} = 5$ мкм в растворе 10 моль/м³ AgNO₃, 100 моль/м³ NH₃ и 200 моль/м³ NaNO₂ при различных межэлектродных расстояниях S (прямые линии — без учета химических реакций; кривые с маркерами — с учетом химических реакций).

ближения плотность тока осаждения серебра на подложке будет составлять 20, 38 и 25 А/м² при межэлектродном зазоре, равном 2, 5 и 10 мкм соответственно. В результате совокупного действия диффузионного переноса и гомогенных химических реакций в межэлектродном пространстве формируются нелинейные распределения концентраций ионов серебра, что приводит к повышению скорости роста осадка (рис. 8, кривые с маркерами).

Немонотонная зависимость плотности тока электровосстановления ионов серебра на подложке от величины межэлектродного расстояния обусловлена следующими факторами. При малом расстоянии между электродами ($S = 2$ мкм) плотность тока ограничивается скоростью подвода нитрит-ионов к зонду (микроаноду) и комплекса серебра $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, в результате распада которого образуются электроактивные ионы серебра в область, прилегающую к зонду (рис. 9). При большом расстоянии между электродами ($S = 10$ мкм) плотность тока ограничивается переходом от линейной к сферической диффузии, в результате которой существенно возрастает доля протонов, переносимых не к подложке, а в объем раствора.

На рис. 10 представлены распределения предельной плотности тока электровосстановления ионов серебра по радиусу подложки при разных межэлектродных расстояниях. При расстоянии между электродами 2 и 5 мкм преобладает линейная диффузия ионов от зонда к подложке. При этом радиус зоны роста осадка примерно в два раза больше радиуса зонда. На периферии зоны осаждения серебра распределения плотности тока при $S = 2$ и 5 мкм практически совпадают, что свидетельствует о том, что влияние факторов, увеличивающих и уменьшающих плотность тока, компенсируется. Однако при $r/r_{\text{tip}} < 2$ при малом

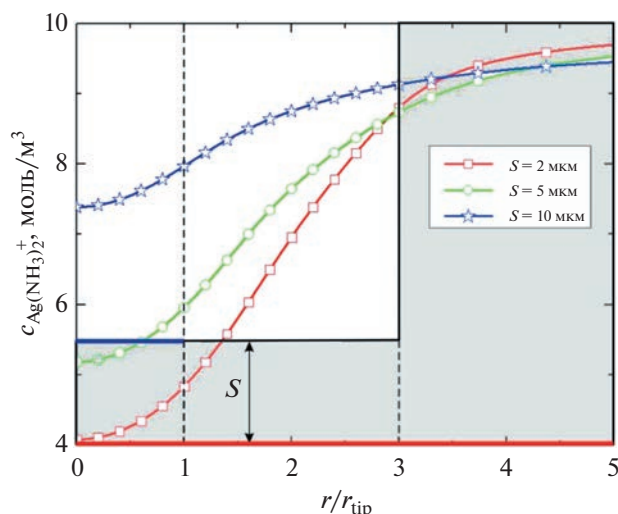


Рис. 9. Распределения концентрации неэлектроактивного комплекса серебра вдоль подложки из раствора 10 моль/м³ AgNO₃, 100 моль/м³ NH₃ и 200 моль/м³ NaNO₂ при различных межэлектродных расстояниях S . Толстые линии показывают границу микроанода (синяя линия) и изоляции зонда (черная линия), заливка серым соответствует области, заполненной раствором. Пунктирные линии соответствуют радиусу зонда (при $r/r_{\text{tip}} = 1$) и внешней границе изоляции (при $r/r_{\text{tip}} = 3$). Видно, что при малых S затруднена доставка комплекса к зонду (его концентрация вблизи микроанода $r/r_{\text{tip}} \leq 1$ заметно меньше, чем вдали от микроэлектрода $r/r_{\text{tip}} > 3$).

межэлектродном зазоре начинают преобладать факторы, приводящие к уменьшению плотности тока. В результате затрудненной доставки нитрит-ионов и комплекса серебра при $S = 2$ мкм плотность тока при уменьшении радиуса не только не увеличивается, но даже несколько уменьшается. При $S = 10$ мкм преобладающее влияние оказывает сферическая диффузия, в результате которой приблизительно на 25% уменьшается радиус осадка, а максимальное значение плотности тока, как и при $S = 5$ мкм, достигается на осевой линии (рис. 16).

Максимальные значения плотности тока при разных значениях S приблизительно в 2 раза больше соответствующих значений, полученных в рамках одномерного приближения. Это хорошо согласуется с распределениями концентраций, приведенных на рис. 8. Из рис. 8 видно, что наклон кривых около подложки примерно в 2 раза больше, чем наклон прямых, соответствующих одномерному приближению. Значения плотности тока при разных S для одномерного приближения равны 20, 38 и 25 А/м²; по результатам

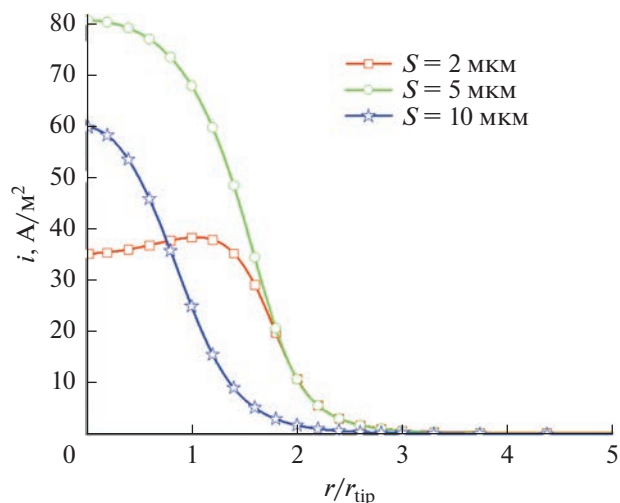


Рис. 10. Распределения плотности тока электроосаждения ионов серебра по радиусу подложки из раствора 10 моль/м³ AgNO₃, 100 моль/м³ NH₃ и 200 моль/м³ NaNO₂ при различных межэлектродных расстояниях.

рис. 10 плотности тока приблизительно равны 40, 80 и 60 А/м², что в 2 раза больше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен теоретический анализ формирования металлических микроструктур на проводящих поверхностях применительно к использованию сканирующей электрохимической микроскопии и метода химических линз. Локальное электроосаждение серебра осуществляется из водного раствора, содержащего нитрат серебра AgNO₃, аммиак NH₃, нитрит натрия NaNO₂ и нитрат натрия NaNO₃. В результате численного моделирования процессов диффузионного переноса ионов, сопровождающегося гомогенными химическими реакциями, выявлены важные закономерности процесса. Получены зависимости равновесных концентраций всех сортов ионов, в том числе концентрации электроактивных катионов серебра, от относительной концентрации аммиака $\bar{c}_{\text{NH}_3}/\bar{c}_{\text{AgNO}_3}$. Для оценки степени локализации и скорости локального электроосаждения серебра найдены распределения концентраций ионов в межэлектродном пространстве и плотности тока восстановления ионов серебра на подложке при различных межэлектродных расстояниях. Показано, что скорость осаждения (плотность тока) немонотонно зависит от расстояния между электродами. Дано объяснение полученным результатам.

Установлен диапазон значений отношения $\bar{c}_{\text{NH}_3}/\bar{c}_{\text{AgNO}_3}$, позволяющий обеспечить высокую

локализацию при достаточной для практического применения скорости процесса электроосаждения металла.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Тульской области в рамках научного проекта № 19-48-710008.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Madden, J.D. and Hunter, I.W., Three-dimensional microfabrication by localized electrochemical deposition, *J. Microelectromech. Syst.*, 1996, vol. 5(1), p. 24.
- Braun, T.M. and Schwartz, D.T., The emerging role of electrodeposition in additive manufacturing, *Electrochem. Soc. Interface*, 2016, vol. 25(1), p. 69.
- Давыдов, А.Д., Волгин, В.М. Электрохимическое локальное безмасковое микро/нано размерное осаждение, растворение и оксидирование металлов и полупроводников. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 56. [Davydov, A.D. and Volgin, V.M., Electrochemical local maskless micro/nanoscale deposition, dissolution, and oxidation of metals and semiconductors (a review), *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56(1), p. 52.]
- Xinchao, L., Pingmei, M., Sansan, A., and Wei, W., Review of additive electrochemical micro-manufacturing technology, *Int. J. Mach. Tool. Manu.*, 2021, Art. 103848.
- Han, L., Sartin, M.M., Tian, Z.Q., Zhan, D., and Tian, Z.W., Electrochemical nanomachining, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2020, vol. 22, p. 80.
- Volgin, V.M., Kabanova, T.B., and Davydov, A.D., Modeling of local maskless electrochemical deposition of metal microcolumns, *Chem. Eng. Sci.*, 2018, vol. 183, p. 123.
- Morsali, S., Daryadel, S., Zhou, Z., Behroozfar, A., Baniasadi, M., Moreno, S., Qian, D., and Minary-Jolandan, M., Multi-physics simulation of metal printing at micro/nanoscale using meniscus-confined electrodeposition: Effect of nozzle speed and diameter, *J. Appl. Phys.*, 2017, vol. 121(21), p. 214305.
- Meltzer, S. and Mandler, D., Microwriting of gold patterns with the scanning electrochemical microscope, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, vol. 142, p. L82.
- De Abril, O., Mandler, D., and Unwin, P.R., Local cobalt electrodeposition using the scanning electrochemical microscope, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2004, vol. 7, p. C71.
- Hirt, L., Gruter, R.R., Berthelot, T., Cornut, R., Voros, J., and Zambelli, T., Local surface modification via confined electrochemical deposition with FluidFM, *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, p. 84517.
- Hirt, L., Ihle, S., Pan, Z., Dorwling-Carter, L., Reiser, A., Wheeler, J.M., Prolenak, R., Voros, J., and Zambelli, T., Template-free 3D microprinting of metals using a force-controlled nanopipette for layer-by-layer electrodeposition, *Adv. Mater.*, 2016, vol. 28, p. 2311.
- Feng, Z., Xie, Y., and Georgescu, N.S., High-Resolution Nanoprinting Approach through Self-Driven Electrodeposition, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166(1), p. D3200.
- Ren, W., Xu, J., Lian, Z., Yu, P., and Yu, H., Modeling and Experimental Study of the Localized Electrochemical Micro Additive Manufacturing Technology Based on the FluidFM, *Materials*, 2020, vol. 13(12), p. 2783.
- Borgwarth, K., Ricken, C., Ebling, D.G., and Heinze, J., Surface characterisation and modification by the scanning electrochemical microscope (SECM), *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1995, vol. 99, p. 1421.
- Borgwarth, K. and Heinze, J., Increasing the resolution of the scanning electrochemical microscope using a chemical lens: Application to silver deposition, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, p. 3285.
- Radtke, V. and Heinze, J., Scanning electrochemical microscopy as a versatile tool for modifying surfaces, *Z. Phys. Chem.*, 2004, vol. 218(1), p. 103.
- Ufheil, J., Hess, C., Borgwarth, K., and Heinze, J., Nanostructuring and nanoanalysis by scanning electrochemical microscopy (SECM), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, vol. 7(17), p. 3185.
- Radtke, V., Hess, C., Souto, R.M., and Heinze, J., Electroless, electrolytic and galvanic copper deposition with the Scanning Electrochemical Microscope (SECM), *Z. Phys. Chem.*, 2006, vol. 220(4), p. 393.
- Ньюмен, Д. *Электрохимические системы*. М.: Мир, 1977.
- Сухотин, А.М. *Справочник по электрохимии*. Л.: Химия, 1981.
- Frank, M.J., Kuipers, J.A., and van Swaaij, W.P., Diffusion coefficients and viscosities of $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$, $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, and $\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$ liquid mixtures, *J. Chem. Eng. Data*, 1996, vol. 41(2), p. 297.
- Батлер, Дж.Н. *Ионные равновесия*. Л.: Химия, 1973.

УДК 544.355:544.6:667.287.5

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ХЛОРФЕНОКСИЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ КОБАЛЬТА И МЕДИ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

© 2023 г. М. А. Кованова^а, *, Т. В. Тихомирова^а, И. Ф. Сахапов^б, З. Н. Гафуров^б, Д. Г. Яхваров^б,
А. С. Вашурин^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

^бИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

*e-mail: mariia.a.kovanova@gmail.com

Поступила в редакцию 26.08.2022 г.

После доработки 06.12.2022 г.

Принята к публикации 05.01.2023 г.

Методом циклической вольтамперометрии исследовано электрохимическое поведение тетра-4-[4-(2,4,5-трихлорфенокси)]фталоцианинатов кобальта(II) (CoPc) и меди(II) (CuPc) в *N,N*-диметилформамиде на фоне 0.1 М Bu_4NBF_4 . Экспериментально установлено, что оба металлокомплекса способны необратимо восстанавливаться. На реверсной части ЦВА-кривой для CoPc при этом наблюдается пик окисления, отсутствующий при анодном сканировании, соответствующий продукту катодной реакции. Сами металлокомплексы в рассматриваемых условиях не окисляются.

Ключевые слова: кобальт, медь, фталоцианин, трихлорфенокси-группы, электрохимия, циклическая вольтамперометрия

DOI: 10.31857/S0424857023090074, **EDN:** MIQFLM

ВВЕДЕНИЕ

В современной химии фталоцианины (Pcs) и их производные представляют большой интерес для создания новых функциональных материалов, применяемых в областях современной электроники и медицины [1–3]. К настоящему времени получено и охарактеризовано огромное количество замещенных Pcs, различающихся между собой количеством (от одного до шестнадцати), местоположением и природой функциональных групп в составе периферического окружения макроцикла. В литературе отмечается существенное влияние структурных факторов на свойства данных соединений [4, 5].

Способность атомов металлов металлофталоцианинов к координации дополнительными аксиальными лигандами наряду с их способностью к легкому присоединению электронов (или к их потере) обуславливает каталитическую активность этих молекул в химических реакциях, имеющих большое практическое значение [6]. Переменная валентность переходных металлов способствует многообразию окислительно-восстановительных превращений их комплексов.

Введение подходящих функциональных заместителей в периферические или непериферические положения Pcs дает возможность управлять

растворимостью этих соединений в водных и органических средах, что немаловажно при создании жидкофазных систем и гибридных материалов [7]. Так, например, в процессах сероочистки и очистки сероводородных сточных вод производные фталоцианинатов кобальта, имеющие в качестве заместителей в аннелированных бензольных фрагментах сульфо-, гидроксогруппы или галогены, эффективнее других подобных катализаторов [8].

Ранее нашей группой был осуществлен синтез, изучены спектральные и некоторые физико-химические свойства ряда комплексов *d*-металлов с фталоцианиновыми лигандами, замещенными периферическими и непериферическими хлорфеноксильными и сульфо-фрагментами [9, 10]. Выбор данных соединений был обусловлен тем, что большинство из них относятся к группе комплексов, характеризующихся высокой каталитической активностью в процессах сероочистки [11–14]. Наличие арилоксизаместителей во фталоцианиновом кольце обеспечивало хорошую растворимость макрогетероциклов в органических растворителях, что, в свою очередь, облегчало процесс выделения и очистки целевых продуктов [15].

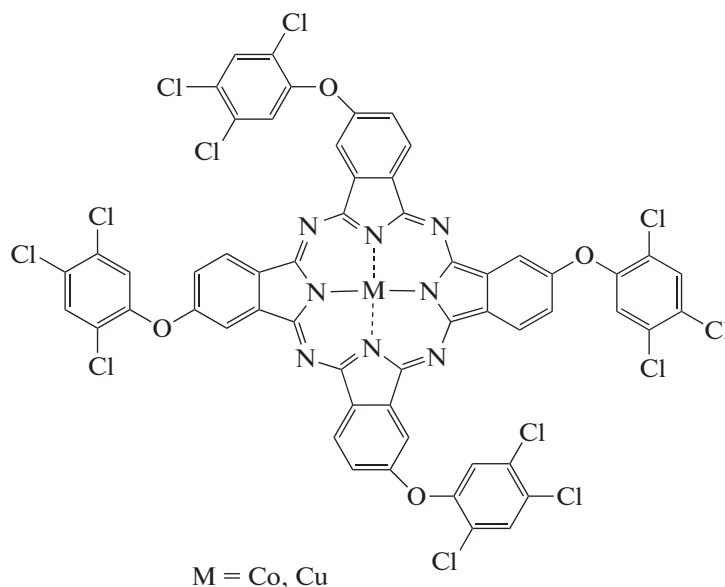


Рис. 1. Структурные формулы 2,4,5-трихлорфеноксизамещенных фталоцианинатов кобальта(II) и меди(II).

Целью данной работы стало изучение электрохимических свойств 2(3),9(10),16(17),23(24)-тетра-[4-(2,4,5-трихлорфенокси)]фталоцианинатов кобальта(II) (**CoPc**) и меди(II) (**CuPc**) в среде органического растворителя — *N,N*-диметилформамида (ДМФА).

Синтез объектов исследования проводили методом темплатной конденсации из соответствующих фталодинитрилов по методике, описанной в работе [10]. Структура **CoPc** и **CuPc** была доказана данными элементного анализа, MALDI-TOF спектрометрии и спектроскопии ЯМР. Структурные формулы изучаемых соединений представлены на рис. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимические свойства **CoPc** и **CuPc** исследовали при использовании метода циклической вольтамперометрии (ЦВА). В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродный дисковый электрод (**СУ**) с площадью рабочей поверхности 3.14 мм². Циклические вольтамперограммы (ЦВА-кривые) регистрировали при включении электрохимической ячейки по трехэлектродной схеме при использовании потенциостата BASI EC Epsilon (США) с ячейкой СЗ. Регистрацию ЦВА-кривых осуществляли в ДМФА с использованием 0.1 М ⁿBu₄NBF₄ в качестве фонового электролита при скоростях линейной развертки потенциала от 5 до 100 мВ с⁻¹. Электродом сравнения служила система Ag/0.01 М AgNO₃ в CH₃CN (*E*₀(Fc/Fc⁺) = +0.20 В). Все потенциалы в работе приведены относительно этого электрода сравнения. В качестве вспомогательного элект-

рода использовали Pt-проволоку диаметром 1 мм и длиной 20 мм. Деаэрирование и перемешивание анализируемых растворов в ячейке на стадии электролитического накопления осуществляли пропусканием газообразного азота с содержанием кислорода менее 0.001%. Электрохимические измерения проводили в ячейке в инертной атмосфере (азот) при комнатной температуре. При проведении экспериментов объем рабочего раствора был равен 5 мл, а концентрация субстрата составляла 5 × 10⁻³ моль л⁻¹.

Тетрабутиламмония тетрафторборат (ⁿBu₄NBF₄, “ос. ч.” 99%) — коммерчески доступный реактив (Sigma-Aldrich) осушали расплавлением в вакууме непосредственно перед использованием для удаления следов остаточной воды. Используемые в работе растворители *N,N*-диметилформамид (ДМФА, “ос. ч.” 99%, Sigma-Aldrich) и ацетонитрил (CH₃CN, “ос. ч.” 99%, Sigma-Aldrich), а также нитрат серебра (AgNO₃, “х. ч.”, Sigma-Aldrich) использовались без дополнительной очистки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 и 3 приведены циклические вольтамперограммы (установившиеся циклы), полученные для **CoPc** и **CuPc** в ДМФА в присутствии ⁿBu₄NBF₄ (**СУ**) при различных скоростях развертки потенциала. Как видно из представленных данных, наблюдается ряд пиков в катодной и анодной областях, по-видимому, связанных с восстановлением и окислением центрального иона металла и органического лиганда.

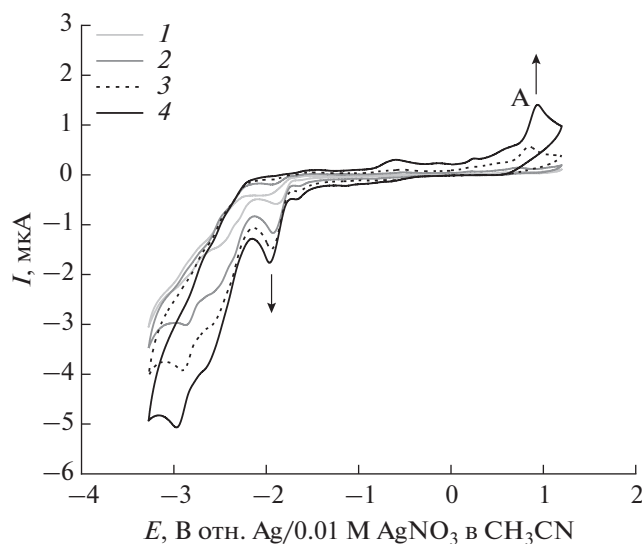


Рис. 2. Влияние скорости развертки потенциала на морфологию ЦВА-кривых соединения CoPc (5×10^{-3} моль л^{-1}) в ДМФА в присутствии Bu_4NBF_4 (рабочий электрод — СУ). Скорость линейной развертки потенциала, мВ с^{-1} : 1 — 5, 2 — 25, 3 — 50, 4 — 100.

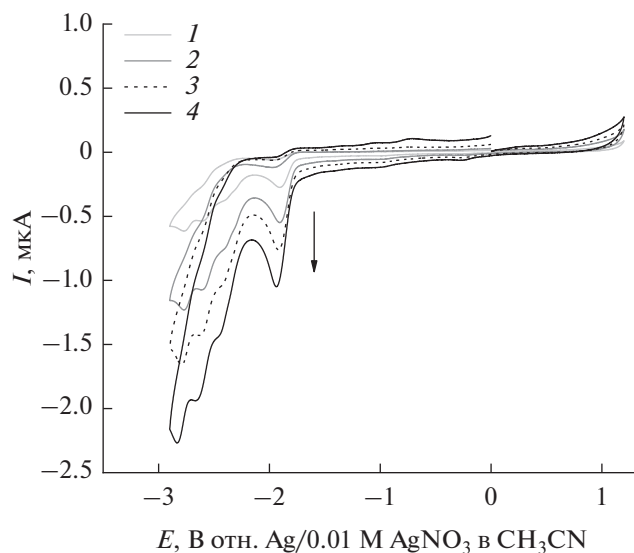


Рис. 3. Влияние скорости развертки потенциала на морфологию ЦВА-кривых соединения CuPc (5×10^{-3} моль л^{-1}) в ДМФА в присутствии Bu_4NBF_4 (рабочий электрод — СУ). Скорость линейной развертки потенциала, мВ с^{-1} : 1 — 5, 2 — 25, 3 — 50, 4 — 100.

В зависимости от скорости сканирования положение и величина тока для наблюдаемых максимумов существенно не изменялись, однако можно отметить закономерное смещение положения катодных максимумов в область отрицательных значений потенциалов, а анодных максимумов — в область положительных значений (рис. 2 и 3, табл. 1). Особенностью электрохимического поведения изучаемых фталоцианиновых соединений в отличие от порфиринов и их структурных аналогов являлось то, что с увеличением скорости сканирования в целом не изменялась морфология ЦВА-кривых.

Идентификация наблюдаемых нами процессов проводилась на основании имеющихся в литературе данных по электрохимическим свойствам родственных соединений [16–18]. Следует отметить, что характерные для фталоцианинатов кобальта(II) и меди(II) пики окисления/восстановления ионов металлов ($\text{Co}^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$ при $+0.2$ В, $\text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{1+}$ при -0.5 В и $\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{1+}$ при -0.4 В) выражены слабо или вовсе отсутствуют на ЦВА-кривых соединений CoPc и CuPc (рис. 2 и 3). В то же время при сканировании потенциала рабочего электрода в сторону катодных значений для обоих металлокомплексов наблюдается четы-

Таблица 1. Потенциалы пиков на ЦВА-кривых* (СУ) CoPc и CuPc (5×10^{-3} моль л^{-1}) в ДМФА в присутствии Bu_4NBF_4 (1×10^{-1} моль л^{-1})

Металлокомплекс	ν , мВ с^{-1}	C_1 , В	C_2 , В	C_3 , В	C_4 , В	A, В
CoPc	5	–2.84	–2.51	–1.89	–1.63	—
	25	–2.86	–2.54	–1.92	–1.63	0.75
	50	–2.90	–2.56	–1.94	–1.63	0.84
	100	–2.97	–2.63	–1.96	–1.64	0.94
CuPc	5	–2.76	–2.57	–2.36	–1.88	—
	25	–2.77	–2.58	–2.39	–1.89	—
	50	–2.78	–2.62	–2.40	–1.90	—
	100	–2.84	–2.65	–2.45	–1.92	—

* ЦВА зарегистрированы без IR -компенсации, потенциалы приведены относительно электрода сравнения Ag/AgNO_3 , 0.01 М в CH_3CN ($E_0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.20$ В).

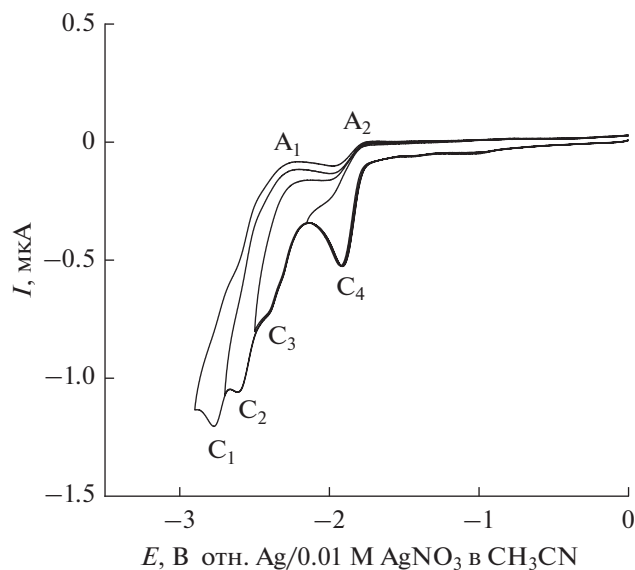


Рис. 4. ЦВА-кривые CuPc (5×10^{-3} моль л $^{-1}$) в ДМФА в присутствии Bu_4NBF_4 (рабочий электрод – СУ). Скорость линейной развертки потенциала 25 мВ с^{-1} .

ре необратимых пика восстановления C_1 , C_2 , C_3 и C_4 , имеющих пики реокисления A_1 и A_2 (рис. 4). Можно полагать, что при электровосстановлении макрогетероциклических соединений на электроде претерпевают изменение либо сами макроциклические лиганды, либо связанные с ними электрохимически активные функциональные группы (например, происходит восстановление хлора). Однако и до, и после электрохимического эксперимента максимумы полос Q CoPc и CuPc в электронных спектрах поглощения в ДМФА фиксировались на λ 662 и 621 нм соответственно, что косвенно может свидетельствовать об устойчивости металлокомплексов к воздействию электрического тока. При более катодных значениях потенциала рабочего электрода происходит восстановление используемого фоновых электролита.

При катодной активации CoPc на реверсной части ЦВА-кривой наблюдается пик окисления А (рис. 2, табл. 1), отсутствующий при анодном сканировании и таким образом соответствующий продукту катодной реакции. Отсутствие подобных пиков на ЦВА-кривых CuPc (рис. 3) может служить подтверждением того, что восстановленная форма меди, в отличие от кобальта, не является электрохимически активной в рассматриваемой области анодных потенциалов. Сами металлокомплексы в данных условиях не окисляются.

Зависимость тока пика от скорости развертки потенциала позволяет характеризовать кинетику электрохимического процесса. В общем случае эта зависимость выражается как:

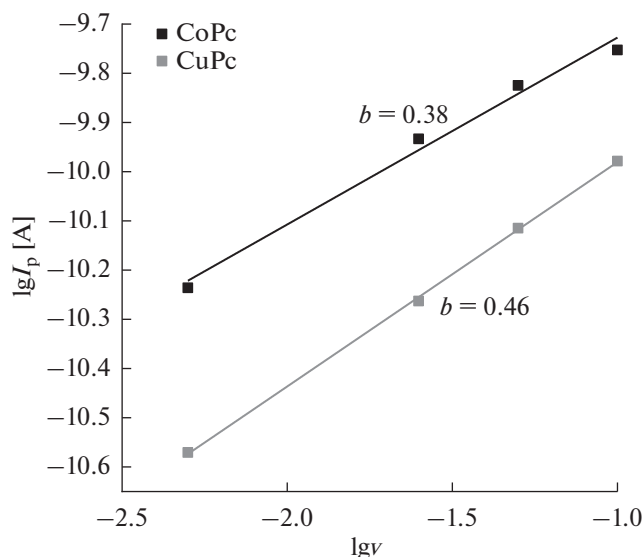


Рис. 5. Зависимости $\lg I_p - \lg v$ для катодных токов CoPc и CuPc.

тику электрохимического процесса. В общем случае эта зависимость выражается как:

$$I_p = av^b, \quad (1)$$

где I_p – ток пика (А), v – скорость развертки потенциала (В с^{-1}), a и b – коэффициенты.

