

СОДЕРЖАНИЕ

Том 56, номер 1, 2020

Применение фосфора в натрий-ионных аккумуляторах (обзор)

Т. Л. Кулова, А. М. Скундин

3

Емкостная деионизация воды (обзор)

Ю. М. Вольфович

20

Электрохимическое локальное безмасковое микро/нано размерное осаждение, растворение и оксидирование металлов и полупроводников (обзор)

А. Д. Давыдов, В. М. Волгин

56

Краткие сообщения

Электродные потенциалы сурьмы в смеси хлоридов калия и свинца

П. А. Архипов, А. С. Холкина, Ю. П. Зайков, Н. Г. Молчанова

87

Электросинтез металлонаноконпозитов на основе 1-винилимидазола и акриловой кислоты

*С. А. Саргисян, Т. С. Саргсян, К. М. Хизанцян, И. Г. Агаджанян,
А. С. Саркисян, К. С. Маргарян*

92

УДК 544.6:621.355

ПРИМЕНЕНИЕ ФОСФОРА В НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ (ОБЗОР)

© 2020 г. Т. Л. Кулова^а, А. М. Скундин^{а, *}

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

*e-mail: askundin@mail.ru

Поступила в редакцию 11.03.2019 г.

После доработки 08.04.2019 г.

Принята к публикации 10.05.2019 г.

В последние годы проявляется повышенный интерес к фосфору, как активному материалу отрицательных электродов натрий-ионных аккумуляторов, имеющему максимальную теоретическую емкость по внедрению натрия. В обзоре рассмотрены работы по внедрению натрия в красный фосфор, черный фосфор и фосфорены, а также в фосфиды некоторых элементов, опубликованные после 2013 г.

Ключевые слова: натрий-ионный аккумулятор, внедрение натрия, красный фосфор, черный фосфор, фосфорены, фосфиды

DOI: 10.31857/S0424857020010065

СОДЕРЖАНИЕ

Введение

1. Аллотропия фосфора
2. Композиты красного фосфора с углеродом
3. Черный фосфор и фосфорены
4. Фосфиды

Заключение

Литература

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время необычайно вырос интерес к натрий-ионным аккумуляторам [1–11]. Этот интерес определяется потребностью в достаточно крупных установках аккумулирования электроэнергии на электротранспорте, в системах возобновляемой энергетики, в интеллектуальных электросетях и т.п. Литий-ионные аккумуляторы, занимающие доминирующие позиции в обеспечении работы портативной электронной аппаратуры, не могут быть основой крупных электроаккумулирующих установок просто по экономическим соображениям, связанным с ограниченностью запасов лития в земной коре. Известно, что принципы работы и основы конструирования натрий-ионных аккумуляторов не отличаются от таковых для литий-ионных аккумуляторов. В то же время, материалы, способные обратимо внедрять ионы лития, не обязательно обладают такой же способностью по отношению к ионам натрия. Это связано, в частности, с различием в размерах ионов лития и натрия (соответственно, 0.76 и 1.02 Å), и относится к материалам как отрицательного, так и положительного электродов. Именно поэтому,

по мнению большинства экспертов, проблема создания эффективных натрий-ионных аккумуляторов сводится, в основном, к разработке электродных материалов [12–15].

Было предложено и исследовано очень много материалов для положительных электродов натрий-ионных аккумуляторов, в том числе, различные слоистые оксиды, фосфаты, сульфаты, фториды, полианионные соединения, органические полимеры и т.п. [16–23]. На электродах из таких материалов достигнуты значения удельной емкости до 200 мА ч/г. Основные усилия по разработке отрицательных электродов были сосредоточены на углеродных материалах (включая “твердый углерод”), а также на некоторых металлах и сплавах, оксидах и сульфидах.

Рисунок 1 дает представление о соотношении удельных емкостей различных материалов отрицательного электрода и рабочих потенциалов при их разряде. Бросается в глаза явное преимущество фосфора перед всеми другими материалами. Именно поэтому к фосфору в последнее время приковано очень пристальное внимание исследователей.

Первое сообщение о возможности использования красного фосфора в качестве функционального материала в натрий-ионных аккумуляторах появилось в 2013 г. [24]. В этой работе была продемонстрирована возможность достижения обратимой емкости по внедрению натрия около 1900 мА ч/г при циклировании в режиме C/20 (143 мА/г) при не слишком большой скорости деградации (0.2% за цикл), и указаны основные проблемы, возникающие при работе с фосфором: его недостаточная электронная проводимость и заметные объемные расширения при внедрении

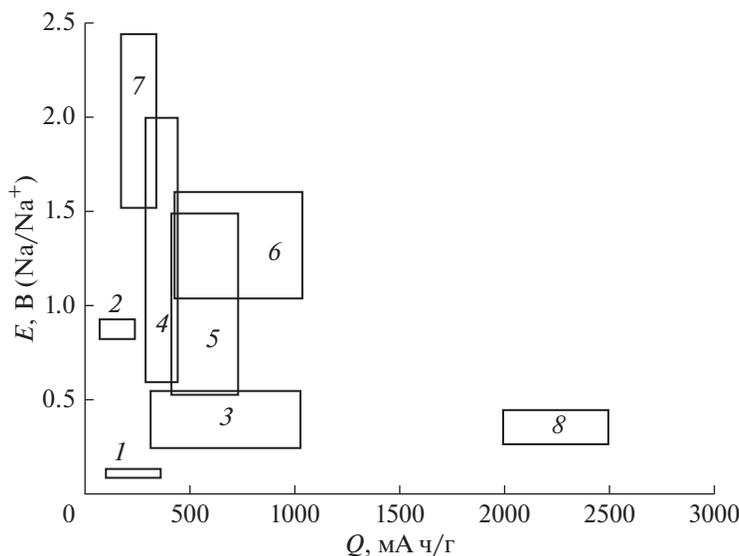


Рис. 1. Схема удельных емкостей различных потенциальных материалов отрицательного электрода и их рабочих потенциалов: 1 – углеродные материалы, 2 – кремний, 3 – фосфиды, 4 – органические материалы, 5 – металлы и сплавы, 6 – сульфиды, 7 – фториды, 8 – фосфор.

большого количества натрия. Последующие исследования были направлены именно на преодоление этих проблем. Начиная с 2013 г. количество исследований, посвященных электродам на основе фосфора неуклонно растет. К настоящему времени опубликовано несколько обзорных статей [25–30]. Однако в этих обзорах либо не рассматриваются различные соединения фосфора, такие как фосфиды, в качестве отрицательного электрода натрий-ионного аккумулятора [28], либо не обсуждаются статьи, опубликованные в 2018 и 2019 гг. [25, 27]. Кроме того, ряд обзоров посвящен только синтезу и физико-химическим свойствам материалов на основе фосфора, без анализа их электрохимических свойств [28].

1. АЛЛОТРОПИЯ ФОСФОРА

Как известно из курса общей химии, элементарный фосфор существует в четырех основных аллотропных модификациях – белый фосфор, красный фосфор, черный фосфор и фиолетовый фосфор (из неосновных, экзотических аллотропных модификаций следует отметить коричневый, алый, серый и темно-красный фосфор). Белый фосфор очень токсичен, летуч и самовозгорается на воздухе, так что его практическое применение в натрий-ионных аккумуляторах исключено. Красный фосфор вполне стабилен при обычных условиях и именно он обычно исследуется как материал отрицательного электрода. К сожалению, его электронная проводимость ничтожна, около 10^{-14} См/см (по другим данным 10^{-10} См/см), что вынуждает использовать его в виде композитов с электропроводящими компонентами, обычно с углеродом. Редким исклю-

чением в этом отношении является работа [31], где красный фосфор был изготовлен в виде полых наносфер диаметром около 300 нм с толщиной стенок около 40 нм, причем эти стенки имели сквозную пористость с размером пор около 10 нм. Такая структура обеспечивала устойчивость при объемных изменениях во время внедрения и экстракции натрия, а электроды из этого материала имели удельную емкость в режиме C/5 около 2200 мА ч/г (в расчете на массу фосфора), а в режиме 1С сохраняли емкость около 1000 мА ч/г фосфора после 60 циклов заряда–разряда.

Черный фосфор имеет слоистую кристаллическую структуру и часто используется в виде отдельных 2D-слоев – фосфоренов (по аналогии с графеном) [32–38]. Электронная проводимость черного фосфора достаточно велика, порядка 1 См/см [39]. Определенную сложность представляет получение черного фосфора. Впервые он был синтезирован в 1914 г. [40] при воздействии на белый фосфор повышенных давлений и температур (1.2 ГПа, 200°C). Позже черный фосфор был синтезирован из красного фосфора при несколько меньшем давлении (1 ГПа), но более высокой температуре (900°C) [41]. Уже в 21-м в. были найдены возможности синтеза черного фосфора при температуре 600°C и обычном давлении [42] из красного фосфора с добавлением небольших количеств золота, олова и иодида олова, из которых образовывался Au_3SnP_7 , изоструктурный с черным фосфором. Недавно удалось модифицировать этот синтез и отказаться от использования золота, ограничившись только смесью олова и его иодида [43]. Примерно в это же время черный фосфор был получен при механохимической обработке красного фосфора в высокоэнергетической шаровой мель-

нице [44]. Предполагается, что в шаровой мельнице развивалась температура до 200°C, а давление возрастало до 6 ГПа. В этой же работе высокоэнергетическим помолом был приготовлен композит черного фосфора с углеродом специально для использования в литий-ионных аккумуляторах.

Обратимое внедрение натрия как в аморфный красный, так и в кристаллический черный фосфор протекает по уравнению



Соответствующее этому уравнению значение теоретической удельной емкости по внедрению натрия (т.е. удельной емкости катодного процесса) составляет 2596 мА ч/г. Значение теоретической удельной емкости по экстракции натрия из Na₃P составляет 804 мА ч/г. Процесс (1) протекает через ряд последовательных стадий с образованием промежуточных фосфидов натрия, в том числе, Na₃P₁₁, Na₃P₇, NaP, Na₃P₄ [45]. Такой ступенчатый характер процесса был подтвержден теоретически с применением *ab initio* метода случайного поиска структур (random structure searching, AIRSS) [46] и расчетами с привлечением теории функционала плотности [47]. Полная экстракция ионов натрия из Na₃P заканчивается к потенциалу около 0.4 В относительно натриевого электрода [24, 48].

2. КОМПОЗИТЫ КРАСНОГО ФОСФОРА С УГЛЕРОДОМ

Описано большое разнообразие методов приготовления композитов аморфного красного фосфора с углеродом, из которых наиболее важными являются (а) механохимическая обработка (помол в шаровых мельницах), (б) испарение–конденсация, (в) карботермическое восстановление, (г) золь–гель и другие методы “влажной химии” (wet chemistry routes).

Уже в первой работе, посвященной получению композитов красного фосфора с углеродом помолом в шаровой мельнице [24], было показано, что такой метод приводит к гораздо лучшим результатам, чем простое смешение порошков фосфора и углерода. Композит в этой работе был получен из смеси красного фосфора и сажи Super P в весовом соотношении 7 : 3. Поскольку в работе [24] был использован обычный, а не высокоэнергетический помол в шаровой мельнице, не происходило образования черного фосфора. На основании данных спектроскопии комбинационного рассеяния был сделан вывод, что в данном случае все частицы фосфора были покрыты тонкими углеродными оболочками. Таким образом, шаровой помол приводил как к уменьшению размера частиц, так и к равномерному распределению углерода по объему композита. Уменьшение размера частиц, с одной стороны, обеспечивало хорошие условия твердофазной диффузии (малая диффузионная длина), а с другой стороны предотвраща-

ло разрушение (растрескивание) частиц за счет увеличения удельного объема при натрировании. Равномерное распределение углерода обеспечило достаточно высокую электронную проводимость композита – 3.5×10^{-5} См/см. Частицы композита имели довольно широкое распределение по размерам – от долей до единиц микрон.

В работе [48] композиты аморфного фосфора с сажей Super P получали высокоэнергетическим помолом [49]. Оба компонента в этом композите были рентгеноаморфными, и весь композит можно было уподобить кластерам фосфора в углеродной матрице. Электроды из такого композита изготавливали с использованием карбоксиметилцеллюлозы в качестве связующего. При гальваностатическом циклировании током 250 мА/г в 1 М NaPF₆ в смеси этиленкарбоната с диэтилкарбонатом с небольшой добавкой фторэтиленкарбоната была достигнута начальная емкость 2015 мА ч/г в катодном и 1764 мА ч/г в анодном процессах, что соответствовало начальной кулоновской эффективности циклирования 87%. Авторы предположили, что именно аморфная структура композита обеспечила столь высокие характеристики при обратимом внедрении натрия. В катодном процессе на первом цикле происходило частичное восстановление электролита в диапазоне потенциалов от 1.2 до 0.5 В с образованием пассивной пленки (SEI – solid electrolyte interphase), а гальваностатическая кривая анодного процесса состояла из нескольких более или менее выраженных ступеней, соответствующих последовательному извлечению натрия. Более четко этот процесс был виден на циклических вольтамперограммах, где на анодной ветви проявлялись довольно острые максимумы при потенциалах 0.53, 0.60 и 0.75 В, и широкий максимум при потенциале 1.4 В. Предполагается, что эти максимумы соответствовали извлечению натрия из Na₃P, Na₂P, NaP и NaP₇.

Близкие результаты приводятся также в [50], где отрицательный электрод, приготовленный так же, как в работе [48], использовался в аккумуляторе с положительным электродом, находящимся в контакте с водным электролитом (морской водой).

Сажа – не единственный углеродный материал, который использовался для приготовления композитов с фосфором простым смешением порошков или методом шарового помола. Большой популярностью пользуются различные углеродные наноматериалы. Так, в работе [51] описан активный материал, полученный смешением (перетиранием в лабораторной ступке) порошка красного фосфора (с частицами микронных размеров) с многостенными углеродными нанотрубками. Характерно, что перетирание порошков даже в течение часа не приводило к изменению кристаллической структуры компонентов: спектры комбинационного рассеяния композита и спектры рентгеноструктурного анализа представляли собой аддитивные суммы спектров исходных компонентов. Электронно-микроскопическое исследо-

вание показало, что в композите отдельные частицы фосфора опутаны “паутиной” из углеродных нанотрубок, что и обеспечивало достаточную электронную проводимость всего композита и предохраняло частицы фосфора от разрушения при внедрении и экстракции натрия. Обратимое внедрение натрия в собственно углеродные нанотрубки было незначительным и вносило вклад в емкость около 40 мА ч/г. Обратимая емкость всего композита зависела от соотношения содержания фосфора и углеродных нанотрубок и была максимальна при содержании нанотрубок 30–50%. Эта емкость в расчете на чистый фосфор составляла 2200 мА ч/г на первом цикле и снижалась до 1000 мА ч/г на двадцатом цикле.

В работе [52] описан композит красного фосфора с графеном. Предполагалось, что гибкость графеновых листов и их малая толщина обеспечат их хорошую адгезию к поверхности частиц фосфора, что создаст электропроводную сетку по всему объему композита, а также предотвратит частицы фосфора от агломерации и разрушения при внедрении натрия (аналогично тому, что описано в [53, 54]). Композит в данной работе готовили помолем смеси порошка красного фосфора и графеновых стеков (в соотношении 7 : 3) в шаровой мельнице. При этом происходило расслаивание графеновых стеков на индивидуальные листы, которые образовывали прочные хемосорбционные связи с поверхностью частиц фосфора. Кроме того, происходило измельчение частиц фосфора до субмикронных размеров. Интенсивный шаровой помол приводил к существенному изменению структуры компонентов (в отличие от описанного выше простого перетирания). Полностью изменялись рентгеновская дифракционная картина (композит был рентгеноаморфен) и спектры комбинационного рассеяния (в спектре композита исчезли полосы фосфора и изменилось соотношение полос D и G для графена). При гальваностатическом циклировании электродов из такого композита в режиме C/10 (260 мА/г) разрядная емкость изменилась с 1800 мА ч/г на втором цикле до 1700 мА ч/г на шестидесятом цикле. Таким образом, композит, полученный шаровым помолом смеси фосфора с графеном, показал гораздо лучшие характеристики, чем композит, полученный перетиранием фосфора с углеродными нанотрубками. Даже в режиме 2С композит фосфора с графеном имел емкость более 500 мА ч/г.

Еще лучшие характеристики показал материал, полученный шаровым помолом красного фосфора с аэрогелем восстановленного оксида графена, предварительно обработанного в токе аргона при температуре 1000°C [55]. При циклировании током 100 мА/г электроды с таким композитом демонстрировали емкость около 1800 мА ч/г после 150 циклов.

В работе [56] длительным (40 ч) шаровым помолом смеси красного фосфора с порошком натурального графита (7 : 3) со скоростью 500 об/мин получали композит, состоящий из частиц фосфора с характерным размером 100 нм, покрытых графеновыми листами. Авторы предполагают, что именно длительный шаровой помол привел к расслоению графита на отдельные графеновые листы, которые были стабилизированы хемосорбционными связями с фосфором. Материал обладал весьма скромными характеристиками: в режиме C/10 он имел емкость около 900 мА ч/г и в режиме 1С – около 300 мА ч/г.

Частицы композита красного фосфора с углеродом, покрытые восстановленным оксидом графена описаны также в [57], композит аморфного красного фосфора и нитрида бора с покрытием из графена описан в [58], композиты углерода с очень малым содержанием фосфора – в [59].

В [60] описан электрод, изготовленный шаровым помолом красного фосфора с углеродными нанотрубками, без конструктивной основы (free-standing electrode). Углеродные нанотрубки в данном случае были функционализированы гидроксильными группами, что обеспечивало прочную хемосорбционную связь с поверхностью фосфора. В качестве связующего был применен поперечно-сшитый сополимер карбоксиметилцеллюлозы и лимонной кислоты. Композит фосфора с углеродом был рентгеноаморфен. Введение поперечно-сшитого полимерного связующего привело к повышению стабильности при циклировании, а тесный контакт частиц фосфора с углеродом обеспечил снижение внутреннего сопротивления и позволил заметно увеличить допустимые токовые нагрузки. Электрод в цитируемой работе устойчиво циклировался в режиме C/5 (520 мА/г), его удельная емкость снизилась за 100 циклов с 1700 до 1600 мА ч/г. При токе 5200 мА/г (2С) емкость составила 700 мА ч/г.

Авторы [61] предложили использовать полимерное электропроводное эластичное покрытие для демпфирования объемных расширений при внедрении натрия в фосфор. В этой работе вначале готовили композит красного фосфора с многочисленными углеродными нанотрубками (7 : 3) помолом в шаровой мельнице. Этот композит состоял из частиц размером от долей до нескольких единиц микрон. Затем на эти частицы методом поверхностной полимеризации допамина наносили покрытие из полидопамина толщиной в единицы нм с образованием структуры “ядро–оболочка” (core–shell structure). Среднее содержание полидопамина и фосфора в композите составляло 5.6 и 66% соответственно. Электроды с таким композитом обладали очень высокой стабильностью при циклировании. При токе 2.6 А/г их емкость на протяжении 2000 циклов превышала 700 мА ч/г, а при токе 5.2 А/г емкость на протяжении 5000 циклов не была меньше 450 мА ч/г.

Своеобразным аналогом композита красного фосфора с графеном и углеродными нанотрубками можно считать композитный материал, описанный в [62]. Этот материал получали смешением порошка красного фосфора, нанокластеров сурьмы и медных нановолокон в водной суспензии. Как указывалось во Введении, сурьма сама по себе обладает способностью к обратимому внедрению натрия [63–66] с емкостью более 600 мА ч/г. Предполагалось, что в композитах фосфора с сурьмой может проявиться определенный синергизм. Коллоидные нанокластеры сурьмы с характерным размером 20 нм получали восстановлением трихлорида сурьмы боргидридом натрия. Активную массу электродов получали смешением суспензии нанокластеров сурьмы, порошка красного фосфора, медных нановолокон и карбоксиметилцеллюлозы в качестве связующего. В этой массе частицы фосфора размером 200–500 нм были покрыты нанокластерами сурьмы и опутаны нановолокнами меди. При гальваностатическом циклировании падение емкости для композитных P/Sb/Cu электродов было заметно меньше, чем для электродов из чистого фосфора. На композитных электродах при токе 125 мА/г была зарегистрирована емкость более 1300 мА ч/г после тридцатого, и более 1100 мА ч/г после пятидесятого циклов. При токе 2000 мА/г композитный электрод демонстрировал емкость более 900 мА ч/г. Таким образом, емкость тройного композита превышала аддитивную емкость отдельных компонентов.

Подобный эффект от шарового помола красного фосфора с добавлением 17% порошка железа описан в [67]. В этой работе показано, что если электрод, активная масса которого содержала 50% чистого красного фосфора, 25% сажи и 25% полиакриловой кислоты в качестве связующего, циклировался током 0.4 А/г, его емкость за 30 циклов снизилась от 1500 до 100 мА ч/г, то при циклировании такого же электрода, в котором чистый фосфор был заменен на композит с 17% железа, емкость снизилась с 1500 до 1400 мА ч/г. Авторы не объясняют причину такого благоприятного действия добавки железа, хотя и отмечают, что эта добавка способствовала заметному росту электронной проводимости композита.

Смешение и шаровой помол являются простыми, но не самыми эффективными методами создания композитов фосфора с углеродом. Гораздо более изящный метод – это метод испарения–конденсации. В этом методе фосфор испаряется в одной части аппарата, пары переносятся в другую часть и конденсируются там на подходящем углеродном носителе. В качестве носителя используются различные углеродные материалы с развитой поверхностью. При синтезе композитов методом испарения–конденсации очень важным является соблюдение правильного температурного режима. Фосфор из паровой фазы осаждается на поверхности углерода в виде белой

аллотропной модификации. При охлаждении эта модификация трансформируется в красную при температуре около 260°C, поэтому необходимо достаточно долго выдержать композит при этой температуре, чтобы в готовом продукте не оставалось следов белого фосфора.

Впервые метод испарения–конденсации был применен для получения активного материала для литий-ионных аккумуляторов [68, 69]. Применительно к натрий-ионным аккумуляторам этот метод впервые был использован в 2015 г. в работах [70, 71]. В работе [70] в качестве углеродного материала были выбраны одностенные нанотрубки (обладающие лучшими механическими свойствами, чем многостенные нанотрубки). Смесь красного фосфора и углеродных нанотрубок (4 : 1) запаивали в стеклянную ампулу под вакуумом. Ампулу нагревали до температуры 600°C и выдерживали при этой температуре 2 ч. Затем ампулу охлаждали до температуры 280°C и выдерживали при этой температуре в течение 2 сут для полного перевода белого фосфора в красный. Электроды из такого композита устойчиво циклировались при токе 50 мА/г (в расчете на массу всего композита) в течение 50 циклов практически без снижения емкости, составлявшей около 700 мА ч/г. При токе 1000 мА/г обратимая емкость составила 500 мА ч/г.

В работе [71] углеродным материалом были волокна, допированные азотом. Такие волокна диаметром около 100 нм получали термообработкой волокнистого полипиррола при температуре 600°C в инертной атмосфере. Для получения композитов смесь равных частей красного фосфора и углеродных волокон помещали в герметичную ампулу из нержавеющей стали, заполненную аргоном, нагревали до температуры 450°C и выдерживали при этой температуре 3 ч. Затем ампулу охлаждали до температуры 260°C и выдерживали 18 ч. Хотя содержание фосфора в исходной шихте составляло 50%, его содержание в композите, определенное термогравиметрическим анализом, было всего 27.5%. При циклировании электродов с таким композитом током 100 мА/г их емкость снижалась от 850 мА ч/г на 10-м цикле до 730 мА ч/г на 55-м цикле.

Вообще метод испарения–конденсации для приготовления композитов красного фосфора с углеродом оказался очень популярным, и был применен для большого разнообразия углеродных материалов. Так, в работе [72] в качестве углеродной матрицы для конденсации паров фосфора были использованы углеродные нанотрубки, покрытые снаружи активированным углем. Для изготовления подобной матрицы суспензию углеродных нанотрубок в водном растворе D-глюкозы с добавкой додецилсульфата натрия подвергали термообработке в автоклаве при температуре 190°C в течение 15 ч до получения коричневого прекурсора, который затем сушили и карбонизовали при температуре 800°C в атмосфере аргона для получения нанотрубок с углеродным покры-

тием. Это покрытие затем активировали в смеси с твердым КОН при температуре 800°C также в атмосфере аргона. Для приготовления фосфорно-углеродного композита получившийся материал смешивали с красным фосфором и подвергали термообработке в герметичном стакане из нержавеющей стали в атмосфере аргона. Соотношение количеств фосфора и углерода в шихте менялось от 1.25 : 1 до 4 : 1. Термообработку проводили при температуре 500°C в течение 3 ч и затем при температуре 260°C в течение 15 ч. В результате на нанотрубке диаметром около 20 нм нарастал слой активированного угля толщиной около 50 нм. Микропоры в этом слое были заполнены красным фосфором, а мезопоры оставались пустыми и были предназначены для демпфирования изменений объема при внедрении натрия в фосфор. При циклировании электрода с композитом, приготовленном из шихты с соотношением количество фосфора и углерода 3 : 1, начальная емкость составила около 1500 мА ч/г (в расчете на весь композит) в режиме C/5. За 50 циклов она снизилась до 1300 мА ч/г. При циклировании такого же электрода в режиме 6C емкость композита снизилась с 700 до 500 мА ч/г за 500 циклов.

Так называемый упорядоченный мезопористый углерод СМК-3 был использован в качестве матрицы для изготовления композита с фосфором методом испарения–конденсации в работе [73]. Упорядоченный мезопористый углерод получают темплатным синтезом с использованием темплата, в частности, из диоксида кремния, при карбонизации полимеров [74, 75]. Материал СМК-3 состоит из одинаковых параллельных углеродных стержней, упакованных в гексагональные пучки. Красный фосфор конденсируется в порах между углеродными стержнями. Такая структура обеспечивает достаточную электронную проводимость композита, демпфирование объема при внедрении натрия, доступность жидкого электролита к частицам фосфора. При циклировании подобного электрода в режиме C/5 емкость композита снизилась за 60 циклов с 1000 до 750 мА ч/г или от 2600 до 2100 мА ч/г фосфора, а в режиме 10C она составила 250 мА ч/г композита или 600 мА ч/г фосфора.

В стремлении избежать появления белого фосфора в методе испарения–конденсации авторы [76] модернизировали этот метод, введя ступенчатую термообработку. В качестве углеродной матрицы в этой работе были использованы микропористый углерод YP-80F компании Kuraray Chemicals (Япония), а также многостенные углеродные нанотрубки. Смесь красного фосфора и углеродного материала в запаянной вакуумной ампуле нагревали и выдерживали при температуре 450°C в течение 3 ч, затем ампулу медленно (1°C/мин) охлаждали до температуры 280°C и выдерживали при этой температуре в течение 24 ч. После этого ампулу вновь нагревали до температуры 340°C,

выдерживали при этой температуре 2 ч и затем медленно (0.2°C/мин) охлаждали до температуры 190°C. При дальнейшем охлаждении до комнатной температуры скорость изменения температуры уже не контролировали. Исходный порошок фосфора состоял из частиц размером около 50 мкм, размер пористых частиц YP-80F был 10–15 мкм, длина углеродных нанотрубок – от 10 до 30 мкм. Характерный размер микропор в YP-80F составлял менее 2 нм. Фосфор конденсировался внутри этих микропор (что и определяло размер частиц фосфора) или на внешней поверхности углеродных нанотрубок. Размер частиц фосфора в композите с углеродными нанотрубками заметно превосходил размер частиц фосфора в композите с YP-80F. Такое различие в характерном размере частиц фосфора определяло и различие в характеристиках соответствующих электродов. При гальваностатическом циклировании электрода с композитом на основе YP-80F в режиме C/5 начальная емкость составляла 818 мА ч/г композита или 1160 мА ч/г фосфора. После 100 циклов эта величина снизилась до 1060 мА ч/г фосфора. Для композита с углеродными нанотрубками начальные характеристики (в расчете на массу фосфора) были практически такими же, как и для композита с YP-80F, но после 100 циклов его емкость снизилась до 480 мА ч/г фосфора.

Поскольку конденсирующиеся на стенках микропор молекулы P₄ имеют вполне определенный конечный размер, существует также определенный оптимальный диаметр пор в материале углеродной матрицы, при котором концентрация фосфора в единице объема максимальна. Такие расчеты проведены в работе [77]. Показано, что оптимальный диаметр пор составляет 2 нм. Для пор с диаметром 0.5, 1, 1.5, 2 и 3 нм концентрация фосфора в поре составляет 0, 10, 13, 13.5 и 6.5 нм⁻³.

Гибкий электрод без специальной конструктивной основы (free-standing electrode) описан в работе [78]. Этот электрод представляет из себя сборку из нескольких слоев графена, допированного азотом (каждый слой состоит из нескольких индивидуальных графеновых листов), между которыми находятся слои аморфного красного фосфора. Электрод изготавливается методом испарения–конденсации, при этом происходит расслаивание графена и обеспечивается равномерное распределение фосфора в межслоевых пространствах [79, 80]. Образование связей между атомами фосфора и углерода обеспечивает целостность всей структуры, а графеновые листы обеспечивают высокую электронную проводимость композита. Описываемый электрод показал очень высокую стабильность при циклировании: при разряде током 800 мА/г (примерно C/2) падение емкости в течение 350 циклов составило 0.002% за цикл. Емкость при токах 800 и 1500 мА/г составляла 1100 и 800 мА ч/г.

Оригинальный метод синтеза композитов фосфора с углеродом с использованием глубокого охлаждения предложен в работе [81]. В соответствии с этим методом вначале флотацией суспензии порошка красного фосфора в воде отбирается фракция наночастиц фосфора размером 100–150 нм. Затем готовится водная суспензия смеси этой фракции с оксидом графена. При ультразвуковой обработке этой суспензии происходит расслаивание оксида графена на отдельные листы. Затем эта суспензия обрабатывается жидким азотом, при этом происходит скручивание листов оксида графена, которые захватывают внутрь образующихся свитков наночастицы фосфора. Таким образом получают частицы композита фосфора с оксидом графена со структурой стручков. Завершающей операцией является восстановление оксида графена парами гидрата гидразина. Электроды с таким композитом, содержащем 52% фосфора, стабильно циклировались при токе 250 мА/г в течение 150 циклов; удельная емкость при этом была 2355 мА ч/г фосфора. Даже при токе 4 А/г емкость была около 1000 мА ч/г фосфора.

В работе [82] подобные композиты из свитков графена, в которые инкапсулированы частицы красного фосфора, использовались в качестве прекурсора для синтеза основного композита. На этот прекурсор из паровой фазы осаждалось покрытие из полипиррола. Полученный материал запаивали в ампулу с аргоном и выдерживали 20 мин при температуре 400°C, после чего быстро охлаждали (закалка). При такой термообработке происходила карбонизация полипиррола и перераспределение фосфора по объему композита (перенос по газовой фазе). Несмотря на значительное усложнение синтеза по сравнению с работой [81], получившийся результат показал характеристики, близкие к характеристикам материала, полученного в [81].

Близкий подход к созданию композитов красного фосфора с графеном (точнее, с восстановленным оксидом графена) описан в [83]. Здесь смесь красного фосфора с восстановленным оксидом графена (в соотношении 3 : 1) запаивали в вакуумную кварцевую ампулу и выдерживали ее при температуре 600°C в течение 15 мин, а затем при температуре 280°C в течение 10 ч. Такой упрощенной процедуры испарения–конденсации оказалось достаточно, чтобы получить композит с вполне приемлемыми характеристиками. При плотности тока около 1600 мА/г емкость такого электрода снизилась за 300 циклов с 1100 до 900 мА ч/г.

Еще более упрощенная методика изготовления композитов красного фосфора с углеродом за счет испарения–конденсации предложена в работе [84]. В качестве источника углерода в этой работе была использована рисовая шелуха. Весь процесс испарения–конденсации проводили при температуре 450°C в течение 3 ч. В статье [84] не приводит-

ся никаких данных о наличии или отсутствии белого фосфора в окончательном продукте.

В [85] использован комбинированный метод изготовления композита красного фосфора с углеродом. Здесь вначале проводили шаровой помол смеси фосфора, сажи и углеродных нанотрубок, а затем подвергали термообработке в запаянной ампуле под вакуумом при температуре 455°C в течение 12 ч. Полученный материал устойчиво циклировался в течение 200 циклов при токе 150 мА/г, но с довольно малой емкостью – около 300 мА ч/г.

Различные варианты синтеза композитов красного фосфора с углеродом методом испарения–конденсации описаны также в [86–88].