Значение коэффициента b в данном случае определяет характер процесса как диффузионный ($b = 0.5$) или контролируемый поверхностной реакцией ($b = 1$). Для нахождения величины коэффициента b можно использовать нахождение коэффициента наклона в билогарифмической зависимости $\lg I_p - \lg v$. На рис. 5 представлены зависимости $\lg I_p - \lg v$ для CoPc и CuPc. Установлено, что для обоих металлокомплексов значение коэффициента b близко к 0.5, что указывает преимущественно на диффузионный контроль токов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (проект МК-4839.2022.1.3). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671). Работа И.Ф. Сахапова, З.Н. Гафурова, Д.Г. Яхварова выполнялась в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- De la Torre, G., Claessens, C.G., and Torres, T., Phthalocyanines: old dyes, new materials. Putting color in nanotechnology, *Chem. Commun.*, 2007, vol. 20, p. 2000.
<https://doi.org/10.1039/B614234F>
- Wöhrle, D., Schnurpfeil, G., Makarov, S.G., Kazarin, A., and Suvorova, O.N., Practical Applications of Phthalocyanines – from Dyes and Pigments to Materials for Optical, Electronic and Photo-electronic Devices, *Macroheterocycles*, 2012, vol. 5, no. 3, p. 191.
<https://doi.org/10.6060/mhc2012.120990w>
- Koifman, O.I., Ageeva, T.A., Beletskaya, I.P., Averin, A.D., Yakushev, A.A., Tomilova, L.G., Dubinina, T.V., Tsivadze, A.Yu., Gorbunova, Yu.G., Martynov, A.G., Konarev, D.V., Khasanov, S.S., Lyubovskaya, R.N., Lomova, T.N., Korolev, V.V., Zenkevich, E.I., Blaudeck, T., Von Borczyskowski, C., Zahn, D.R.T., Mironov, A.F., Bragina, N.A., Ezhov, A.V., Zhdanova, K.A., Stuzhin, P.A., Pakhomov, G.L., Rusakova, N.V., Semenishyn, N.N., Smola, S.S., Parfenyuk, V.I., Vashurin, A.S., Makarov, S.V., Deriven'kov, I.A., Mamardashvili, N.Zh., Kurtikyan, T.S., Martirosyan, G.G., Burmistrov, V.A., Aleksandriiskii, V.V., Novikov, I.V., Pritmov, D.A., Grin, M.A., Suvorov, N.V., Tsygankov, A.A., Fedorov, A.Yu., Kuzmina, N.S., Nyuchev, A.V., Otvagin, V.F., Kustov, A.V., Belykh, D.V., Berezin, D.B., Solovieva, A.B., Timashev, P.S., Milaeva, E.R., Gracheva, Yu.A., Dodokhova, M.A., Safronenko, A.V., Shpakovsky, D.B., Syrбу, S.A., Gubarev, Y.A., Kiselev, A.N., Koifman, M.O., Lebedeva, N.Sh., and Yurina, E.S., Macroheterocyclic compounds a key building block in new functional materials and molecular devices, *Macroheterocycles*, 2020, vol. 13, no. 4, p. 311.
<https://doi.org/10.6060/mhc200814k>
- Kondratenko, N.V., Nemykin, V.N., Lukyanets, E.A., Kostromina, N.A., Volkovan, S.V., and Yagupolskii, L.M., The synthesis and properties of some polyfluoroalkoxy substituted phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 1997, vol. 1, no. 4, p. 341.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1409\(199710\)1:4<341::AID-JPP37>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1409(199710)1:4<341::AID-JPP37>3.0.CO;2-K)
- Furuyama, T., Satoh, K., Kushiya, T., and Kobayashi, N., Design, Synthesis, and Properties of Phthalocyanine Complexes with Main-Group Elements Showing Main Absorption and Fluorescence beyond 1000 nm, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2014, vol. 136, no. 2, p. 765.
<https://doi.org/10.1021/ja411016f>
- Sorokin, A.B., Phthalocyanine metal complexes in catalysis, *Chem. Rev.*, 2013, vol. 113, no. 10, p. 8152.
<https://doi.org/10.1021/cr4000072>
- Койфман, О.И., Агеева, Т.А. Общие подходы к синтезу тетрапиррольных макрогетероциклических соединений – перспективных материалов для фотовольтаических устройств. *Высокомолекуляр. соединения. Сер. С*. 2014. Т. 56. № 1. С. 89. [Koifman, O.I. and Ageeva, T.A., Common approaches to the synthesis of tetrapyrrole macroheterocyclic compounds: promising materials for photovoltaic devices, *Polymer Science. Series C*, 2014, vol. 56, no. 1, p. 84.]
<https://doi.org/10.1134/S1811238214010056>
<https://doi.org/10.7868/S2308114714010051>
- Вашурин, А.С., Бадаукайте, Р.А., Футерман, Н.А., Пуховская, С.Г., Шапошников, Г.П., Голубчиков, О.А. Каталитические свойства кобальтовых комплексов сульфозамещенных фталоцианинов, иммобилизованных на полимерной матрице. *Нефтехимия*. 2013. Т. 53. № 3. С. 221. [Vashurin, A.S., Badaukaite, R.A., Futerman, N.A., Pukhovskaya, S.G., Shaposhnikov, G.P., and Golubchikov, O.A., Catalytic properties of polymer matrix-immobilized cobalt complexes with sulfonated phthalocyanines, *Petroleum Chemistry*, 2013, vol. 53, no. 3, p. 197.]
<https://doi.org/10.1134/S0965544113030122>
<https://doi.org/10.7868/S0028242113030131>
- Botnar, A., Tikhomirova, T., Kazaryan, K., Bychkova, A., Maizlish, V., Abramov, I., and Vashurin, A., Synthesis and properties of tetrasubstituted phthalocyanines containing cyclohexylphenoxy-groups on the periphery, *J. Mol. Struct.*, 2021, vol. 1238, p. 130438.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130438>
- Erzunov, D., Tikhomirova, T., Filippov, D., Maizlish, V., Abramov, I., and Vashurin, A., Tetrasubstituted (4-chlorophenoxy)- and (2,4,5-trichlorophenoxy)phthalocyanine metal(II) complexes and their sulphonated derivatives: synthesis and properties, *Eur. Chem. Bull.*, 2019, vol. 8, no. 11, p. 376.
<https://doi.org/10.17628/ecb.2019.8.376-382>
- Вашурин, А.С., Кузьмин, И.А., Литова, Н.А., Петров, О.А., Пуховская, С.Г., Голубчиков, О.А. Каталитические свойства кобальтовых комплексов производных тетрапиразинопорфирина и фталоцианина. *Журн. физ. химии*. 2014. Т. 88. № 12. С. 1904. [Vashurin, A.S., Kuzmin, I.A., Litova, N.A., Petrov, O.A., Pukhovskaya, S.G., and Golubchikov, O.A., Catalytic properties of cobalt complexes with tetrapyrrazino porphyrine and phthalocyanine derivatives, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2014, vol. 88, no. 12, p. 2064.]
<https://doi.org/10.1134/S0036024414120395>
<https://doi.org/10.7868/S0044453714120395>
- Vashurin, A., Maizlish, V., Pukhovskaya, S., Voronina, A., Kuzmin, I., Futerman, N., Golubchikov, O., and Koifman, O., Novel aqueous soluble cobalt (II) phthalocyanines of tetracarboxyl-substituted: Synthesis and catalytic activity on oxidation of sodium diethyldithiocarbamate, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2015, vol. 19, no. 4, p. 573.
<https://doi.org/10.1142/S1088424614501028>
- Петров, А.В., Базанов, М.И., Юрина, Е.С. Электрохимические и электрокаталитические свойства металлополимерных и макрогетероциклических комплексов с кобальтом. *Электрохим. энергетика*. 2010. Т. 10. № 3. С. 141. [Petrov, A.V., Bazanov, M.I., and Yurina, E.S., Electrochemical and electrocatalytic properties of metal-polymer and macroheterocyclic complexes with cobalt, *Elektrohimich. energetika* (in Russian), 2010, vol. 10, no. 3, p. 141.]
- Турчанинова, И.В., Филимонов, Д.А., Базанов, М.И., Майзлиш, В.Е. Исследование электрохимических и электрокаталитических свойств ряда производ-

- ных фталоцианина меди. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2011. Т. 54. № 2. С. 105. [Turchaninova, I.V., Filimonov, D.A., Bazanov, M.I., and Maizlish, V.E., Study of electrochemical and electrocatalytic properties of a number of copper phthalocyanine derivatives, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* (in Russian), 2011, vol. 54, no. 2, p. 105.]
15. Гогин, К.К., Знойко, С.А., Наконечная, А.Н., Кустова, Т.В., Аكوпова, О.Б., Бумбина, Н.В., Усолъцева, Н.В. Синтез и свойства металлокомплексов тетра[4,5](2,4,5-трихлорфеноксифталоцианина. *Жидкие кристаллы и их практ. использование*. 2020. Т. 20. № 4. С. 35. [Gogin, K.K., Znoyko, S.A., Nakonechnaya, A.N., Kustova, T.V., Akopova, O.B., Bumbina, N.V., and Usol'tseva N.V., Synthesis and properties of tetra[4,5](2,4,5-trichlorophenoxy)phthalocyanine metal complexes, *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2020, vol. 20, no. 4, p. 35.] <https://doi.org/10.18083/LCAppl.2020.4.35>
16. Алпатова, Н.М., Овсянникова, Е.В., Семенихин, О.А., Томилова, Л.Г., Коренченко, О.В., Казаринов, В.Е. Влияние природы растворителя и фонового электролита на редокс-превращения электрополимеризованного тетрааминофталоцианина меди. *Электрохимия*. 2000. Т. 36. С. 173. [Alpatova, N.M., Ovsyannikova, E.V., Semenikhin, O.A., Tomilova, L.G., Korenchenko, O.V., and Kazarinov, V.E., Effect of solvent and supporting electrolyte on redox conversions of electropolymerized copper tetraaminophthalocyanine, *Russ. J. Electrochem.*, 2000, vol. 36, p. 155.] <https://doi.org/10.1007/BF02756899>
17. Nevin, W.A., Hempstead, M.R., Liu, W., Leznoff, C.C., and Lever, A.B.P., Electrochemistry and spectroelectrochemistry of mononuclear and binuclear cobalt phthalocyanines, *Inorg. Chem.* 1987, vol. 26, no. 4, p. 570. <https://doi.org/10.1021/ic00251a017>
18. Базанов, М.И., Филимонов, Д.А., Волков, А.В., Койфман, О.И. *Макрогетероциклические соединения: Электрохимия, электрокатализ, термохимия*, М.: ЛЕНАНД, 2016, 320 с. [Bazanov, M.I., Filimonov, D.A., Volkov, A.V., and Koifman, O.I., Macroheterocyclic compounds: Electrochemistry, electrocatalysis, thermochemistry (in Russian), Moscow: LENAND, 1974, 320 p.]

УДК 544.654.2

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТОКА ОБМЕНА НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛА В НАНОПОРАХ ТЕМПЛАТА

© 2023 г. Д. А. Бограчев^{a, *, **, Т. Б. Кабанова^b, А. Д. Давыдов^{b, ***, ****}}

^a Университет Ариеля, Факультет естественных наук, Отделение химических наук, Ариель, Израиль

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

*e-mail: daniilb@ariel.ac.il

**e-mail: bograchev@gmail.com

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

****e-mail: alexdavydov@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.11.2022 г.

После доработки 09.01.2023 г.

Принята к публикации 16.01.2023 г.

Процесс электроосаждения металла в нанопорах темплата типа пористого анодного оксида алюминия в условиях смешанной кинетики реакции осаждения металла исследован теоретически с помощью аналитического и численного методов. Исследование охватывает два основных периода такого процесса: нестационарный процесс установления диффузионного слоя в порах темплата и значительно более длительный процесс заполнения пор металлом. Исследовано влияние нелинейности концентрационной зависимости плотности тока обмена реакции электроосаждения металла на изменение во времени плотности тока при формировании диффузионного слоя и заполнении пор металлом.

Ключевые слова: электроосаждение металла, пористый темплат, уравнение Батлера–Фольмера, плотность тока обмена, уравнение Коттрелла

DOI: 10.31857/S0424857023090049, **EDN:** KXCVPQ

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

c_0 — начальная (объемная) концентрация электролита (10^{-3} моль/см³)

c_p — концентрация электролита на поверхности растущей нанопроволочки, моль/см³

c_s — концентрация электролита в устье поры, моль/см³

D — коэффициент диффузии (0.72×10^{-5} см²/с для катионов меди)

d — начальная длина пор (30 мкм)

F — число Фарадея (968485 Кл/моль)

i — средняя катодная плотность тока, А/см²

i_0 — плотность тока обмена реакции электроосаждения металла, А/см²

$i_{\max}$ — максимальная кинетическая плотность тока $i_{\max} = \frac{\varepsilon c_0 D z_+ F}{\delta_k}$.

$i_{\gamma=1}$ — средняя катодная плотность тока при условии $\gamma = 1$, А/см²

M — молярная масса осажденного металла (63 г/моль для меди)

R — универсальная газовая постоянная (8.314 Дж К⁻¹ моль⁻¹)

z_+ — заряд катиона (+2)

Греческие символы

α_a — анодный коэффициент переноса (0.5)

α_c — катодный коэффициент переноса (0.5)

γ — показатель степени в концентрационной зависимости плотности тока обмена

δ — толщина диффузионного приграничного слоя, 100 мкм

$\delta_k = \frac{DFz_+c_0}{i_0} \exp\left(\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right)$ — кинетическая длина (добавочная толщина диффузионного слоя, связанная с учетом кинетики реакции), мкм

η — катодное перенапряжение, В

ρ — плотность осажденного металла (8.96 г/см³ для меди)

ε — пористость темплата ($\varepsilon = n\pi r^2 = 0.07$, n — количество пор на квадратном сантиметре, r — радиус пор). Принятое значение пористости возможно для существующих темплатов из пористого анодного оксида алюминия.

1. ВВЕДЕНИЕ

Электроосаждение металлов в наноразмерных порах темплата, например пористого оксида алюминия или полимерной трековой мембраны (темплатное электроосаждение) используется при разработке миниатюрных устройств магнитной памяти, оптоэлектронных устройств, датчиков и катализаторов [1–4]. Поры в таких темплатах характеризуются наноразмерными диаметрами и микроразмерной длиной; длина пор на два-три порядка больше, чем их диаметр. При необходимости после растворения темплата можно получить металлические нанопроволочки, нанонити, которые имеют свои области применения. Первая работа по этой теме была опубликована в 1970 г. [5]. В дальнейшем это направление получило большое развитие [6].

Темплат представляет собой пленку пористого материала на металлической подложке, которая служит катодом в процессе заполнения пор металлом. Катионы металла диффундируют к катоду из объема раствора в электрохимической ячейке через свободные от осадка части пор и разряжаются на торцах, растущих в порах нанопроволочек. Диффузионный слой состоит из двух частей: части поры, заполненной электролитом (толщина этой части диффузионного слоя уменьшается по мере заполнения пор металлом), и внешнего диффузионного слоя, общего для всех пор, толщина которого контролируется гидродинамическими условиями.

Сейчас имеется довольно большое количество экспериментальных работ и ряд теоретических работ по выращиванию нанопроволочек в пористых темплатах и анализу влияния различных факторов на этот процесс, например [7–15].

В работе [16] были получены аналитические уравнения для расчета изменения тока со временем, времени, необходимого для заполнения пор при условии, что все поры заполняются одновременно.

В ряде экспериментальных работ, например [7, 8], было показано, что поры темплата заполняются неодновременно.

Были проведены измерения и расчеты хроноамперометрических зависимостей, времени, необходимого для заполнения пор, исследования влияния условий проведения процесса на неодновременность заполнения пор (когда одни поры заполнены металлом до устья, другие, например, только на одну треть длины поры). Так, в работе

[17] был учтен эффект неравномерного заполнения пор и получены численные решения задачи при различной начальной длине пор (или запаздывании начала процесса заполнения пор металлом) в зависимости от величины приложенного напряжения. При перенапряжениях катодной реакции выделения металла ниже некоторого критического значения начальные различия глубины пор сохраняются до окончания процесса, до того момента, когда первые поры будут заполнены. При перенапряжениях выше этого критического значения начальная разница по глубине пор резко увеличивается. Позже [18] было получено приближенное аналитическое решение задачи о неодновременном заполнении пор, которое обеспечивает практическую такую же точность расчетов, как численное решение.

Результаты экспериментальных работ позволили выявить факторы, управление которыми позволяет уменьшить неодновременность заполнения пор. Это снижение перенапряжения, например [8, 9], концентрации катионов осаждаемого металла [9, 10], снижение температуры вплоть до небольших отрицательных значений [11]; фактически эти методы направлены на уменьшение скорости электроосаждения металла.

В работе [19] проведен анализ зависимости тока обмена от температуры и на этом основании объяснен экспериментальный эффект достижение одновременности осаждения металла в разных порах за счет создания градиента температуры по длине пор [20].

Работы по анализу массопереноса в таких системах, главным образом, выявляли влияние условий проведения процесса на ход хроноамперометрической характеристики процесса и влияние перенапряжения на одновременность заполнения пор темплата. Работы проводились с учетом и без учета общего внешнего диффузионного слоя, в условиях предельного диффузионного тока и при учете уравнения электрохимической кинетики, при осаждении из бинарного электролита или при наличии избытка индифферентного электролита [12–15].

В процессах электроосаждения нанопроволочек в режиме постоянного потенциала или напряжения разными авторами выделяется несколько этапов, характеризующихся соответствующими участками зависимости тока от времени [1, 8, 13, 21, 22].

Среди других можно выделить два важных периода: период нестационарной диффузии, когда происходит снижение тока во времени из-за увеличения толщины диффузионного слоя (уравнение Коттрелла), и период заполнения пор металлом на всю длину нанопор. Длина поры значительно больше, чем ее радиус. Время образования диффузионного слоя на несколько порядков

меньше, чем время заполнения поры металлом. Это позволяет использовать квазистационарное одномерное приближение.

Краткий обзор работ по массопереносу в таких электрохимических системах дан в работе [23]. В работе [23] приведено уравнение для зависимости средней плотности тока i от времени t осаждения металла в нанопорах темплата, которое можно представить в таком виде:

$$i = - \frac{\varepsilon D z_+ F c_0}{\sqrt{(\varepsilon \delta + \delta_k + d)^2 - 2 D \frac{M c_0}{\rho} t}}. \quad (1)$$

В это уравнение входит параметр $\delta_k = \frac{D F z_+ c_0}{i_0} \exp\left(\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right)$, который наравне с толщиной диффузионного слоя отвечает за скорость осаждения нанопроволочек. Этот параметр мы успешно использовали в предыдущих работах при анализе процессов заполнения пор при темплатном синтезе нанопроволочек [17, 18, 23–25].

Уравнение (1) было получено в работе [23] при использовании уравнения для скорости реакции осаждения металла [26]:

$$i = -\varepsilon i_0 \left(\frac{c_p}{c_0}\right)^\gamma \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right), \quad (2)$$

при условии, что показатель степени $\gamma = 1$. Условие $\gamma = 1$ было использовано в наших предыдущих работах [17–19, 23–25].

В настоящей работе поставлена задача выяснить влияние зависимости плотности тока обмена от концентрации при $\gamma \neq 1$ на электроосаждение металла в течение обоих названных выше периодов. В связи с этим возникла задача анализа роли параметра δ_k в процессе заполнения пор металлом.

2. ЗАДАЧА ЗАПОЛНЕНИЯ ПОР МЕТАЛЛОМ

При постановке задачи был использован ряд упрощений. Не учитывался миграционный перенос катионов осаждающегося металла. Коэффициент диффузии этих катионов не зависит от концентрации раствора. Темплат имеет идеальную пористую структуру, характерную для пористого анодного оксида алюминия. Заполнение всех пор происходит одновременно и с одинаковой скоростью. Внешний диффузионный слой определяется гидродинамическими условиями вблизи темплата и имеет одинаковую толщину по всей поверхности темплата.

Квазистационарное осаждение металла в порах темплата можно описать системой уравнений:

$$i = \varepsilon i_0 \left(\frac{c_p}{c_0}\right)^\gamma \left(\exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right), \quad (3)$$

$$i = \frac{\varepsilon F z_+ (c_p - c_s)}{L} D, \quad (4)$$

$$i = \frac{F z_+ (c_s - c_0)}{\delta} D, \quad (5)$$

$$\frac{\partial L}{\partial t} = \frac{i}{\varepsilon F z_+} \frac{M}{\rho}, \quad (6)$$

где уравнение (3) – уравнение Батлера–Фольмера с учетом пористости ε и зависимости плотности тока обмена от концентрации, (4) – уравнение стационарной диффузии внутри поры длиной L , (5) – уравнение стационарной диффузии во внешнем диффузионном слое толщиной δ , (6) – уравнение, описывающее изменение глубины поры через закон Фарадея (ток при катодном осаждении принимается отрицательным, как следует из уравнения (3)).

Примем, что осаждение происходит в режиме, когда можно пренебречь анодной экспонентой в уравнении (3), а показатель степени $\gamma = 1$. Тогда приведенная система уравнений может быть решена с учетом начального условия:

$$L|_{t=0} = d. \quad (7)$$

С условием (7) решение для плотности тока имеет такой же вид как формула (1) при $\gamma = 1$.

Запишем уравнение для плотности тока i осаждения металла как функции глубины пор L :

$$i = - \frac{\varepsilon D z_+ F c_0}{\varepsilon \delta + L + \delta_k \left(1 + i \frac{\varepsilon \delta + L}{\varepsilon D z_+ F c_0}\right)^{1-\gamma}}. \quad (8)$$

Вывод формулы (8) приведен в Приложении.

Формулу (8) можно использовать для анализа эксперимента по осаждению в нанопоры, если находить зависимость L от времени, пользуясь экспериментальными данными для плотности тока и законом Фарадея (6). Для получения зависимостей плотности тока от времени систему (3)–(6) с начальным условием (7) необходимо решать, используя численные методы.

Численное решение проводилось в пакете Matlab с помощью скрипта, использующего функцию `ode15i`, решающую систему неявных обыкновенных дифференциальных уравнений с применением формулы обратного дифференцирования [27]. Зависимости плотности тока от времени для разных γ и разной кинетической длины δ_k приведены на рис. 1. Пунктирными линиями показано точное решение уравнения (1), сплош-

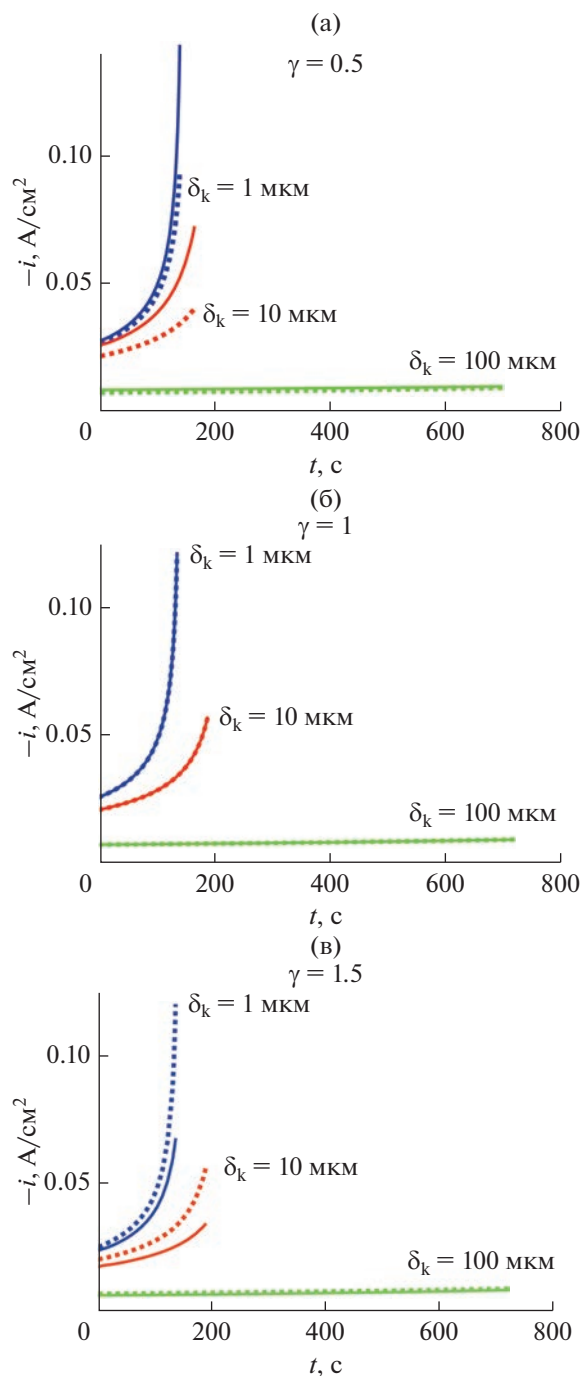


Рис. 1. Зависимости плотности тока от времени для разной кинетической длины и разных γ : (а) $\gamma = 0.5$, (б) $\gamma = 1$ и (в) $\gamma = 1.5$. Пунктирные линии – точное решение уравнения (1), сплошные линии – численное решение системы уравнений (3)–(6).

ными линиями – численное решение системы уравнений (3)–(6). Численные значения параметров задачи указаны в Списке обозначений.

Плотность тока увеличивается во времени из-за уменьшения толщины диффузионного слоя по

мере роста проволок и их приближения к поверхности темплата.

При больших δ_k увеличение плотности тока очень медленное. Это может быть связано, в первую очередь, со случаями очень малых плотностей токов обмена (см. уравнение (1) и формулу для δ_k). Плотности тока обмена для разных металлов и условий могут различаться на много порядков.

При малых (1 мкм) и больших (100 мкм) δ_k , результаты решения по формуле (1) и численного решения уравнений системы (3)–(6) различаются мало, но при средних (10 мкм) значениях δ_k это различие существенно. Например, при $\gamma = 0.5$ и $\delta_k = 10$ мкм при $t = 200$ с, результат численного расчета превышает результат расчета по формуле (1) больше, чем в 1.5 раза.

На всех приведенных рисунках при $t = 0$ плотности тока больше нуля. Это связано с тем, что за нулевое время взят момент времени установления стационарного режима процесса осаждения металла. Использование квазистационарного одномерного приближения возможно потому, что время образования диффузионного слоя на несколько порядков меньше, чем время заполнения пор металлом.

Заканчивали расчет, когда нанопроволочки при своем росте достигали устья поры.

На рис. 2 приведены зависимости плотности тока осаждения металла от времени для разных γ и разной кинетической длины δ_k .

Результаты рис. 2 показывают, как γ влияет на скорость заполнения пор (на плотность тока осаждения металла) при разных δ_k . При наименьшем использованном значении $\delta_k = 0.01$ мкм величина γ практически не влияет на плотность тока электроосаждения металла в порах темплата. При $\delta_k = 1$ мкм и $t = 165$ с: плотность тока при $\gamma = 1$ примерно равна 0.08 А/см², при $\gamma = 0.6$ и 0.2 в 1.4 раза больше. При $\delta_k = 10$ мкм и $t = 165$ с: плотность тока при $\gamma = 1$ равна примерно 0.03 А/см², при $\gamma = 0.6$ в 1.4 раза больше и при $\gamma = 0.2$ в 2 раза больше. При $\delta_k = 100$ мкм и $t = 800$ с: плотность тока при $\gamma = 1$ равна примерно 7.3×10^{-3} А/см², при $\gamma = 0.6$ примерно на 5% больше и при $\gamma = 0.2$ примерно на 10% больше. При $\gamma > 1$ плотность тока снижается. Таким образом, существуют кинетические длины, при которых зависимость от γ наиболее сильно выражена.

Важным параметром при анализе темплатного осаждения является кинетическая длина $\delta_k = \frac{DF_{z+c_0}}{i_0} \exp\left(\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right)$ (добавочная толщина диффузионного слоя с учетом кинетики реакции). Величина δ_k может меняться в чрезвычайно

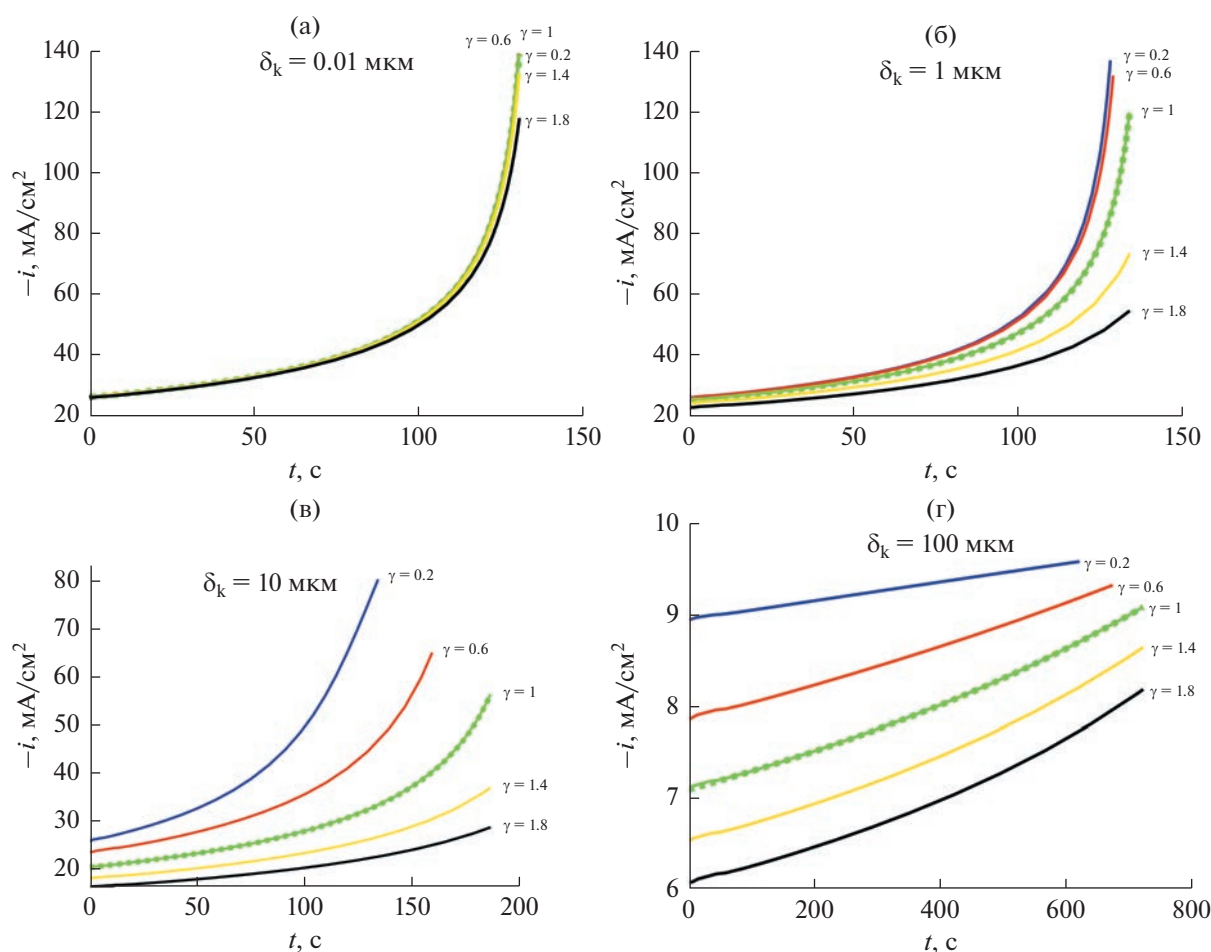


Рис. 2. Зависимости плотности тока осаждения металла от времени для разных γ и разной кинетической длины δ_k : (а) $\delta_k = 0.01$ мкм, (б) $\delta_k = 1$ мкм, (в) $\delta_k = 10$ мкм и (г) $\delta_k = 100$ мкм. Сплошные линии – численное решение системы уравнений (3)–(6). Пунктирные линии – точное решение уравнения (1) (для $\gamma = 1$ совпадает с численным решением).