Другие методы синтеза композитов красного фосфора с углеродом применительно к электродам натрий-ионных аккумуляторов распространены гораздо меньше. Например, в методе карботермического восстановления проводят термообработку оксида фосфора с органическим веществом, которое карбонизируется и восстанавливает оксид фосфора. Подобный синтез описан, в частности, в [89]. В результате такого синтеза получается композит, состоящий из частиц красного фосфора размером около 10 нм в углеродной матрице. Электроды из такого композита при циклировании в режиме C/5 показали начальную удельную емкость около 1100 и 900 мА ч/г после 150 циклов.

В работе [90] описан довольно сложный гидротермальный метод синтеза композита красного фосфора с углеродом. Здесь водную суспензию красного фосфора выдерживают 24 ч в автоклаве при температуре 200°C. Затем твердую фазу помещают в разбавленный водный раствор полиаллиламинхлорида, где проводят седиментацию. Из верхней части суспензии центрифугированием выделяют “квантовые точки”, а из нижней части – сетку из волокон красного фосфора. Затем готовят композиты из “квантовых точек” с восстановленным оксидом графена и из фосфорных волокон также с восстановленным оксидом графена. Лучший из полученных материалов, т.е. композит квантовых точек с восстановленным оксидом графена показал емкость около 900 мА ч/г после 900 циклов в режиме C/5.

Электрод без конструктивной основы и связующего (free-standing electrode) из углеродных волокон с наночастицами фосфора был изготовлен в работе [91]. Композитные волокна изготавливали методом электроспиннинга. Описанный электрод при циклировании током 2000 мА/г имел емкость около 700 мА ч/г после 1000 циклов, что следует признать весьма хорошим показателем.

3. ЧЕРНЫЙ ФОСФОР И ФОСФОРЕНА

Как уже указывалось в разделе 1, электронная проводимость черного фосфора достаточно велика, так что нет необходимости изготавливать его композиты с углеродом ради снижения омиче-



Рис. 2. Схематическое изображение структуры черного фосфора.

ских потерь. В то же время слоистая структура черного фосфора (рис. 2) предопределяет его использование в виде фосфоренов, т.е. 2D-структур, аналогичных графену и силицину [92]. Структура черного фосфора предопределяет сильную анизотропию транспортных и упругих свойств [93, 94], причем прослеживается двойная анизотропия: ионы натрия диффундируют по туннелям перпендикулярно направлению цепей [95], а упругая деформация распространяется по атомным цепям [96].

Анализ механизма внедрения натрия в черный фосфор, выполненный из первых принципов [97, 98], показывает, что первые порции натрия внедряются за счет интеркаляции, при этом объемные изменения ничтожны, а после достижения состава NaP_4 начинается разрыв P–P связей, образование соединений Na_xP (вплоть до Na_3P), и происходит заметное увеличение удельного объема. Именно поэтому приходится прибегать к созданию композитов черного фосфора с углеродом, который должен демпфировать объемные изменения при внедрении натрия. С использованием теории функционала плотности в работе [99] обоснована повышенная скорость диффузии натрия в черном фосфоре.

Применительно к натрий-ионным аккумуляторам черный фосфор используется, в основном, в виде фосфоренов, лишь в единичных работах объектом исследования был не расслоенный черный фосфор. Так, в работе [100] активную массу электрода изготавливали из смеси порошка черного фосфора и ацетиленовой сажи. Эту смесь обрабатывали в шаровой мельнице в инертной атмосфере. В качестве связующего в этой работе был использован полиакрилат натрия. Соотношение черного фосфора, сажи и полиакрилата натрия в активной массе было 46 : 32 : 22. При циклировании такого электрода в 1 М NaPF_6 в смеси этиленкарбоната с диэтилкарбонатом током

125 мА/г емкость снизилась с 1500 до 900 мА ч/г за 25 циклов. Столь сильная деградация была связана с восстановлением электролита с образованием объемных продуктов, не защищающих поверхность фосфора от дальнейшего взаимодействия с электролитом. Добавки в электролит 1% винилкарбоната или 5% фторэтиленкарбоната способствовали образованию более плотных и тонких SEI. В результате циклическая стабильность электрода возросла и в электролитах с обоими типами добавок емкость за первые 25 циклов снижалась с 1600 до 1500 мАч/г.

Композит из смеси черного фосфора с графитом (7 : 3) готовили обработкой в шаровой мельнице в работе [101]. Хотя электроды с таким композитом циклировали в электролите с добавкой фторэтиленкарбоната, деградация емкости при циклировании была очень большой: за первые 20 циклов при токе 100 мА/г емкость снизилась с 1300 до 200 мА ч/г. Основной причиной деградации было механическое разрушение электрода и отслаивание активной массы от токоотвода.

Композит из смеси черного фосфора, сажи Ketjenblack и многостенных углеродных нанотрубок (в весовом соотношении 7 : 2.5 : 0.5) был получен высокоэнергетическим помолотом в работе [102]. Предполагалось, что углеродные нанотрубки обеспечат электронную проводимость всего композита и его прочность, сажа обеспечит развитую поверхность контакта с электролитом. Полученный композит обладал лучшими характеристиками, чем в [100]. С использованием 1 М раствора NaPF_6 в пропиленкарбонате с добавкой 2% фторэтиленкарбоната при токе 416 мА/г разрядная емкость снизилась с 2000 до 1800 мА ч/г за 50 циклов. На примере этого композита была показана существенная роль природы электролита в стабильности циклирования. В тех же условиях с использованием раствора NaClO_4 в пропиленкарбонате с добавкой фторэтиленкарбоната емкость к пятидесятому циклу снизилась до 1400 мА ч/г.

В работе [103] описан композит из модифицированного (поверхностно функционализированного) черного фосфора и восстановленного оксида графена. Для поверхностной модификации черного фосфора вначале готовили суспензию черного фосфора в N-метилпирролидоне, к которой добавляли 4-нитробензол-диазоний и $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NPF}_6$. Затем готовили суспензию такого модифицированного продукта в N-метилпирролидоне, добавляли туда оксид графена и помещали в сольватермический реактор, куда добавляли также КОН для предотвращения окисления фосфора [104]. Синтез композита проводили 6 ч при температуре 140°C, оксид графена при этом восстанавливался. На основании данных спектроскопии комбинационного рассеяния и инфракрасной спектроскопии был сделан вывод, что в композите образовались связи атомов фосфора с атомами углерода как из восстановленного окси-

да графена, так и из нитробензола. Электроды с таким композитом при токе 100 мА/г имели емкость около 1300 мАч/г после 50 циклов, а при токе 1000 мА/г устойчиво циклировались в течение 200 циклов с емкостью около 700 мА ч/г.

Модификация поверхности черного фосфора полиэтилендиокситиофеном (PEDOT), стабилизирующая тонкопленочную структуру, каждый элемент которой состоял из нескольких слоев фосфорена, описана в [105]. Такая структура является промежуточной между объемным фосфором и фосфореном; в англоязычной литературе она получила название FL-BP (few-layer black phosphorus) [106–111]. Для создания такой структуры кристаллический черный фосфор перетирали в ступке с небольшим количеством диметилформамида. Получившуюся смесь разбавляли диметилформамидом и полученную суспензию обрабатывали ультразвуком на ледяной бане. При этом происходила эксфолиация кристаллов фосфора с образованием тонкослойных элементов. Далее этот продукт подвергали сольвотермической обработке в диметилформамиде при температуре 180°C, и получившийся материал диспергировали в этиловом спирте, куда затем вводили этилендиокситиофен и после его адсорбции на поверхности тонкослойных элементов проводили полимеризацию с образованием нановолокон PEDOT, прочно связанных с поверхностью черного фосфора. Электроды с таким активным материалом имели при плотности тока 100 мА/г начальную емкость около 1500 мА ч/г, которая после 100 циклов снижалась до 1000 мА ч/г, причем основная деградация происходила в начальный период циклирования (20–25 циклов).

Преимущества собственно фосфорена как материала отрицательного электрода натрий-ионных аккумуляторов теоретически обоснованы в [112, 113], где расчетами из первых принципов определены значения энергии адсорбции натрия, теоретическая удельная емкость и диффузионные барьеры. Показано, что при достаточно большом внедрении натрия в фосфорен последний приобретает металлическую проводимость, а энергетический барьер для диффузии натрия составляет всего 0.04 эВ, что обеспечивает высокую удельную мощность таких электродов. В [114] теоретически показано, что адсорбция и диффузия натрия на фосфорене зависят от структурных дефектов последнего.

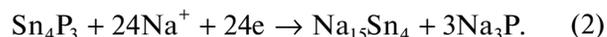
Композит фосфорена с графеном описан в [115]. Оба компонента готовили из массивных материалов (черного фосфора и графита) методом жидкостной эксфолиации из N-метилпирролидона [109, 116]. Наилучшую стабильность при циклировании имели композиты с атомными соотношениями углерода к фосфору 3.5 : 1 и 2.8 : 1. На электродах с такими композитами была получена обратимая емкость 2440 мА ч/г (в расчете на массу фосфора) при циклировании в режиме C/50, 1450 мА ч/г в режиме 3C и 645 мА ч/г в ре-

жиме 10C. При циклировании в режиме C/50 падение емкости составило 0.16% за цикл.

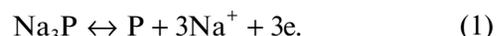
С использованием теории функционала плотности в работе [117] показано, что графен в подобных композитах может быть заменен на гексагональный нитрид бора.

4. ФОСФИДЫ

Фосфиды металлов не менее популярны как материал отрицательных электродов натрий-ионных аккумуляторов, чем композиты фосфора. Первым таким материалом был фосфид олова Sn₄P₃ [118], имеющий слоистую структуру [119]. В этой работе фосфид олова был получен высокоэнергетическим шаровым помолом порошков олова и красного фосфора в атмосфере аргона. Активная масса электродов здесь состояла из 70% фосфида олова, 10% сажи Super P и 20% полиакриловой кислоты в качестве связующего. На разрядных (анодных) гальваностатических кривых, полученных при плотности тока 100 мА/г в электролите с добавкой фторэтиленкарбоната отмечались площадки при потенциалах около 0.2 и 0.55 В (Na⁺/Na). Общая разрядная емкость составила около 720 мАч/г и практически не изменялась в течение 100 циклов. Предполагается [120], что при внедрении натрия первоначально происходит распад фосфида с образованием наночастиц Na₁₅Sn₄ и Na₃P:



В дальнейшем происходит обратимое внедрение натрия уже в наночастицы олова и фосфора:



Поскольку Sn₄P₃ имеет довольно высокую плотность, 5.18 г/см³, волюмометрическая емкость такого фосфидного электрода была намного больше, чем для других материалов (теоретическое значение волюмометрической емкости по данным [118] составляет 6650 мА ч/см³).

В работе [120] изучали композит Sn₄P₃ с сажой (7 : 3), полученный шаровым помолом. Характеристики полученных электродов были даже лучше, чем в работе [118]: при циклировании с плотностями тока 50, 100, 200, 500 и 1000 мА/г емкость составила 820, 650, 560, 435 и 350 мА ч/г. Аналогичный композит, где сажа была заменена на смесь аморфных фосфора и олова, описан в [121]. Электроды с таким композитом имели при токе 100 мА/г начальную разрядную емкость 890 мА ч/г. Даже в режиме 10 C (5000 мА/г) электроды устойчиво циклировались с емкостью 165 мА ч/г.

В работе [122] фосфид олова Sn₄P₃ был синтезирован сольвотермическим методом из раствора SnCl₂ в смеси этанола и диметилформамида, куда были добавлены борогидрид натрия и белый фос-

фор. Электроды с таким активным материалом при циклировании с плотностью тока 50 мА/г имели начальную обратимую емкость около 700 мА ч/г, но уже к десятому циклу она снижалась до 300 мА ч/г, так что практического значения подобный метод синтеза не имел.

В [123] описан композит со структурой “ядро–оболочка” (core–shell structure), где ядром служит Sn_4P_3 , а оболочка изготовлена из углерода. Синтез такого композита был довольно сложным. Вначале гидротермическим синтезом из станната калия [124] получали полые наносферы диоксида олова диаметром около 200 нм. На их поверхность наносили глюкозу и подвергали гидротермической обработке в атмосфере смеси аргона с водородом. При пиролизе глюкозы образовывалась углеродная оболочка, и под воздействием этой оболочки и водорода происходило восстановление оксида олова с образованием металлического оловянного ядра в углеродной оболочке [125]. На последней стадии суспензию смеси таких наночастиц ($\text{Sn}@\text{C}$) и красного фосфора в этилендиаминае подвергали мягкой (200°C) сольватермической обработке, при которой получались наночастицы $\text{Sn}_4\text{P}_3@\text{C}$ [126]. Предполагалось, что получившаяся структура “ядро Sn_4P_3 –оболочка углерод” будет обладать существенными преимуществами перед другими структурами. Внутреннее пространство между ядром и оболочкой должно компенсировать объемные изменения при внедрении натрия в ядро. SEI будет образовываться на внешней поверхности углеродной оболочки и не будет претерпевать циклических разрушений и залечиваний. Наконец, углеродная оболочка, обладающая как электронной, так и ионной проводимостью, должна обеспечить хорошие транспортные свойства композита. Частично эти ожидания оправдались. При циклировании в режиме 1.5С электрод с таким композитом демонстрировал начальную емкость более 500 мА ч/г, и емкость после 400 циклов около 360 мА ч/г.

Сходная техника была применена в работе [127] для создания композитов Sn_4P_3 с восстановленным оксидом графена. Вначале суспензию оксида графена в водном растворе SnCl_2 восстанавливали боргидридом натрия с образованием композита наночастиц олова с восстановленным оксидом графена [128], а затем суспензию этого композита и красного фосфора в этилендиаминае подвергали сольватермической обработке. Электроды с таким композитом выдержали 1500 циклов при токе 1000 мА/г с емкостью не менее 360 мА ч/г.

Композит Sn_4P_3 с аэрогелем графена, демонстрирующий емкость около 650 мА ч/г после 100 циклов при токе 100 мА/г, описан в недавней работе [129].

Sn_4P_3 – не единственный фосфид олова, предлагающийся в качестве материала отрицательного электрода натрий-ионных аккумуляторов. В ра-

боте [130] впервые предложен фосфид олова состава Sn_4P_3 , теоретическая емкость которого по внедрению натрия превышает теоретическую емкость Sn_4P_3 (1616 мА ч/г против 1133 мА ч/г). Композит Sn_4P_3 с углеродом готовили шаровым помолом смеси олова, красного фосфора и сажи, при этом на самой ранней стадии помола образовывался хрупкий SnP_3 , который впоследствии измельчался до нанометрового состояния. Сажа при этом дезинтегрировалась на эластичные нанопластины, которые покрывали поверхность частиц фосфида олова [131, 132]. Электроды с таким композитом испытывались в несколько необычных условиях: в качестве электролита был использован 1 М раствор NaClO_4 в эквивалентной смеси фторэтиленкарбоната и диметилкарбоната. При циклировании током 150 мА/г в течение 150 циклов емкость сохранялась на уровне 800 мАч/г. Даже при токе 2560 мА/г емкость была около 400 мА ч/г.

Из других фосфидов в качестве активных материалов отрицательных электродов натрий-ионных аккумуляторов исследовались фосфиды никеля, меди, железа, кобальта, германия, селена и кремния.

Первая работа по фосфидам никеля относится к 2014 г. [133]. Объектом исследования здесь был фосфид состава NiP_3 , как наиболее богатый фосфором, и, следовательно, имеющий максимальную теоретическую емкость по внедрению натрия – 1591 мА ч/г. NiP_3 в этой работе синтезировали или спеканием порошков никеля и красного фосфора в вакуумной ампуле при температуре 700°C , или шаровым помолом таких же порошков в атмосфере аргона. Электродные характеристики материала, полученного высокотемпературным синтезом, оказались несколько лучше. При измерениях в 1 М растворе NaClO_4 в пропиленкарбонате с добавкой 5% фторэтиленкарбоната его емкость в режиме С/10 на протяжении 20 циклов была не менее 1000 мА ч/г. Описаны также и фосфиды никеля, обедненные фосфором. Например, в [134] приводятся данные о композите Ni_2P с графеном со структурой “ядро–оболочка”. Такие соединения имеют довольно низкие значения емкости и не представляют интереса для разработки натрий-ионных аккумуляторов. То же можно сказать и о более поздних работах [135–138].

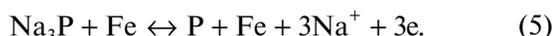
Описанные в литературе фосфиды меди также представляют скорее академический интерес, так как они обладают скромной емкостью по внедрению натрия. Так, в [139] описан композит богатого фосфором фосфида меди CuP_2 с сажой Super P. Собственно фосфид меди синтезировали высокоэнергетическим шаровым помолом порошков меди и красного фосфора в атмосфере аргона, а композит готовили последующим шаровым помолом смеси CuP_2 с сажой (7 : 3). Емкость электродов из такого композита при циклировании в растворе 1 М NaClO_4 в смеси этиленкарбоната с

диэтилкарбонатом с добавкой фторэтиленкарбоната плотностью тока 150 мА/г снизилась за 30 циклов с 500 до 420 мА ч/г. Близкие результаты получены в [140], где исследовался композит CuP_2 с ацетиленовой сажой, также приготовленный шаровым помолом. В [141] описан электрод без конструктивной основы (free-standing electrode), изготовленный из нановолокон Cu_3P . Для изготовления такого электрода медную фольгу обрабатывали раствором щелочи с добавкой персульфата аммония, при этом на фольге нарастали нановолокна гидроксида меди. Эти волокна обрабатывали гипофосфитом натрия и переводили в Cu_3P . При циклировании током 100 мА/г емкость такого электрода (в расчете на Cu_3P) снизилась за 50 циклов с 300 до 250 мА ч/г.

Из фосфидов железа применительно к натрий-ионным аккумуляторам исследован только FeP . Композиты из коммерческого FeP и графита, синтезированные шаровым помолом, описаны в [142, 143]. Предполагается, что при первоначальном внедрении натрия образуются наночастицы Na_3P и железа



а в дальнейшем происходит обратимое внедрение натрия в фосфор, а железо составляет некую инертную матрицу



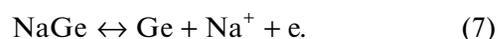
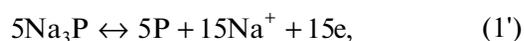
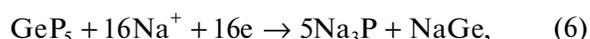
Кроме того, возможно обратимое внедрение натрия в графит, но поскольку емкость графита намного меньше, чем емкость фосфора, в [142] было показано, что емкость чистого фосфида железа превышает емкость его композита с графитом. В [143] показано, что характеристики электродов на основе фосфида железа с графитом в значительной степени зависят от природы связующего: комбинированное связующее из карбоксиметилцеллюлозы и полиакриловой кислоты обеспечивает гораздо более высокую обратимую емкость и меньшую деградацию при циклировании, чем карбоксиметилцеллюлоза, и тем более, поливинилиденфторид.

В [144] описан намного более изощренный композит из FeP и углеродных нанотрубок с углеродным покрытием. Вначале из суспензии многостенных углеродных нанотрубок (CNT) в растворе хлорида железа готовили композит углеродных нанотрубок с FeOOH . Затем с использованием тетраэтилортосиликата натрия на него наносили покрытие из диоксида кремния. Затем на образовавшийся композит CNT@FeOOH@SiO_2 наносили покрытие из допамина и после полимеризации последнего подвергали пиролизу, в результате которого проходили дегидратация FeOOH и карбонизация полидопамина. Образовавшийся композит $\text{CNT@Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{C}$ обрабатывали гипофосфитом натрия для перевода Fe_3O_4 в FeP и выщелачивали диоксид кремния. Электроды с та-

ким композитом при плотности тока 100 мА/г демонстрировали емкость около 400 мА ч/г в течение 100 циклов.

Обратимое внедрение натрия в фосфид кобальта CoP , синтезированный шаровым помолом порошков кобальта и красного фосфора, исследовано в работе [145]. Электроды с таким фосфидом в 1 М растворе NaClO_4 в смеси этиленкарбоната с диэтилкарбонатом с добавкой фторэтиленкарбоната имели начальную емкость около 500 мА ч/г, но после 25 циклов она снизилась до 300 мА ч/г, что делает сомнительными перспективы использования фосфида кобальта в натрий-ионных аккумуляторах. Авторы [146] описали комбинированный композит со структурой “ядро–оболочка”, содержащий фосфиды кобальта и железа. Исходным веществом при синтезе этого композита была берлинская лазурь в виде микрокубиков. Такие микрокубики с ребром около 1 мкм синтезировали из желтой кровяной соли по методике, описанной в [147]. Кубики берлинской лазури диспергировали в растворе ацетата кобальта и после обработки такой суспензии аммиаком получали микрокубики берлинской лазури покрытые слоем Co(OH)_2 . Затем на них наносили тонкий слой оксида графена, и полученные трехслойные образования обрабатывали гипофосфитом натрия для восстановления оксида графена и перевода гидроксида кобальта в фосфид CoP и перевода берлинской лазури в фосфид железа FeP . Получался композит, частицы которого состояли из кубических оболочек из CoP , внутри которых находились частицы FeP с тонким углеродным покрытием, и все эти образования находились в “паутине” из графена. Электроды с таким изощренным композитом устойчиво циклировались в 1 М растворе NaClO_4 в пропиленкарбонате с добавкой фторэтиленкарбоната. За 200 циклов при плотности тока 100 мА/г их емкость снизилась с 550 до 480 мА ч/г. Близкие характеристики имели электроды, в которых частицы CoP с углеродным покрытием были распределены в пенонике с покрытием из графена [148].

Многообещающим материалом оказался фосфид германия GeP_5 . Исследования композита этого материала с графитом (7 : 2), приготовленного шаровым помолом, описаны в [149]. Сам по себе фосфид германия также был синтезирован шаровым помолом из элементов. Поскольку германий обладает способностью к обратимому внедрению натрия [150], предполагалось, что при первой катодной поляризации фосфида германия будут образовываться соединения натрия с германием и фосфором, а при дальнейшем циклировании оба компонента будут функционировать независимо:



И действительно, электроды с композитом фосфида германия с графитом устойчиво циклировались в течение 60 циклов с емкостью от 1200 до 1000 мА ч/г при плотности тока 100 мА/г. При плотности тока 1500 мА/г емкость была около 800 мА ч/г, что можно считать очень хорошим показателем.

Близкие результаты были получены в работе [151] для композитов GeP_3 с сажей Super P, несмотря на различие в составах фосфидов германия.

Определенный интерес представляет также аморфный фосфид селена Se_4P_4 , который может быть синтезирован шаровым помолом из элементов. В [152] показано, что электроды из аморфного фосфида селена имеют емкость около 1000 мА ч/г при плотности тока 50 мА/г и около 300 мА ч/г при плотности тока 3000 мА/г и устойчиво циклируются, по крайней мере, в течение 60 циклов. Работоспособность аморфного фосфида селена P_4Se_3 подтверждена также в работе [153].

В [154] описаны электроды из наностержней фосфида вольфрама WP, выращенных на углеродной ткани. На таких электродах получена емкость более 500 мА ч/г при токе 100 мА/г и достигнута наработка более 1000 циклов при циклировании током 2 А/г.

В работе [155] была предпринята попытка использовать в качестве отрицательного электрода фосфид кремния SiP_2 , однако она оказалась неудачной: уже за 15 циклов емкость в режиме C/2 равномерно снизилась с 800 до 400 мА ч/г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работы по использованию фосфора в отрицательных электродах натрий-ионных аккумуляторов начались в 2013 г., но уже стало ясно, что фосфор — это лучший материал для этих целей. Экспериментально показано, что электроды на основе фосфора могут разряжаться с удельной емкостью, близкой к теоретической (около 2600 мА ч/г при внедрении натрия в фосфор и около 800 мА ч/г при его извлечении из Na_3P). Есть данные о достигнутом ресурсе электродов на основе фосфора около 5000 циклов. По этим показателям фосфор значительно превосходит твердый углерод, который до последнего времени считался лучшим выбором для натрий-ионных аккумуляторов. Фосфор используется как в виде красной аллотропической модификации, так и в виде черного фосфора (главным образом в виде фосфоренов), а также в виде соединений — фосфидов. Красный фосфор, с учетом низкой электронной проводимости, используется в виде композитов, обычно, с углеродом. В обзорных статьях [38, 40, 111] черный фосфор назван “восходящей звездой” в энергетике, однако как следует из настоящего обзора, характеристики электродов на основе красного фосфора, в целом, не уступают

характеристикам электродов из его черного аналога. Характеристики электродов на основе фосфидов несколько скромнее, и перспективы таких материалов пока не ясны. В литературе имеются многочисленные сообщения об использовании фосфора в литий-ионных аккумуляторах. В целом, характеристики электродов по обратимому внедрению лития превосходят характеристики натриевых аналогов, но применительно к литий-ионным аккумуляторам фосфор все же уступает кремнию. Для натрий-ионных аккумуляторов кремний, как материал отрицательного электрода, не представляет особого интереса.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00236 [The reported study was funded by RFBR according to the research project № 19-03-00236].

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ellis, B.L. and Nazar, L.F., Sodium and sodium-ion energy storage batteries, *Current Opinion in Solid State and Mater. Sci.*, 2012, vol. 16, p. 168.
2. Palomares, V., Serras, P., Villaluenga, I., Hueso, K.B., Carretero-Gonzalez, J., and Rojo, T., Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems, *Energy Environ. Sci.*, 2012, vol. 5, p. 5884.
3. Slater, M.D., Kim, D., Lee, E., and Johnson, Ch.S., Sodium-ion batteries, *Adv. Funct. Mat.*, 2013, vol. 23, p. 947.
4. Pan, H., Hu, Y.-S., and Chen, L., Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage, *Energy Environ. Sci.*, 2013, vol. 6, p. 2338.
5. Yabuuchi, N., Kubota, K., Dahbi, M., and Komaba, S., Research Development on Sodium-Ion Batteries, *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, p. 11636.
6. Kubota, K. and Komaba, S., Review—Practical Issues and Future Perspective for Na-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. A2538.
7. Kundu, D., Talaie, E., Dufford, V., and Nazar, L.F., The Emerging Chemistry of Sodium Ion Batteries for Electrochemical Energy Storage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, vol. 54, p. 3431.
8. Кулова, Т.Л., Скундин, А.М. От литий-ионных к натрий-ионным аккумуляторам, *Изв. Академии наук. Сер. хим.* 2017. № 8. С. 1329. [Kulova, T.L. and Skundin, A.M., From lithium-ion to sodium-ion battery, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2017, vol. 66, no. 8, p. 1329.]
9. Скундин, А.М., Кулова, Т.Л., Ярославцев, А.Б. Натрий-ионные аккумуляторы (Обзор). *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 131. [Skundin, A.M., Kulova, T.L., and Yaroslavtsev, A.B., Sodium-ion Batteries (a Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2018, v. 54, p. 113.]

10. Delmas, C., Sodium and Sodium-Ion Batteries: 50 Years of Research, *Adv. Energy Mater.*, 2018, vol. 8, Iss. 17, Article no. 1703137.
11. Deng, J., Luo, W.-B., Chou, S.-L., Liu, H.-K., and Dou, S.-X., Sodium-Ion Batteries: From Academic Research to Practical Commercialization, *Adv. Energy Mater.*, 2018, vol. 8, Iss. 4, Article no. 1701428.
12. Sung-Wook, Kim, Dong-Hwa, Seo, Xiaohua, Ma, Ceder, G., and Kisuk, Kang, Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries: Potential Alternatives to Current Lithium-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.*, 2012, vol. 2, p. 710.
13. Ong, S.P., Chevrier, V.L., Hautier, G., Jain, A., Moore, C., Kim, S., Ma, X., and Ceder, G., Voltage, stability and diffusion barrier differences between sodium-ion and lithium-ion intercalation materials, *Energy Environ. Sci.*, 2011, vol. 4, p. 3680.
14. Hong, S.Y., Kim, Y., Park, Y., Choi, A., Choi, N.-S., and Lee, K.T., Charge carriers in rechargeable batteries: Na ions vs. Li ions, *Energy Environ. Sci.*, 2013, vol. 6, p. 2067.
15. Li, L., Zheng, Y., Zhang, S., Yang, J., Shao, Z., and Guo, Z., Recent progress on sodium ion batteries: potential high-performance anodes, *Energy Environ. Sci.*, 2018, vol. 11, p. 2310.
16. Xu, J., Lee, D.H., and Meng, Y.S., Recent advances in sodium intercalation positive electrode materials for sodium ion batteries, *Funct. Mater. Lett.*, 2013, vol. 6, Article no. 1330001.
17. Xiang, X., Zhang, K., and Chen, J., Recent advances and prospects of cathode materials for sodium-ion batteries, *Adv. Mater.*, 2015, vol. 27, p. 5343.
18. Kubota, K., Yabuuchi, N., Yoshida, H., Dahbi, M., and Komaba, S., Layered oxides as positive electrode materials for Na-ion batteries, *MRS Bulletin*, 2014, vol. 39, p. 416.
19. Han, M.H., Gonzalo, E., Singh, G., and Rojo, T., A comprehensive review of sodium layered oxides: powerful cathodes for Na-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, 2015, vol. 8, p. 81.
20. Clément, R.J., Bruce, P.G., and Grey, C.P., Review—Manganese-Based P2-Type Transition Metal Oxides as Sodium-Ion Battery Cathode Materials, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. A2589.
21. Masquelier, C. and Croguennec, L., Polyanionic (Phosphates, Silicates, Sulfates) Frameworks as Electrode Materials for Rechargeable Li (or Na) Batteries, *Chem. Rev.*, 2013, vol. 113, p. 6552.
22. Yabuuchi, N. and Komaba, S., Recent research progress on iron- and manganese-based positive electrode materials for rechargeable sodium batteries, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2014, vol. 15, Article no. 043501.
23. Toumar, A.J., Ong, S.P., Richards, W.D., Dacek, S., and Ceder, G., Vacancy Ordering in O3-Type Layered Metal Oxide Sodium-Ion Battery Cathodes, *Phys. Rev. Appl.*, 2015, vol. 4, Article no. 064002.
24. Kim, Y., Park, Y., Choi, A., Choi, N.-S., Kim, J., Lee, J., Ryu, J.H., Oh, S.M., and Lee, K.T., An Amorphous Red Phosphorus/Carbon Composite as a Promising Anode Material for Sodium Ion Batteries, *Adv. Mater.*, 2013, vol. 25, p. 3045.
25. Fu, Y., Wei, Q., Zhang, G., and Sun, S., Advanced Phosphorus-Based Materials for Lithium/Sodium-Ion Batteries: Recent Developments and Future Perspectives, *Adv. Energy Mater.*, 2018, vol. 8, Iss. 13, Article no. 1702849.
26. Zhao, D., Zhang, L., Fu, C., Zhang, J., and Niu, C., The lithium and sodium storage performances of phosphorus and its hierarchical structure, *Nano Research.*, 2019, vol. 12, Iss. 1, p. 1.
27. Weili, Liu, Hanqian, Zhi, and Xuebin, Yu., Recent progress in phosphorus based anode materials for lithium/sodium ion batteries, *Energy Storage Mater.*, 2019, vol. 16, p. 290.
28. Mei, P., Kim, J., Kumar, N.A., Pramanik, M., Kobayashi, N., Sugahara, Y., and Yamauchi, Y., Phosphorus-Based Mesoporous Materials for Energy Storage and Conversion, *Joule*, 2018, vol. 2, p. 2289.
29. Han, X., Han, J., Liu, C., and Sun, J., Promise and Challenge of Phosphorus in Science, Technology, and Application, *Adv. Funct. Mater.* 2018, vol. 28, Article no. 1803471.
30. Li, Z. and Zhao, H., Recent developments of phosphorus-based anodes for sodium ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2018, vol. 6, p. 24013.
31. Zhou, J., Liu, X., Cai, W., Zhu, Y., Liang, J., Zhang, K., Lan, Y., Jiang, Z., Wang, G., and Qian, Y., Wet-Chemical Synthesis of Hollow Red-Phosphorus Nanospheres with Porous Shells as Anodes for High-Performance Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries, *Adv. Mater.*, 2017, vol. 29, Iss. 29, Article no. 1700214.
32. Liu, H., Neal, A.T., Zhu, Z., Luo, Z., Xu, X., Tománek D., and Ye, P.D., Phosphorene: An unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility, *ACS Nano*, 2014, vol. 8, p. 4033.
33. Bagheri, S., Mansouri, N., and Aghaie, E., Phosphorene: A new competitor for graphene (Review), *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, p. 4085.
34. Carvalho, A., Wang, M., Zhu, X., Rodin, A.S., Su, H., and Castro Neto H., Phosphorene: From theory to applications (Review), *Nature Rev. Mater.*, 2016, vol. 1, Iss. 11, Article no. 16061.
35. Liu, H., Du, Y., Deng, Y., and Ye, P.D., Semiconducting black phosphorus: Synthesis, transport properties and electronic applications (Review), *Chem. Soc. Rev.*, 2015, vol. 44, p. 2732.
36. Guo, Z., Ding, W., Liu, X., Sun, Z., and Wei, L., Two-dimensional black phosphorus: A new star in energy applications and the barrier to stability, *Appl. Mater. Today*, 2019, vol. 14, p. 51.
37. Qiu, M., Sun, Z.T., Sang, D.K., Han, X.G., Zhang, H., and Niu, C.M., Current progress in black phosphorus materials and their applications in electrochemical energy storage, *Nanoscale*, 2017, vol. 9, p. 13384.
38. Liu, H., Hu, K., Yan, D., Chen, R., Zou, Y., Liu, H., and Wang, S., Recent Advances on Black Phosphorus for Energy Storage, Catalysis, and Sensor Applications, *Adv. Mater.*, 2018, vol. 30, no. 32, Article no. 1800295.
39. Keyes, R.W., The Electrical Properties of Black Phosphorus, *Phys. Rev.*, 1953, vol. 92, p. 580.
40. Bridgman, P.W., Two new modifications of phosphorus, *J. Am. Chem. Soc.*, 1914, vol. 36, p. 1344.
41. Endo, S., Akahama, Y., Terada, S.-i., and Narita, S.-i., Growth of Large Single Crystals of Black Phosphorus under High Pressure, *Jap. J. Appl. Phys.*, 1982, vol. 21, part 2, no. 8, p. L482.
42. Lange, S., Schmidt, P., and Nilges, T., Au₃SnP₇@Black Phosphorus: An Easy Access to Black Phosphorus, *Inorg. Chem.*, 2007, vol. 46, p. 4028.
43. Köpf, M., Eckstein, N., Pfister, D., Grotz, C., Krüger, I., Greiwe, M., Hansen, T., Kohlmann, H., and Nilges, T., Access and in situ growth of phospho-