широких пределах для разных систем и условий осаждения, так как предэкспоненциальный множитель обратно пропорционален плотности тока обмена, которая может изменяться в зависимости от металла на несколько порядков. Для металлов группы железа плотности тока обмена могут иметь порядки 10^{-9} – 10^{-7} А/см², а для таких металлов как медь, кадмий, цинк – порядки 10^{-5} – 10^{-3} А/см².

Для оценочных расчетов влияния перенапряжения примем коэффициент диффузии катионов металлов 0.6×10^{-5} см²/с, начальную (объемную) концентрацию растворов соли металла 10^{-3} моль/см³, коэффициент переноса реакции разряда катионов металла $\alpha = 0.5$, температуру 298 К и два варианта значений плотности тока обмена $i_0 = 10^{-8}$ и $i_0 = 10^{-3}$ А/см².

Расчет кинетической длины для металлов двух типов как функции перенапряжения показал значительную роль перенапряжения в процессе заполнения пор металлом (рис. 3).

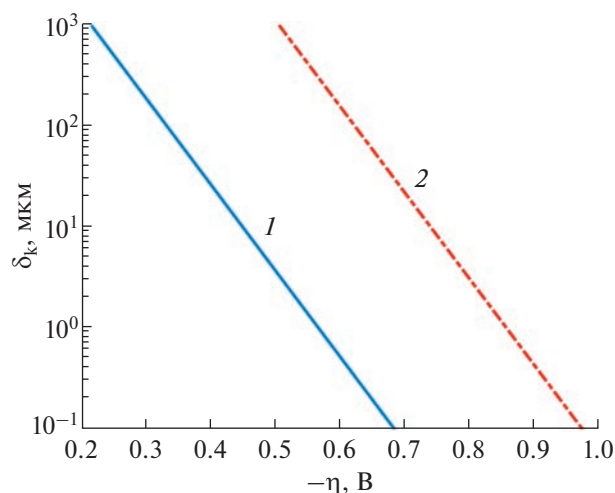


Рис. 3. Кинетические длины для металлов двух типов: $i_0 = 10^{-8}$ А/см² (1) и $i_0 = 10^{-3}$ А/см² (2).

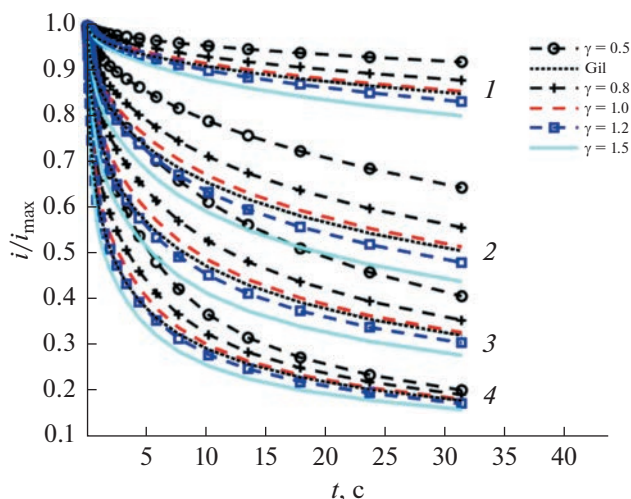


Рис. 4. Зависимости безразмерной плотности тока от времени для разных значений γ и кинетической длины δ_k , мкм: 50 (1); 100 (2); 200 (3); и 1000 (4). Беспористый электрод. Аналитическое решение уравнения (12) показано пунктирными линиями и обозначено Gil. (Плотность тока нормирована на максимальную кинетическую плотность тока $i_{\max}$).

3. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА НА ПЛОТНОСТЬ ТОКА ОБМЕНА В ПЕРИОД УСТАНОВЛЕНИЯ ТОЛЩИНЫ ДИФФУЗИОННОГО СЛОЯ

3.1. Обобщенная задача Коттрелла

Перед тем как перейти к анализу влияния величины γ нестационарного электроосаждения металла в нанопорах темплата рассмотрим более общую задачу: анализ отклонений от уравнения Коттрелла на гладком электроде при $\gamma \neq 1$.

Одномерную задачу нестационарной диффузии с начальным и граничным условиями можно записать следующим образом:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (9)$$

$$c|_{t=0} = c_0, \quad (10)$$

$$D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{Dc}{\delta_k} \left(\frac{c}{c_0} \right)^{\gamma-1}. \quad (11)$$

Если γ равно единице, то решение системы (9)–(11) согласно Гилеади имеет вид [28]:

$$i = -\frac{z_+ F D c_0}{\delta_k} \exp\left(\frac{Dt}{\delta_k^2}\right) \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{Dt}}{\delta_k}\right)\right). \quad (12)$$

Решение Гилеади является обобщением решения Коттрелла для задачи нестационарной диффузии для случая, когда режим протекания реакции является не диффузионным, а смешанным.

При $\gamma = 1$ решение задачи строго переходит в решение Коттрелла, когда δ_k стремится к нулю или время t стремится к бесконечности.

3.2. Численное решение обобщенной задачи Коттрелла. Беспористый электрод

Численное решение проводилось в пакете Matlab с помощью скрипта, использующего функцию `ode`, решающую систему параболических уравнений в частных производных с помощью метода линий MOL [29].

На рис. 1 и 2 показано влияние γ и δ_k на зависимость плотности тока от времени в период заполнения пор металлом.

На рис. 4 показано влияние величин γ и δ_k на спад во времени безразмерной плотности тока как результат численного решения системы (9)–(11) (сплошные линии) и аналитического решения уравнения (12) (пунктирные линии) в период формирования диффузионного слоя.

При $\gamma = 1$ результаты численного и аналитического решений совпадают.

Численное решение задачи при $\gamma < 1$ дает большие значения плотности тока по сравнению с аналитическим, причем тем большие, чем меньше δ_k . Влияние γ меньше при малых δ_k .

3.3. Общая задача Коттрелла для пористого темплата

Уравнение диффузии при наличии пористого темплата толщиной d можно записать:

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} = \varepsilon D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (13)$$

В глубине раствора выполняется уравнение (9) и уравнения непрерывности потоков и концентраций на границе темплат–электролит имеют вид:

$$c|_{x=d-0} = c|_{x=d+0}, \quad (14)$$

$$D \varepsilon \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=d-0} = D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=d+0}. \quad (15)$$

На границе темплат–электрод выполняется условие:

$$\varepsilon D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{\varepsilon D c}{\delta_k} \left(\frac{c}{c_0} \right)^{\gamma-1}, \quad (16)$$

а плотность тока (по модулю) выражается через поток (15):

$$i = -\varepsilon z_+ F D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0}. \quad (17)$$

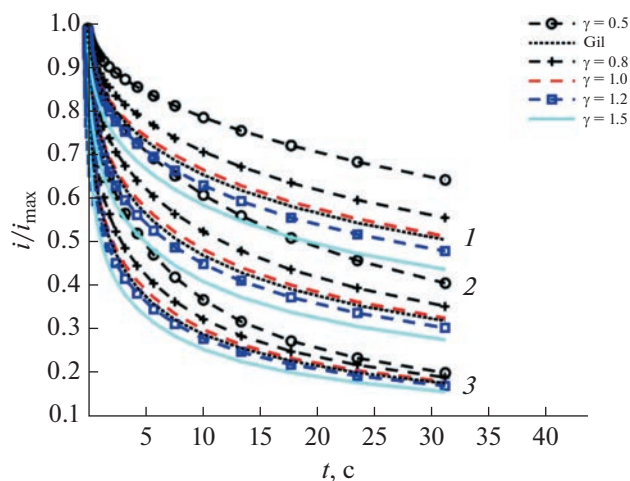


Рис. 5. Зависимости безразмерной плотности тока от времени для разных значений γ и кинетической длины δ_k , мкм: 10 (1); 50 (2); 200 (3) для темплата толщиной $d = 30$ мкм и пористостью $\varepsilon = 0.07$. (Плотность тока нормирована на максимальную кинетическую плотность тока $i_{\max}$).

Как показано в работе [30], при $\gamma = 1$, в условиях стационарной диффузии внутри тонкого пористого слоя в подобной системе существует аналитическое решение, совпадающее по форме с решением Гилеади:

$$i = -\frac{\varepsilon z_+ F D c_0}{d + \delta_k} \exp\left(-\frac{\varepsilon^2 D t}{(d + \delta_k)^2}\right) \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\varepsilon \sqrt{D t}}{d + \delta_k}\right)\right). \quad (18)$$

3.4. Численное решение обобщенной задачи Коттрелла для пористого темплата

На рис. 5 показано влияние величин γ и δ_k на спад во времени безразмерной плотности тока как результат численного решения системы (13)–(18) (сплошные линии) и аналитического решения уравнения (18) (пунктирные линии).

Как видно из рис. 5, влияние показателя степени γ на плотность тока осаждения металла сильно зависит от значения кинетической длины δ_k . При малых и больших значениях δ_k влияние γ ослабевает. При среднем значении $\delta_k = 50$ мкм и $t = 30$ с безразмерная плотность тока при $\gamma = 0.5$ примерно в 1.3 раза больше, чем при $\gamma = 1$. При $\gamma = 1.5$ разница меньше.

На рис. 6 построена зависимость отклонения плотности тока от рассчитанной для $\gamma = 1$ от кинетической длины δ_k в различные моменты времени.

Максимальное отклонение плотности тока от рассчитанной для $\gamma = 1$ достигается при δ_k 10–12 мкм и при $\gamma = 0.5$ составляет примерно 1.25. При увеличении δ_k , как и при самых малых δ_k , от-

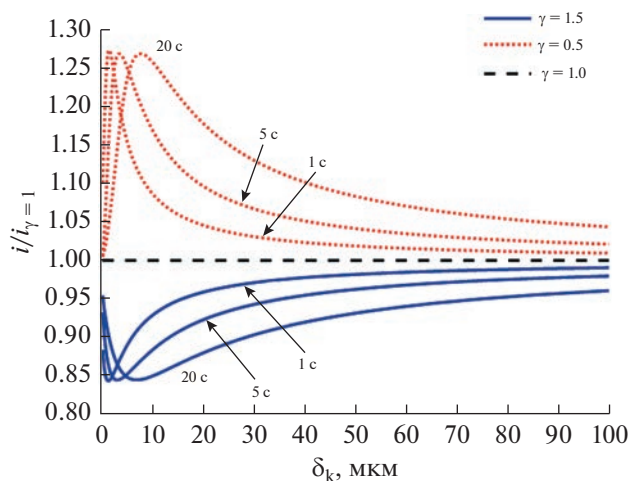


Рис. 6. Безразмерные значения плотности токов в разные моменты времени как функции кинетической длины δ_k для $\gamma = 0.5$ и $\gamma = 1.5$. (Плотность тока нормирована на значение плотности тока при $\gamma = 1$).

ношение плотностей тока стремится к единице. Все эти результаты показывают, что заметное отклонение от уравнения Гилеади из-за нелинейной зависимости плотности тока обмена от концентрации не будет наблюдаться только при больших и малых перенапряжениях, т.е. в случаях кинетического или диффузионного режима.

Приведенные здесь результаты показывают влияние отклонения γ от единицы на плотность тока осаждения металла и, соответственно, на скорость заполнения пор темплата.

4. ВЫВОДЫ

Для двух основных стадий заполнения металлом нанопор темплата — стадии установления диффузионного слоя в порах (нестационарная диффузия) и стадии заполнения пор металлом — проведен анализ влияния на скорость заполнения пор нелинейности концентрационной зависимости плотности тока обмена реакции электроосаждения металла.

Аналитический расчет скорости осаждения металла в порах проведен с использованием уравнения для скорости электрохимической реакции в режиме смешанной кинетики при линейной концентрационной зависимости плотности тока обмена ($\gamma = 1$). Численное решение полученной в результате моделирования системы уравнений для скорости заполнения пор получено для нескольких значений γ от 0.2 до 1.8 (рис. 2). Показано, что при изменении γ в этих пределах плотность тока отличается от значения при $\gamma = 1$ в пределах трех раз (при 150 с и $\delta_k = 50$ мкм). Для $\gamma = 1$

результаты аналитического и численного решений совпадают.

Проанализировано влияние концентрации раствора на плотность тока обмена в период установления диффузионного слоя. Скорость снижения плотности тока во времени рассчитана по уравнению Гилеади для режима смешанной кинетики ($\gamma = 1$), модифицированному с учетом пористости системы. Численное решение полученной моделированием системы уравнений получено для γ от 0.5 до 1.5. При среднем значении параметра $\delta_k = 50$ мкм и $t = 30$ с, $\varepsilon = 0.07$ безразмерная плотность тока при $\gamma = 0.5$ примерно в 1.3 раза больше, чем при $\gamma = 1$; при $\gamma = 1.5$ безразмерная плотность тока приблизительно в 1.25 раз меньше, чем при $\gamma = 1$. При больших и малых δ_k разница меньше.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Вывод уравнения электроосаждения металла в нанопоры темплата в квазистационарном приближении

Параметр, контролирующий отношение между характерным временем диффузии и временем осаждения, равен $c_0 M/\rho$ [24]. Это отношение мало для большинства водных растворов, поэтому всегда можно считать, что осаждение происходит в стационарном диффузионном режиме, кроме сравнительно короткого начального периода времени установления стационарного профиля концентрации.

Следуя работам [16, 23], выведем уравнение в квазистационарном приближении. Запишем законы Фика для внешнего диффузионного слоя и диффузионного слоя внутри поры:

$$i = -\frac{c_0 - c_s}{\delta} D z_+ F, \quad (A1)$$

$$i = -\varepsilon \frac{c_s - c_p}{L} D z_+ F, \quad (A2)$$

где c_s — концентрация на поверхности темплата, c_p — концентрация на дне пор. Пористость ε в уравнении (A2) введена для согласования плотности тока внутри пор и во внешнем диффузионном слое.

Уравнения (A1) и (A2) позволяют выразить концентрацию на дне пор c_p , исключив концентрацию на поверхности темплата c_s . Для этого умножим уравнение (A1) на $\delta/(D z_+ F)$, а уравнение (A2) на $L/\varepsilon (D z_+ F)$ и сложим их. В результате получаем:

$$c_p = c_0 + i \frac{\varepsilon \delta + L}{\varepsilon D z_+ F}. \quad (A3)$$

Предполагая, что кинетика реакции электроосаждения описывается уравнением Тафеля, уравнение для плотности тока осаждения металла можно записать с учетом концентрации на дне поры и пористости ε :

$$i = -\varepsilon i_0 \left(\frac{c_p}{c_0} \right)^\gamma e^{-\frac{\alpha_c F \eta}{RT}}. \quad (A4)$$

Вводя кинетическую длину $\delta_k = \frac{D F z_+ c_0}{i_0} \exp\left(\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right)$, можно переписать уравнение (A3) в виде, аналогичном (A1) и (A2):

$$i = -\varepsilon \frac{c_p}{\delta_k} \left(\frac{c_p}{c_0} \right)^{\gamma-1} z_+ F D. \quad (A5)$$

Концентрации c_p и c_s можно исключить из (A1) с помощью (A2) и (A3):

$$i = -\varepsilon \frac{c_0 D z_+ F}{L + \varepsilon \delta_D + \delta_k \left(1 + i \frac{\varepsilon \delta + L}{c_0 \varepsilon D z_+ F} \right)^{1-\gamma}}. \quad (A6)$$

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Whitney, T.M., Jiang, J.S., Searson, P.C., and Chien, C.L., Fabrication and magnetic properties of arrays of metallic nanowires, *Science*, 1993, vol. 261, p. 1316.
2. Banerjee, S., Dan, A., and Chakravorty, D., Review synthesis of conducting nanowires, *J. Mater. Sci.*, 2002, vol. 37, p. 4261.
3. Li, Y., Qian, F., Xiang, J., and Lieber, C.M., Nanowire electronic and optoelectronic devices, *Mater. Today*, 2006, vol. 9, p. 18.
4. Давыдов, А.Д., Волгин, В.М. Темплатное электроосаждение металлов (Обзор). *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 905. [Davydov, A.D. and Volgin, V.M., Template electrodeposition of metals. Review, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 806.]
5. Possin, G.E., A method for forming very small diameter wires, *Rev. Sci. Instrum.*, 1970, vol. 41, p. 772.
6. Lee, W. and Park, S.-J., Porous anodic aluminum oxide: Anodization and templated synthesis of functional nanostructures, *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, p. 7487.
7. Proenca, M.P., Sousa, C.T., Ventura, J., Vazquez, M., and Araujo, J.P., Ni growth inside ordered arrays of alumina nanopores: enhancing the deposition rate, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 72, p. 215.

8. Napolskii, K.S., Roslyakov, I.V., Eliseev, A.A., Petukhov, D.I., Lukashin, A.V., Chen, S.-F., Liu, C.-P., and Tsirlina, G.A., Tuning the microstructure and functional properties of metal nanowire arrays via deposition potential, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 2378.
9. Schwanbeck, H. and Schmidt, U., Preparation and characterization of magnetic nanostructures using filtration membranes, *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 45, p. 4389.
10. Fedorov, F.S., Dunne, P., Gebert, A., and Uhlemann, M., Influence of Cu^{2+} ion concentration on the uniform electrochemical growth of copper nanowires in ordered alumina template, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. D568.
11. Shin, S., Kong, B.H., Kim, B.S., Kim, K.M., Cho, H.K., and Cho, H.H., Over 95% of large-scale length uniformity in template-assisted electrodeposited nanowires by subzero-temperature electrodeposition, *Nanoscale Res. Lett.*, 2011, vol. 6, p. 467.
12. Valizadeh, S., George, J.M., Leisner, P., and Hultman, L., Electrochemical deposition of Co nanowire arrays: quantitative consideration of concentration profiles, *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 47, p. 865.
13. Schuchert, I.U., Toimil Molares, M.E., Dobrev, D., Vetter, J., Neumann, R., and Martin, M., Electrochemical copper deposition in etched ion track membranes. Experimental results and a qualitative kinetic model, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, p. C189.
14. Philippe, L., Kacem, N., and Michler, J., Electrochemical deposition of metals inside high aspect ratio nanoelectrode array: analytical current expression and multidimensional kinetic model for cobalt nanostructure synthesis, *J. Phys. Chem. C*, 2007, vol. 111, p. 5229.
15. Lopes, M.C., de Oliveira, C.P., and Pereira, E.C., Computational modeling of the template-assisted deposition of nanowires, *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, p. 4359.
16. Bograchev, D.A., Volgin, V.M., and Davydov, A.D., Simple model of mass transfer in template synthesis of metal ordered nanowire arrays, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 96, p. 1.
17. Bograchev, D.A., Volgin, V.M., and Davydov, A.D., Simulation of inhomogeneous pores filling in template electrodeposition of ordered metal nanowire arrays, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 112, p. 279.
18. Бограчев, Д.А., Волгин, В.М., Давыдов, А.Д. Моделирование электроосаждения металла в порах анодного оксида алюминия. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 907. [Bograchev, D.A., Volgin, V.M., and Davydov, A.D., Modeling of metal electrodeposition in the pores of anodic aluminum oxide, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 799.]
19. Bograchev, D.A. and Davydov, A.D., Effect of applied temperature gradient on instability of template-assisted metal electrodeposition, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 296, p. 1049.
20. Shin, S., Al-Housseiny, T.T., Kim, B.S., Cho, H.H., and Stone, H.A., The race of nanowires: morphological instabilities and a control strategy, *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, p. 4395.
21. Konishi, Y., Motoyama, M., Matsushima, H., Fukunaka, Y., Ishii, R., and Ito, Y., Electrodeposition of Cu nanowire arrays with a template, *J. Electroanal. Chem.*, 2003, vol. 559, p. 149.
22. Blanco, S., Vargas, R., Mostany, J., Borrás, C., and Scharifker, B.R., Modeling the growth of nanowire arrays in porous membrane templates, *J. Electrochem. Soc.*, 2014, vol. 161, p. E3341.
23. Bograchev, D.A. and Davydov, A.D., The role of common outer diffusion layer in the metal electrodeposition into template nanopores, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 367, p. 137405.
24. Bograchev, D.A., Volgin, V.M., and Davydov, A.D., Mass transfer during metal electrodeposition into the pores of anodic aluminum oxide from a binary electrolyte under the potentiostatic and galvanostatic conditions, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 207, p. 247.
25. Bograchev, D.A. and Davydov, A.D., The shape of end-face surface of a wire growing in a template nanopore, *J. Electroanal. Chem.*, 2021, vol. 900, p. 115709.
26. Newman, J. and Thomas-Alyea, K.E., *Electrochemical Systems*, 2004.
27. Shampine, L.F., Solving $0 = F(t, y(t), y'(t))$ in matlab, *J. Numer. Math.*, 2002, vol. 10, p. 291.
28. Gileadi, E., Kirowa-Eisner, E., and Penciner, J., *Interfacial Electrochemistry: An Experimental Approach*, New York: Addison-Wesley, Advanced Book Program, 1975.
29. Skeel, R.D. and Berzins, M., A method for the spatial discretization of parabolic equations in one space variable, *SIAM J. Sci. Stat. Comput.*, 1990, vol. 11, p. 1.
30. Bograchev, D., Influence of diffusion through a porous film under electrode surface in chronoamperometry problems, *Defect Diffus. Forum, Trans. Tech. Publ.*, 2021, vol. 413, p. 84.

УДК 541.6+544.1

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ МИКРОБНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ШТАММА *Micrococcus luteus*, НОВЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН И РАЗЛИЧНЫХ САХАРОВ

© 2023 г. А. Н. Чеснокова^а, *, С. А. Закарчевский^а, Г. О. Жданова^б, Д. И. Стом^{а, б, с, **}

^аИркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия

^бИркутский государственный университет, Иркутск, Россия

^сБайкальский музей СО РАН, п. Листвянка, Иркутская область, Россия

*e-mail: chesnokova@istu.edu

**e-mail: stomd@mail.ru

Поступила в редакцию 30.03.2022 г.

После доработки 15.01.2023 г.

Принята к публикации 06.02.2023 г.

В работе изучали физико-химические и электрохимические характеристики микробных топливных элементов (МТЭ) с новой протонообменной мембраной. Она синтезирована на основе сшитого сульфоянтарной кислотой поливинилового спирта, допированного цеолитом ВЕА (ПВС-СЯК-ВЕА). В качестве сравнительного образца использовали промышленную мембрану МФ-4СК (Пластполимер, Россия). Субстратами служили различные сахара (глюкоза, арабиноза, галактоза, ксилоза). Роль биоагента выполнял штамм *Micrococcus luteus* 1-и. МТЭ с мембранами ПВС-СЯК-ВЕА и МФ-4СК показали довольно близкие электрохимические характеристики. Более высокий выход электричества отмечали при добавлении глюкозы, галактозы, наименьший — при использовании ксилозы. Полученные данные свидетельствуют о перспективности применения предложенной мембраны ПВС-СЯК-ВЕА в качестве альтернативы широко используемым в технологии топливных элементов протонообменным мембранам.

Ключевые слова: микробный топливный элемент, протонообменная мембрана, *Micrococcus luteus*, поливиниловый спирт

DOI: 10.31857/S0424857023090050, EDN: MXQDPR

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день микробные топливные элементы (МТЭ) являются одной из наиболее перспективных областей альтернативной энергетики. С их помощью возможна переработка биоразлагаемых отходов, очистка бытовых и промышленных сточных вод с выработкой электричества [1–4]. Однако применение данной технологии в широкой практике лимитируется высокой стоимостью конструктивных компонентов МТЭ. Наиболее дорогостоящим элементом МТЭ является ионообменная мембрана [5–8]. Одним из возможных решений данной проблемы является конструирование безмембранных МТЭ. Они могут функционировать по типу бентосных МТЭ, где роль мембраны выполняет большой слой жидкости [9]. Существуют также однокammerные МТЭ с воздушным катодом [10, 11].

Однако описанные конструкции имеют сниженную стабильность работы, в первом случае — из-за чувствительности к перемешиванию, во втором — из-за необходимости поддержания ка-

тода в увлажненном состоянии. В этом отношении двухкамерная модель с разделением анодной и катодной зон предпочтительнее. Таким образом, разработка новых мембранных материалов, пригодных для использования в МТЭ для разделения анодной и катодной камер, является весьма актуальной.

Ранее нами была предложена мембрана на основе сшитого сульфоянтарной кислотой поливинилового спирта, допированная активированным серной кислотой цеолитом ВЕА (ПВС-СЯК-ВЕА) [12]. Введение допанта привело к значительному повышению ионообменной емкости, протонной проводимости и механической прочности мембран, а также снижению водопоглощения.

Целью данной работы являлось изучение электрохимических характеристик МТЭ со штаммом *Micrococcus luteus* 1-и при использовании различных моносахаридов в МТЭ на основе новой композитной протонообменной мембраны ПВС-СЯК-ВЕА и их сопоставление с параметрами МТЭ с промышленной мембраной МФ-4СК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве электрогенных микроорганизмов использовали штамм *Micrococcus luteus* 1-и, выделенный Е.Ю. Коноваловой из активного ила очистных сооружений нефтехимического комбината [13, 14]. Штамм депонирован во Всероссийской коллекции микроорганизмов под номером VKM Ас-2637D. *M. luteus* 1-и выращивали на мясопептонном агаре при 30°C. В экспериментах использовали 1-суточную культуру *M. luteus*. Внесение бактерий в анолит МТЭ осуществляли в виде суспензии, которую готовили путем смыва бактериального налета с поверхности плотной питательной среды физиологическим раствором. Исходный титр клеток в МТЭ составлял $\sim 10^5$ КОЕ/мл.

Ячейка МТЭ, использованных в эксперименте, состояла из двух отсеков — анодного и катодного с размерами 125 × 60 × 55 мм. Стенки камер МТЭ выполнены из оргстекла с толщиной 3 мм (PLEXIGLAS, Rohm Evonik GmbH) (рис. 1).

Для разделения анодной и катодной камер МТЭ использовали разработанную нами протонообменную мембрану из сшитого сульфоянтарной кислотой поливинилового спирта, допированную активированным серной кислотой цеолитом BEA (ПВС-СЯК-BEA) [12].

Ионную проводимость мембран ПВС-СЯК-BEA и МФ-4СК в солевых формах определяли методом импедансной спектроскопии при температуре 30°C и относительной влажности 100% на приборе Z-3000 (Елинс, Россия) двухэлектродным методом. Измерения проводили в частотном диапазоне 300 кГц—1 Гц. Для перевода мембран в солевые формы осуществляли замену подвижных протонов в мембранах на катионы натрия и калия выдерживанием образцов мембран в водно-спиртовых (1 : 1 по объему) 2 М растворах соответствующих щелочей (NaOH, KOH) при 80°C в течение 2 ч с последующим тщательным промыванием дистиллированной водой. Мембраны в Mg^{2+} - и Ca^{2+} -формах были получены выдержкой в насыщенных растворах нитратов соответствующих металлов в течение 24 ч.

Ионообменную емкость мембран определяли методом обратного титрования согласно [15].

Модуль упругости мембран оценивали в автоматическом режиме на универсальной испытательной машине Shimadzu AGS-X согласно [12].

Характеристики МТЭ на основе предложенной мембраны ПВС-СЯК-BEA сопоставляли с аналогичными по конфигурации ячейками с промышленно выпускаемой перфторированной мембраной МФ-4СК (Пластполимер, Россия).

В качестве катода и анода в МТЭ использовали углеродную ткань Урал Т-22Р А (Светлогорск-Химволокно, Республика Беларусь). Площади

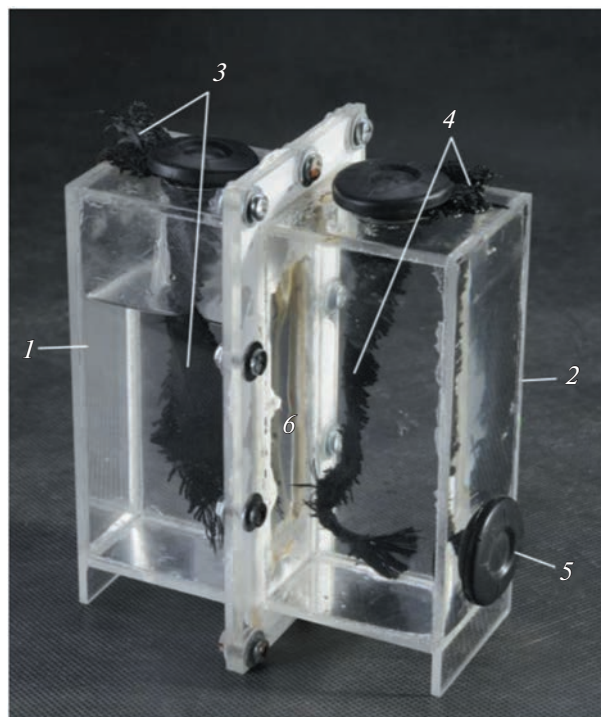


Рис. 1. Конструкция микробного топливного элемента, используемого в работе: 1 — катодная камера; 2 — анодная камера; 3 — катод; 4 — анод; 5 — резиновая заглушка в анодной камере, через которую отбирают пробы и вносят субстраты и биоагенты при помощи шприца; 6 — протонообменная мембрана.

электродов в ячейках составляли 14 см². Культуру микроорганизмов добавляли в анодную камеру, предварительно заполненную рабочим раствором модельной сточной воды (МСВ). Ее состав (мг/л): Na₂CO₃ — 50; KH₂PO₄ — 25; CaCl₂ — 7.5; MgSO₄·7H₂O — 5. Исходный уровень pH модельного раствора составлял 6.5—7.0 ед. Источниками углерода и энергии в анолите являлись различные сахара: глюкоза, арабиноза, галактоза, ксилоза марки “х. ч.”. Указанные соединения вносили в МТЭ в концентрации 0.15 г/л.

Катодный отсек заполняли также МСВ, но без добавления сахаров. Измерения тока и напряжения выполнены мультиметрами DT-266 (КНР), внешнюю нагрузку варьировали от 10 Ом до 100 кОм с помощью магазина сопротивлений MC-6-01/3 Sonel (Toolbox, Russia). Все эксперименты проводили минимум в пяти независимых тестах с тремя параллельными измерениями в каждом. Статистическую обработку экспериментальных данных осуществляли в программах Statistica и Windows Excel. Выводы сделаны при вероятности безошибочного прогноза $P \geq 0.95$.