- phorene-precursor black phosphorus, *J. Cryst. Growth*, 2014, vol. 405, p. 6.
44. Park, C.M. and Sohn, H.J., Black Phosphorus and its Composite for Lithium Rechargeable Batteries, *Adv. Mater.*, 2007, vol. 19, p. 2465.
 45. Sangster, J.M., Na–P (Sodium–Phosphorus) System. *J. Phase Equilib. Diffus.*, 2010, vol. 31, p. 62.
 46. Mayo, M., Griffith, K.J., Pickard, C.J., and Morris, A.J., Ab Initio Study of Phosphorus Anodes for Lithium- and Sodium-Ion Batteries, *Chem. Mater.*, 2016, vol. 28, p. 2011.
 47. Mortazavi, M., Ye, Q., Birbilis, N., and Medhekar, N.V., High capacity group-15 alloy anodes for Na-ion batteries: Electrochemical and mechanical insights, *J. Power Sources*, 2015, vol. 285, p. 29.
 48. Qian, J., Wu, X., Cao, Y., Ai, X., and Yang, H., High Capacity and Rate Capability of Amorphous Phosphorus for Sodium Ion Batteries., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, vol. 52, p. 4633.
 49. Qian, J., Qiao, D., Ai, X., Cao, Y., and Yang, H., Reversible 3-Li storage reactions of amorphous phosphorus as high capacity and cycling-stable anodes for Li-ion batteries, *Chem. Commun.*, 2012, vol. 48, p. 8931.
 50. Kim, Y., Hwang, S.M., Yu, H., and Kim, Y., High energy density rechargeable metal-free seawater batteries: a phosphorus/carbon composite as a promising anode material, *J. Mater. Chem. A*, 2018, vol. 6, p. 3046.
 51. Li, W.-J., Chou, S.-L., Wang, J.-Z., Liu, H.-K., and Dou, S.-X., Simply Mixed Commercial Red Phosphorus and Carbon Nanotube Composite with Exceptionally Reversible Sodium-Ion Storage, *Nano Lett.*, 2013, vol. 13, p. 5480.
 52. Song, J., Yu, Z., Gordin, M.L., Hu, S., Yi, R., Tang, D., Walter, T., Regula, M., Choi, D., Li, X., Manivannan, A., and Wang, D., Chemically Bonded Phosphorus/Graphene Hybrid as a High Performance Anode for Sodium-Ion Batteries, *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, p. 6329.
 53. Zhou, X., Yin, Y.-X., Wan, L.-J., and Guo, Y.-G., Facile synthesis of silicon nanoparticles inserted into graphene sheets as improved anode materials for lithium-ion batteries, *Chem. Commun.*, 2012, vol. 48, p. 2198.
 54. Xin, X., Zhou, X., Wang, F., Yao, X., Xu, X., Zhu, Y., and Liu, Z., A 3D porous architecture of Si/graphene nanocomposite as high-performance anode materials for Li-ion batteries, *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, p. 7724.
 55. Feng, N., Liang, X., Pu, X., Li, M., Liu, M., Cong, Z., Sun, J., Song, W., and Hu, W., Rational design of red phosphorus/reduced graphene oxide composites for stable sodium ion storage, *J. Alloys and Compounds*, 2019, vol. 775, p. 1270.
 56. Li, W.-J., Chou, S.-L., Wang, J.-Z., Liu, H.-K., and Dou, S.-X., Significant enhancement of the cycling performance and rate capability of the P/C composite via chemical bonding (P–C), *J. Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, p. 505.
 57. Lee, G.H., Jo, M.R., Zhang, K., and Kang, Y.M., A reduced graphene oxide-encapsulated phosphorus/carbon composite as a promising anode material for high-performance sodium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, p. 3683.
 58. Ding, X.L., Huang, Y.Y., Li, G.L., Tang, Y., Li, X.C., and Huang, Y.H., Phosphorus nanoparticles combined with cubic boron nitride and graphene as stable sodium ion battery anodes, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 235, p. 150.
 59. Zhao, Q., Meng, Y., Yang, L., He, X., He, B., Liu, Y., and Xiao, D., Facile synthesis of phosphorus-doped carbon under tuned temperature with high lithium and sodium anodic performances, *J. Colloid and Interface Sci.*, 2019, vol. 551, p. 61.
 60. Song, J., Yu, Z., Gordin, M.L., Li, X., Peng, H. and Wang, D., Advanced Sodium-Ion Battery Anode Constructed via Chemical Bonding between Phosphorus, Carbon Nanotube and Crosslinked Polymer Binder, *ACS Nano*, 2015, vol. 9, p. 11933.
 61. Liu, W., Yuan, X., and Yu, X., Core–shell structure of polydopamine-coated phosphorus-carbon nanotube composite for high-performance sodium-ion batteries, *Nanoscale*, 2018, vol. 10, p. 16675.
 62. Walter, M., Erni, R., and Kovalenko, M.V., Inexpensive Antimony Nanocrystals and Their Composites with Red Phosphorus as High-Performance Anode Materials for Na-ion Batteries, *Sci. Rep.*, 2015, vol. 5, p. 8418.
 63. Darwiche, A., Marino, C., Sougrati, M.T., Fraise, B., Stievano, L., and Monconduit, L., Better cycling performances of bulk Sb in Na-ion batteries compared to Li-ion systems: An unexpected electrochemical mechanism, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2012, vol. 134, p. 20805.
 64. Liang, L., Xu, Y., Wang, C., Wen, L., Fang, Y., Mi, Y., Zhou, M., Zhao, H., and Lei, Y., Large-scale highly ordered Sb nanorod array anodes with high capacity and rate capability for sodium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, 2015, vol. 8, p. 2954.
 65. Saubanère, M., Yahia, M.B., Lemoigno, F., and Doublet, M.-L., Influence of polymorphism on the electrochemical behavior of M_xSb negative electrodes in Li/Na batteries, *J. Power Sources*, 2015, vol. 280, p. 695.
 66. He, M., Kravchuk, K., Walter, M., and Kovalenko, M.V., Monodisperse antimony nanocrystals for high-rate li-ion and na-ion battery anodes: Nano versus bulk, *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, p. 1255.
 67. Chin, L.-C., Yi, Y.-H., Chang, W.-C., and Tuan, H.-Y., Significantly improved performance of red phosphorus sodium-ion anodes with the addition of iron, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 266, p. 178.
 68. Marino, C., Debenedetti, A., Fraise, B., Favier, F., and Monconduit, L., Activated-phosphorus as new electrode material for Li-ion batteries, *Electrochem. Comm.*, 2011, vol. 13, p. 346.
 69. Wang, L., He, X., Li, J., Sun, W., Gao, J., Guo, J., and Jiang, C., Nano-Structured Phosphorus Composite as High-Capacity Anode Materials for Lithium Batteries, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, vol. 51, p. 9034.
 70. Zhu, Y., Wen, Y., Fan, X., Gao, T., Han, F., Luo, C., Liou, S.-C., and Wang C., Red Phosphorus–Single-Walled Carbon Nanotube Composite as a Superior Anode for Sodium Ion Batteries, *ACS Nano*, 2015, vol. 9, p. 3254.
 71. Ruan, B., Wang, J., Shi, D., Xu, Y., Chou, S., Liu, H., and Wang, J., A phosphorus/N-doped carbon nanofiber composite as an anode material for sodium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 19011.
 72. Xu, J., Ding, J., Zhu, W., Zhou, X., Ge, S., and Yuan, N., Nano-structured red phosphorus/porous carbon as a superior anode for lithium and sodium-ion batteries, *Sci. China Mater.*, 2018, vol. 61, p. 371.
 73. Li, W., Yang, Z., Li, M., Jiang, Y., Wei, X., Zhong, X., Gu, L., and Yu, Y., Amorphous Red Phosphorus Em-

- bedded in Highly Ordered Mesoporous Carbon with Superior Lithium and Sodium Storage Capacity, *Nano Lett.*, 2016, vol. 16, p. 1546.
74. Ryoo, R., Joo, S.H., Kruk, M., and Jaroniec, M., Ordered Mesoporous Carbons, *Adv. Mater.*, 2001, vol. 13, p. 677.
 75. Lee, J., Kim, J., and Hyeon, T., Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials, *Adv. Mater.*, 2006, vol. 18, p. 2073.
 76. Yu, Z., Song, J., Wang, D., and Wang, D., Advanced anode for sodium-ion battery with promising long cycling stability achieved by tuning phosphorus-carbon nanostructures, *Nano Energy*, 2017, vol. 40, p. 550.
 77. Yao, S., Cui, J., Huang, J., Huang, J.-Q., Chong, W.G., Qin, L., Mai, Y.-W., and Kim, J.-K., Rational Assembly of Hollow Microporous Carbon Spheres as P Hosts for Long-Life Sodium-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.*, 2018, vol. 8, Article no. 1702267.
 78. Zhang, C., Wang, X., Liang, Q., Liu, X., Weng, Q., Liu, J., Yang, Y., Dai, Z., Ding, K., Bando, Y., Tang, J., and Golberg, D., Amorphous Phosphorus/Nitrogen-Doped Graphene Paper for Ultrastable Sodium-Ion Batteries, *Nano Lett.*, 2016, vol. 16, p. 2054.
 79. Nicolosi, V., Chhowalla, M., Kanatzidis, M.G., Strano, M.S., and Coleman, J.N., Liquid Exfoliation of Layered Materials, *Science*, 2013, vol. 340, p. 1420.
 80. Huang, Y., Sutter, E., Shi, N.N., Zheng, J., Yang, T., Englund, D., Gao, H.-J., and Sutter, P., Reliable Exfoliation of Large-Area High-Quality Flakes of Graphene and Other Two-Dimensional Materials, *ACS Nano*, 2015, vol. 9, p. 10612.
 81. Pei, L., Zhao, Q., Chen, C., Liang, J., and Chen, J., Phosphorus Nanoparticles Encapsulated in Graphene Scrolls as a High-Performance Anode for Sodium-Ion Batteries, *ChemElectroChem*, 2015, vol. 2, p. 1652.
 82. Gao, H., Zhou, T., Zheng, Y., Liu, Y., Chen, J., Liu, H., and Guo, Z., Integrated Carbon/Red Phosphorus/Graphene Aerogel 3D Architecture via Advanced Vapor-Redistribution for High-Energy Sodium-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.*, 2016, vol. 6, Article no. 1601037.
 83. Liu, Y., Zhang, A., Shen, C., Liu, Q., Cao, X., Ma, Y., Chen, L., Lau, C., Chen, T.C., Wei, F., and Zhou, C., Red Phosphorus Nanodots on Reduced Graphene Oxide as a Flexible and Ultra-Fast Anode for Sodium-Ion Batteries, *ACS Nano*, 2017, vol. 11, p. 5530.
 84. Li, J., Wang, L., Wang, Z., Tian, G., and He, X., Economic and High Performance Phosphorus-Carbon Composite for Lithium and Sodium Storage, *ACS Omega*, 2017, vol. 2, p. 4440.
 85. Wu, N., Yao, H.-R., Yin, Y.-X., and Guo, Y.-G., Improving the electrochemical properties of the red P anode in Na-ion batteries via the space confinement of carbon nanopores, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 24221.
 86. Wu, Y., Liu, Z., Zhong, X., Cheng, X., Fan, Z., and Yu, Y., Amorphous Red Phosphorus Embedded in Sandwiched Porous Carbon Enabling Superior Sodium Storage Performances, *Small*, 2018, vol. 14, Article no. 1703472.
 87. Ma, X., Chen, L., Ren, X., Hou, G., Chen, L., Zhang, L., Liu, B., Ai, Q., Zhang, L., Si, P., Lou, J., Feng, J., and Ci, L., High Performance Red Phosphorus/Carbon Nanofibers/Graphene Free-standing Paper Anode for Sodium Ion Batteries, *J. Mater. Chem., A*, 2018, vol. 6, p. 1574.
 88. Li, W., Hu, S., Luo, X., Li, Z., Sun, X., Li, M., Liu, F., and Yu, Y., Confined Amorphous Red Phosphorus in MOF-Derived N-Doped Microporous Carbon as a Superior Anode for Sodium-Ion Battery, *Adv. Mater.*, vol. 29, Article no. 1605820.
 89. Sun, J., Lee, H.-W., Pasta, M., Sun, Y., Liu, W., Li, Y., Lee, H.R., Liu, N., and Cui, Y., Carbothermic reduction synthesis of red phosphorus-filled 3D carbon material as a high-capacity anode for sodium ion batteries, *Energy Storage Materials*, 2016, vol. 4, p. 130.
 90. Zeng, G., Hu, X., Zhou, B., Chen, J., Cao, C., and Wen, Z., Engineering graphene with red phosphorus quantum dots for superior hybrid anodes of sodium-ion batteries, *Nanoscale*, 2017, vol. 9, Iss. 38, p. 14722.
 91. Liu, Y., Zhang, N., Liu, X., Chen, C., Fan, L.-Z., and Jiao, L., Red phosphorus nanoparticles embedded in porous N-doped carbon nanofibers as high-performance anode for sodium-ion batteries, *Energy Storage Materials*, 2017, vol. 9, p. 170.
 92. Zhang, Y., Zheng, Y., Rui, K., Hng, H.H., Hippalgaonkar, K., Xu, J., Sun, W., Zhu, J., Yan, Q., and Huang, W., 2D Black Phosphorus for Energy Storage and Thermoelectric Applications, *Small*, 2017, vol. 13, Iss. 28, Article no. 1700661.
 93. Qiao, J., Kong, X., Hu, Z.-X., Yang, F., and Ji, W., High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus, *Nat. Comm.*, 2014, vol. 5, Article no. 4475.
 94. Xia, F., Wang, H., and Jia, Y., Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics, *Nat. Comm.*, 2014, vol. 5, Article no. 4458.
 95. Nie, A., Cheng, Y., Ning, S., Foroozan, T., Yasaei, P., Li, W., Song, B., Yuan, Y., Chen, L., Salehi-Khojin, A., Mashayek, F., and Shahbazian-Yassar, R., Selective Ionic Transport Pathways in Phosphorene, *Nano Lett.*, 2016, vol. 16, p. 2240.
 96. Chen, T., Zhao, P., Guo, X., and Zhang, S., Two-Fold Anisotropy Governs Morphological Evolution and Stress Generation in Sodiated Black Phosphorus for Sodium Ion Batteries, *Nano Lett.*, 2017, vol. 17, Iss. 4, p. 2299.
 97. Hembam, K.P.S.S., Jung, H., Yeo, B.C., Pai, S.J., Kim, S., Lee, K.-R., and Han, S.S., Unraveling the Atomistic Sodiation Mechanism of Black Phosphorus for Sodium Ion Batteries by First-Principles Calculations, *J. Phys. Chem. C*, 2015, vol. 119, p. 15041.
 98. Cheng, Y., Zhu, Y., Han, Y., Liu, Z., Yang, B., Nie, A., Huang, W., Shahbazian-Yassar, R., and Mashayek, F., Sodium-Induced Reordering of Atomic Stacks in Black Phosphorus, *Chem. Mater.*, 2017, vol. 29, p. 1350.
 99. Yu, X.-F., Giorgi, G., Ushiyama, H., and Yamashita, K., First-principles study of fast Na diffusion in Na₃P, *Chem. Phys. Lett.* 2014, vol. 612, p. 129.
 100. Dahbi, M., Yabuuchi, N., Fukunishi, M., Kubota, K., Chihara, K., Tokiwa, K., Yu, X.-F., Ushiyama, H., Yamashita, K., Son, J.-Y., Cui, Y.-T., Oji, H., and Komaba, S., Black Phosphorus as a High-Capacity, High-Capability Negative Electrode for Sodium-Ion Batteries: Investigation of the Electrode/Electrolyte Interface, *Chem. Mater.*, 2016, vol. 28, Iss. 6, p. 1625.
 101. Ramireddy, T., Xing, T., Rahman, M.M., Chen, Y., Dutercq, Q., Gunzelmann, D., and Glushenkov, A.M., Phosphorus-carbon nanocomposite anodes for lithium-ion and sodium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 5572.

102. Xu, G.L., Chen, Z.H., Zhong, G.M., Liu, Y.Z., Yang, Y., Ma, T.Y., Ren, Y., Zuo, X.B., Wu, X.H., Zhang, X.Y., and Amine, K., Nanostructured Black Phosphorus/Ketjenblack—Multiwalled Carbon Nanotubes Composite as High Performance Anode Material for Sodium-Ion Batteries, *Nano Lett.*, 2016, vol. 16, p. 3955.
103. Liu, H., Tao, L., Zhang, Y., Xie, C., Zhou, P., Chen, R., and Wang, S., Bridging Covalently Functionalized Black Phosphorus on Graphene for High-Performance Sodium-Ion Battery, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017, vol. 9, Iss. 42, p. 36849.
104. Xu, Y., Wang, Z., Guo, Z., Huang, H., Xiao, Q., Zhang, H., and Yu, X.F., Solvothermal Synthesis and Ultrafast Photonics of Black Phosphorus Quantum Dots, *Adv. Optical Mater.* 2016, vol. 4, p. 1223.
105. Zhang, Y., Sun, W., Luo, Z.-Z., Zheng, Y., Yu, Z., Zhang, D., Yang, J., Tan, H.T., Zhu, J., Wang, X., Yan, Q., and Dou, S.X., Functionalized few-layer black phosphorus with super-wettability towards enhanced reaction kinetics for rechargeable batteries, *Nano Energy*, 2017, vol. 40, p. 576.
106. Castellanos-Gomez, A., Vicarelli, L., Prada, E., Island, J.O., Narasimha-Acharya, K.L., Blanter, S.I., Groenendijk, D.J., Buscema, M., Steele, G.A., Alvarez, J.V., Zandbergen, H.W., Palacios, J.J., and Van Der Zant, H.S.J., Isolation and characterization of few-layer black phosphorus, *2D Materials*, 2014, vol. 1, Iss. 2, Article no. A6(025001).
107. Hanlon, D., Backes, C., Doherty, E., Cucinotta, C.S., Berner, N.C., Boland, C., Lee, K., Harvey, A., Lynch, P., Gholamvand, Z., Zhang, S., Wang, K., Moynihan, G., Pokle, A., Ramasse, Q.M., McEvoy, N., Blau, W.J., Wang, J., Abellan, G., Hauke, F., Hirsch, A., Sanvito, S., O'Regan, D.D., Duesberg, G.S., Nicolosi, V., and Coleman, J.N., Liquid exfoliation of solvent-stabilized few-layer black phosphorus for applications beyond electronics, *Nat. Commun.*, 2015, vol. 6, Article no. 8563.
108. Hu, Z., Niu, T., Guo, R., Zhang, J., Lai, M., He, J., Wang, L. and Chen, W., Two-dimensional black phosphorus: its fabrication, functionalization and applications, *Nanoscale*, 2018, vol. 10, p. 21575.
109. Brent, J.R., Savjani, N., Lewis, E.A., Haigh, S.J., Lewis, D.J., and O'Brien, P., Production of few-layer phosphorene by liquid exfoliation of black phosphorus, *Chem. Comm.*, 2014, vol. 50, p. 13338.
110. Late, D.J., Liquid exfoliation of black phosphorus nanosheets and its application as humidity sensor, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, vol. 225, p. 494.
111. Pang, J., Bachmatiuk, A., Yin, Y., Trzebicka, B., Zhao, L., Fu, L., Mendes, R.G., Gemming, T., Liu, Z., and Rummeli, M.H., Applications of Phosphorene and Black Phosphorus in Energy Conversion and Storage Devices, *Adv. Energy Mater.*, 2018, vol. 8, Iss. 8, Article no. 1702093.
112. Kulish, V.V., Malyi, O.I., Persson, C., and Wu, P., Phosphorene as an anode material for Na-ion batteries: a first-principles study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, vol. 17, p. 13921.
113. Liu, X., Wen, Y., Chen, Z., Shan, B., and Chen, R., A first-principles study of sodium adsorption and diffusion on phosphorene, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, vol. 17, p. 16398.
114. Sun, X. and Wang, Z., Sodium Adsorption and Diffusion on Monolayer Black Phosphorus with Intrinsic Defects, *Appl. Surface Sci.*, 2018, vol. 427, p. 189.
115. Sun, J., Lee, H.W., Pasta, M., Yuan, H., Zheng, G., Sun, Y., Li, Y., and Cui, Y., A phosphorene—graphene hybrid material as a high-capacity anode for sodium-ion batteries, *Nat. Nanotechnol.*, 2015, vol. 10, p. 980.
116. Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F.M., Sun, Z., De, S., McGovern, I.T., Holland, B., Byrne, M., Gun'ko, Y.K., Boland, J.J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A.C., and Coleman, J.N., High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite, *Nat. Nanotechnol.*, 2008, vol. 3, p. 563.
117. Chowdhury, C., Karmakar, S., and Datta, A., Capping Black Phosphorene by hBN Enhances Performances in Anodes for Li and Na Ion Batteries, *ACS Energy Lett.*, 2016, vol. 1, p. 253.
118. Kim, Y., Kim, Y., Choi, A., Woo, S., Mok, D., Choi, N.-S., Jung, Y.S., Ryu, J.H., Oh, S.M., and Lee, K.T., Tin Phosphide as a Promising Anode Material for Na-Ion Batteries, *Adv. Mater.*, 2014, vol. 26, p. 4139.
119. Olofsson, O., On the crystal structure of Sn_4P_3 , *Acta Chem. Scand.*, 1967, vol. 21, p. 1659.
120. Qian, J.F., Xiong, Y., Cao, Y.L., Ai, X.P., and Yang, H.X., Synergistic Na-storage reactions in Sn_4P_3 as a high-capacity, cycle-stable anode of Na-ion batteries, *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, p. 1865.
121. Li, W.J., Chou, S.-L., Wang, J.-Z., Kim, J.H., Liu, H.-K., and Dou, S.-X., $\text{Sn}_4 + x\text{P}_3$ @amorphous Sn—P composites as anodes for sodium-ion batteries with low cost, high capacity, long life, and superior rate capability, *Adv. Mater.*, 2014, vol. 26, p. 4037.
122. Liu, S., Zhang, H., Xu, L., Ma, L., and Chen, X., Solvothermal preparation of tin phosphide as a long-life anode for advanced lithium and sodium ion batteries, *J. Power Sources*, 2016, vol. 304, p. 346.
123. Liu, J., Kopold, P., Wu, C., Aken, P.A., Maier, J., and Yu, Y., Uniform yolk-shell Sn_4P_3 @C nanospheres as high-capacity and cycle-stable anode materials for sodium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, 2015, vol. 8, p. 3531.
124. Lou, X.W., Wang, Y., Yuan, C., Lee, J.Y., and Archer, L.A., Template-Free Synthesis of SnO_2 Hollow Nanostructures with High Lithium Storage Capacity, *Adv. Mater.*, 2006, vol. 18, p. 2325.
125. Liu, J., Wen, Y.R., Wang, Y., van Aken, P.A., Maier, J., and Yu, Y., Carbon-Encapsulated Pyrite as Stable and Earth-Abundant High Energy Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries, *Adv. Mater.*, 2014, vol. 26, p. 6025.
126. Kovnir, K.A., Kolen'ko, Y.V., Ray, S., Li, J., Watanabe, T., Itoh, M., Yoshimura, M., and Shevelkov, A.V., A facile high-yield solvothermal route to tin phosphide Sn_4P_3 , *J. Solid State Chem.*, 2006, vol. 179, p. 3756.
127. Li, Q., Li, Z.Q., Zhang, Z.W., Li, C.X., Ma, J.Y., Wang, C.X., Ge, X.L., Dong, S.H., and Yin, L.W., Low-temperature solution-based phosphorization reaction route to Sn_4P_3 /reduced graphene oxide nanohybrids as anodes for sodium ion batteries, *Adv. Energy Mater.*, 2016, vol. 6, Article no. 1600376.
128. Wang, G., Wang, B., Wang, X., Park, J., Dou, S., Ahn, H., and Kim, K., Sn/graphene nanocomposite with 3D architecture for enhanced reversible lithium storage in lithium ion batteries, *J. Mater. Chem.*, 2009, vol. 19, p. 8378.

129. Pan, E., Jin, Y., Zhao, C., Jia, M., Chang, Q., Zhang, R., and Jia, M., Mesoporous Sn_4P_3 -graphene aerogel composite as a high-performance anode in sodium ion batteries, *Appl. Surf. Sci.*, 2019, vol. 475, p. 12.
130. Fan, X.L., Mao, J.F., Zhu, Y.J., Luo, C., Suo, L.M., Gao, T., Han, F.D., Liou, S.-C., and Wang, C.S., Superior stable self-healing SnP_3 anode for sodium-ion batteries, *Adv. Energy Mater.*, 2015, vol. 5, no. 18, Article no. 1500174.
131. Suryanarayana, C., Mechanical alloying and milling, *Progr. Mater. Sci.*, 2001, vol. 46, Iss. 1–2, p. 1.
132. Fan, X., Shao, J., Xiao, X., Wang, X., Li, S., Ge, H., and Chen, L., $\text{SnLi}_{4.4}$ nanoparticles encapsulated in carbon matrix as high performance anode material for lithium-ion batteries, *Nano Energy*, 2014, vol. 9, p. 196.
133. Fullenwarth, J., Darwiche, A., Soares, A., Donnadieu, B., and Monconduit, L., NiP_3 : a promising negative electrode for Li- and Na-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, p. 2050.
134. Wu, C., Kopold, P., Aken, P.A.V., Maier, J., and Yu, Y., High performance graphene/ Ni_2P hybrid anodes for lithium and sodium storage through 3D yolk-shell-like nanostructural design, *Adv. Mater.*, 2017, vol. 29, Article no. 1604015.
135. Zheng, J., Huang, X., Pan, X., Teng, C., and Wang, N., Yolk-shelled Ni_2P @carbon nanocomposite as high-performance anode material for lithium and sodium ion batteries, *Appl. Surf. Sci.*, 2019, vol. 473, p. 699.
136. Zhou, D., Xue, L.-P., and Wang, N., Robustly immobilized Ni_2P nanoparticles in porous carbon networks promotes high-performance sodium-ion storage, *J. Alloys and Comps*, 2019, vol. 776, p. 912.
137. Li, H., Wang, X., Zhao, Z., Tian, Z., Zhang, D., and Wu, Y., Ni_2P Nanoflake Array/Three Dimensional Graphene Architecture as Integrated Free-Standing Anode for Boosting the Sodiation Capability and Stability, *ChemElectroChem.*, 2019, vol. 6, p. 404.
138. Wang, J., Wang, B., Liu, X., Wang, G., Wang, H., and Bai, J., Construction of carbon-coated nickel phosphide nanoparticle assembled submicrospheres with enhanced electrochemical properties for lithium/sodium-ion batteries, *J. Colloid and Interface Sci.*, 2019, vol. 538, p. 187.
139. Zhao, F.P., Han, N., Huang, W.J., Li, J.J., Ye, H.L., Chen, F.J., and Li, Y.G., Nanostructured CuP_2/C composites as high-performance anode materials for sodium ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 21754.
140. Kim, S.-O. and Manthiram, A., The facile synthesis and enhanced sodium-storage performance of a chemically bonded CuP_2/C hybrid anode, *Chem. Commun.*, 2016, vol. 52, p. 4337.
141. Fan, M.P., Chen, Y., Xie, Y.H., Yang, T.Z., Shen, X.W., Xu, N., Yu, H.Y., and Yan, C.L., Halfcell and full-cell applications of highly stable and binder-free sodium ion batteries based on Cu_3P nanowire anodes, *Adv. Funct. Mater.*, 2016, vol. 26, p. 5019.
142. Yang, Q.-R., Li, W.-J., Chou, S.-L., Wang, J.-Z., and Liu, H.-K., Ball-milled FeP /graphite as a low-cost anode material for the sodium-ion battery, *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, p. 80536.
143. Li, W.-J., Chou, S.-L., Wang, J.-Z., Liu, H.-K., and Dou, S.-X., A new, cheap, and productive FeP anode material for sodium-ion batteries, *Chem. Commun.*, 2015, vol. 51, p. 3682.
144. Han, F., Tan, C.Y.J., and Gao, Z., Improving the specific capacity and cyclability of sodium-ion batteries by engineering a dual-carbon phase-modified amorphous and mesoporous iron phosphide, *ChemElectroChem.*, 2016, vol. 3, p. 1054.
145. Li, W.-J., Yang, Q.-R., Chou, S.-L., Wang, J.-Z., and Liu, H.-K., Cobalt phosphide as a new anode material for sodium storage, *J. Power Sources*, 2015, vol. 294, p. 627.
146. Li, Z., Zhang, L., Ge, X., Li, C., Dong, S., Wang, C., and Yin, L., Core-shell structured CoP/FeP porous microcubes interconnected by reduced graphene oxide as high performance anodes for sodium ion batteries, *Nano Energy*, 2017, vol. 32, p. 494.
147. Zhang, L., Wu, H.B., Madhavi, S., Hng, H.H., and Lou, X.W., Formation of Fe_2O_3 microboxes with hierarchical shell structures from metal-organic frameworks and their lithium storage properties, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, vol. 134, p. 17388.
148. Ge, X., Li, Z., and Yin, L., Metal-organic frameworks derived porous core/shell $\text{CoP}@C$ polyhedrons anchored on 3D reduced graphene oxide networks as anode for sodium-ion battery, *Nano Energy*, 2017, vol. 32, p. 117.
149. Li, W., Ke, L., Wei, Y., Guo, S., Gan, L., Li, H., Zhai, T., and Zhou, H., Highly reversible sodium storage in a GeP_5/C composite anode with large capacity and low voltage, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, p. 4413.
150. Gavrillin, I.M., Smolyaninov, V.A., Dronov, A.A., Gavrilov, S.A., Trifonov, A.Yu., Kulova, T.L., Kuz'mina, A.A., and Skundin, A.M., Electrochemical insertion of sodium into nanostructured materials based on germanium, *Mend. Comm.*, 2018, vol. 28, p. 659.
151. Nam, K.-H., Jeon, K.-J., and Park, C.-M., Layered germanium phosphide-based anodes for high-performance lithium- and sodium-ion batteries, *Energy Storage Materials*, 2019, vol. 17, p. 78.
152. Lu, Y., Zhou, P., Lei, K., Zhao, Q., Tao, Z., and Chen, J., Selenium Phosphide (Se_4P_4) as a New and Promising Anode Material for Sodium-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.*, 2017, vol. 7, Article no. 1601973.
153. Cao, Y., Majeed, M.K., Li, Y., Ma, G., Feng, Z., Ma, X., and Ma, W., P_4Se_3 as a new anode material for sodium-ion batteries, *J. Alloys and Comps*, 2019, vol. 775, p. 1286.
154. Pan, Q., Chen, H., Wu, Z., Wang, Y., Zhong, B., Xia, L., Wang, H.-Y., Cui, G., Guo, X., and Sun, X., Nanowire of WP as a High-Performance Anode Material for Sodium-Ion Batteries, *Chemistry – A European J.*, 2019, vol. 25, p. 971.
155. Duveau, D., Sananes, Israel S., Fullenwarth, J., Cunninc, F. and Monconduit, L., Pioneer study of SiP_2 as negative electrode for Li- and Na-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, p. 3228.