Таблица 1. Ионная проводимость мембран ПВС-СЯК-ВЕА и МФ-4СК (ОАО Пластполимер) в H^+ -, Na^+ -, K^+ -, Ca^{2+} - и Mg^{2+} -формах

Ионный радиус в водных растворах [22]	Ионная форма мембран	Ионная проводимость, См см^{-1} (при 303 К)	
		ПВС-СЯК-ВЕА	МФ-4СК
	H^+	5.00×10^{-4}	1.12×10^{-2}
1.74	Na^+	3.89×10^{-5}	2.65×10^{-3}
2.16	K^+	2.25×10^{-5}	2.49×10^{-4}
1.32	Mg^{2+}	7.29×10^{-6}	8.61×10^{-4}
1.62	Ca^{2+}	3.98×10^{-4}	7.58×10^{-4}

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе исследованы физико-химические и электрохимические свойства мембраны на основе сшитого сульфоянтарной кислотой поливинилового спирта, допированной активированным серной кислотой цеолитом ВЕА (ПВС-СЯК-ВЕА) [12]. В качестве сравнительного образца использована коммерческая перфторированная сульфокатионитная мембрана МФ-4СК.

Измерение ионной проводимости мембран ПВС-СЯК-ВЕА и МФ-4СК в H^+ -, Na^+ -, K^+ -, Ca^{2+} - и Mg^{2+} -формах выполнено методом импедансной спектроскопии (табл. 1). Полученные значения ионной проводимости H^+ - и Na^+ -форм мембраны МФ-4СК довольно неплохо согласуются с литературными данными [16]. С увеличением ионного радиуса ионный трансфер перфторированных сульфокатионитных мембран затрудняется, что приводит к уменьшению ионной проводимости [17–21]. Для мембран ПВС-СЯК-ВЕА и МФ-4СК, замещенных однозарядными металлами,

наблюдается снижение ионной проводимости в ~ 2 и 10 раз при переходе от Na^+ к K^+ соответственно. Замещенная двухзарядными ионами металлов (Mg^{2+} и Ca^{2+}) мембрана МФ-4СК обладает в 3 раза большей проводимостью по сравнению с K^+ , а при переходе от Mg^{2+} к Ca^{2+} незначительно уменьшается. В противоположность мембране МФ-4СК, ионная проводимость мембраны ПВС-СЯК-ВЕА увеличивается в ~ 55 раз с увеличением ионного радиуса при переходе к двухзарядным ионам. Данное наблюдение может быть объяснено наличием в составе мембраны ПВС-СЯК-ВЕА цеолита ВЕА, размер каналов внутри кристаллической структуры которого благоприятен для транспорта катионов Ca^{2+} .

Введение цеолита в мембрану ПВС-СЯК-ВЕА привело к значительному повышению ионообменной емкости и механической прочности по сравнению с мембраной МФ-4СК. Так, модуль упругости мембраны ПВС-СЯК-ВЕА составил 190 МПа, ионообменная емкость — 2.4 мг-экв./г, в то время как для МФ-4СК эти параметры были равны 160 МПа и 0.89 мг-экв./г соответственно.

Для изучения влияния различных субстратов на электрические характеристики МТЭ с новыми ионообменными мембранами анализировали вольт-амперные и мощностные характеристики МТЭ с различными моносахаридами в анодной камере. Измерения проводили каждые 2–3 сут в течение 14 сут эксперимента. Ниже приведены данные, демонстрирующие эффективность работы МТЭ на 1-е и 14-е сут от начала эксперимента. В качестве сравнительного образца использовали МТЭ с промышленной мембраной МФ-4СК.

Оценка электрохимических параметров МТЭ с мембраной ПВС-СЯК-ВЕА показала следующее. В первые сутки эксперимента наибольшими значениями мощности характеризовались МТЭ с гексозами — глюкозой и галактозой. В этом случае удельная мощность МТЭ с этими сахарами и штаммом *Micrococcus luteus* 1-и достигала 58 и 51 мВт/м² соответственно (рис. 2). В МТЭ с пен-

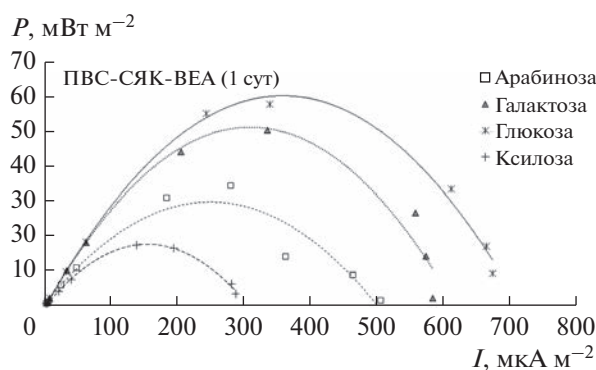


Рис. 2. Электрохимические характеристики МТЭ с мембраной из поливинилового спирта, сшитого сульфоянтарной кислотой (ПВС-СЯК-ВЕА), на основе штамма *Micrococcus luteus* 1-и и различных сахаров на 1-е сут эксперимента (анолит — модельная сточная вода, концентрация сахаров — 0.15 г/л).

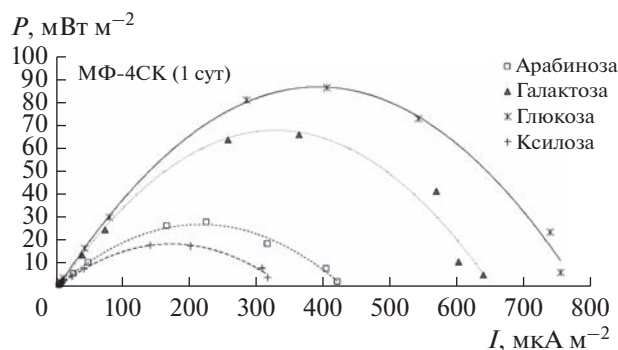


Рис. 3. Электрохимические характеристики МТЭ с мембраной МФ-4СК на основе штамма *Micrococcus luteus* 1-и различных сахаров на 1-е сут эксперимента (анолит — модельная сточная вода, концентрация сахаров — 0.15 г/л).

тозами арабинозой и ксилозой этот показатель был ниже и составлял только 34 и 18 мВт/м² соответственно.

В МТЭ с мембраной МФ-4СК соотношения электрических параметров в зависимости от типа углеводных субстратов были довольно схожи с теми, что получены при использовании мембраны ПВС-СЯК-ВЕА. Условный ряд испытанных сахаров по величине напряжения, генерируемого в МТЭ штаммом *M. luteus* 1-и при использовании этих сахаров, выглядит следующим образом (в порядке убывания величин напряжения и тока): глюкоза > галактоза > арабиноза > ксилоза. Последовательность сахаров в этом ряду аналогична той, что получена при использовании мембраны ПВС-СЯК-ВЕА (рис. 3).

Рисунок 4 описывает зависимость напряжения и силы тока, генерируемых в указанных МТЭ с мембранами ПВС-СЯК-ВЕА (рис. 4а) и МФ-4СК (рис. 4б) за 1 сут экспонирования.

На 14-е сут эксперимента электрохимические показатели существенно выросли у всех типов МТЭ. В опытах с мембраной ПВС-СЯК-ВЕА наибольшими значениями так же, как и на 1-е сут, отличались МТЭ с добавлением глюкозы. Удельная мощность в этом случае достигала 130 мВт/м². При внесении галактозы *M. luteus* 1-и генерировал мощность 92 мВт/м², арабинозы — 47 мВт/м². МТЭ с ксилозой характеризовались значительно более низкими электрическими параметрами (рис. 5).

В МТЭ с мембраной МФ-4СК наиболее высокие электрические показатели были характерны при использовании в качестве субстрата для *M. luteus* 1-и галактозы. В этом случае удельная мощность достигала 140 мВт/м². В МТЭ, содержащих глюкозу, исследуемый показатель составлял 84, арабинозу — 66, а ксилозу — 42 мВт/м² (рис. 6).

Описываемую тенденцию наглядно показывают и вольт-амперные характеристики исследуемых МТЭ (рис. 7).

Генерирование электрического тока в МТЭ сопровождалось снижением содержания сахаров в анолите под действием *M. luteus*. Например, концентрация глюкозы за первые 3 сут экспонирования понижалась ~ в 3.5 раза, к 14-м сут — в 4 раза от исходного (рис. 8).

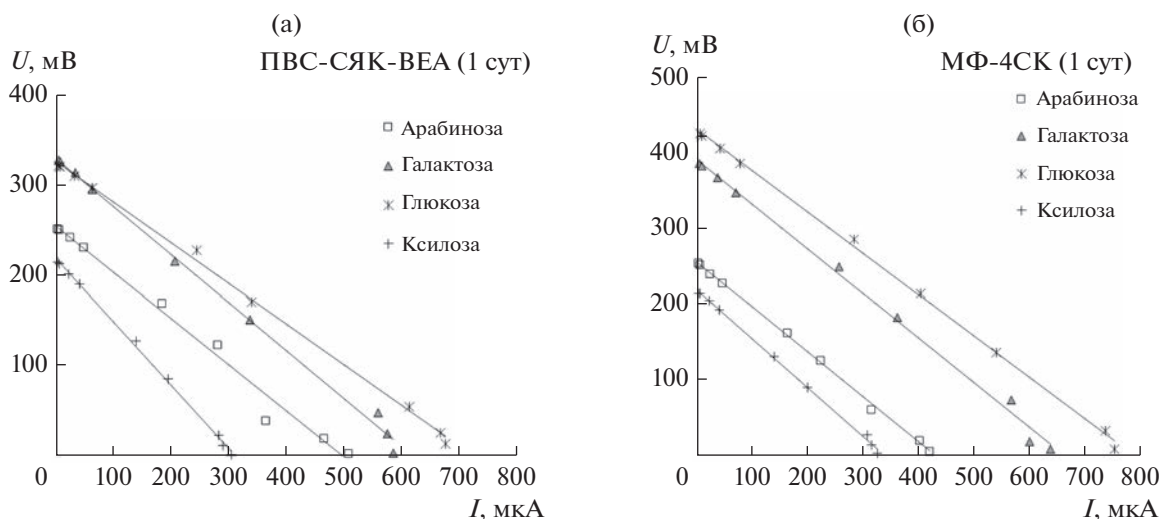


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики МТЭ с мембраной из поливинилового спирта, сшитого сульфоянтарной кислотой (ПВС-СЯК-ВЕА) (а) и МФ-4СК (б) на основе штамма *Micrococcus luteus* 1-и различных сахаров на 1-е сут эксперимента (анолит — модельная сточная вода, концентрация сахаров — 0.15 г/л).

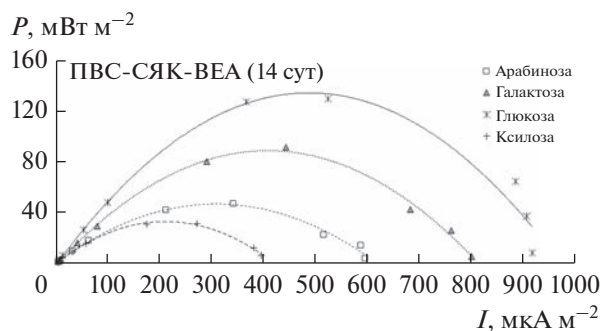


Рис. 5. Электрохимические характеристики МТЭ с мембраной из поливинилового спирта, сшитого сульфоянтарной кислотой (ПВС-СЯК-ВЕА), на основе штамма *Micrococcus luteus* 1-и и различных сахаров на 14-е сут эксперимента (анолит — модельная сточная вода, концентрация сахаров — 0.15 г/л).

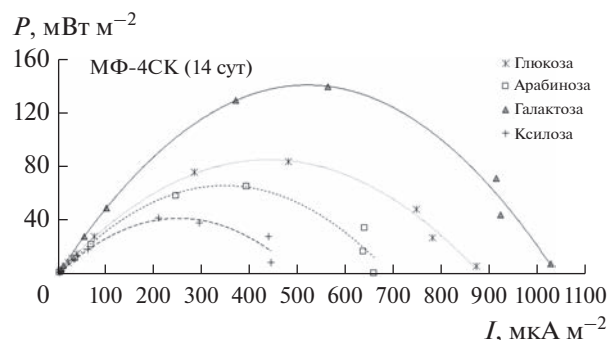


Рис. 6. Электрохимические характеристики МТЭ с мембраной МФ-4СК на основе штамма *Micrococcus luteus* 1-и и различных сахаров на 14-е сут эксперимента (анолит — модельная сточная вода, концентрация сахаров — 0.15 г/л).

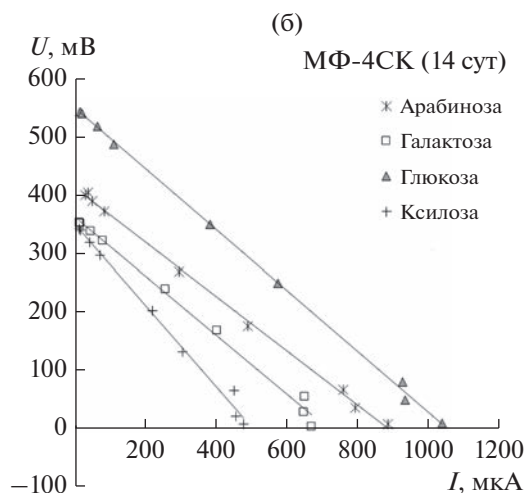
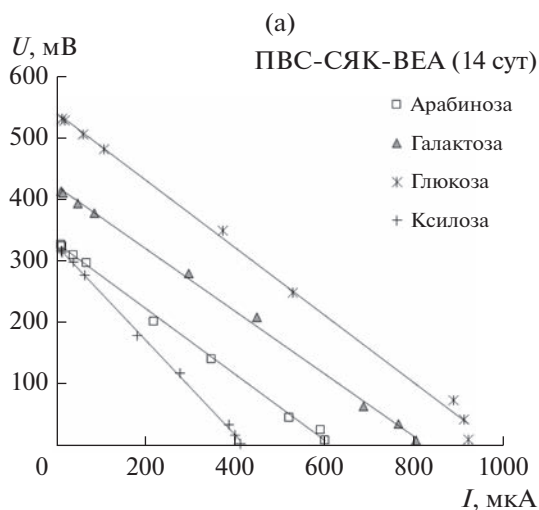


Рис. 7. Вольт-амперные характеристики МТЭ с мембраной из поливинилового спирта, сшитого сульфоянтарной кислотой (ПВС-СЯК-ВЕА) (а) и МФ-4СК (б) на основе штамма *Micrococcus luteus* 1-и и различных сахаров на 14-е сут эксперимента (анолит — модельная сточная вода, концентрация сахаров — 0.15 г/л).

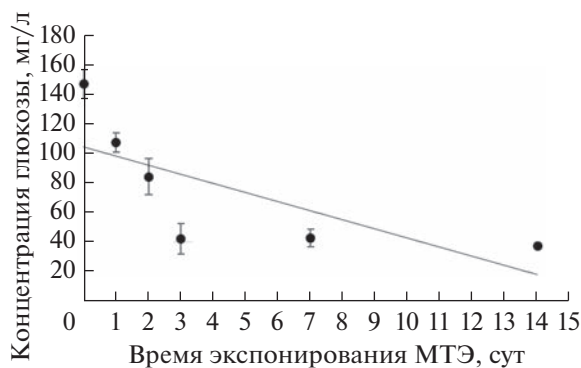


Рис. 8. Изменение концентрации глюкозы в анолите МТЭ под действием штамма *Micrococcus luteus* 1-и.

Таким образом, полученные результаты продемонстрировали способность штамма *M. luteus* 1-и к окислению в МТЭ ряда сахаров (глюкоза, арабиноза, галактоза, ксилоза) с одновременным генерированием электрического тока. Ранее была показана электрогенная активность этого микроорганизма в МТЭ при утилизации белка [23], аспарагиновой и глутаминовой аминокислот [14].

О способности давать ток в МТЭ при использовании таких субстратов, как глюкоза, галактоза, бактериями этого же вида, но другим штаммом *M. luteus* (КССМ 40166, IFO 3066) сообщали в работе [24]. В исследованиях этих авторов максимальные значения отмечали при добавлении глюкозы (0.025 мА см^{-2}).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставление эффективности работы МТЭ, изготовленных на основе двух типов мембран, с использованием электрогенного штамма *M. luteus* 1-и и различных сахаров выявило, что характеристики топливного элемента в значительной степени зависели от используемых источников углерода и энергии для микроорганизмов. Более высокий выход электричества отмечали при добавлении глюкозы, галактозы, а наименьший — при использовании ксилитозы. Сравнение МТЭ с мембранами на основе сшитого сульфоянтарной кислотой поливинилового спирта, допированного цеолитом ВЕА (ПВС-СЯК-ВЕА) и МФ-4СК, показало довольно неплохую схожесть характеристик для всех типов исследуемых субстратов. Полученные результаты оценки работы МТЭ на основе предложенной нами мембраны ПВС-СЯК-ВЕА были практически сопоставимы с аналогичными МТЭ на основе промышленной протонообменной мембраны МФ-4СК. Это свидетельствует о перспективности применения предложенной мембраны в качестве альтернативы широко используемому в технологии топливных элементов дорогостоящим коммерческим мембранам.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят к.х.н., доцента ИРНТУ С.А. Скорникову — за предоставление образцов цеолитов, Е.Ю. Коновалову — штамма *M. luteus* 1-и.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках научно-образовательного центра “Байкал” (грант № FZZS-2021-0007) и Российского Фонда фундаментальных исследований (проект № 21-54-12022).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ramya, M. and Kumar, P.S., A review on recent advancements in bioenergy production using microbial fuel cells, *Chemosphere*, 2022, vol. 288, part 2, 132512. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132512>
2. Wilberforce, T., Abdelkareem, M.A., Elsaid, K., Olabi, A.G., and Sayed, E.T., Role of carbon-based nanomaterials in improving the performance of microbial fuel cells, *Energy*, 2022, vol. 240, 122478. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.122478>
3. Boas, J.V., Oliveira, V.B., Simões, M., and Pinto, A.M.F.R., Review on microbial fuel cells applications, developments and costs, *J. Environmental Management*, 2022, vol. 307, 114525. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114525>
4. Mohyudin, S., Farooq, R., Jubeen, F., Rasheed, T., Fatima, M., and Sher, F., Microbial fuel cells a state-of-the-art technology for wastewater treatment and bioelectricity generation, *Environmental Res.*, 2022, vol. 204, part D, 112387. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112387>
5. Liu, L., Zhou, X., Wang, Y., Li, S., Yin, R., Ji, X., Zhao, X., and Li, B., Study of high active and redox-stable La_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.9}Nb_{0.1}O_{3-δ}/Sm_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-δ} composite ceramic electrode for solid oxide reversible cells, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 236, p. 371. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.195>
6. Moon, J.M., Kondaveeti, S., and Min, B., Evaluation of low-cost separators for increased power generation in single chamber microbial fuel cells with membrane electrode assembly, *Fuel Cells*, 2015, vol. 15, no. 1, p. 230. <https://doi.org/10.1002/fuce.201400036>
7. Hendrana, S., Chaldun, E.R., Pudjiastuti, S., Rahayu, I., Natanael, C.L., Oktaverina, D., and Semboor, M.S., Heterogeneous sulphonation of polystyrene for polymer electrolyte membrane fuel cell application, *Macromolec. Symp.*, 2013, vol. 327, vol. 1, p. 80. <https://doi.org/10.1002/masy.201350509>
8. Bai, Z., Durstock, M.F., and Dang, T.D., Proton conductivity and properties of sulfonated polyarylene ether sulfones as proton exchange membranes in fuel cells, *J. Membr. Sci.*, 2006, vol. 281, no. 1–2, p. 508. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.04.021>
9. Umar, M.F., Rafatullah, M., Abbas, S.Z., Mohamad, I.M.N., and Ismail, N., Advancement in Benthic Microbial Fuel Cells toward Sustainable Bioremediation and Renewable Energy Production, *Internat. J. Environmental Res. and Publ. Health*, 2021, vol. 18(7), 3811. <https://doi.org/10.3390/ijerph18073811>
10. Wang, H., Chen, P., Zhang, Sh., Jiang, J., Hua, T., and Li, F., Degradation of pyrene using single-chamber air-cathode microbial fuel cells: Electrochemical parameters and bacterial community changes, *Sci. Total Environment*, 2022, vol. 804, 150153. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150153>
11. Dai, Q., Zhang, S., Liu, H., Huang, J., and Li, L., Sulfide-mediated azo dye degradation and microbial community analysis in a single-chamber air cathode microbial fuel cell, *Bioelectrochem.*, 2020, vol. 131, 107349. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2019.107349>
12. Chesnokova, A.N., Zhamsaranzhapova, T.D., Zakarchevskiy, S.A., Kulshrestha, V., Skornikova, S.A., Makarov, S.S., and Pozhidaev, Yu.N., Effect of zeolite content on proton conductivity and technical characteristics of the membranes based on crosslinked polyvinyl alcohol, *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Appl. Chem. and Biotechnol.*, 2020, vol. 10, no. 2, p. 360. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-2-360-367>
13. Stom, D.I., Konovalova, E.Yu., Zhdanova, G.O., Tolstoy, M.Yu., and Vyatchina, O.F., Active sludge and strains isolated from it as bioagents in biofuel cells / 17th

- Internat. Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM 2017, Conf. proc.*, 2017, vol. 17, Issue 42, p. 19.
<https://doi.org/10.5593/sgem2017/42/S17.003>
14. Kuznetsov, A.V., Khorina, N.N., Konovalova, E.Yu., Amsheev, D.Yu., Ponamoreva, O.N., and Stom, D.I., Bioelectrochemical processes of oxidation of dicarboxylic amino acids by strain *Micrococcus luteus* 1-I in a biofuel cell, *IOP Conf. Ser.: Earth and Environmental Sci.*, 2021, vol. 808, 012038.
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/808/1/012038>
15. Lebedeva, O.V., Pozhidaev, Yu.N., Malakhova, E.A., Raskulova, T.V., Chesnokova, A.N., Kulshrestha, V., et al., Sodium p-styrene sulfonate-1-vinylimidazole copolymers for acid-base proton-exchange membranes, *Membr. and Membr. Technol.*, 2020, vol. 2, p. 76.
<https://doi.org/10.1134/S2517751620020079>
16. Volkov, V.I., Pavlov, A.A., and Sanginov, E.A., Ionic transport mechanism in cation-exchange membranes studied by NMR technique, *Solid State Ionics*, 2011, vol. 188(1), p. 124.
17. Stenina, I.A. and Yaroslavl'tsev, A.B., Ionic Mobility in Ion-Exchange Membranes, *Membranes*, 2021, vol. 11, 198.
<https://doi.org/10.3390/membranes11030198>
18. Yaroslavl'tsev, A.B., Solid electrolytes: Main prospects of research and development, *Russ. Chem. Rev.*, 2016, vol. 85, p. 1255.
<https://doi.org/10.1070/RCR4634>
19. Peng, J., Tian, M., Cantillo, N.M., and Zawodzinski, T., The ion and water transport properties of K^+ and Na^+ form perfluorosulfonic acid polymer, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 282, p. 544.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.035>
20. Shi, S., Weber, A.Z., and Kusoglu, A., Structure-transport relationship of perfluorosulfonic-acid membranes in different cationic forms, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 220, p. 517.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.096>
21. Okada, T., Xie, G., Gorseth, O., Kjelstrup, S., Nakamura, N., and Arimura, T., Ion and water transport characteristics of Nafion membranes as electrolytes, *Electrochim. Acta*, 1998, vol. 43, p. 3741.
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00132-7](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00132-7)
22. Heyrovská, R., Dependence of ion-water distances on covalent radii, ionic radii in water and distances of oxygen and hydrogen of water from ion/water boundaries, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, 429, p. 600.
23. Konovalova, E.Yu., Barbora, L., Chizhik, K.I., and Stom, D.I., *Micrococcus luteus* and *Serratia marcescens*, as a new association of bio-agents for microbial fuel cells, *IOP Conf. Ser.: Earth and Environmental Sci.*, 2020, vol. 408, 012080.
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/408/1/012080>
24. Choi, Y., Jung, E., Park, H., Jung, S., and Kim S., Effect of Initial Carbon Sources on the Performance of a Microbial Fuel Cell Containing Environmental Microorganism *Micrococcus luteus*, *Korean Chem. Soc.*, 2007, vol. 28, no. 9, p. 1591.

УДК 546.26+541.64+66.094.7+544.723.2+544.6+621.35

УГЛЕРОДНАЯ НАНОБУМАГА ИЗ НАНОКОМПОЗИТА УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ/РЕЗОРЦИН-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЙ КСЕРОГЕЛЬ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

© 2023 г. А. В. Крестинин^а, *, Е. И. Кнерельман^а, Н. Н. Дремова^а, О. Н. Голодков^а

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

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

Поступила в редакцию 13.10.2022 г.

После доработки 02.02.2023 г.

Принята к публикации 03.02.2023 г.

Наноккомпозит резорцин-формальдегидного ксерогеля (RF-ксерогель) и углеродных нанотрубок после карбонизации при 800°C получен в виде композитной углеродной нанобумаги (КУНБ) толщиной 100–300 мкм, плотностью от 0.1 до 0.5 г/см² и электронной проводимостью более 10 См/см. По измерениям методом низкотемпературной адсорбции азота микропористую структуру нанобумаги формирует карбонизованный RF-ксерогель, а мезопористая структура образуется каркасом нанотрубок. Удельная поверхность нанобумаги, рассчитанная методом нелокальной теории функционала плотности (NLDFT), превышает 600 м²/г. Основной вклад в удельную поверхность КУНБ дают поры шириной ~0.7 нм, поэтому электроды для суперконденсатора из такой бумаги эффективны только в водных растворах H₂SO₄ и KOH с малыми размерами сольватированных ионов. Для применения КУНБ с органическими электролитами разработана методика активирования нанобумаги гидроокисью калия. Максимум удельной поверхности (метод NLDFT) активированной КУНБ достигает 1182 м²/г с при потере массы углеродного ксерогеля ~25%. При этом площадь поверхности пор шириной более 1 нм увеличивается от 350 м²/г в КУНБ до 685 м²/г в активированной КУНБ. Нанобумага механически прочная, довольно дешевая и удобна для использования в суперконденсаторах.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, углеродный ксерогель, наноккомпозит, активация углерода щелочью, адсорбция азота, электрохимический конденсатор, двойной электрический слой

DOI: 10.31857/S0424857023090086, EDN: WINATD

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимический суперконденсатор (СК) с двойным электрическим слоем (ДЭС) [1–4] представляет собой устройство, которое может заряжаться и разряжаться электрической энергией многократно и с большой мощностью сравнительно с батареей. Основной режим работы силового СК с ДЭС – это многократные перемежающиеся периоды заряда и разряда короткими импульсами. В таком режиме конденсатор должен работать с эффективностью запасаения и выдачи энергии в нагрузку более 95% [3]. В настоящее время 80% всех производимых в мире суперконденсаторов относится к этому типу. Большое число современных исследований посвящено конструированию высокоэффективных углеродных электродов для этого типа устройств [5–11].

От материала электродов в суперконденсаторах, установках для электрохимической очистки воды и в других электрохимических устройствах

требуются ряд специальных характеристик, таких как: (i) высокая электронная и ионная проводимости, (ii) высокая удельная поверхность и связанная с этим высокая электрическая емкость двойного электрического слоя на поверхности электрода, (iii) возможность варьирования пористой структурой материала, (iv) химическая стабильность в водных и неводных электролитах. Лучше всего этим требованиям отвечают углеродные материалы. По этой причине именно углеродные материалы в виде порошков, тканей и бумаги получили наиболее широкое применение для изготовления электродов в различных электрохимических устройствах.

В коммерческих силовых СК наиболее широкое применение получили активированные угли (АУ) в виде порошков. Для сравнения в табл. 1 приведены величины максимальной достигнутой емкости ДЭС в АУ и перспективных углеродных материалах на основе восстановленной окиси графена.

Таблица 1. Максимальная величина удельной емкости ДЭС углеродных материалов в водном электролите по литературным данным ($C_{\text{масс}}$ — массовая, $C_{\text{об}}$ — объемная)

Вид материала, тип электролита, [ссылка]	ρ , г/см ³	$C_{\text{масс}}$, Ф/г	$C_{\text{об}}$, Ф/г ³
Активированные углеродные микроволокна, 30 мас. % KOH/H ₂ O, [12]	0.73	249	182
Liquid electrolyte-mediated chemically converted graphene (EM-CCG), 1 M H ₂ SO ₄ /H ₂ O, [5]	1.33	200	266
Holey graphene framework, 6 M KOH/H ₂ O, [6]	0.71	310	220

Из табл. 1 видно, что максимальная величина емкости ДЭС для АУ: $C_{\text{АУ, масс}} \sim 250$ Ф/г, вполне сравнима с параметрами лучших углеродных электродов из графена в водном электролите: $C_{\text{масс}} \sim 200\text{--}300$ Ф/г. Это означает, что нельзя существенно превзойти активированные угли по параметру емкости ДЭС за счет дальнейшей оптимизации микроструктуры углеродного материала. Однако по испытаниям в лабораторной сборке симметричного суперконденсатора электроды из восстановленной окиси графена показывают значительно лучшие удельные характеристики, чем прессованные электроды из порошков АУ.

Технология изготовления электродов методом прессования порошка АУ проста и этим привлекательна для массового производства. Однако изготовленные по этой технологии электроды имеют два недостатка: (1) низкую электронную проводимость, $\sigma \sim 0.025\text{--}0.5$ См/см [8, 13] и (2) извилистую и очень неоднородную структуру мезопор, которая существенно ухудшает условия диффузии электролита к поверхности микропор в теле электрода. Неподходящая структура мезопор определяет значительное падение емкости конденсатора с увеличением скорости заряд/разрядного процесса и придает конденсатору из АУ большое внутреннее сопротивление, что ограничивает его удельную мощность.

Основываясь на этих фактах, в научной литературе сложилось мнение, что прессованные электроды из углеродных порошков с высокой удельной поверхностью к настоящему времени, в основном, исчерпали возможности дальнейшего улучшения характеристик силовых СК. Следующий шаг в развитии технологии электродов для СК можно ожидать в оптимизации структуры электрода из углерода путем перехода к изготовлению монолитного углеродного электрода с высокой удельной поверхностью и низким внутренним сопротивлением. Именно к такому типу относятся электроды нового поколения из табл. 1.

В настоящее время известно несколько способов изготовления монолитных углеродных электродов с высокой емкостью ДЭС: (i) активированные ткани или маты из углеродного микроволокна

[2], (ii) пленки из массивов ориентированных однослойных углеродных нанотрубок (**ОСУНТ**) высокой чистоты [10], (iii) нанокомпозиты из углеродных нанотрубок (**УНТ**) и полимера после карбонизации [14, 15], (iv) пленки, приготовленные из восстановленной окиси графена [5, 6, 11, 16], (v) углеродные аэрогели [8].