УДК 544.6:621.355

ЕМКОСТНАЯ ДЕИОНИЗАЦИЯ ВОДЫ (ОБЗОР)

© 2020 г. Ю. М. Вольфович*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, Россия*

**e-mail: yuvolf40@mail.ru*

Поступила в редакцию 24.04.2019 г.

После доработки 18.06.2019 г.

Принята к публикации 04.07.2019 г.

Рассмотрена литература по емкостной деионизации воды (**ЕДВ**). ЕДВ – это новый метод опреснения воды, заключающийся в прокачке деионируемой воды между высокодисперсными углеродными электродами, между которыми задается определенная разность потенциалов. ЕДВ требует гораздо меньших энергетических затрат по сравнению с другими опреснительными методами. Рассмотрены различные модификации ЕДВ: мембранная емкостная деионизация (**МЕДВ**), ЕДВ с редокс-реакциями на электродах, ЕДВ с проточными электродами. Исследовано влияние на ЕДВ пористой структуры электродов, размера гидратированных ионов, типа углеродных электродов, емкости двойного электрического слоя, функциональных групп, смачиваемости водой, pH и других факторов. Рассмотрены проблемы получения чистой питьевой воды и деградации электродов. Описано применение ЕДВ на практике.

Ключевые слова: емкостная деионизация воды, углеродные электроды, двойной электрический слой, удельная поверхность, метод эталонной контактной порометрии, поверхностная проводимость

DOI: 10.31857/S0424857020010090

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Преимущества и недостатки метода ЕДВ

2. Различные модификации ЕДВ

2.1. Мембранная емкостная деионизация воды

2.2. ЕДВ с редокс-реакциями на пористых электродах

2.2.1. Катионная интеркаляционная деионизация воды

2.3. ЕДВ с проточными электродами

2.4. МЕДВ с проточными электродами (**ПМЕДВ**)

3. Влияние пористой структуры электродов

3.1. Общие положения. Влияние удельной поверхности

3.2. Влияние на электросорбцию заряда и размера гидратированных ионов во взаимосвязи с размером пор

3.3. Влияние мезопористости и макропористости углеродных электродов

4. Влияние смачиваемости водой углеродных электродов

5. Нанесение оксидов металлов на углеродные электроды

6. Допирование углеродных электродов различными допантами

7. Влияние на ЕДВ типа углеродных материалов

7.1. Активированные угли, волокна и ткани

7.2. Углеродные нанотрубки и нановолокна

7.3. Графены

7.4. Сравнение графенов с углеродными нанотрубками

8. Удаление солей тяжелых металлов и других вредных примесей

9. Влияние двойного электрического слоя. Функциональные группы. Сдвиг ПНЗ

10. pH в процессах ЕДВ

11. Изотермы адсорбции

12. Проблемы получения чистой воды. Поверхностная проводимость. Мозаичные мембраны

13. Отравление электродов и их деградация

14. Применение ЕДВ на практике

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Во многих регионах мира люди ощущают нехватку чистой воды для питья, бытовых нужд, и для применения в сельском хозяйстве (для полива) и в промышленности. Согласно прогнозу Всемирного Банка к 2025 г. 2.5 миллиардов людей в разных странах будут страдать от острой нехватки чистой питьевой воды [1]. До последнего времени применялись следующие основные методы опреснения морской и солоноватой воды: одноступенча-

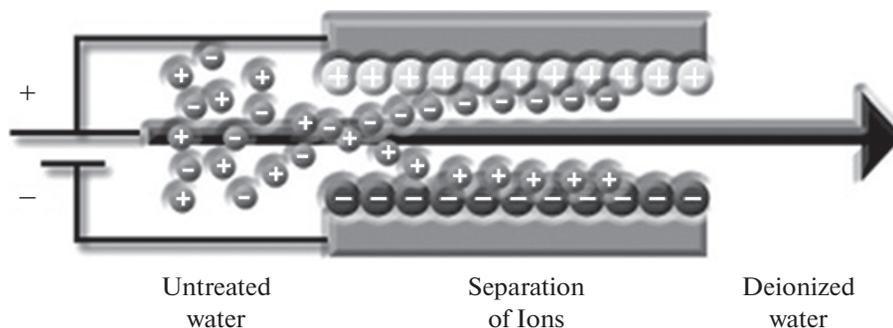


Рис. 1. Схематическое изображение ЕДВ [8].

тая и многоступенчатая дистилляция, электродеионизация, ионный обмен, химическое опреснение, замораживание, обратный осмос, электродиализ [2]. В последние годы в развитых странах стал интенсивно разрабатываться метод емкостной деионизации воды. ЕДВ является эффективным методом обессоливания солоноватой и морской воды [3–12]. В установке ЕДВ поток опресняемой воды прокачивается между двумя пористыми углеродными электродами с высокой площадью удельной поверхности (УП) 300–2500 м²/г, например, активированными угольными электродами (АУЭ), между которыми задается разность потенциалов >1.2 В (рис. 1).

Ионы и другие заряженные частицы электростатически адсорбируются и удерживаются на внутренней поверхности электрода противоположного знака. Отрицательный электрод адсорбирует катионы, а положительный электрод адсорбирует анионы. Таким образом, происходит зарядка двойного электрического слоя (ДЭС), аналогично тому, как это имеет место в двойно-слойных конденсаторах (ДСК) [13–25]. В конце концов поверхность электродов становится насыщенной ионами и должна быть регенерирована. Это осуществляется размыканием электрической цепи или переполюсовкой. При этом происходит десорбция ионов из электродов и из системы и образуется более концентрированный поток раствора. Емкостная опреснительная установка (ЕОУ), состоящая, как минимум, из двух электрохимических ячеек, в целом работает непрерывно, при том, что каждая из ячеек часть времени работает как деионизирующая, а другая в этот же период времени – как концентрационная. В итоге получают два продукта: деионизованная вода и концентрат, который в принципе может быть использован в народном хозяйстве. ЕОУ только начинают применяться в высокоразвитых странах для опреснения морской воды и для получения чистой воды для бытовых нужд. На практике в деионизационную ячейку подается около 80% опресняемого раствора, а оставшая часть подается в регенерационную ячейку, т.е. в ячейку для концентрирования раствора. Из рис. 2

следует, что количество опубликованных статей по ЕДВ растет практически по экспоненте.

Хотя концепция опреснения воды с использованием пористых электродов и с циклическим процессом заряжения и разряжения датируется 1960-ми гг., термин “емкостная деионизация” имеет гораздо более недавнее происхождение в первой публикации Фармера и др. в материалах конференции 1995 г. [3]. Общность между процессами в ЕДВ и ДСК подтверждается и тем фактом, что одни и те же угольные электроды могут использоваться в обеих этих системах [25].

1. ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ МЕТОДА ЕДВ

Основным преимуществом ЕДВ является самый низкий расход энергии, составляющий примерно одну треть от главного конкурирующего метода – обратного осмоса, который в настоящее время в основном применяется в промышленности [26–37]. В табл. 1 приведены величины удельного расхода энергии для основных методов опреснения воды.

В [32] установлено, что измеренная для ЕДВ энергия удаления соли приближается к термодинамическому минимуму для опреснения таких концентрированных растворов, как морская вода. У метода емкостной деионизации воды есть следующие существенные преимущества перед другими методами очистки воды: 1) низкие экс-

Таблица 1. Величины удельного расхода энергии для основных методов опреснения воды [23]

Метод опреснения воды	Удельный расход энергии, кВт ч/м ³ воды
Многоступенчатая дистилляция	10–58
Обратный осмос	2–6
Электродиализ	0.4–8.7
Емкостная деионизация воды	0.1–2.03

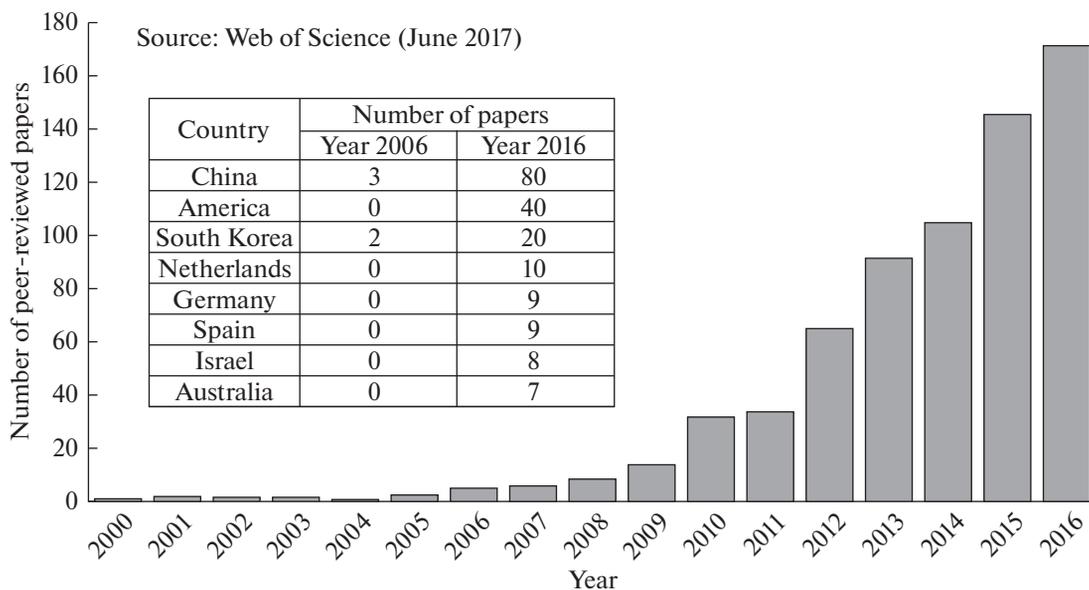


Рис. 2. Число рецензируемых статей, опубликованных в области ЕДВ с 2000 г., и сопоставление количества публикаций по ЕДВ в нескольких странах в 2006 и 2016 гг.

плуатационные расходы, которые составляют приблизительно одну треть от соответствующих эксплуатационных расходов для обратного осмоса; 2) длительная циклируемость материалов электродов; 3) химически стабильные компоненты исключают введение инородных материалов в обрабатываемый поток; 4) ЕДВ может работать при разных уровнях удаления ионов и получения чистой воды; 5) минимальная забивка пор осадком; 6) очень высокая потенциальная наукоемкость ЕДВ, на основе которой можно прогнозировать существенный рост эффективности этого метода в ближайшие годы. У ЕДВ имеется следующий основной недостаток: необходимость создания новых конструкций для установок ЕДВ высокой производительности. Однако, этот недостаток является временным на первой стадии создания крупномасштабных установок.

Как было отмечено во введении, в стадии концентрирования, т.е. регенерации, энергия возвращается в установку для ЕДВ и поэтому происходит частичная компенсация затрат на деионизацию. Поэтому результирующая энергия деионизации $W_{\text{ЕДВ}}$ равна разности

$$W_{\text{ЕДВ}} = W_{\text{деион}} - W_{\text{конц}}, \quad (1)$$

где $W_{\text{деион}}$ — энергия, затраченная на стадии деионизации, а $W_{\text{конц}}$ — энергия, высвободившаяся при концентрировании. Именно энергия $W_{\text{ЕДВ}}$ должна учитываться при работе установки, так как имеет место выигрыш за счет энергии на стадии концентрирования. Этот фактор объясняет минимальные затраты энергии в ЕДВ по сравнению с другими опреснительными методами. В стадии деионизации имеет место зарядка двойнослойного конденсатора, являющегося ос-

новой метода, а в стадии концентрирования происходит разряжение ДСК.

Зарядно-разрядные процессы в электрохимической ячейке для ЕДВ могут осуществляться в одном из двух режимов: в потенциостатическом режиме при постоянном напряжении (U) или в гальваностатическом режиме при постоянном токе (I). Для потенциостатического режима энергия деионизации и концентрирования рассчитывается по формуле:

$$W = U \int_{t_1}^{t_2} Idt, \quad (2)$$

а для гальваностатического режима энергия рассчитывается по формуле:

$$W = I \int_{t_1}^{t_2} Udt, \quad (3)$$

где t — время.

Огромное значение метода ЕДВ в качестве определяющего класса технологий опреснения было показано в принципиальной статье большого количества признанных авторитетов в области опреснения воды [38]. В [27] были сопоставлены два режима работы установки ЕДВ в сравнимых условиях: при постоянном напряжении (CV) и при постоянном токе (CC). Более высокое общее напряжение элемента в режиме CV приводит к более быстрой адсорбции соли при заданном времени деионизации по сравнению с режимом CC. Однако, с другой стороны, режим CC потребляет примерно на 26–30% меньше энергии, чем потребляется в режиме CV по обоим критериям, но эффективности зарядки в режимах CC и CV

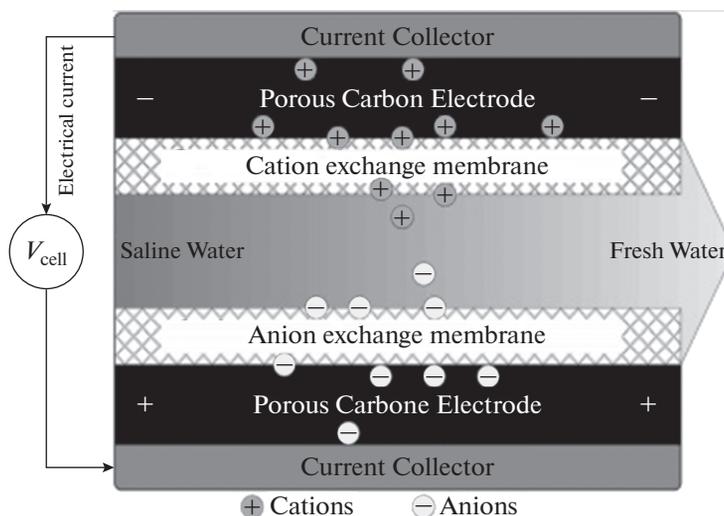


Рис. 3. Схематическое изображение установки МЕДВ [8].

были близки между собой. Полученные результаты показывают, что на практике оптимальные адсорбционная емкость по соли и энергопотребление в ЕДВ могут быть достигнуты путем сочетания обоих режимов.

2. РАЗЛИЧНЫЕ МОДИФИКАЦИИ ЕДВ

2.1. Мембранная емкостная деионизация воды

Метод мембранной емкостной деионизации можно рассматривать как одну из модификаций ЕДВ [3, 27–76]. В этом случае анионообменная мембрана контактирует с положительно заряженным электродом, а катионообменная мембрана контактирует с отрицательно заряженным электродом. Между обеими мембранами находится пористый сепаратор (или спейсер), в порах которого содержится прокачиваемый водный раствор. Анионообменная мембрана предотвращает транспортирование катионов к аноду, в то время как катионообменная мембрана делает практически невозможным перенос анионов к катоду. Это обеспечивает более полное разделение катионов и анионов в ячейке МЕДВ (рис. 3). В некоторых работах по МЕДВ используется только одна ионообменная мембрана — катионообменная или анионообменная [52, 55, 66].

Однако, в случае использования в классических безмембранных установках ЕДВ угольных электродов с высокой площадью удельной поверхности, имеет место достаточно хорошее разделение противоположно заряженных ионов вследствие заряжения ДЭС внутри пор электродов. С другой стороны, ионообменные мембраны (ИОМ) в установках МЕДВ повышают гидродинамическое сопротивление, что приводит к увеличению расхода энергии. Это является недостатком метода МЕДВ по сравнению с ЕДВ, хотя в каждом

конкретном случае нужно учитывать положительное и отрицательное влияние обоих выше перечисленных факторов.