Из пяти перечисленных способов особо отметим два. Во-первых, это активированная углеродная ткань из микроволокон, которая успешно применяется в коммерческих силовых СК компанией MAXWELL. Суперконденсаторы MAXWELL являются одними из лучших на рынке [17]. Новому поколению электродов из восстановленной окиси графена они уступают по эффективности, но значительно выигрывают в цене. И, второе, электроды из восстановленного и активированного графена, которые показали в настоящее время наилучшие характеристики по эффективности в СК. Единственным препятствием их использования является их цена, которая пока существенно выше активированной углеткани из микроволокон.

Вопрос состоит в том, можно ли приблизиться к показателям по эффективности для электрода из восстановленной окиси графена, используя более дешевый материал? Мы решили изучить с этой целью возможности нанокомпозита из УНТ и углеродного аэрогеля.

Углеродные аэрогели представляют собой угли с высокой удельной поверхностью, полученные по золь–гель-технологии с использованием резорцина (**R**) и формальдегида (**F**) в качестве исходных материалов. Технология синтеза таких материалов была разработана в Lawrence Livermore National Laboratory в конце 80-х гг. [18]. По этой технологии раствор резорцина (**R**) и формальдегида (**F**) в воде полимеризуется с образованием RF-аквагеля и далее аквагель высушивают до полимерного аэрогеля с сохранением пористой структуры геля. Для этого приходится использовать сушку в сверхкритических условиях с заменой воды жидкой двуокисью углерода [18]. В результате получают аэрогель из полимера (RF-аэрогель). Такой аэрогель состоит из сфериче-

ских полимерных глобул, связанных между собой в цепочечные структуры. Варьируя параметры золь—гель-процесса можно изменять диаметр полимерных глобул от нескольких нанометров до микрометра [18]. Для получения углеродного аэрогеля (С-аэрогеля) RF-аэрогель карбонизируют в инертной атмосфере при температуре 800–900°C [8, 18]. При карбонизации полимерные глобулы теряют кислород и превращаются в углеродные наночастицы сферической формы, на поверхности которых формируются ультрамикропоры шириной 0.3–0.5 нм [19].

Если вместо сушки в сверхкритических условиях использовать сушку обычным выпариванием растворителя, то усадка приготовленного таким образом RF-ксерогеля по объему составляет от 20 до 60% [20]. В результате из-за растрескивания геля удастся получить карбонизованный RF-ксерогель (С-ксерогель) только в виде порошка, но не монолитного образца. Такие порошки после активации по своим характеристикам не уступают коммерческим активированным углям в применении в СК с ДЭС [21], но и не имеют существенных преимуществ перед ними [22].

В отличие от активированных углей, углеродный аэрогель можно получить в виде монолитного образца и приготовить из него монолитный электрод. Но из-за хрупкости материала такой электрод в виде пластины имеет небольшую площадь в несколько квадратных сантиметров и слишком большую толщину более 1 мм [8], что не оптимально для использования в СК. Для того, чтобы обойти эту проблему, в работах [9, 23] предложено использовать композит из углеродной бумаги и С-ксерогеля. Это позволяет улучшить механические свойства монолитного электрода, но приводит к потере удельной электрической емкости (см. далее).

Следующим шагом в направлении перехода от С-аэрогеля к композитам может стать изготовление монолитного электрода из нанокompозита углеродного аэрогеля и коммерческих углеродных нанотрубок. При этом желательно также упростить технологию изготовления нанокompозита и отказаться от сушки RF-аквагеля в сверхкритических условиях, т.е. получить композитную углеродную нанобумагу в виде нанокompозита УНТ/С-ксерогель карбонизацией нанокompозита УНТ/RF-ксерогель.

В настоящей работе описана методика изготовления такой углеродной бумаги и методика активации бумаги гидроксидом калия для увеличения удельной поверхности и ширины микропор в ней.

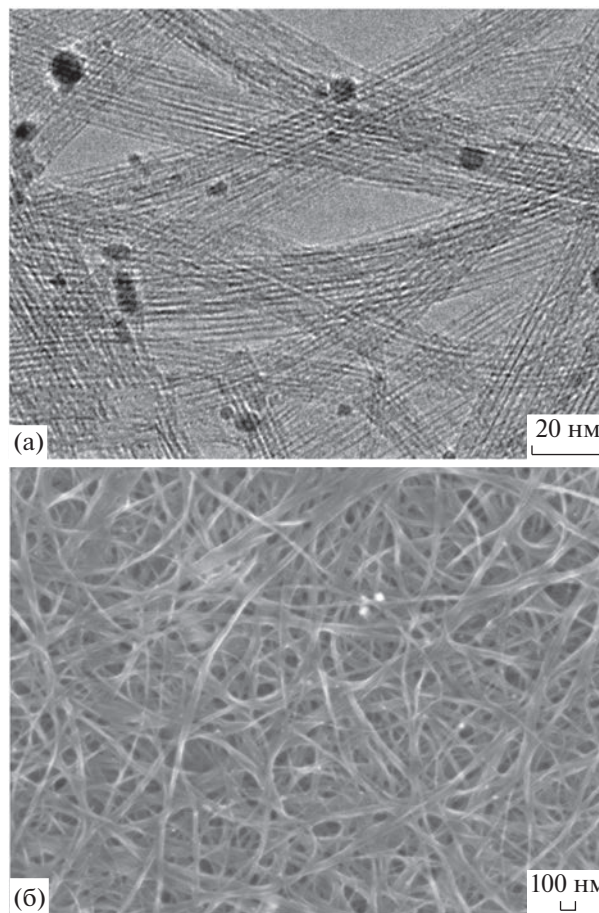


Рис. 1. (а) Просвечивающая электронная микроскопия. Продукт TUBALL. Черные точки — наночастицы металла-катализатора. (б) Сканирующая электронная микроскопия. Продукт TUBALL после очистки от металла-катализатора.

МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

В работе использовали продукт TUBALL® производства компании OCSiAl (Россия) [24]. Подробная характеристика этого продукта показала [25], что он представляет собой углеродные нанотрубки, преимущественно однослойные, диаметром 1–3 нм и длиной 1–5 мкм с небольшой примесью тонких многослойных УНТ. Кроме УНТ (~75 мас. %) в продукте TUBALL® содержатся наночастицы углерода и до ~17 мас. % металла-катализатора в виде наночастиц (рис. 1а).

Перед применением продукт TUBALL® очищали от катализатора окислением на воздухе и промывкой в соляной кислоте до остаточного содержания золы менее 2%. После очистки небольшое количество металла остается в продукте в виде раствора с углеродом в составе наночастиц, капсулированных в углеродной оболочке. Таким образом, металл оказывается недоступным для действия кислотного электролита. На рис. 1б по-

казан снимок в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) продукта TUBALL® после его очистки.

Резорцин и формалин использовали в виде коммерческих продуктов без дополнительной очистки. Микроскопические исследования образцов нанокompозита проведены на сканирующем электронном микроскопе Supra 25 производства Zeiss с катодом Шоттки и детектором in-lens для сбора вторичных электронов от объекта исследования. Адсорбционные измерения проводились на приборе Autosorb-1 (Quantachrome, США) статическим объеметрическим методом. Перед измерениями образцы вакуумировали при температуре 220°C в течение 3 ч. Измерение электронной проводимости нанобумаги проводилось четырехточечным методом.

Электрохимические исследования КУНБ проводились во фторопластовой ячейке фильтр-прессной конструкции по трехэлектродной схеме, а также в лабораторной сборке симметричного СК в водном растворе 1 М H₂SO₄. Результаты этих исследований детально проанализированы и опубликованы в [26]. Предварительные испытания КУНБ в органическом электролите показали, что емкость нанобумаги недостаточно высокая и необходима ее активация. Электрохимические измерения для активированной КУНБ (а-КУНБ) в органическом электролите в настоящее время ведутся, и результаты будут опубликованы позднее.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изготовление композитной нанобумаги

Бумага из нанокompозита УНТ/RF-ксерогель готовилась по следующей методике. Отвешивали 25 мг УНТ и вводили это количество нанотрубок в 25–30 мл раствора резорцина (R) и формальдегида (F) в воде так, что концентрация УНТ в растворе оставалась приблизительно равной 1 мг/мл. Всегда выдерживалось мольное отношение R/F = 0.5. По отношению к растворителю – вода (W) + метанол (Me) – массовая концентрация смолы (R + F) варьировалась от 7.5 до 60%. В качестве катализатора поликонденсации использовали углекислый натрий в мольном отношении R/Na₂CO₃ от 100 до 500. Плотность получаемого нанокompозита зависела от двух величин: концентрации смолы в растворе и мольного отношения R/Na₂CO₃.

В приготовленный раствор резорцина и формальдегида вводили УНТ и обрабатывали дисперсию нанотрубок ультразвуковым концентратором в течение 8 мин. Далее нанотрубки осаждали на фильтре – трековая мембрана из политетрафторэтилена с порами 1.0 мкм. Пленку осадка с фильтра переносили на фторопластовую пластину и проводили желирование в герметичном тубу-

се при температуре 85°C в течение 3 сут. После этого пленку аквагеля вымачивали в ацетоне в течение 3 ч и сушили при комнатной температуре 1 сут и далее в сушильном шкафу несколько часов до постоянного веса, постепенно повышая температуру до 120°C. Полученную бумагу обозначаем далее как X-нанокompозит (ксерогель RF-нанокompозита).

Для получения карбонизованного RF-нанокompозита (CX-нанокompозит, C-ксерогель) пленку ксерогеля после сушки подвергали пиролизу (карбонизации) в вакуумной печи при температуре 800°C в течение одного часа. После карбонизации элементный состав CX-нанокompозита типично был следующим (мас. %): C = 95.35 ± 0.28%, H = 0.81 ± 0.018%, N = 0.15 ± 0.07%, O = 4.7 ± 1.57%. Увеличение температуры карбонизации до 900°C уменьшает остаточное содержание кислорода в материале, однако за счет спекания происходит также уменьшение объема микрорпор, как это показано в [27].

Для того, чтобы приготовить образцы карбонизованного RF-нанокompозита с высокой плотностью, полученную по описанной выше методике пленку RF-ксерогеля (X-нанокompозита) дополнительно пропитывали в растворе резорцина и формальдегида с массовой концентрацией 40–60%. Желирование и сушка нанокompозита проводились далее по описанной выше схеме.

На рис. 2а показано фото образца композитной углеродной нанобумаги. В зависимости от толщины и плотности нанобумаги ее механические свойства варьируются от эластичных и мягких, подобно бумаге, до жестко-упругих, подобно мембране. На рис. 2б показан вид композитной углеродной нанобумаги в сканирующем электронном микроскопе. Углеродные нанотрубки покрыты сферическими наночастицами карбонизованной RF-смолы. Межтрубное пространство также заполнено сеткой карбонизованного ксерогеля резорцинформальдегидной смолы.

В дальнейшем для краткости бумагу из нанокompозита обозначаем так: CX-*nn*CNT/RF = *xx/yy-zz* – пленка карбонизованного (C) ксерогеля (X) с массовой концентрацией нанотрубок (%) C_{CNT} = *nn*, массовой концентрацией исходного рабочего раствора: (m_R + m_F)/(m_W + m_{Me} + m_R + m_F) = *xx*, массовой концентрацией раствора пропитки: (m_R + m_F)/(m_W + m_{Me} + m_R + m_F) = *yy* и концентрацией катализатора (в молях) R/Cat = *zz*. Пример: #CX-40CNT/RF = 0.34–300 – бумага карбонизованного нанокompозита с концентрацией УНТ в CX-нанокompозите 40% и параметрами исходного рабочего раствора: (m_R + m_F)/(m_W + m_{Me} + m_R + m_F) = 0.34, R/Cat = 300.

Активация композитной углеродной нанобумаги гидроксидом калия

В карбонизованном RF-аэрогеле размер микropор составляет всего $\sim 0.3\text{--}0.5$ нм [19], что недостаточно для внедрения в них ионов органических электролитов [28]. В данной работе образцы СХ-нанокomпозита химически активировали едким калием. Известно, что активация гидроокисью щелочных металлов является эффективным способом получения углеродного материала с высокой удельной поверхностью [28, 29]. Для практического использования технологии активации углерода щелочью нужно знать конечные продукты реакции и условия полного протекания реакции, чтобы по этим данным рассчитать потерю массы углерода в образце. В литературе нам не удалось найти ответа на эти вопросы, так как до сих пор нет полной ясности в том, как идет химический процесс активации углерода щелочью.

Чтобы ясно увидеть проблему, в табл. 2 представлены основные реакции, которые обсуждаются в литературе в рамках механизма химического взаимодействия гидроокиси калия с углеродом при нагреве смеси [29–31] вместе с изменением стандартных термодинамических функций для типичной температуры активации $1000\text{--}1100$ К [32].

Реакция (R1) описывает удаление водорода с превращением гидроокиси калия в углекислый калий. При температуре выше температуры плавления КОН ($T_{\text{кон, пл}} = 405^\circ\text{C}$) эта реакция при ее проведении в потоке инертного газа или в форвакууме протекает без термодинамических и кинетических затруднений, так как константа равновесия реакции уже при 550°C близка к единице, а один из реагентов находится в жидкой фазе. Действительно, в [29] показано, что при повышении температуры до $\sim 600^\circ\text{C}$ в спектрах рентгеновского рассеяния (XRD) полностью исчезают пики КОН и появляются пики K_2CO_3 .

В [29] обнаружено также, что при увеличении температуры реагирующей смеси до 700°C уже при атмосферном давлении в азоте в спектрах XRD появляются пики K_2O , а при увеличении температуры до 800°C пики K_2CO_3 полностью исчезают. Таким образом, экспериментально доказано, что реакция распада K_2CO_3 до окиси калия протекает с заметной скоростью. Однако ни одна из написанных реакций распада углекислого калия в табл. 2: (R3), (R4) и (R5) — не может протекать при этой температуре из-за высокого термодинамического барьера, т.е. теоретическое объяснение этого факта отсутствует.

Реакция (R6) практически не имеет термодинамических ограничений: $K_6(1100\text{ К}) = P_{\text{CO}}/P^\circ = 0.65$, а при температуре выше температуры

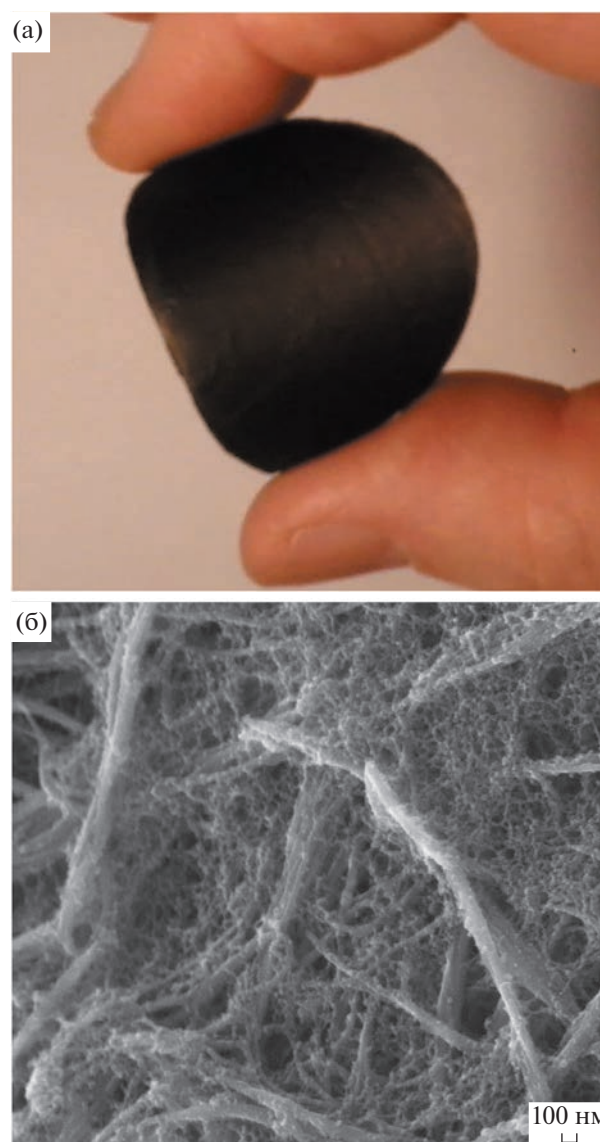


Рис. 2. (а) Образец КУНБ для электрохимических измерений. (б) Сканирующая электронная микроскопия КУНБ. Вид нанокomпозита после карбонизации.

плавления K_2O , $T_{\text{K}_2\text{O, пл}} = 740^\circ\text{C}$, она будет идти также и без кинетических затруднений.

Таким образом, несмотря на отсутствие детального механизма процесса активации, имеющиеся в литературе экспериментальные данные показывают, что конечными продуктами реакции активации углерода едким калием являются К и СО, так что потеря массы углерода при полном реагировании КОН составит

$$\Delta m(\%) = (m_{\text{кон}}/m_{\text{C}})/(\mu_{\text{кон}}/\mu_{\text{C}}) = (m_{\text{кон}}/m_{\text{C}})/4.67 \times 100\%.$$

Здесь $\mu_{\text{кон}}$ и μ_{C} — молекулярные массы гидроокиси калия и углерода.

Таблица 2. Химические реакции в смеси углерода и гидроокиси калия по литературным данным [29–31]. Изменение в химических реакциях энтальпии ($\Delta_r H^\circ$), энтропии ($\Delta_r S^\circ$) и энергии Гиббса ($\Delta_r G^\circ$) рассчитаны по данным из Справочника [32]

	Реакция	$\Delta_r H^\circ_{1000}$, кДж/моль	$\Delta_r S^\circ_{1000}$, Дж/(К моль)	$\Delta_r G^\circ_{1000}$, кДж/моль
(R1)	$6\text{KOH} + 2\text{C} \rightarrow 2\text{K} + 3\text{H}_2 + 2\text{K}_2\text{CO}_3$	124	152	–28
(R2)	$2\text{K} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{O} + \text{CO}$	–68	–40	–28
(R3)	$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{K}_2\text{O} + 2\text{CO}$	559	317	242
(R4)	$\text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{O} + \text{CO}_2$	389	142	247
(R5)	$\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{K} \rightarrow 2\text{K}_2\text{O} + \text{CO}$	373 ^{a)}	154 ^{a)}	204 ^{a)}
(R6)	$\text{K}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow 2\text{K} + \text{CO}$	239	216	23

^{a)} Эти данные приведены для $T = 1100$ К.

Таблица 3. Характеристики пористой структуры некоторых наноматериалов по результатам измерений низкотемпературной адсорбцией азота

Шифр образца	$S_{\text{BET}}^{\text{a)}$, м ² /г	$V_{\text{pore}}^{\text{a)}$, см ³ /г	$V_{\text{micro}}^{\text{a)}$, см ³ /г	$S_{\text{meso}}^{\text{a)}$, м ² /г
#X-RF = 0.34–500	234	0.6	0	222
#CX-RF = 0.34–500	587	0.85	0.138	241
#CX-RF = 0.15–500	783	0.94	0.212	266
#CX-RF = 0.45–5000	580	0.99	0.211	56
#CX-75CTN/RF = 0.15–500	341	0.82	0.07	183
#CNTs	690	0.95	0.208	191

^{a)} S_{BET} – площадь удельной поверхности, рассчитанная методом BET [34], V_{pore} – общий объем пор, V_{micro} – объем микропор и S_{meso} – площадь удельной поверхности мезопор, рассчитанная по t -методу [35].

Проведение реакции активации углерода щелочью калия в условиях форвакуума позволяет ускорить кинетику протекания этой реакции до конечных продуктов и контролировать потерю массы углерода заданием отношения КОН : С в исходной композиции.

Принятая нами методика активации CX-нанокompозита состояла в следующем. Нанобумага вымачивалась в растворе щелочи КОН/этанол, и концентрация щелочи подбиралась так, чтобы получить образец после сушки с заданным соотношением масс щелочи и углерода: КОН : С. Процесс активации состоял в нагреве образца в вакууме до 800°C со скоростью 5°C/мин и выдержке при этой температуре в течение одного часа. Далее образец охлаждался до комнатной температуры. При выборе отношения КОН : С = 1 : 1 по массе расчетная потеря массы образца при окислении углерода до окиси углерода кислородом щелочи составляет 21.4%. На практике потеря массы могла быть чуть больше, но не превышала 30%. В дальнейшем для краткости активированную бумагу из нанокompозита обозначаем добавлением буквы “А”: ACX-*nn*CNT/RF = *xx/yy-zz*. Расшифровка остальных сокращений дана выше в описании методики изготовления КУНБ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные характеристики композитной углеродной нанобумаги, измеренные методом низкотемпературной адсорбции азота

Пористая матрица карбонизованного ксерогеля (CX-нанокompозита). В табл. 3 представлены состав и характеристики пористой структуры материалов, измеренные методом низкотемпературной адсорбцией азота. На рис. 3а показаны кривые сорбции–десорбции азота для образцов наноматериалов разного состава и на рис. 3б – распределение пор по размеру, рассчитанное методом ВЖН [33]. Изотермы сорбции–десорбции на рис. 3а представляют собой комбинацию изотерм I-го и IV-ого типов по классификации IUPAC, что указывает на наличие микро- и мезопор в образцах.

В органическом ксерогеле (#X-RF = 0.34–500) микропоры полностью отсутствуют [8, 18]. Размер углеродных наночастиц после карбонизации RF-ксерогеля приблизительно равен размеру полимерных глобул. По этой причине удельная поверхность мезопор в образцах #X-RF = 0.34–500 и #CX-RF = 0.34–500 практически одинакова (табл. 3).

Размер полимерных глобул увеличивается с уменьшением концентрации катализатора Na_2CO_3 [8, 18, 36, 37]. По этой причине поверхность мезопор в образце #CX-RF = 0.45–5000 существенно ниже, чем в образце #CX-RF = 0.15–500 и составляет всего 56 против 266 $\text{м}^2/\text{г}$ (табл. 3). Типично после карбонизации у RF-ксерогеля удельная поверхность по ВЕТ составляет $\sim 600\text{--}700 \text{ м}^2/\text{г}$ [36], что соответствует нашим данным (табл. 3).

В нанокompозите УНТ с RF-ксерогелем доступ во внутренний объем нанотрубок полностью блокируется полимером. В результате этого объем микропор нанокompозита определяется вкладом карбонизованного ксерогеля. В то же время структуру мезопор в нанокompозите формирует каркас из нанотрубок. Действительно, как видно на рис. 3б, у образца карбонизованного нанокompозита #CX-75CNT/RF = 0.15–500 в области мезопор ($D = 2\text{--}100 \text{ нм}$) график распределения пор по размеру практически совпадает с кривой для чистых нанотрубок #CNTs, а в области микропор ($D < 2 \text{ нм}$) этот график приближается к соответствующим кривым для карбонизованных RF-ксерогелей. Таким образом, мезопоры в нанокompозите формирует каркас из нанотрубок, а микропоры образует углеродный ксерогель.

С электродами из КУНБ были изготовлены лабораторные образцы симметричных электрохимических конденсаторов и измерены их характеристики в водном электролите 1 М H_2SO_4 [26]. В табл. 4 представлены литературные данные по емкости ДЭС в углеродных материалах, приготовленных с использованием RF-аквагеля, в водных электролитах в сравнении с полученными нами данными для CX-нанокompозитов.

В монолитном электроде из С-аэрогеля, приготовленном с использованием сушки в сверхкритических условиях [8], достигнута максимальная емкость ДЭС в 160 $\text{Ф}/\text{г}$ при плотности электрода 0.6 $\text{г}/\text{см}^3$, что дает для объемной емкости величину 96 $\text{Ф}/\text{см}^3$. В этой работе найдено, что при дальнейшем увеличении плотности С-аэрогеля происходит падение как удельной массовой, так и удельной объемной емкости ДЭС из-за спекания наночастиц аэрогеля. Таким образом, величины 160 $\text{Ф}/\text{г}$ и 96 $\text{Ф}/\text{см}^3$ можно считать верхними пределами удельной емкости ДЭС в водном электролите для С-аэрогелей на основе RF-аквагеля.

Емкость ДЭС композита carbon paper Sigracet/С-ксерогель равна 81 $\text{Ф}/\text{г}$ [9], что в 2 раза ниже максимальной емкости С-аэрогеля, приготовленного по оригинальной технологии. Это объясняется тем, что композит с углеродной бумагой Sigracet (SGL Carbon) в цитируемых работах после желирования и замещения воды ацетоном высушивался в подкритичных условиях при температуре 50°C [23]. В результате этого области, за-

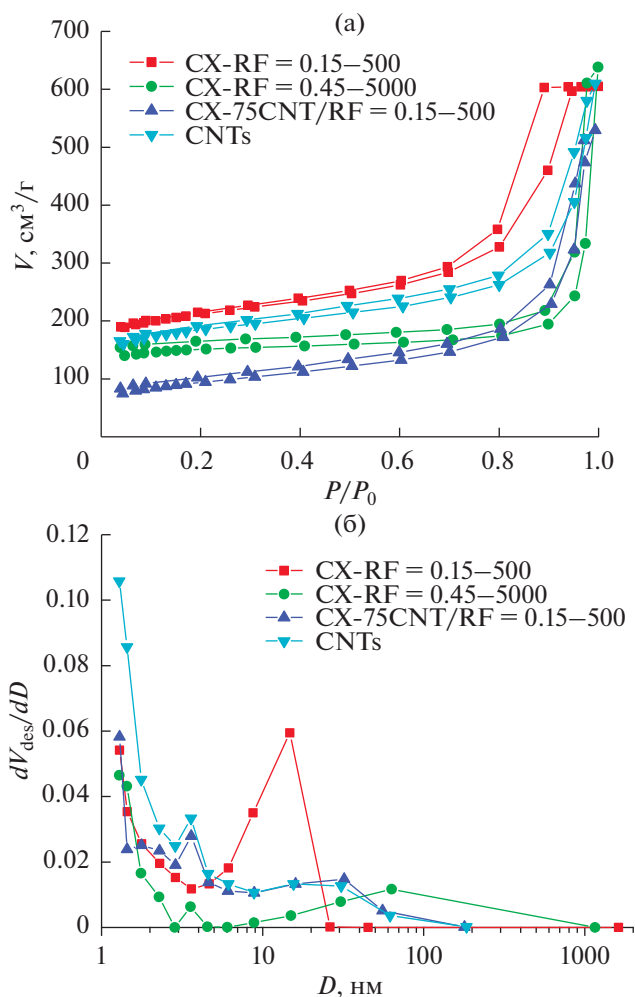


Рис. 3. (а) Изотермы адсорбции–десорбции образцов наноматериалов из табл. 3. (б) Распределение пор по размерам для образцов наноматериалов из табл. 3.

полненные в композите аквагелем, сильно контрактировались с образованием микротрещин, как это видно на снимке СЭМ [9]. По этой причине емкость ДЭС в этой работе, пересчитанная на массу С-ксерогеля (80%), равна 101 $\text{Ф}/\text{г}$ (табл. 4, последний столбец), что заметно ниже максимально достижимой емкости С-аэрогеля 160 $\text{Ф}/\text{г}$ [8].

В отличие от композита с микрофибрами при конвективной сушке нанокompозита УНТ/RF-аквагель образование микротрещин не происходит, так как сетка из углеродных нанотрубок удерживает пористую структуру RF-аквагеля от усадки. По этой причине максимальная емкость нанокompозита, приготовленного без применения сушки в сверхкритических условиях, в нашей работе достигла 155 $\text{Ф}/\text{г}$. При этом в расчете на С-ксерогель емкость ДЭС в нанокompозите оказывается даже выше, чем у С-аэрогеля: 191 против 160 $\text{Ф}/\text{г}$.

Таблица 4. Сравнение емкости монолитных углеродных электродов, приготовленных с использованием золь–гель-технологии RF-аквагеля, в водных электролитах (для УНТ/С-ксерогеля – электролит 1 М H_2SO_4). Емкость измерена при низкой скорости развертки 1–5 мВ/с

Название материала	Плотность, ρ , г/см ³	$C_{\text{УНТ}}$, мас. %	Емкость ДЭС, $C_{\text{масс}}$, Ф/г	Емкость ДЭС, $C_{\text{об}}$, Ф/см ³	Приведенная емкость в расчете на ксерогель, $C_{\text{wt}}/(100 - C_{\text{УНТ}}) \times 100$
Монолитный С-аэрогель, R/Cat = 50, 4 М КОН [8]	0.6	0	160	96	160
Композит carbon paper Sigracet/С-ксерогель 4 М КОН [9, 23]	0.54	20	81	44	101
CX-42CNT/RF = 0.3–500 (#135) [26]	0.2	42	110	22	190
CX-33CNT/RF = 0.34–500 (#251) [26]	0.32	33	131	42	195
CX-19CNT/RF = 0.11/0.4– 500 (#247) [26]	0.36	19	155	56	191
CX-25CNT/RF = 0.19/0.4– 500 (#269) [26]	0.44	25	121	53	161

В табл. 4 приведены данные по емкости ДЭС из работы [26] в нескольких образцах СХ-нанокompозита с разной концентрацией УНТ. Из таблицы видно, что емкость ДЭС, пересчитанная на массу ксерогеля (последний столбец табл. 4), при низкой плотности нанокompозита 0.2–0.36 г/см³ приблизительно постоянная ~190 Ф/г и превышает максимально достижимую емкость С-аэрогеля. Это означает, что емкость ДЭС в нанокompозите, а по данным [26] и удельную поверхность нанокompозита, определяет содержание в нем ксерогеля. При концентрации нанотрубок ~20% и менее УНТ уже не способны удерживать наноглобулы аквагеля от агрегирования при высыхании, что ведет к уменьшению удельной поверхности нанокompозита. Таким образом, в монолитном электроде из нанокompозита УНТ/С-ксерогель удастся достичь удельной объемной емкости ДЭС 56 Ф/см³. При этом плотность электрода $\rho_{\text{el}} = 0.36$ г/см³ приблизительно равна плотности прессованных электродов из активированных углей, но значительно ниже плотности монолитного электрода в [8] и плотности композита с углеродной бумагой в [9], что должно способствовать увеличению его ионной проводимости.

К сожалению, с электродами из КУНБ невозможно изготовить эффективный суперконденсатор на органическом электролите. Причина состоит в том, что в КУНБ преобладают ультрамикропоры шириной 0.3–0.5 нм [19], которые доступны для образования ДЭС только в водных электролитах H_2SO_4 и КОН [28]. В органических электролитах ионы более крупные по размеру, и они не проникают в ультрамикропоры КУНБ.

Для применения КУНБ в СК с органическим электролитом необходимо было разработать способ расширения ультрамикропор в материале до 1 нм и более. Это было сделано путем активации КУНБ гидроокисью калия по методике, описанной выше.

Пористая матрица активированного С-ксерогеля. На рис. 4–8 на снимках СЭМ показана поверхность активированной углеродной нанобумаги (**а-КУНБ**) с разной степенью активации в результате травления гидроокисью калия. Степень активации нанобумаги количественно оценивалась по потере массы С-ксерогеля без учета нанотрубок – $\Delta C_{\text{Х}}$. Видно, что ксерогель в нанокompозите пронизан сеткой пор или отверстий, близких в сечении кругу. С увеличением степени активации образца размер пор увеличивается, как это видно на рис. 4–8.

На рис. 9 представлены изотермы сорбции азота при 77 К образцов а-КУНБ с разной степенью активации. Изотермы сорбции снимались в интервале относительного изменения давления азота P/P_0 от 10^{-6} до 0.995 с целью более точного построения распределения пор по размеру в области ультрамикропор (<0.7 нм) и супермикропор (0.7–2 нм).

В углероде образование микропор в процессе активации происходит путем вытравливания части одноатомного слоя углерода (графена), лежащего между соседними листами графена в микрокристаллите. Это приводит к образованию микропор щелевой формы с дискретной функцией распределения микропор по размеру и шагом по ширине ~ 0.34 нм (ширина поры определяется

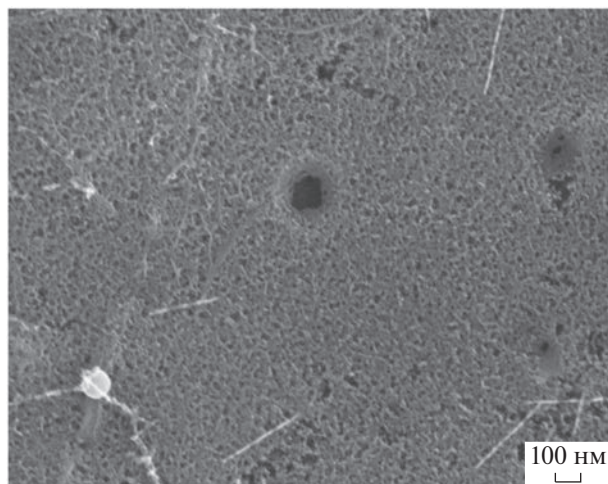


Рис. 4. СЭМ а-КУНБ. Обр. #595-1. Степень активации $\Delta_{CX} = 15\%$.

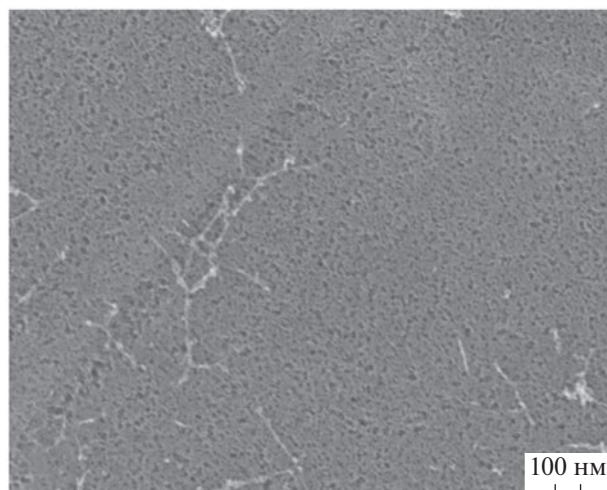


Рис. 5. СЭМ а-КУНБ. Обр. #595-2. Степень активации $\Delta_{CX} = 22\%$.

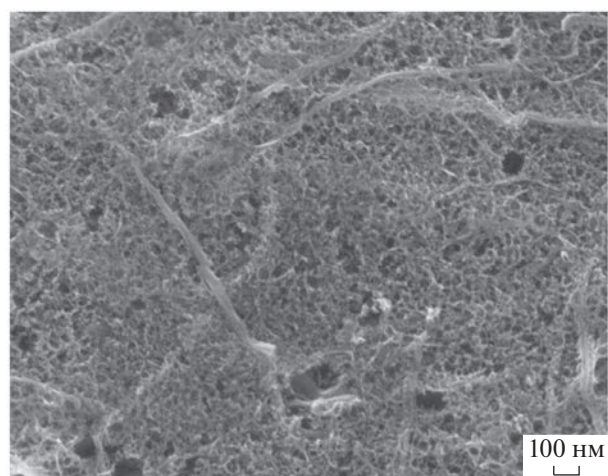


Рис. 6. СЭМ а-КУНБ. Обр. #665-1. Степень активации $\Delta_{CX} = 27\%$.

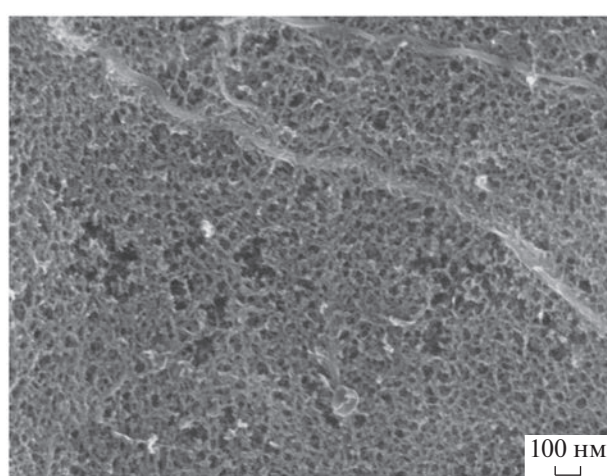


Рис. 7. СЭМ а-КУНБ. Обр. #651-1. Степень активации $\Delta_{CX} = 41\%$.

как расстояние между центрами атомов углерода в одноатомных слоях, образующих стенки поры): ~0.7, 1.1, 1.4 нм. Щелевая форма пор в активированном углероде подтверждена экспериментально [38]. У мезопор углерода (>2 нм) форма пор в значительной степени теряет щелеобразный вид из-за неоднородности травления соседних листов графена по глубине и ширине пор.

Изотермы сорбции азота были обработаны с применением теории нелокального функционала плотности (NLDFТ) в предположении щелевой формы микропор шириной до 2 нм и цилиндрической формы мезопор шириной более 2 нм [39–41]. Дополнительно была сделана обработка изотерм сорбции по методу ВЕТ [34] и ВЈН [33]. Дифференциальные функции распределения поверхности пор по размеру, рассчитанные методом

NLDFТ, представлены на рис. 10, и соответствующие интегральные кривые – на рис. 11. Подробные характеристики пористой структуры всех образцов активированной композитной углеродной нанобумаги собраны в табл. 5.

С точки зрения применения активированной нанобумаги в суперконденсаторах важно знать, как меняется вклад пор разного размера в площадь удельной поверхности образца по мере увеличения степени активации нанобумаги. Из рис. 10 видно, что по мере увеличения степени активации происходит постепенное расширение функции распределения пор по размеру вдоль оси абсцисс за счет увеличения ширины уже образованных пор, но при этом непрерывно появляются и новые ультрамикропоры. Такая же картина наблюдалась в работе [27], где активация

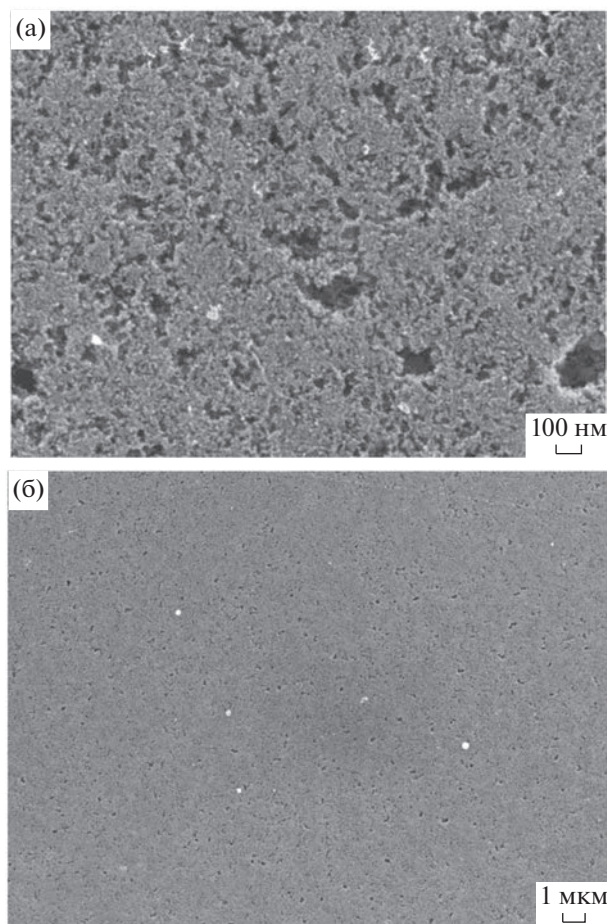


Рис. 8. (а) СЭМ а-КУНБ. Обр. #637-1. Степень активации $\Delta_{\text{сх}} = 57\%$. Большое увеличение. (б) СЭМ а-КУНБ. Обр. #637-1. Степень активации $\Delta_{\text{сх}} = 57\%$. Малое увеличение.

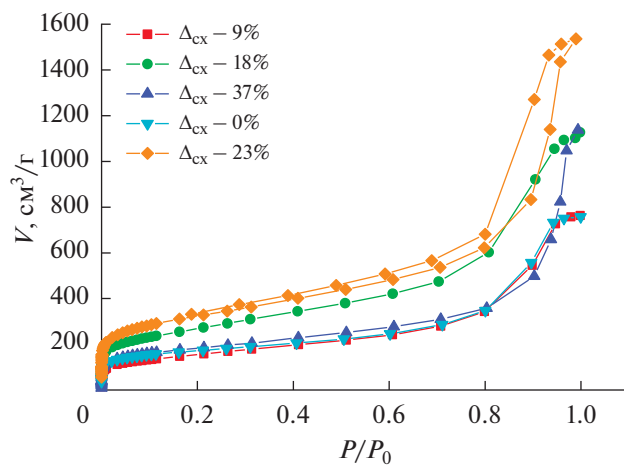


Рис. 9. Изотермы сорбции–десорбции азота образцами КУНБ и а-КУНБ с разной степенью активации. Указана потеря массы при активации в расчете на С-ксерогель.

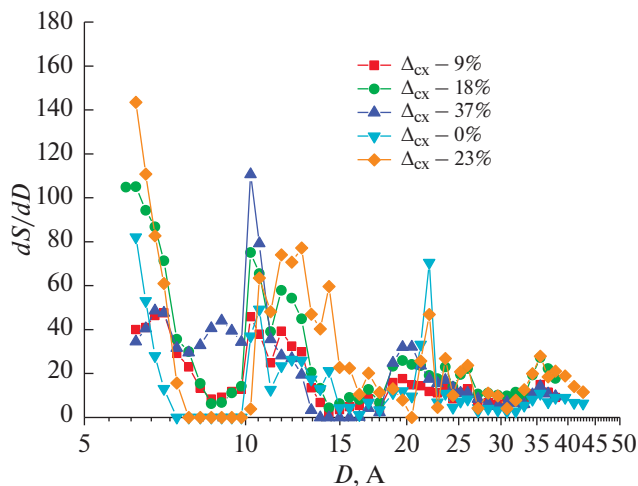


Рис. 10. Распределение пор по размеру для а-КУНБ, рассчитанное методом NLDFT. Указана потеря массы при активации в расчете на С-ксерогель.

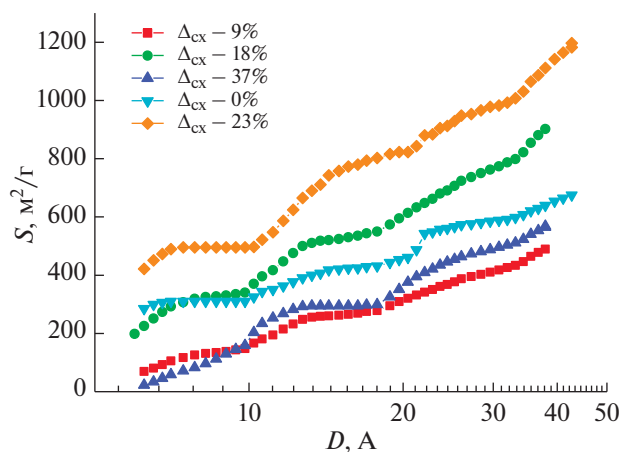


Рис. 11. Интегральные зависимости удельной поверхности а-КУНБ от ширины пор для разной степени активации. Указана потеря массы при активации в расчете на С-ксерогель.

проводилась окислением карбонизованного RF-ксерогеля в токе CO_2 при температуре 1050°C .

Более ясно увидеть, как изменяется вклад пор разного размера в удельную поверхность образца по мере увеличения степени активации, можно на графиках интегральной зависимости удельной поверхности от ширины пор на рис. 11. Для всех образцов нанобумаги форма интегральных кривых на рис. 11 близка к линейной, а сама кривая с ростом степени активации $\Delta_{\text{сх}} = 9, 18$ и 23% сдвигается вверх по оси ординат. Удельная поверхность а-КУНБ достигает максимального значения $1182 \text{ м}^2/\text{г}$ при степени активации $\Delta_{\text{сх}} = 23\%$

Таблица 5. Характеристики образцов активированной КУНБ по измерениям методом адсорбции азота при 77 К

Образец ^{а)}	Δ_{CX} ^{б)} , %	S_{BET} ^{с)} , м ² /г	S_{BJH} ^{д)} , м ² /г	S_{NLDFT} ^{е)} , м ² /г	S_{micro} ^{е)} , м ² /г	S_{meso} ^{е)} , м ² /г	$S_{\text{NLDFT} > 1}$ ^{ф)} , м ² /г	$D_{\text{пор}}$ ^{е)} , нм	Pore vol. ^{е)} , см ³ /г
#631-1, $C_{\text{CX}} = 83\%$	0	624	474	675	461	214	350	0.97	0.328
#599-1, $C_{\text{CX}} = 78\%$	9%	558	524	489	320	169	323	1.12	0.274
#603-1, $C_{\text{CX}} = 78\%$	18%	938	880	902	613	289	532	1.06	0.477
#659-2, $C_{\text{CX}} = 78\%$	23%	1165	994	1182	822	360	685	1.07	0.632
#625-1, $C_{\text{CX}} = 71\%$	37%	659	554	565	377	188	361	1.11	0.328
M30 [12], 272 Ф/г		2571		1645	1191	454		1.49	0.616
SACF25 [12], 207 Ф/г		2372		1638	1506	133		1.19	0.802

а) C_{CX} — концентрация С-ксерогеля в образце.

б) Потеря массы ксерогеля в образце в % при активации гидроокисью калия; 0 — образец не активировался.

с) Удельная поверхность, рассчитанная методом BET [34].

д) Удельная поверхность, рассчитанная методом BJH [33].

е) Удельная поверхность и другие параметры, рассчитанные методом NLDFT [40, 41].

ф) $S_{\text{NLDFT} > 1}$ — удельная поверхность пор, шириной более 1 нм.

(табл. 5). Однако при дальнейшем увеличении степени активации до $\Delta_{\text{CX}} = 37\%$ удельная поверхность а-КУНБ резко уменьшаются до 565 м²/г. Предварительные наблюдения показывают, что такое поведение нанокompозита при активации обусловлено как потерей массы ксерогеля, так и изменением структуры наночастиц CX-ксерогеля в нанокompозите с увеличением потери массы, но этот факт требует дополнительного изучения.

Обзор данных из табл. 5 показывает, что с ростом степени активации а-КУНБ до $\Delta_{\text{CX}} = 23\%$ возрастают следующие величины: (1) удельная поверхность образцов, (2) удельная поверхность микропор, (3) удельная поверхность пор шириной >1 нм, (4) удельная поверхность пор шириной более 2 нм (мезопоры), (5) удельный объем микропор. В максимуме удельная поверхность активированного образца достигает 1182 м²/г. Если учесть, что удельную поверхность нанокompозита формирует CX-ксерогель, массовое содержание которого в образце составляет 78%, то максимальная удельная поверхность активированного CX-ксерогеля должна достигать 1515 м²/г, но эта величина является оценкой и может быть завышена. В табл. 5 для сравнения приведены данные из работы [12] для активированного углерода в виде порошка (M30) и активированных углеродных волокон (SACF25), в которых достигаются максимальные величины S_{NLDFT} для этих типов активированных углей. Видно, что полученная нами величина S_{NLDFT} для а-КУНБ близка к максимально достигнутой удельной поверхности у коммерческих активированных углей. При этом объемы микропор в а-КУНБ и в коммерческих

образцах АУ также имеют близкие значения 0.6–0.8 см³/г.

При обзоре данных в табл. 5 обращает на себя внимание хорошее совпадение значений S_{BET} и S_{NLDFT} для всех образцов КУНБ. Объясняется это тем, что средний размер пор во всех образцах лежит в узком интервале величин от 0.97 до 1.12 нм. Диаметр молекулы азота составляет 0.354 нм, так что в щелевых порах шириной ~1 нм и менее может адсорбироваться не более двух слоев молекул, т.е. на каждой стенке может образоваться только монослой атомов азота. По этой причине результат расчета методом BET для образца с такими микропорами будет давать значение удельной поверхности, приближенно совпадающее с более точным расчетом по методу NLDFT. Напротив, в области размеров щелевых пор более 1 нм происходит объемное заполнение микропор, что приводит к значительному завышению удельной поверхности образца, рассчитанной по методу BET. Для коммерческих продуктов активированного углерода в виде порошка (M30) и активированных углеродных волокон (SACF25) из работы [12] рассчитанная величина S_{BET} была существенно больше величины S_{NLDFT} и средний размер микропор также превышал 1 нм (табл. 5). Более детально способы заполнения щелевых пор азотом при 77 К в углероде по результатам моделирования изотерм сорбции методом NLDFT рассмотрены в [39].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Емкость ДЭС коммерческих АУ, в целом, соответствует лучшим из существующих образцов

углеродных электродов из восстановленной окиси графена. Однако электроды силовых СК, изготовленные методом прессования из порошков АУ, существенно уступают перспективным электродам из восстановленной окиси графена по эффективности. Основным недостатком прессованных электродов является их низкая электронная и ионная проводимость, обусловленная способом их изготовления. Для дальнейшего повышения эффективности коммерческих СК необходим переход от прессованных электродов к монолитным углеродным электродам с оптимизированной микро- и мезопористой структурой.

В данной работе для изготовления монолитного углеродного электрода предложена методика синтеза КУНБ с использованием коммерческого продукта УНТ и ксерогеля резорцинформальдегидной смолы в качестве связующего и методика последующей активации композитной нанобумаги гидроксидом калия.

Из процесса синтеза КУНБ исключена трудоемкая стадия сушки углеродного аэрогеля в сверхкритических условиях. Однако благодаря наличию каркаса из УНТ ксерогель в нанокompозите даже при конвективной сушке не растрескивается и не подвергается усадке. Плотность нанобумаги может варьироваться от ~ 0.1 до 0.5 г/см^3 с сохранением механической прочности. Структура и объем микропор определяются исключительно микропорами карбонизованного ксерогеля с удельной поверхностью S_{NLDFT} для КУНБ более $600 \text{ м}^2/\text{г}$. Структура мезопор и макропор формируется каркасом из нанотрубок. Электрическая проводимость КУНБ превышает 10 См/см . Механические свойства нанокompозита с ростом плотности изменяются от эластичных и мягких, подобно бумаге, до жестко-упругих, подобно мембране.

Основной вклад в удельную поверхность КУНБ дают ультрамикропоры шириной $\sim 0.7 \text{ нм}$, поэтому электроды для суперконденсатора, изготовленные из такой нанобумаги, достаточно эффективны только в водных растворах H_2SO_4 и КОН с малым размером сольватированных ионов. Для применения КУНБ с органическими электролитами предложена методика активирования КУНБ гидроокисью калия. Удельная поверхность а-КУНБ достигает максимума при степени активации (потере массы) С-ксерогеля $\Delta_{\text{СХ}} = 20\text{--}30\%$. Для степени активации $\Delta_{\text{СХ}} = 23\%$ площадь удельной поверхности КУНБ увеличивается от ~ 700 до $1182 \text{ м}^2/\text{г}$ в а-КУНБ, а площадь удельной поверхности пор шириной более 1 нм от 350 до $685 \text{ м}^2/\text{г}$ в а-КУНБ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственного задания по теме № 0089-2019-0012 (№ гос. регистрации

AAAA-A19-119032690060-9) и теме № 0089-2019-0018 (№ гос. регистрации AAAAA19-119022690098-3) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН и Центра коллективного пользования “Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы” ФИЦ ПХФ и МХ РАН (№ 77601).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pandolfo, A.G. and Hollencamp, A.F., Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power Sources*, 2006, vol. 157, p. 11.
2. Burke, A., Ultracapacitors: why, how, and where is the technology, *J. Power Sources*, 2000, vol. 91, p. 37.
3. Burke, A. and Miller, M., The power capability of ultracapacitors and lithium batteries for electric and hybrid vehicle applications, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 514.
4. Gogotsy, Y. and Simon, P., True performance metrics in electrical energy storage, *Science*, 2011, vol. 334, p. 917.
5. Yang, X., Cheng, Ch., Wang, Y., Qiu, L., and Li, D., Liquid-Mediated Dense Integration of Graphene Materials for Compact Capacitive Energy Storage, *Science*, 2013, vol. 341, p. 534.
6. Xu, Y., Lin, Z., Zhong, X., Huang, X., Weiss, N. O., Huang, Y., and Duan, X., Holey graphene frameworks for highly efficient capacitive energy storage, *Nature Commun.*, 2014, vol. 5, p. 4554.
7. Zhu, Y., Murali, Sh., Stoller, M.D., Ganesh, K.J., Cai, W., Ferreira, P.J., Pirkle, A., Wallace, R.M., Cychosz, K.A., Thommes, M., Su, D., Stach, E.A., and Ruoff, R.S., Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene, *Science*, 2011, vol. 332(6037), p. 1537.
8. Mayer, S.T., Pekala, R.W., and Kaschmitter, J.L., The Aerocapacitor: An Electrochemical Double-Layer Energy-Storage Device, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, vol. 42, no. 2, p. 446.
9. Probstle, H., Schmitt, C., and Fricke, J., Button cell supercapacitors with monolithic carbon aerogels, *J. Power Sources*, 2000, vol. 105, p. 189.
10. Futaba, D.N., Hata, K., Yamada, T., Hiraoka, T., Hayamizu, Y., Kakudate, Y., Tanaike, O., Hatori, H., Yumura, M., and Iijima, S., Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes, *Nature Mater.*, 2006, vol. 51, p. 987.
11. Yoon, Y., Lee, K., Kwon, S., Seo, S., Yoo, H., Kim, S., Shin, Y., Park, Y., Kim, D., Choi, J.-Y., and Lee, H., Sheets Spatially and Densely Piled for Fast Ion Diffusion in Compact Supercapacitors, *ACS Nano*, 2014, vol. 8, p. 436.
12. Shi, H., Activated carbons and double layer capacitance, *Electrochim. Acta*, 1996, vol. 41, no. 10, p. 1633.
13. Stoller, M.D. and Ruoff, R.S., Best practice methods for determining an electrode materials performance for

- ultracapacitors, *Energy Environ. Sci.*, 2010, vol. 3, p. 1294.
14. Bordjiba, M., Mohamedi, L., and Dao, H., Synthesis and electrochemical capacitance of binderless nanocomposite electrodes formed by dispersion of carbon nanotubes and carbon aerogels, *J. Power Sources*, 2007, vol. 172, p. 991.
 15. An, K.H., Kim, W.S., Park, Y.S., Moon, J.-M., Bae, D.J., Lim, S.Ch., Lee, Y.S., and Lee, Y.H., Electrochemical Properties of High-Power Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes, *Adv. Funct. Mater.*, 2001, vol. 11, no. 5, p. 387.
 16. Izadi-Najafabadi, A., Yasuda, S., Kobashi, K., Yamada, T., Futaba, D.N., Hatori, H., Yumura, M., Iijima, S., and Hata, K., Extracting the Full Potential of Single-Walled Carbon Nanotubes as Durable Supercapacitor Electrodes Operable at 4 V with High Power and Energy Density, *Adv. Mater.*, 2010, vol. 22, p. 235.
 17. Burke, A. and Miller, M., Testing of electrochemical capacitors: capacitance, resistance, energy density, and power capability, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 7538.
 18. Pekala, R.W., Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde, *J. Mater. Sci.*, 1989, vol. 24, p. 3221.
 19. Saliger, R., Reichenauer, G., and Fricke, J., Evolution of microporosity upon CO₂-activation of carbon aerogels, In: *Studies in Surface Science and Catalysis 128. K.K. Unger (Ed.)*. Elsevier Science B.V. 2000.
 20. Job, N., Pirard, R., Marien, J., and Pirard, J.-P., Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process, *Carbon*, 2004, vol. 42, p. 619.
 21. Calvo, E.G., Ania, C.O., Zubizarreta, L., Menendez, J.A., and Arenillas, A., Exploring New Routes in the Synthesis of Carbon Xerogels for Their Application in Electric Double-Layer Capacitors, *Energy fuels*, 2010, vol. 24, p. 3334.
 22. Fang, B. and Binder, L., A modified activated carbon aerogel for high-energy storage in electric double layer capacitors, *J. Power Sources*, 2006, vol. 163, p. 616.
 23. Schmitt, C., Probstle, H., and Fricke, J., Carbon cloth-reinforced and activated aerogel films for supercapacitors, *J. Non-Crystal. Solids*, 2001, vol. 285, p. 277.
 24. <https://ocsial.com>.
 25. Крестинин, А.В., Дремова, Н.Н., Кнерельман, Е.И., Блинова, Л.Н., Жигалина, В.Г., Киселев Н.А. Характеризация ОСУНТ-продуктов Российского производства и перспективы их промышленного применения. *Рос. нанотехнологии*. 2015. Т. 10. № 7–8. С. 30. [Krestinin, A.V., Dremova, N.N., Knerel'man, E.I., Blinova, L.N., Zhigalina V.G., and Kiselev N.A., Characterization of SWCNT Products Manufactured in Russia and the Prospects for Their Industrial Application, *Nanotechnologies in Russia*, 2015, vol. 10, no. 7–8, p. 537.]
 26. Вольфкович, Ю.М., Рычагов, А.Ю., Сосенкин, В.Е. Влияние пористой структуры на электрохимические характеристики суперконденсатора с нанокompозитными электродами на основе углеродных нанотрубок и резорцин-формальдегидного ксерогеля. *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С. 496. [Vol'fkovich, Yu.M., Rychagov, A.Yu., and Sosenkin, V.E., Effect of the Porous Structure on the Electrochemical Characteristics of Supercapacitor with Nanocomposite Electrodes Based on Carbon Nanotubes and Resorcinol-Formaldehyde Xerogel, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 730. <https://doi.org/10.1134/S1023193522090142>
 27. Lin, Ch., Ritter, J.A., and Popov, B.N., Correlation of Double-Layer Capacitance with the Pore Structure of Sol-Gel Derived Carbon Xerogels, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, no. 10, p. 3639.
 28. Barranco, V., Lillo-Rodenas, M.A., Linares-Solano, A., Oya, A., Pico, F., Ibanez, J., Agullo-Rueda, F., Amarilla, J.M., and Rojo, J.M., Amorphous Carbon Nanofibers and Their Activated Carbon Nanofibers as Supercapacitor, *J. Phys. Chem. C*, 2010, vol. 114, p. 10302.
 29. Raymundo-Pinero, E., Azais, P., Cacciaguerra, T., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A., and Beguin F., KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organization, *Carbon*, 2005, vol. 43, p. 786.
 30. McKee, D.W., Gasification of graphite in carbon dioxide and water vapor-the catalytic effects of alkali metal salts, *Carbon*, 1982, vol. 20, p. 59.
 31. Lillo-Rodenas, M.A., Cazorla-Amoros, D., and Linares-Solano, A., Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: an insight into the chemical activation mechanism, *Carbon*, 2003, vol. 41, p. 267.
 32. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. (под ред. Глушко В.П.) М.: Наука, 1979. Т. 2. Кн. 2. [Thermodynamic properties of individual substances. Handbook edition. (Glushko, V.P., Ed. In Russian). Moscow: Nauka, 1979, vol. 2, Book 2.]
 33. Barrett, E.P., Joyner, L.G., and Halenda, P.P., The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, vol. 73, p. 373. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
 34. Brunauer, S., Emmett, P.H., and Teller, E., Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, vol. 60, p. 309. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
 35. Lippens, B.C. and de Boer, J.H., Studies on pore systems in catalysts: V. The *t*-method, *J. Catal.*, 1965, vol. 4, no. 3, p. 319. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(65\)90307-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(65)90307-6)
 36. Lufrano, F., Staiti, P., Calvo, E.G., Juarez-Perez, E.J., Menendez, J.A., and Arenillas, A., Carbon xerogels and manganese oxide capacitive materials for advance supercapacitors, *J. Electrochem. Sci.*, 2011, vol. 6, p. 596.
 37. Zubizarreta, L., Arenillas, A., Pirard, J.P., Pis, J.J., and Job, N., Tailoring the textural properties of activated carbon xerogels by chemical activation with KOH, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008, vol. 115, p. 480.
 38. Everett, D.H. and Powl, J.C., Adsorption in slit-like and cylindrical micropores in the Henry's law region, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1976, vol. 72, p. 619.
 39. Lastoskie, Ch., Gubbins, K.E., and Quirke, N., Pore Size Distribution Analysis of Microporous Carbons: A Density Functional Theory Approach, *J. Phys. Chem.*, 1993, vol. 97, p. 4786.
 40. Autosorb-1 Operating Manual Ver. 1.53.
 41. Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., and Thommes, M., *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size, and density*. Dordrecht, Netherlands: Springer, 2006. 348 p.

УДК 541.135.5

АЛМАЗНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ-КОМПАКТЫ С ПОВЫШЕННОЙ ЭЛЕКТРОАКТИВНОСТЬЮ: АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ¹

© 2023 г. Ю. В. Плесков^а, *, М. Д. Кротова^а, Е. А. Екимов^б

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

^бИнститут физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Москва, Троицк, 142190 Россия

*e-mail: pleskov33@mail.ru

Поступила в редакцию 22.09.2022 г.

После доработки 06.02.2023 г.

Принята к публикации 07.02.2023 г.

Алмазные электроды-компакты с предельно высоким уровнем легирования бором и с добавками платины, полученные при давлении 8–9 ГПа и температурах ~2500 К из ростовых смесей В–С, Pt–С и Pt–С–В, обладают высокой электроактивностью в реакции анодного окисления этилендиаминтетрауксусной кислоты. Ток окисления является линейной функцией концентрации этилендиаминтетрауксусной кислоты в диапазоне 0.001–0.05 г-экв./л. Данная система может быть основой для разработки электроаналитического метода определения этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Ключевые слова: алмазный электрод, компакт, легирование бором, добавка платины, циклическая вольтамперометрия, этилендиаминтетрауксусная кислота, калибровочная кривая

DOI: 10.31857/S0424857023090104, EDN: MBLKPO

ВВЕДЕНИЕ

В наших предшествующих работах [1, 2] было показано, что новый электродный материал – легированные бором алмазные компакты², полученные термобарической обработкой смесей графита и карбида бора в области термодинамической стабильности алмаза, – практически не уступает по своим электродным характеристикам традиционным тонкопленочным электродам из алмаза, полученным методом газотранспортной химической реакции (CVD, chemical vapor deposition, см., например, [4–7]): у него широкая область идеальной поляризуемости, низкий фоновый ток в индифферентных электролитах и хорошая воспроизводимость. Вместе с тем электроды-компакты лишены недостатков, потенциально присущих этим электродам (отслаивание пленки от подложки, вероятность дефектов-отверстий в пленке, сквозь которые электролит может проникнуть к подложке, и т.п.). Поэтому можно ожи-

дать, что они могут быть с успехом использованы в электрохимических устройствах, например для электроанализа, где их компактная форма может создавать определенное удобство при конструировании таких устройств.

Однако общим недостатком алмазных электродов, включая и компакты, является их относительно низкая электрокаталитическая активность, что проявляется в высоком перенапряжении целевых реакций. Для повышения электроактивности легированных бором алмазных электродов используют различные подходы, в частности применение пористых электродов с большой площадью поверхности [8], контроль поверхностной sp^2 -функционализации алмаза [9, 10], варьирование типа поверхности (наводороженная–окисленная) [11], химическое модифицирование поверхности алмаза органическими медиаторами [12], электроосаждение на поверхность электрода микрокристаллов Pt [13], Ir [14], Ru [15] или Au [16], и т.п.

Для повышения электроактивности алмазных электродов-компактов мы использовали два подхода: (1) экстремально сильное легирование бором [17] и (2) введение в компакты добавок каталитически активного металла – платины [18].

¹ Памяти выдающегося электрохимика Льва Исаевича Кришталика (1927–2022).

² Термин “компакт” был введен в работе [3] в применении к алмазным образцам, полученным термобарической обработкой смесей графита и карбида бора при высоких температурах и давлениях в области термодинамической стабильности алмаза.

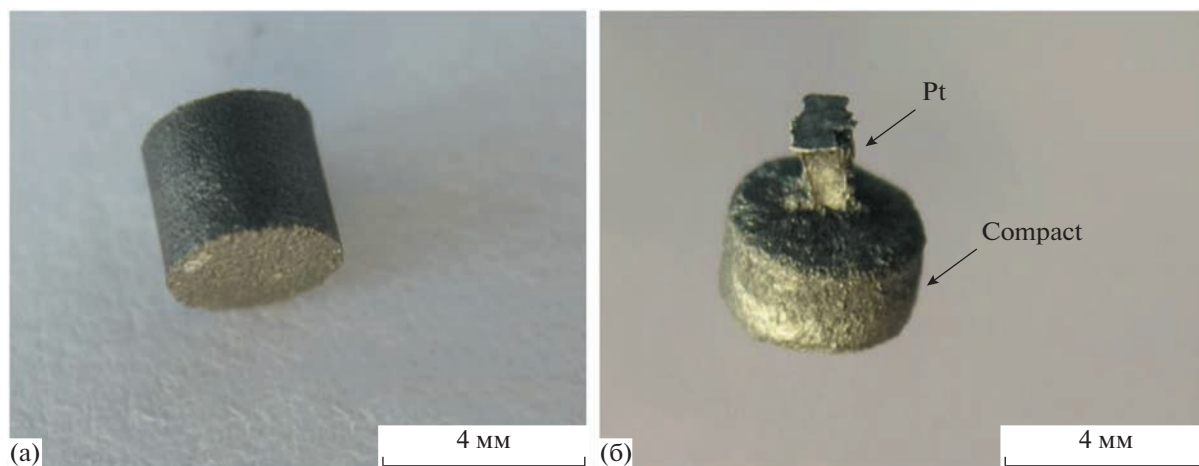


Рис. 1. Алмазные компакты, выращенные при высоких давлении и температуре из смесей графита и B_4C (а) и с использованием Pt или сплава Pt–В (б).

В более ранних исследованиях электрохимической активности алмазных, алмаз-содержащих и алмазоподобных материалов было обнаружено, что электроактивность возрастает с ростом их объемной электропроводности. Имея в виду эту тенденцию, мы воспользовались ею, приготовив алмазные электроды с чрезвычайно высоким (близким к предельному) уровнем легирования бором. Насколько нам известно, в литературе не описаны CVD-алмазные электроды, содержащие бор в количестве более 1 ат. %. Преимущество алмазных компактов перед CVD-алмазными тонкопленочными электродами заключается в том, что первые позволяют достичь гораздо более высокого уровня легирования бором (~4 ат. %). Поэтому естественно было ожидать от них гораздо более высокой электроактивности, прежде всего в отношении относительно более медленных внутрисферных электродных реакций, например с участием органических реагентов.

Другой подход, который мы использовали для того, чтобы придать алмазным компактам большую электроактивность, это добавка каталитически активного металла, платины, в объем алмаза в ходе роста. В отличие от микрокристаллов, которые обычно осаждают на поверхность электродов (см. выше) и которые могут относительно легко осыпаться с электрода, каталитические включения Pt, выходящие на поверхность алмаза, как можно ожидать, будут гораздо более устойчивы в ходе электролизисов.

Для того, чтобы лучше понять возможности практических применений таких алмазных электродов, например, в электроаналитических определениях, мы выбрали реакцию анодного окисления этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТУ), весьма употребительного умягчителя воды и, соответственно, ее распространенного загрязнителя. В настоящей работе мы не пресле-

дуем цели представить полноценный метод определения ЭДТУ, а лишь попытаемся представить возможности алмазных компактов в разработке индикаторных электродов для электроанализа. С этой целью мы исследовали зависимость тока электроокисления ЭДТУ от ее концентрации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез алмазных компактов при высоких температуре и высоком давлении

Образцы алмазных компактов синтезировали при давлениях 8–9 ГПа и температурах до 2500 К, используя тороидальную камеру высокого давления; детали НРНТ-синтеза описаны в работах [19, 20]. В этих синтезах использовали два подхода: синтез компактов в ростовой системе В–С проводили из заранее спрессованной смеси порошков графита (чистота 99.9999%) и карбида бора (5–7%, чистота 99.4%), в то время как получение компактов в ростовых системах Pt–С и Pt–С–В выполняли, поместив кусок Pt или сплава (1–2 мас. %) Pt–В в центр графитового бруска. При высокой температуре Pt, сплав Pt–В и В реагируют с графитом, образуя ростовую систему, в которой растворяется графит и из которой затем кристаллизуется алмаз в виде поликристаллического тела. Реакционные ячейки для этих двух типов синтеза различались по своему устройству, потому что, если поместить бор в центр графитового бруска, не получается прочный компакт; более того, трудно приготовить тонкие порошки Pt или сплава Pt–В. В результате этих синтезов мы получали компакты почти цилиндрической формы диаметром 3.5–4 мм и высотой 2.5–4 мм (рис. 1). Образцы полировали с обеих торцов и обрабатывали в кипящей хлорной кислоте и царской водке для того, чтобы удалить с их поверхности остатки графита, карбида бора и Pt.

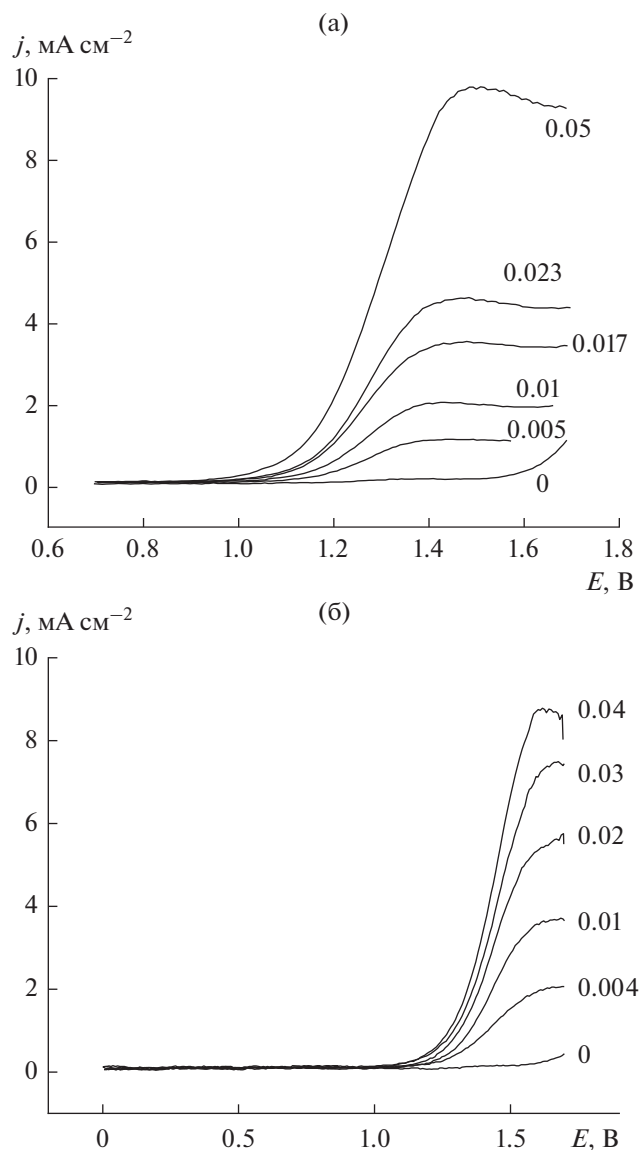


Рис. 2. Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала анодного окисления этилендиаминтетрауксусной кислоты на (а) сильно легированном компакте с концентрацией 3–4% В, (б) на компакте, содержащем ~15% Pt и 1% В, в 1 М растворе KCl. Концентрации этилендиаминтетрауксусной кислоты (г-экв./л) указаны на кривых.

В результате получали беспористые поликристаллические алмазные компакты из субмикронных кристаллитов, с беспримесной поверхностью, покрытой кислородсодержащими функциональными группами.

Электрохимические измерения

Все измерения проводили в 1 М водном растворе KCl в качестве индифферентного электролита. Потенциалы измеряли по отношению к хлоридсеребряному (1 М KCl) электроду сравне-

ния. Омический контакт к тыльной поверхности рабочих электродов-компактов получали с помощью серебряного проводящего клея. Компакты закреплялись на стеклянных держателях; боковые поверхности и токоподводы изолировали слоем чистого парафина. Плотности тока приводятся в расчете на 1 см² геометрической поверхности рабочих электродов (которая составляет ~0.1 см²).

Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала записывали на электрохимическом комплексе Solartron (модель 1280В, Великобритания). Они снимались при скорости развертки потенциала 20 мВ/с.

Электрокаталитическую активность алмазных электродов принято характеризовать, используя модельную реакцию в окислительно-восстановительной системе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, которая протекает как квазиобратимая (см., например, [21]). Однако внешнесферная электрохимическая реакция в этой системе слишком быстрая для того, чтобы использовать ее в качестве пробной с такими высокоэлектроактивными электродами, как сильно легированный бором алмазный компакт или алмаз с добавкой платинового катализатора. Действительно, здесь реакция в системе ферро–феррицианид протекает, как обратимая; она находится под диффузионным контролем и не может характеризовать более медленную электрохимическую стадию. Поэтому здесь мы выбрали для исследования более медленную внутрисферную реакцию окисления ЭДТУ, рассчитывая в ходе работы выяснить принципиальную возможность применения алмазных компактов в качестве индикаторных электродов для электроанализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Область идеальной поляризуемости алмазных электродов-компактов простирается до весьма высоких положительных потенциалов, поэтому такие электроды хорошо подходят для исследования трудно окисляемых органических соединений [3, 4]. На рассматриваемых в настоящей работе алмазных компактах в водных растворах KCl область идеальной поляризуемости простирается до потенциала ~1.6 В (против хлорсеребряного электрода сравнения); далее начинается анодное окисление хлорида. На циклических вольтамперограммах анодного окисления бензола, как на CVD-алмазных тонкопленочных электродах [22], так и на умеренно легированных бором компактах [2] имеется хорошо выраженный максимум тока.

На рис. 2 показаны поляризационные кривые окисления ЭДТУ на электроде-compacte, сильно легированном бором (а), и на compacte, относи-

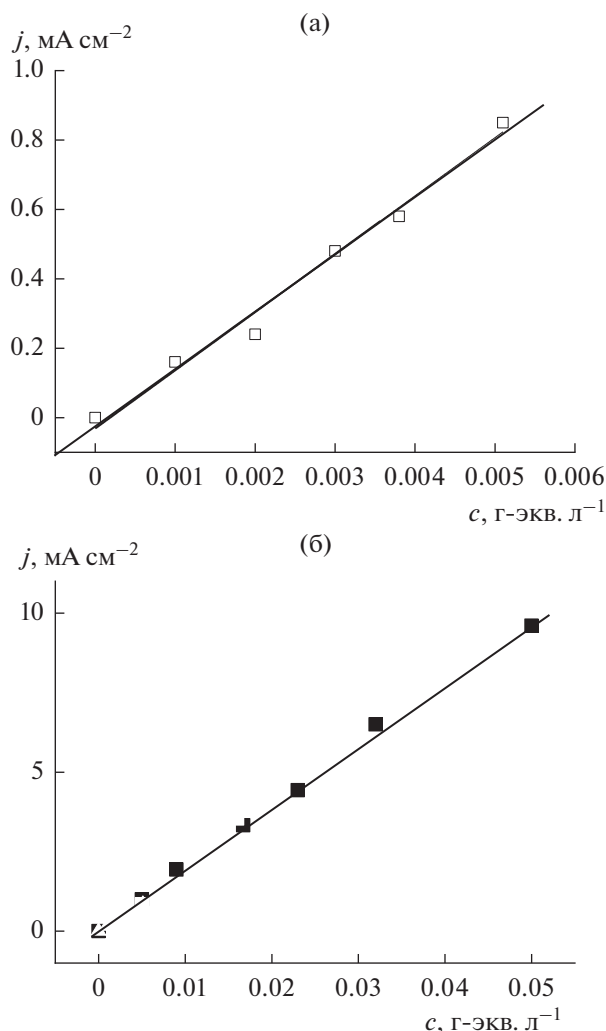


Рис. 3. Калибровочные кривые для сильно легированного компакта с концентрацией бора 3–4%, снятые в области (а) малых и (б) более высоких концентраций этилендиаминтетрауксусной кислоты в 1 М растворе KCl.

тельно слабо легированном бором, но с добавкой платины (б), снятые при различных концентрациях ЭДТУ в растворе. На рассматриваемых в настоящей работе алмазных компактах в водных растворах KCl область идеальной поляризуемости простирается до потенциала ~ 1.6 В (против хлоридсеребряного электрода сравнения), см. кривую без добавки ЭДТУ; далее начинается анодное окисление хлорида. Таким образом, электроды пригодны для определения концентрации органических веществ по току их электроокисления, если потенциалы окисления аналита отрицательнее, чем 1.6 В.

На кривых виден хорошо выраженный максимум тока, высота которого зависит от концентрации ЭДТУ. Плотность тока j в максимуме (за вычетом фоновго тока) оказалась линейной функ-

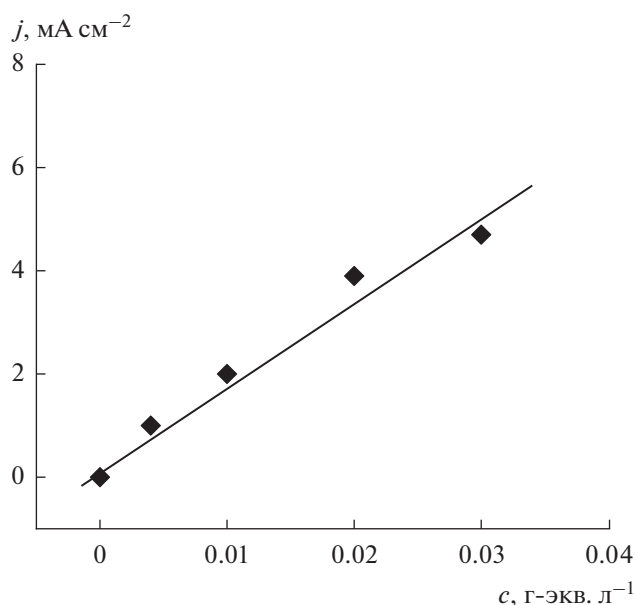


Рис. 4. Калибровочная кривая для компакта, содержащего Pt ($\sim 15\%$) и B (1%), в 1 М растворе KCl.

цией концентрации ЭДТУ c , что позволяет использовать измерение тока анодного окисления для определения концентрации ЭДТУ. Эти зависимости (калибровочные кривые) для двух типов электродов приведены на рис. 3 и 4. Для компакта, сильно легированного бором, были сняты две калибровочных кривых – в области малых (рис. 3а) и более высоких концентраций (рис. 3б). В целом, линейная зависимость тока в максимуме от концентрации ЭДТУ соблюдается в интервалах 0.001–0.005 и 0.005–0.05 г-экв./л. Уравнения линейной регрессии для вышеуказанных интервалов концентраций таковы: j (mA cm $^{-2}$) = $-0.031 + 167.56c$ (г-экв./л) и j (mA cm $^{-2}$) = $0.091 + 192.79c$ (г-экв./л) соответственно; доверительная вероятность $R^2 = 0.993$ и 0.999 .

При снятии калибровочных кривых использовались два разных способа изменения концентрации ЭДТУ в ячейке. В одном случае эту концентрацию постепенно повышали, добавляя порциями концентрированный раствор ЭДТУ (метод добавок). В другом – была заранее приготовлена серия растворов различной концентрации. На опыте, калибровочные кривые в обоих случаях практически совпадали.

На рис. 4 приведена калибровочная кривая для компакта, содержащего Pt ($\sim 15\%$) и B (1%). Область линейности электродной функции приблизительно такая же, как для сильно легированного бором компакта выше. Уравнение линейной регрессии таково: j (mA cm $^{-2}$) = $0.787 + 204.17c$ (г-экв./л).

Средняя чувствительность составляет 188 (мА л)/(г-экв. см 2). Некоторое различие меж-

ду электродами объясняется, скорее всего, неточностью в измерении площади их поверхности. Впрочем, в случае практического применения это обстоятельство не имеет существенного значения, так как калибровочная кривая для каждого электрода строится индивидуально. Существенно, что эта чувствительность в определении ЭДТУ практически не зависит от типа электрода-компакта, потому что оба они достаточно электроактивны для того, чтобы ток окисления ЭДТУ был пропорционален ее концентрации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сильное легирование бором, а также добавка платины в ходе синтеза придает алмазным электродам-компактам высокую электроактивность, в частности в реакции анодного окисления этилендиаминтетрауксусной кислоты, что позволило получить линейную зависимость тока ее анодного окисления от концентрации. Данное обстоятельство позволяет использовать измерение тока анодного окисления ЭДТУ для определения ее концентрации. Сильно легированные бором алмазные компакты, а также компакты с добавками платины открывают путь к разработке индикаторных электродов для электроаналитического определения этилендиаминтетрауксусной кислоты в водных растворах по току ее анодного окисления.

В 1987 г. нашей статьей (Плесков Ю.В., Сахарова А.Я., Кротова М.Д., Буйлов Л.Л., Спицын Б.В. Фотоэлектрохимическое поведение полупроводникового алмаза. *Электрохимия*. 1987. Т. 24. С. 69.) открылось новое направление — электрохимия синтетического алмаза. Настоящей публикацией мы завершаем наш вклад в эту область.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плесков, Ю.В., Кротова, М.Д., Елкин, В.В., Екимов, Е.А. Электрохимическое поведение нового электродного материала-компакта из легированного бором синтетического алмаза. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 3. [Pleskov, Yu.V., Krotova, M.D., Elkin, V.V., and Ekimov, E.A., Electrochemical Behavior of New Electrode Material: Compact of Boron-doped Synthetic Diamond, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 1.]
2. Pleskov, Yu.V., Krotova, M.D., Elkin, V.V., and Ekimov, E.A., Electrochemical Behaviour of Boron-doped Diamond Compacts — a New Electrode Material, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 201, p. 268.
3. Ekimov, E.A., Sidorov, V.A., Zoteev, A., Lebed', Yu., Thompson, J.D., and Stishov, S.M., Diamond compacts, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2008, vol. 9, p. 044210.
4. Плесков, Ю.В. *Электрохимия алмаза*. М.: УРСС, 2003. 101 с. [Pleskov, Yu.V., *Electrochemistry of Diamond* (in Russian), Moscow: URSS, 2003.]
5. *Electrochemistry of Diamond* / Eds. Fujishima, A., Einaga, Y., Rao, T.N., and Tryk, D.A., Tokyo: BKC & Amsterdam: Elsevier, 2005. 586 p.
6. *Synthetic Diamond Films: Preparation, Electrochemistry, Characterization and Applications*, / Eds. Brillas, E. and Martinez-Huitle, C.A., New York: Wiley, 2011. 632 p.
7. *Topics in Applied Physics*, vol. 121, Ed. Yang, N., Springer, 2015.
8. Li, X., Li, H., Li, M., Li, C., Sun, D., Lei, Y., and Yang, B., Preparation of a porous boron-doped diamond/Ta electrode for the electrocatalytic degradation of organic pollutants, *Carbon*, 2018, vol. 129, p. 543.
9. Ayres, Z., Newland, J., Newton, M., Mandal, S., Williams, O., and Macpherson, J., Impact of chemical vapour deposition plasma inhomogeneity on the spatial variation of sp^2 carbon in boron doped diamond electrodes, *Carbon*, 2017, vol. 121, p. 434.
10. Li, J., Bentley, C.L., Tan, S.Y., Mosali, V.S.S., Rahman, M.A., Cobb, S.J., Guo, S., Macpherson, J., Unwin, P., Bond, A., and Zhang, J., Impact of sp^2 carbon edge effects on the electron-transfer kinetics of the ferrocene/ferricenium process at a boron-doped diamond electrode in an ionic liquid, *J. Phys. Chem. C*, 2019, vol. 123, p. 17397.
11. Kuang, P., Natsui, K., Feng, C., and Einaga, Y., Electrochemical reduction of nitrate on boron-doped diamond electrodes: Effects of surface termination and boron-doping level, *Chemosphere*, 2020, p. 251.
12. Notsu, H., Yagi, I., Tatsuma, T., Tryk, D.A., and Fujishima, A., Surface carbonyl groups on oxidized diamond electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 2000, vol. 492, p. 31.
13. Awada, M., Strojek, J.W., and Swain, G.M., Platinum particles deposited on synthetic boron-doped diamond, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, vol. 142. p. L42.
14. Belghiti, D.K., Zadeh-Habchi, M., Scorsone, E., and Bergonzo, P., Boron doped diamond/metal nanoparticle catalysts hybrid electrode array for the detection of pesticides in tap water. In: *Procedia Engineering*, Elsevier, 2016, vol. 168, p. 428.
15. Zribi, B., Dragoe, D., and Scorsone, E., BDD electrodes modified with metal nano-catalysts for coffee discrimination in real samples, *Sensors Actuators, B: Chem.*, 2019, vol. 290, p. 147.
16. Mei, X., Wei, Q., Long, H., Yu, Z., Deng, Z., Meng, L., Wang, J., Luo, J., Lin, C., Ma, L., Zheng, K., and Hu, N., Long-term stability of Au nanoparticle-anchored porous boron-doped diamond hybrid electrode for enhanced dopamine detection, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 271, p. 84.
17. Плесков, Ю.В., Кротова, М.Д., Екимов, Е.А. Компакты из легированного бором синтетического алмаза: электрохимические свойства образцов с предельно высоким уровнем легирования. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 278. [Pleskov, Yu.V., Krotova, M.D., and Ekimov, E.A., The Compacts of Boron-Doped Syn-

- thetic Diamond: Electrochemical Properties of Samples with Extremely High Doping Level, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 154.]
18. Плесков, Ю.В., Кротова, М.Д., Хмельницкий, Р.А., Екимов, Е.А. Электроды-компакты из синтетического алмаза с платиной и ее влияние на электрохимическую активность электродов. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 798. [Pleskov, Yu.V., Krotova, M.D., Khmel'nitskii, R.A., and Ekimov, E.A., *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 724.]
 19. Pleskov, Yu.V., Krotova, M.D., Maslakov, K.I., Sirotnikin, V.P., and Ekimov, E.A., Synthesis of boron-doped carbonado — a new electrode material in C—metal—B growth systems aimed at the lowering of the synthesis temperature without loss of electrochemical activity, *J. Solid State Electrochem.*, 2018, vol. 22, p. 3129.
 20. Ekimov, E.A., Kondrina, K.M., Zibrov, I.P., Lyapin, S.G., Lovygin, M.V., and Kazanskiy, P.R., Iodine-mediated high-pressure high-temperature carbonization of hydrocarbons and synthesis of nanodiamonds, *Mater. Res. Bull.*, 2021, vol. 137, p. 111189.
 21. Angus, J.C., Martin, H.B., Landau, U., Evstefeeva, Y.E., Miller, B., and Vinokur, N., Conducting diamond electrodes: applications in electrochemistry, *New Diamond Frontier Carbon Technol.*, 1999, vol. 9, p. 175.
 22. Плесков, Ю.В., Кротова, М.Д., Ёлкин, В.В., Варнин, В.П., Теремецкая, И.Г. Окисление бензола на аноде из легированного бором алмаза: исследование методом электрохимического импеданса. *Электрохимия*. 2011. Т. 47. С. 1043. [Pleskov, Yu.V., Krotova, M.D., Elkin, V.V., Varnin, V.P., and Teremetskaya, I.G., Benzene Oxidation at Boron-Doped Diamond Anode: An Electrochemical Impedance Spectroscopy Study, *Russ. J. Electrochem.*, 2011, vol. 47, p. 973.]

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СЕЛЕНИДА СЕРЕБРА(I) ИЗ ВОДНЫХ ТИОЦИАНАТНЫХ РАСТВОРОВ

© 2023 г. В. В. Кузнецов^{a, b, *}, Е. А. Тягнерев^a, А. В. Капустин^a, В. Ю. Жуков^a, Е. А. Филатова^a

^aРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

^bИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: vitkuzn1@mail.ru

Поступила в редакцию 22.11.2022 г.

После доработки 01.02.2023 г.

Принята к публикации 09.02.2023 г.

Электроосаждение селенида серебра(I), обладающего выраженными термоэлектрическими свойствами, проведено из водных растворов, содержащих тиоцианатные комплексы серебра(I) и соединения Se(IV) при pH 4.7. Образование Ag_2Se происходит при потенциалах катода отрицательнее -0.9 В (с. в. э.). Полученные покрытия охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгенофазового анализа (РФА) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Стехиометрия катодного осадка близка к Ag_2Se . Дифракционные исследования показали, что в условиях электроосаждения образуется орторомбическая модификация селенида серебра(I). Катодные осадки имеют столбчатую наноструктуру.

Ключевые слова: электроосаждение, селенид серебра(I), вольтамперометрия, катодные осадки

DOI: 10.31857/S0424857023090098, **EDN:** MKDAAD

ВВЕДЕНИЕ

Селенид серебра (Ag_2Se) принадлежит к группе $\text{A}_2^{\text{I}}\text{B}^{\text{VI}}$ полупроводниковых соединений, где I и VI – обозначения групп Периодической системы, в которых находятся элементы, образующие бинарное полупроводниковое соединение. Известны несколько полиморфных модификаций Ag_2Se [1]. Орторомбическая β -форма термодинамически устойчива в области низких температур. При $T = 133\text{--}140^\circ\text{C}$ селенид серебра испытывает фазовое превращение, переходя в кубический α - Ag_2Se . Кроме этих модификаций описана метастабильная тетрагональная фаза t - Ag_2Se [2, 3], образующаяся в наноструктурированных зернах и пленках селенида серебра.

Низкотемпературная фаза β - Ag_2Se – полупроводник с узкой запрещенной зоной 0.07 ± 0.01 эВ [4], очень малой решеточной теплопроводностью, большими электропроводностью и коэффициентом Зеебека [5], что может быть использовано в различных областях термоэлектроники. Кроме того, прямопропорциональная зависимость магнетосопротивления нестехиометрического $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ от напряженности магнитного поля делает возможным его применение в датчиках слабого магнитного поля [6, 7]. Перспективно также использование β - Ag_2Se в фотоэлементах

для преобразования солнечного света: по данным [8]. КПД такого устройства может достигать 8.06%; при этом важно, что селенид серебра является широкополосным сенситизатором, способным охватить не только видимую, но и инфракрасную область спектра [8, 9].

Для практического использования тонкие пленки селенида серебра должны быть нанесены на поверхность токопроводящих полупроводниковых подложек, чаще всего кремниевых. В настоящее время для этого используются достаточно дорогостоящие способы: осаждение из газовой фазы [10, 11] или лазерные технологии [12]. Электроосаждение из водных растворов могло бы быть доступной альтернативой для получения тонких пленок селенида серебра. В [13] селенид серебра был осажден из растворов, содержащих нитрат серебра, ЭДТА и оксид селена(IV) на поверхность образцов из нержавеющей стали и легированного фторид-ионами оксида олова (FTO). На основании данных рентгенофазового анализа авторы [13] сообщили об образовании на этих электродах при катодной поляризации β -модификации Ag_2Se с размером зерен 63–75 нм, однако детально процесс электроосаждения и состав полученных катодных осадков ими исследованы не были. Приведенные в [13] дифрактограммы характеризуются низкой величиной соотношения сиг-

нал/шум и содержат неиндцированные рефлексы при $2\theta = 45^\circ, 57^\circ$, что позволяет предположить, что в условиях электроосаждения, реализованных в [13], на катоде образовалась смесь различных фаз. В процитированной работе циклические вольтамперограммы приведены лишь для одного цикла. Это не позволяет сделать вывод об эволюции поверхности электрода в ходе электроосаждения. Растворы, содержащие ионы серебра, оксид селена(IV) и тиоцианат-ионы, были использованы для осаждения β -Ag₂Se в [14]. В цитируемой работе отмечается, что морфология и состав осадков зависят от природы используемой подложки (Cu, Ni): в зависимости от условий осаждения можно получить смесь β -Ag₂Se и металлического серебра, смесь β -Ag₂Se и элементного селена, но можно подобрать условия и для получения индивидуального селенида серебра.

Следует отметить, что кинетика катодных процессов, протекающих в водных растворах, содержащих ионы серебра и соединения Se(IV), исследована в недостаточной степени, что и затрудняет предсказание свойств и состава образующихся осадков. Известно, что восстановление селенит-ионов в водном растворе протекает ступенчато по схеме $\text{Se}(+4) \rightarrow \text{Se}(0) \rightarrow \text{Se}(-2)$ [15], причем глубина восстановления зависит от потенциала электрода.

Все сказанное позволило сформулировать цель и задачи настоящего исследования. Целью стало получение электрохимическим способом покрытий селенида серебра для возможных термоэлектрических приложений. Для этого должны были быть решены следующие задачи: установление природы электрохимических реакций при катодной поляризации в растворе, содержащем соединения Ag(I), Se(IV) и тиоцианат-ионы, и оптимизация процесса электроосаждения с целью получения селенида серебра; получение и систематизация информации о химическом составе и структуре осадков селенида серебра, получаемых электролизом.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Электролитические осадки серебра удовлетворительного качества образуются из растворов, содержащих его координационные соединения. В данной работе в качестве лигандов использовались тиоцианат-ионы. Константа устойчивости S-тиоцианатного комплекса серебра $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$ равна 1.7×10^8 ($T = 25^\circ\text{C}$, $I \rightarrow 0$) [16], что соответствует “средней” устойчивости его координационных соединений в водных растворах. Это позволяет, с одной стороны, провести электровосстановление серебра из комплексного иона, а с другой стороны, не слишком сильно ингибиро-

Таблица 1. Состав раствора для электроосаждения селенида серебра

Компонент раствора	Концентрация, М
AgNO ₃	0.011
H ₂ SeO ₃	0.005
KSCN	0.5
KNO ₃	0.1
CH ₃ COOH	0.1
CH ₃ COONa	

вать катодный процесс [17]. В качестве источника селена использовали оксид селена(IV). Для буферирования прикатодного слоя использовали ацетатный буферный раствор. Состав используемого для электроосаждения раствора приведен в табл. 1. Концентрации соли серебра и оксида селена(IV) были подобраны таким образом, чтобы отношение $c(\text{Ag(I)})/c(\text{Se(IV)})$ составляло $\sim 2 : 1$, что соответствовало желаемому составу катодного осадка и позволяло предотвратить включение серебра и селена в образующиеся покрытия.

Реактивы, использованные в работе, соответствовали квалификации “х. ч.” и дополнительной очистке не подвергались. Для приготовления растворов использовали деионизованную воду ($R > 18.2$ МОм см⁻¹, общее содержание углерода (TOC) < 3 ppb).

Для приготовления электролита рассчитанное количество нитрата серебра растворяли в деионизованной воде. После этого к полученному раствору добавляли необходимые количества оксида селена(IV), тиоцианата калия и нитрата калия, затем в него вводили компоненты ацетатного буферного раствора. pH раствора, равный 4.7, контролировали с помощью лабораторного электронного pH-метра “pH 150MA” и в случае необходимости корректировали концентрированными растворами гидроксида натрия и уксусной кислоты. Приготовленные растворы хранили в стеклянных емкостях из темного стекла с притертыми пробками во избежание их разложения.

Электроосаждение покрытий и вольтамперометрические измерения проводили с помощью цифрового потенциостата IPC-Pro в стандартной трехэлектродной ячейке объемом 100 мл. Потенциал электрода измеряли и задавали относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения. Для удобства сопоставления полученных данных с литературными все значения потенциалов пересчитаны относительно стандартного водородного электрода и приводятся в статье в этой шкале. В качестве анода использовали сетку платинированного титана. Выход по току полученных осадков селенида серебра опреде-

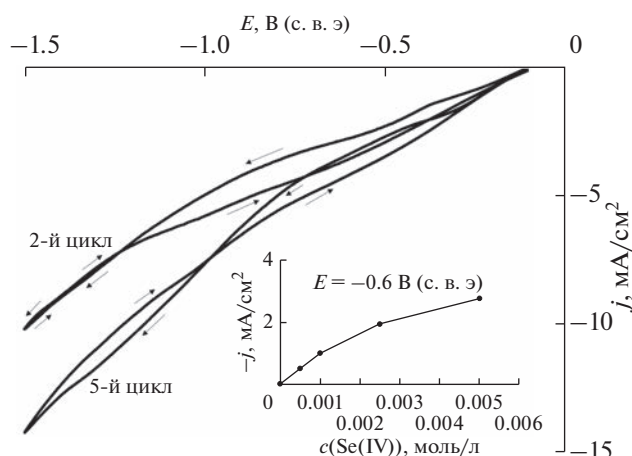


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, полученные в растворе для электроосаждения селенида серебра ($v = 5$ мВ/с, $c(\text{Ag(I)}) = 0.011$ М, $c(\text{Se(IV)}) = 0.005$ М). Подложка — стеклогуглерод. На врезке — зависимость плотности тока при $E = -0.6$ В (с. в. э.) от концентрации селенит-ионов (второй цикл ЦВА, прямой скан).

лялся гравиметрически по данным об увеличении массы катода после электролиза.

Вольтамперометрические измерения проводили на торце стеклогуглеродного электрода $S = 2$ мм². Циклические вольтамперограммы (ЦВА) фиксировали при сканировании потенциала в интервале $-0.1 \dots -1.5$ В (с. в. э.) со скоростью 5 мВ/с. Осаждение покрытий с целью их дальнейшего исследования проводили на поверхность предварительно отполированных стеклогуглеродных электродов ($S = 1$ см²), а также p -кремниевых пластин, применяющихся в солнечной энергетике ($S = 1$ см², $\rho \approx 10$ Ом см, толщина ~ 0.4 мм). Перед электроосаждением кремниевые подложки активировали в 10%-ном растворе фтороводородной кислоты. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) фиксировали при сканировании потенциала в интервале $-0.1 \dots -1.5$ В (с. в. э.) со скоростью 5 мВ/с.

Химический состав поверхностных слоев осадков и степени окисления элементов в них определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре OMICRON ESCA+ (Германия). Давление в камере анализатора не превышало 8×10^{-9} мбар, источником излучения служил Mg-анод (MgK α 1253.6 эВ, 252 В). Энергия пропускания анализатора составляла 20 эВ. Спектрометр был откалиброван по линиям Au4f_{7/2} и Cu2p_{3/2}, энергии которых принимались равными 84.0 и 932.6 эВ соответственно. Для компенсации зарядки образцов применялся нейтронизатор (the flood gun). Были проанализированы области: Ag3d (380–360 эВ), AgMNN (907–892 эВ), Se3d (61–47 эВ). Разделение спектров на компоненты произведено в про-

грамме Unifit©2009. Подбор спектров осуществлялся после вычитания фона, определенного по методу Ширли [18]. Для количественного анализа спектров использовались относительные коэффициенты чувствительности, определенные Скофилдом [19].

Структура полученных покрытий была исследована методом рентгеновской дифракции. Использовался рентгеновский дифрактометр Bruker D8 ADVANCE с геометрией Брэгга–Брентано, оснащенный детектором с дисперсией по энергиям LYNXEYE XE. В экспериментах по рентгеновской дифракции использовали CuK α -излучение ($\lambda = 0.154051$ нм). Уточнение кристаллической структуры было проведено методом Ритвельда с использованием программного обеспечения JANA2006. В качестве подложки для осаждения покрытия использовали кварцевое стекло с нанесенным на него тонким слоем графита. Благодаря аморфности подложки, она не давала значимых рефлексов на рентгенограмме, что позволяло точно определить фазовый состав образца. Для получения достаточно интенсивных пиков были получены покрытия толщиной ~ 10 мкм. В работе приведены дифрактограммы, полученные непосредственно после осаждения, без отжига.

Морфология покрытий селенида серебра была изучена с помощью атомно-силового микроскопа Park NX10. Локальный элементный состав полученных покрытий исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа FEI Tecnai G2 (Holland).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика катодных реакций

Для исследования кинетики катодных реакций, протекающих в разработанном электролите, были получены циклические вольтамперограммы в катодной области (рис. 1). При записи первого цикла сканирование потенциала осуществлялось от его бестокового значения в отрицательную сторону. На полученных вольтамперограммах можно выделить ряд участков (рис. 1).

В области потенциалов менее отрицательных, чем -0.9 В, осаждения металлического покрытия на катоде не происходит, а в приэлектродной области образуется взвесь элементного селена, что находится в соответствии с результатами работы [20] и значениями равновесных потенциалов, соответствующих окислительно-восстановительным переходам соединений селена [21]. Согласно [22], интервал потенциалов электрода, в котором термодинамически вероятно образование элементного селена, достаточно широк ($\Delta E \approx 0.9$ В). При сопоставлении полученных данных с результатами работы [22] следует учитывать, что термодинамический анализ в ней был проведен при меньшем значении рН равном 2.1.

В области небольших (<0.001 М) концентраций соединений Se(IV) в растворе ток их электровосстановления с образованием элементарного селена прямо пропорционален их концентрации ($E = -0.6$ В). При более высоких концентрациях зависимость отклоняется от прямопропорциональной, что вероятно связано с блокировкой части активной поверхности электрода продуктами восстановления селенит-ионов. Электроосаждение металлического серебра из его S-тиоцианатного комплекса в этой области потенциалов, хотя и является термодинамически возможным, не происходит: серебряного покрытия не было обнаружено на поверхности катода даже после его длительной поляризации при -0.6 В. По-видимому, этот процесс ингибируется продуктами восстановления гидроселенит-ионов.

Согласно результатам работы [20], на вольтамперных кривых, полученных в тиоцианатных растворах, присутствует пик при потенциале -0.58 В (с. в. э.), связанный с электрокристаллизацией серебра. Однако в настоящей работе область потенциалов осаждения металлического серебра не была обнаружена. По-видимому, это связано с большей концентрацией селенит-ионов в растворах, используемых в настоящей работе, по сравнению с [20]: образование селена в прикатодной области ингибирует осаждение серебра. При потенциале -0.6 В катодные токи на вольтамперограммах как на прямом, так и на обратном сканах не зависят от концентрации соединений Ag(I) в растворе в интервале концентраций 0.005 – 0.020 М, а на катоде не обнаружено осаждения металлической фазы.

Очевидно, что для образования селенида серебра необходимо более глубокое восстановление соединений селена до степени окисления -2 , что возможно при достаточно отрицательных потенциалах катода, поскольку стандартный электродный потенциал пары Se/Se^{2-} равен -0.924 В (с. в. э.) [22]. Учитывая низкое значение произведения растворимости Ag_2Se 2.0×10^{-64} [12], селенид серебра будет образовываться на поверхности электрода в виде малорастворимого осадка. Отметим, что стандартный электродный потенциал $E^\circ(\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag})$ равен -1.08 В (с. в. э.), что не исключает дальнейшее восстановление селенида серебра до металлического серебра в области сильно отрицательных потенциалов. По этой причине необходимо определение степеней окисления элементов в образующемся на катоде осадке. Этот вопрос будет подробно рассмотрен ниже.

При потенциалах отрицательнее -0.9 В на катоде происходит образование металлоподобного осадка, по-видимому, образующегося в результате электрокристаллизации селенида серебра. В этой области потенциалов на циклических вольтамперограммах наблюдается заметный рост катодных токов при смещении потенциала в отри-

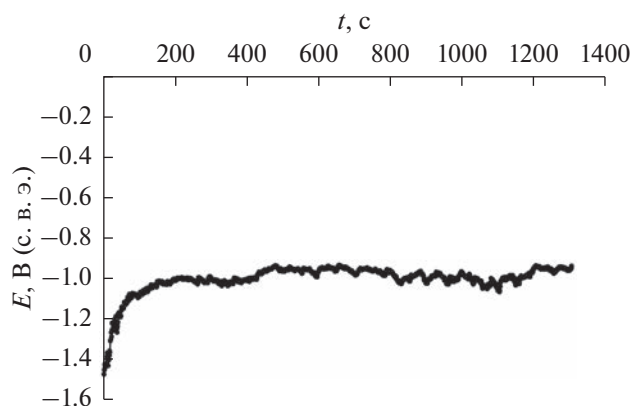


Рис. 2. Гальваностатический транзиент потенциала в области потенциалов осаждения Ag_2Se ($j_{\text{кат}} = 10$ mA/cm^2). Подложка – стеклоглерод.

цательную сторону, а при смене направления сканирования потенциала на ЦВА образуется нуклеационная петля, свидетельствующая об образовании новой электропроводной фазы на поверхности электрода.

При длительном сканировании потенциала электрода катодные токи в области потенциалов образования Ag_2Se возрастают по абсолютной величине от цикла к циклу (рис. 1). Отмеченный эффект можно связать с увеличением истинной площади поверхности катода в ходе электроосаждения Ag_2Se , обладающего полупроводниковыми свойствами, на его поверхности.

Для устойчивого осаждения селенида серебра необходимо, чтобы потенциал электрода был меньше, чем -1.0 В. В гальваностатических условиях покрытие Ag_2Se начинает формироваться на поверхности электрода при плотности тока $j_{\text{кат}} \geq 8$ mA/cm^2 , что согласуется с результатами вольтамперометрических измерений. При повышении плотности тока выше 15 mA/cm^2 качество покрытий заметно ухудшается. Мольное отношение Ag/Se в электродных осадках в интервале плотностей тока 8 – 15 mA/cm^2 практически не зависело от катодной плотности тока и составляло $\sim 2 : 1$.

Для дальнейших исследований была выбрана плотность катодного тока 10 mA/cm^2 , а время осаждения, если не оговорено иное, составляло 10 мин. О стабильности электрокристаллизации Ag_2Se свидетельствует тот факт, что в гальваностатических условиях потенциал электрода достаточно быстро (~ 1 мин) достигает постоянного значения и в дальнейшем не изменяется, находясь в пределах интервала, соответствующего кристаллизации селенида серебра (рис. 2). Электроосаждение селенида серебра сопровождается выделением водорода, однако выход по току Ag_2Se достаточно велик и составляет 70 – 80% .

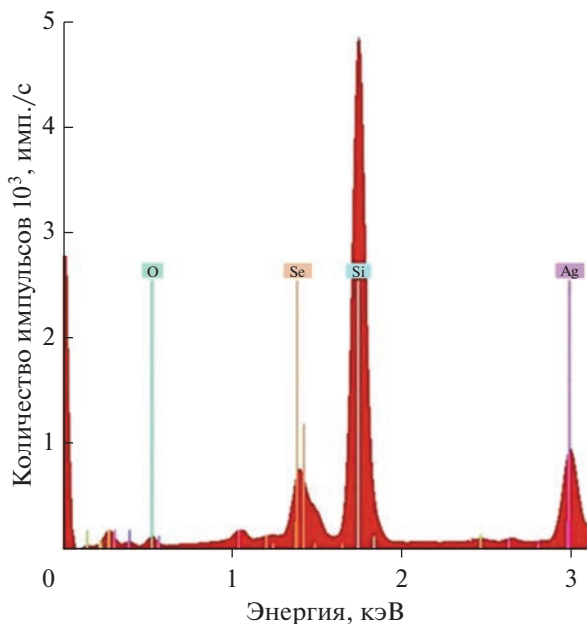


Рис. 3. Типичный элементный состав покрытий Ag_2Se , нанесенных на кремниевую подложку (по данным СЭМ). Толщина покрытия ~ 5 мкм.

Морфология и элементный состав электроосажденных покрытий Ag_2Se

Исследование методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показало, что в выбранных условиях на поверхности катода образуется компактное покрытие. Распределение серебра и селена по поверхности образца равномерно. На основании данных рентгеновского микроанализа (рис. 3) была выведена химическая формула образующегося соединения, с высокой степенью точности отвечающая Ag_2Se ($\text{Ag}_{2.0 \pm 0.1}\text{Se}$). Следовательно, можно высказать предположение, что при электрокристаллизации в гальваностатических условиях на катоде происходит образование селенида серебра.

При разряде тиоцианатных комплексов серебра возможно образование серы, которая наряду с селеном будет включаться в катодный осадок. Однако, согласно результатам определения химического состава, методом локального зондового рентгеновского микроанализа, этого практически не происходит — включение серы в полученные покрытия было пренебрежимо малым.

Химический состав поверхностных слоев полученных покрытий селенида серебра и степени окисления элементов в них

Для определения химического состава поверхностных слоев катодных осадков Ag_2Se и степени окисления серебра и селена в них был применен метод РФЭС. Учитывая, что на поверхности покрытий происходит их взаимодействие с кис-

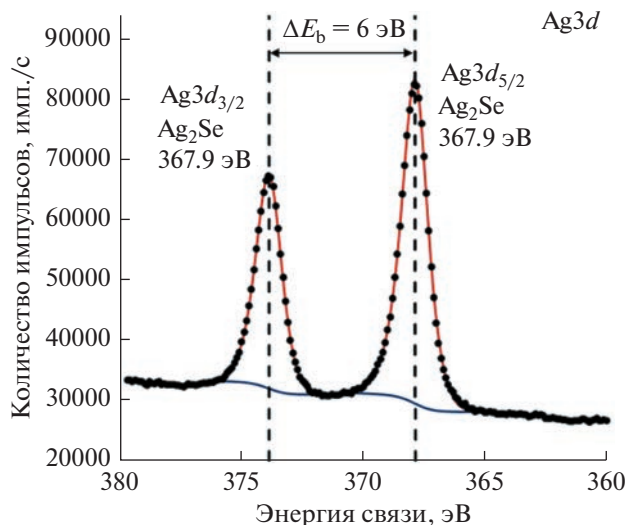


Рис. 4. Спектр РФЭС высокого разрешения $\text{Ag}3d$.

лородом воздуха, перед снятием спектров образцы подвергали ионному травлению на глубину ~ 10 нм.

На спектрах РФЭС были зафиксированы линии селена и серебра. Положение дублета $\text{Ag}3d_{3/2}$, $\text{Ag}3d_{5/2}$ (рис. 4), согласно литературным данным (367.9 эВ для $\text{Ag}3d_{5/2}$ [23]), соответствует соединению Ag_2Se . Спин-орбитальное расщепление линий серебра составляет 6 эВ, что также согласуется с результатами процитированной работы. Полуширины пиков $\text{Ag}3d_{5/2}$, $\text{Ag}3d_{3/2}$ равны 1.31 и 1.32 эВ соответственно. Атомов серебра в нулевой степени окисления, соответствующих металлическому серебру, методом РФЭС обнаружено не было. Следовательно, восстановления селенида серебра до металлического состояния в условиях электролиза не происходило.

Спектр $\text{Se}3d$ показан на рис. 5. Для селена спин-орбитальное расщепление между состояниями $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ невелико (0.9 эВ), поэтому пики, соответствующие указанным состояниям, сливаются. В результате наблюдается асимметричный пик с наплывом в области больших энергий связи. Положение линий селена (54.3 и 54.4 эВ) типично для селенидов переходных металлов [23]. Это позволяет считать, что в синтезированном материале селен находится в степени окисления -2 .

При количественном анализе спектров коэффициенты чувствительности для определения нормированной площади составляли 306.97 для $\text{Ag}3d$ и 43.012 для $\text{Se}3d$. Согласно результатам анализа, соотношение интегральных площадей $[\text{Ag}3d]/[\text{Se}3d]$ составило 2.11, что отлично соответствует стехиометрическому соотношению 2.0, а небольшая разница, по-видимому, вызвана погрешностью измерения.

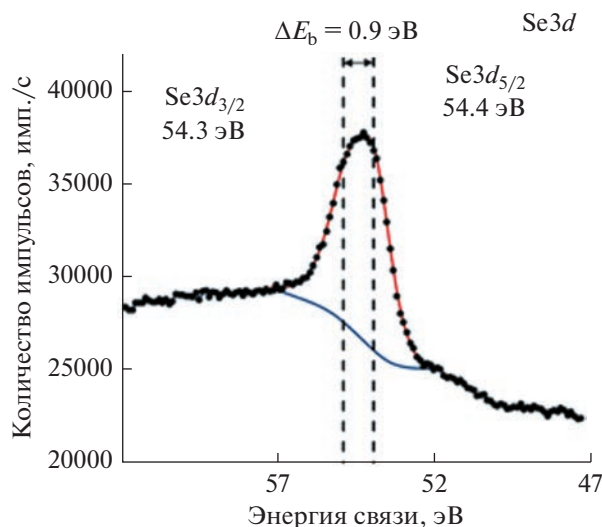


Рис. 5. Спектр РФЭС высокого разрешения Se3d.

*Определение структуры
электролитических осадков Ag₂Se
методом рентгеновской дифракции*

Исследования, проведенные методом РФА, показали однофазность полученных катодных осадков. На дифрактограмме зафиксирована лишь одна фаза β-Ag₂Se (JCPDN-20-1063) (рис. 6).

Термодинамически нестабильной *t*-модификации Ag₂Se при электроосаждении не образуется. Селенид серебра кристаллизуется в орторомбической сингонии, преимущественное направление его роста (013), пространственная группа *P*2₁2₁2₁, структурный тип Ag₂Se.

Обобщение результатов анализа покрытия методом РФА представлено в табл. 2.

Из вышеприведенных данных можно сделать вывод, что твердого раствора при электроосаждении не образуется. Рассчитанные параметры элементарной ячейки находятся в пределах погрешности в сравнении с эталоном. Высокая интенсивность рефлекса (013) объясняется преимущественным ростом кристаллов в этом направлении, что может приводить к образованию столбчатой структуры осадка.

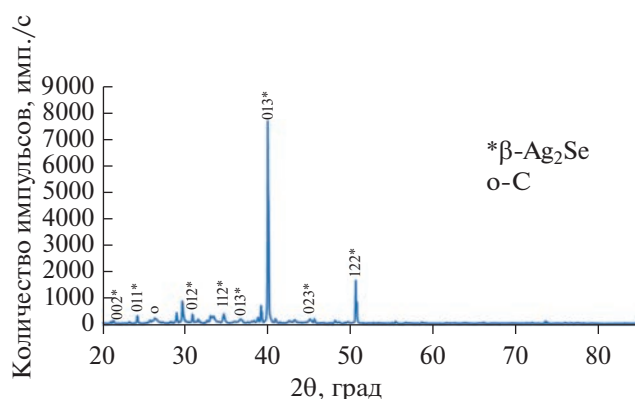
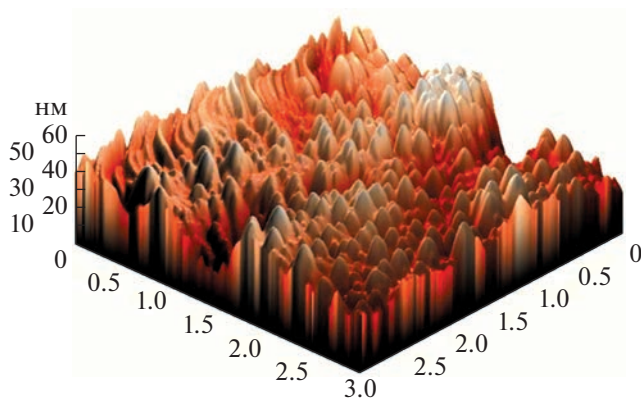

 Рис. 6. Дифрактограмма катодного осадка β-Ag₂Se, нанесенного на стеклоуглеродную подложку. CuK_α-излучение. *j*_{ос} = 10 мА/см², время осаждения 10 мин.


Рис. 7. Изображение поверхности осадка селенида серебра, полученного на кремниевой подложке, в формате 3D (поле сканирования 3 × 3 мкм).

*Визуализация поверхности пленок Ag₂Se
методом атомно-силовой микроскопии.
Оценка шероховатости полученных покрытий*

Визуализация морфологии поверхности электролитических осадков орторомбического Ag₂Se, полученная методом атомно-силовой микроскопии, представлена на рис. 7. Катодный осадок имеет однородную и ориентированную микрокристаллическую столбчатую структуру. Кристал-

 Таблица 2. Результаты анализа полученных покрытий Ag₂Se методом РФА

Образец	Фаза	Сингония	Пространственная группа	Структурный тип	Направление роста кристалла	Параметры элементарной ячейки, Å	Эталонные данные (JCPDN-20-1063), Å
Ag–Se (<i>i</i> _{ос} = 10 мА/см ²)	Ag ₂ Se	Орторомбическая	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	Ag ₂ Se	013	<i>a</i> = 4.338 <i>b</i> = 7.066 <i>c</i> = 7.758 <i>V</i> ³ = 237.80	<i>a</i> = 4.336 <i>b</i> = 7.067 <i>c</i> = 7.753 <i>V</i> ³ = 237.57

лы ориентированы перпендикулярно подложке. Высота кристаллитов составляет 50–60 нм, диаметр у основания варьируется в пределах 20–180 нм. Степень упорядоченности высокая, наблюдается корреляция в форме и размерах отдельных кристаллитов. Явной текстуры электролитического осадка не наблюдается.

ВЫВОДЫ

Электроосаждение β - Ag_2Se возможно из водных растворов, содержащих тиоцианатные комплексы серебра(I), соединения Se(IV) при pH, соответствующих ацетатному буферному раствору. Образование селенида серебра возможно лишь при $E < -0.9$ В (с. в. э.). Полученные катодные осадки однофазны; их состав хорошо соответствует стехиометрической формуле Ag_2Se . Исследования, проведенные методами РФА и АСМ, показали, что в условиях электроосаждения образуется орторомбическая модификация селенида серебра, на поверхности катода происходит формирование нанокристаллической структуры столбчатого типа.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wang, J., Fan, W., Yang, J., Da, Z., Yang, X., Chen, K., Yu, H., and Cheng, X., Tetragonal–Orthorombic–Cubic phase transitions in Ag_2Se nanocrystals, *Chem. Mater.*, 2014, vol. 26, p. 5647.
- Tappan, B.A., Zhu, B., Cottingham, P., Mecklenburg, M., Scanlon, D.O., and Brutchey, R.L., Crystal structure of colloidal prepared metastable Ag_2Se nanocrystals, *Nanoletters*, 2021, vol. 21, p. 5881.
- Wang, J., Feng, H., and Fan, W., Solvothermal preparation and thermal phase change behaviors of nanosized tetragonal-phase silver selenide (Ag_2Se), *Adv. Mater. Res.*, 2014, vol. 850–851, p. 128.
- Dalven, R. and Gill, R., Energy gap in β - Ag_2Se , *Phys. Rev.*, 1967, vol. 159, p. 645.
- Conn, J.B. and Taylor, R.C., Thermoelectric and Crystallographic properties of Ag_2Se , *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, vol. 107, p. 977.
- Mendhe, A.C. and Babar, P., Sequential growth-controlled silver selenide nanoparticles embedded 1D-CdS nanowires: Heterostructure design to enhance power conversion efficiency, *J. Phys. Chem. Solids*, 2022, vol. 163, p. 110576.
- Jin, M. and Liang, J., Investigation on low-temperature thermoelectric properties of Ag_2Se polycrystal fabricated by using zone-melting method, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, vol. 12(34), p. 8246.
- Graddage, N. and Ouyang, J., Near-infrared-II photo-detectors based on silver selenide quantum dots on mesoporous TiO_2 Scaffolds, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, vol. 3, p. 12209.
- Qu, J., Goubet, N., Livache, C., Martinez, D., Amelot, B., Gréboval, Ch., Chu, A., Ramade, J., Cruguel, H., Ithurria, S., Silly, M.G., and Lhuillier, E., Intraband mid-infrared transitions in Ag_2Se nanocrystals: potential and limitations for Hg free low cost photodetection, *J. Phys. Chem. C*, 2018, vol. 122(31), p. 18161.
- Sahu, A., Qi, L., Kang, M.S., Deng, D., and Norris, D.J., Facile synthesis of silver chalcogenide (Ag_2E ; E = Se, S, Te) semiconductor nanocrystals, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2011, vol. 133, p. 6509.
- Qasem, A. and Alrafai, H.A., Adapting the structural, optical and thermoelectrical properties of thermally annealed silver selenide (AgSe) thin films for improving the photovoltaic characteristics of the fabricated n - AgSe/p - CdTe solar cells, *J. Alloys Compd.*, 2022, vol. 899, p. 163374.
- Tveryanovich, Y.S., Razumtcev, A.A., Fazletdinov, T.R., and Tverjanovich, A.S., Superionic nanolayered structure based on amorphous Ag_2Se , *J. Phys. Chem. Solids*, 2021, vol. 148, p. 109731.
- Chougale, U.M., Han, S.H., Rath, M.C., and Fulari, V.J., Synthesis, characterization and surface deformation study of nanocrystalline Ag_2Se thin films, *Mater. Phys. Mech.*, 2013, vol. 17, p. 47.
- Genovese, L., Cocchiara, C., Piazza, S., and Sunseri, C., Electrochemical deposition of Ag_2Se nanostructures, *Mater. Res. Bull.*, 2017, vol. 86, p. 10.
- Bouroushian, M., *Electrochemistry of metal chalcogenides*. Monographs in Electrochemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2010, p. 57.
- Лурье, Ю.Ю. *Справочник по аналитической химии*. М.: Химия, 1971. С. 260.
- Винокуров, Е.Г., Бондарь, В.В. *Модельные представления для описания и прогнозирования электроосаждения сплавов*. М.: ВИНТИ РАН, 2009. 163 с.
- Shirley, D.A., High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold, *Phys. Rev. B*, 1972, vol. 5, p. 4709.
- Scofield, H., Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1976, vol. 8, p. 129.
- Chen, R., Xu, D., Guo, G., and Tang, Y., Electrodeposition of silver selenide thin films from aqueous solutions, *J. Mater. Chem.*, 2002, vol. 12, p. 1437.
- Vanysek, P., in *Electrochemical Series*, 8–24. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v13b.a0006542>
- Лауринавичюте, В.К., Бахтенкова, С.Е., Дрозжин, О.А., Казаков, С.М., Антипов, Е.В. Электроосаждение пленок Fe_xSe_y из кислых растворов. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 1176. [Laurinavichyute, V.K., Bakhtenkova, S.E., Drozhzhin, O.A., Kazakov, S.M., and Antipov, E.V., Electrodeposition of Fe_xSe_y Films from Acidic Solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 1048.]
- Romand, M., Roubin, M., and Deloume, J.P., ESCA studies of some copper and silver selenides, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1978, vol. 13, p. 229.