ЕДВ имеет серьезную проблему на этапе регенерации. Это происходит, когда электрод насыщается противоположно заряженными ионами, в этот момент этап очистки останавливается и начинается регенерация путем переполюсовки, т.е. задания противоположных знаков электродов, чтобы начать процесс десорбции ионов из электрода в объемную жидкость. Как только электрический потенциал на электроде изменит свою полярность, он будет десорбировать адсорбированные ионы, но в то же время притягивать и адсорбировать противоположно заряженные ионы из объемной жидкости. Фактически десорбция и адсорбция ионов происходит одновременно на этом этапе. Это вызывает неполную регенерацию электродов, приводящую к истощению их адсорбционной способности, и более длительному времени регенерации и вызывает накопление остаточных ионов, блокирующих путь других ионов во время следующего этапа очистки. Для преодоления этих проблем и был разработан метод МЕДВ [56]. Как отмечалось выше, наименьшие энергозатраты ЕДВ по сравнению с другими опреснительными методами в первую очередь обусловлены тем, что на стадии разряда (регенерации) энергия возвращается в установку и тем самым частично компенсирует энергозатраты на стадии заряда (деионизации). Этот же энергетический механизм относится и к МЕДВ (см. рис. 4) [75]. На этом рисунке дано изображение изменения во времени напряжения на стадии заряда и на стадии разряда для гальваностатического режима работы МЕДВ. Согласно ур. (1) результирующая энергия пропорциональна разности площадей под кривыми разряда и заряда.

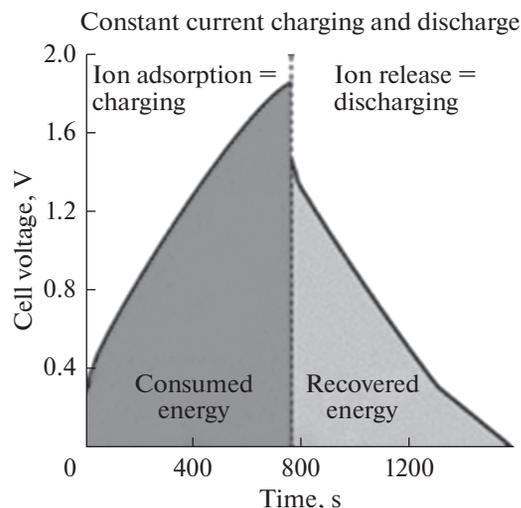


Рис. 4. Схематическое изображение изменения во времени напряжения на стадии заряда и на стадии разряда.

В [32] было исследовано поведение МЕДВ с электродами в виде композита из углеродных нанотрубок (УНТ) и углеродных нановолокон (УНВ). Было проведено сравнение опреснения в МЕДВ с безмембранной емкостной деионизацией. Было показано, что удаление соли в системе МЕДВ было на 49.2% выше, чем у системы ЕДВ. В [76] был сконструирован новый дизайн установки МЕДВ путем упаковки угольного электрода в виде проточной камеры с гранулированным активированным углем (ГАУ). Установка МЕДВ типа ГАУ-МЕДВ обеспечила увеличение скорости опреснения воды в 1.2–2.5 раза по сравнению с обычной установкой МЕДВ при всех тестируемых концентрациях NaCl (~100–1000 мг/л). Наибольшее улучшение производительности в упакованном ГАУ наблюдалось при обработке соленой воды с начальной концентрацией NaCl 100 мг/л. Анализ с помощью электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) показал, что установка ГАУ-МЕДВ имела значительно меньшее внутреннее сопротивление, чем обычная МЕДВ.

В [66] сравнивалось протекание фарадеевских реакций, происходящих в процессах в ЕДВ и МЕДВ периодического режима, путем исследования изменения концентраций H_2O_2 и растворенного кислорода, pH, проводимости и тока во время заряда и разряда при различных зарядных напряжениях. Исследования процессов в МЕДВ относились, как для ячеек с двумя разнополярными мембранами, так и с одной катионообменной и с одной анионообменной мембраной. Во время заряда концентрация H_2O_2 в ЕДВ быстро увеличивалась, а затем уменьшалась, в то время как H_2O_2 почти не генерировалась в МЕДВ из-за неспособности кислорода проникать через ионообменную мембрану. Были разработаны химико-кинетические модели для количественного опи-

сания изменения концентрации H_2O_2 , и было обнаружено, что они представляют удовлетворительное описание экспериментальных данных. Результаты этого исследования способствуют лучшему пониманию роли фарадеевских реакций в ЕДВ и МЕДВ и должны быть полезны при оптимизации технологий на основе ЕДВ для конкретных практических применений.

В [51] электроды для МЕДВ получали путем нанесения ионообменников на поверхность углеродного электрода. Бромметилированный поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид) (ВРРО) распыляли на углеродную ткань с последующим сульфированием и аминированием с образованием катионообменного и анионообменного слоев соответственно. Изображение СЭМ показало, что углеродная ткань хорошо покрыта и связана с ВРРО. Было показано, что сульфоновые и аминные функциональные группы были нанесены на поверхность электродов с катионообменным и анионообменными слоями соответственно. Преимущества разработанных углеродных электродов были последовательно продемонстрированы в периодических и непрерывных режимах для удаления соли с использованием раствора 100 мг/л NaCl.

Для повышения производительности ЕДВ важно идентифицировать электронные и ионные сопротивления в ячейке ЕДВ. В [62] было установлено, что для исходной концентрации солей 20 мМ сопротивление, в основном, расположено в спейсерном канале и внешней электрической цепи, а не в электродах. На основании этих данных было показано, что толщина углеродного электрода может быть увеличена без значительного увеличения потребления энергии на моль соли. Однако, авторы считают, что для более полного сопоставления энергозатрат для МЕДВ и ЕДВ нужно было бы учитывать не только электрические, но и гидродинамические сопротивления. При этом преимущество, вероятно, было бы на стороне ЕДВ по сравнению с МЕДВ вследствие гидродинамического сопротивления ионообменных мембран.

Большинство исследований мембранных емкостных деионизаций были сфокусированы на электродных и ионообменных материалах, при этом мало внимания уделяется отсеку сепаратора. Исследование [63] показало, что скорость обессоливания МЕДВ может быть увеличена путем введения активирующих углеродных волокон (АУВ) в отделение сепаратора ячейки. Эти результаты подчеркивают необходимость пересмотра и модификации существующих конструкций сепараторного отсека МЕДВ.

В [57] было проведено сравнение величин энергозатрат для лабораторной установки МЕДВ и для установок обратного осмоса. В результате было показано, что для концентрации NaCl менее 2.5 г/л энергозатраты для МЕДВ существенно меньше, чем для обратного осмоса. Однако, при высоких концентрациях, наоборот, энергозатра-

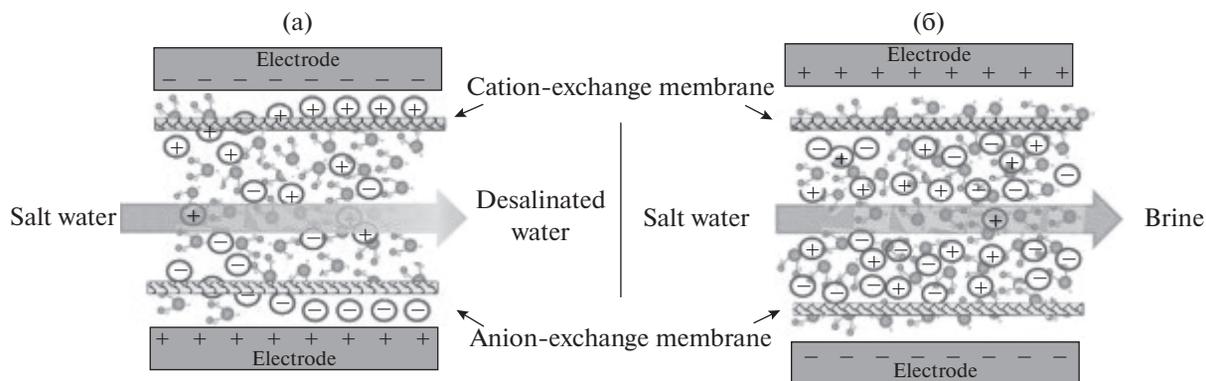


Рис. 5. Стадии деионизации (а) и регенерации (б) в МЕДВ [23].

ты для МЕДВ больше, чем для обратного осмоса. В [60] предложен новый способ извлечения аммония из сточных вод ионообменной смолой, заключающийся в сочетании этого извлечения с предварительной обработкой мембранной емкостной деионизацией (МЕДВ + ионный обмен). Эти сточные воды содержали ионы (K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+}). В итоге применения комбинации этих двух методов было удалено из сточных вод более 65% аммония. Таким образом, опреснение МЕДВ устраняет отрицательные эффекты влияния двухвалентных катионов, таких как Ca^{2+} и Mg^{2+} , на процесс абсорбции–десорбции ионообменной смолой.

Рисунок 5 иллюстрирует стадии деионизации и регенерации в МЕДВ [23]. В [31] были исследованы механизмы ионной адсорбции и десорбции на поверхностях углеродных электродов в экспериментах с деионизацией с двумя типами емкостной деионизации: ЕДВ и мембранной емкостной деионизацией (МЕДВ), имеющей только катионообменную мембрану на поверхности катода, но без анионообменной мембраны на поверхности анода. Эксперименты по обессоливанию проводились при различных условиях эксплуатации. Эффективность удаления соли в ячейке МЕДВ была увеличена на 32.8–55.9% по сравнению с ячейкой ЕДВ в зависимости от условий эксплуатации.

В [61] исследовали коэффициент восстановления энергии (извлеченная энергия/потребляемая энергия) в различных условиях эксплуатации МЕДВ. Было показано, что адсорбционная способность соли играет важную роль в процессе регенерации энергии и что зарядение постоянным током более благоприятно для рекуперации энергии, чем зарядение при постоянном напряжении. Ожидается, что это исследование предоставит всестороннее руководство по созданию и эксплуатации реальной системы рекуперации энергии для повышения энергоэффективности в процессе МЕДВ. В [68] для увеличения количества извлекаемой воды специально рассматривалась возможность регенерации электродов потоком соли с бо-

лее высокой концентрацией, чем в исходном растворе. Если на стадии десорбции можно использовать более концентрированный поток, то определенное количество воды для регенерации может быть рециркулировано несколько раз, что затем приводит к большему извлечению воды. Для более точных расчетов авторы осуществили измерения коэффициентов диффузии противоионов и коионов в ионообменных мембранах. Эти эксперименты позволили создать асимметричную модель блока МЕДВ, в которой падение напряжения на катионообменной мембране было больше, чем на анионообменной мембране. Используя эту модель, было обнаружено, что при периодической работе оптимальное отношение концентрации рассола к концентрации питательной воды близко к двум. Показано, что при непрерывном циклировании может быть достигнуто повышение регенерации воды на 40%, когда регенерационный рассол частично рециркулируется, но производительность воды падает.

В [42] Были изготовлены нитрат-селективные композитные углеродные электроды (NSCCE) для использования в емкостной деионизации для избирательного удаления нитратных ионов из раствора, содержащего смесь анионов. NSCCE был изготовлен путем покрытия поверхности углеродного электрода с помощью анионообменной смолы ВНР55. Известно, что ВНР55 является селективным ионообменником для ионов нитратов. Адсорбция нитратных ионов составила 19 ммоль/м^2 , что в 2.3 раза больше, чем адсорбция в системе МЕДВ.

Исследования по математическому моделированию имеют важное значение для разработки и оптимизации процессов в МЕДВ [41, 51, 63, 64, 74]. В этих работах учитывалась пористая структура и электрохимические характеристики углеродных электродов и ионообменных мембран. В [41] была разработана математическая модель МЕДВ, в которой учитывался ДЭС у плоской границы спейсера с ионообменной мембраной, контактирующей с другой стороны с угольным электродом. При этом использовалась теория Гуи–Чапмена–Штерна.

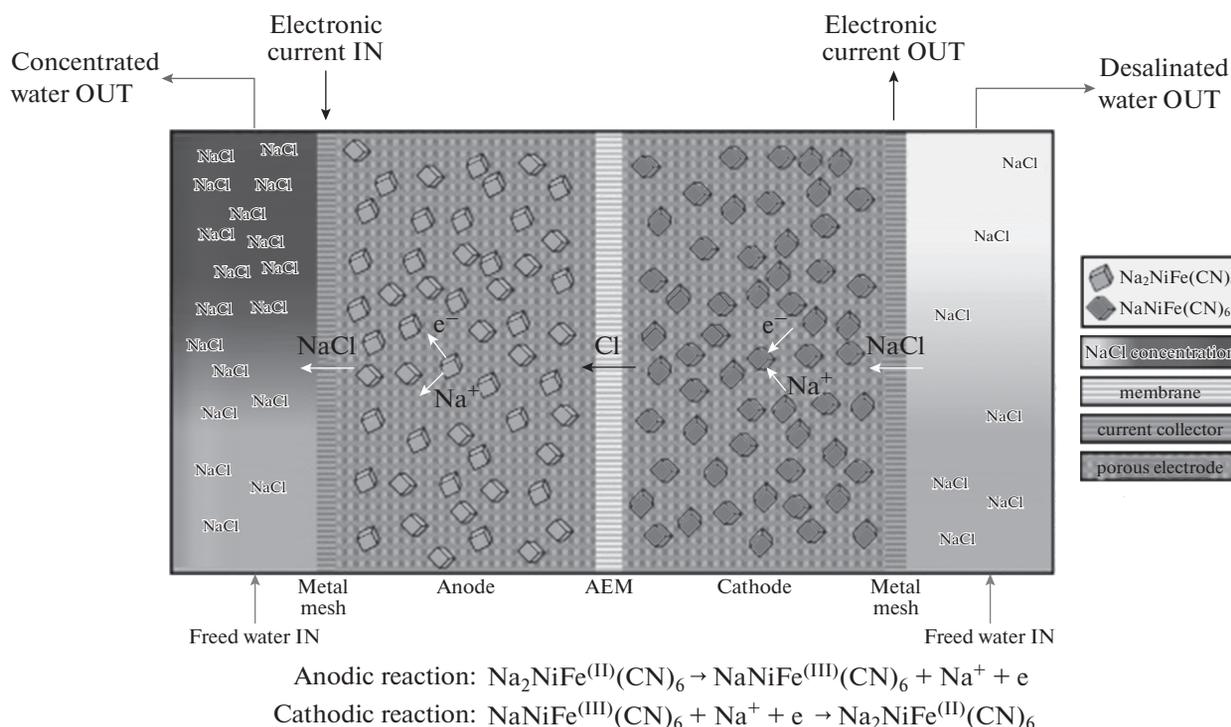


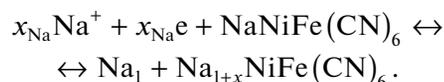
Рис. 6. Принципиальная схема ЕДВ ячейки с одной анионообменной мембраной (АОМ) и двумя смежными и одинаковыми электродами, содержащими $\text{NaNiFe}(\text{CN})_6$ [86].

2.2. ЕДВ с редокс-реакциями на пористых электродах

Емкостная деионизация, которая зависит от электростатической адсорбции ионов и других заряженных частиц, и определяется емкостью ДЭС пористых электродов под воздействием электрического потенциала, может быть усилена химическим присоединением фиксированных заряженных групп к пористым электродам за счет псевдоемкости Фарадеевских реакций поверхностных групп (**ФаЕДВ**) [77–83]. Недавно было продемонстрировано, что дальнейшее повышение степени деионизации и снижение энергозатрат может быть достигнуто путем функционализации поверхности электродов окислительно-восстановительными полимерами, в которых заряд на электродах может модулироваться посредством Фарадеевских реакций. В [77] развиты математические модели, разработанные для характеристики систем ЕДВ и ФаЕДВ для установления вклада редокс-реакций в процесс емкостной деионизации воды. Разработанная модель учитывает влияние потенциала нулевого заряда и функции распределения пор по размерам. Данная модель способна прогнозировать наблюдаемые экспериментально эффекты увеличения степени деионизации и производительности аппаратов ЕДВ. Показано, что эффективность деионизации в ячейках ФаЕДВ на 50–100% выше, чем для обычной ЕДВ, причем при меньших напряжениях, в зависимости от окислительно-восстановительных потенциалов фарадеевских реакций.

2.2.1. Катионная интеркаляционная деионизация воды.

Интересным вариантом ЕДВ является обратимая катионная интеркаляционная деионизация воды (**КИЕДВ**) [84–86]. Этот вариант является частным случаем ЕДВ с редокс-реакциями на пористых электродах. В установке КИЕДВ используются пористые электроды, в которых происходит обратимая окислительно-восстановительная интеркаляция катионов. Суммарная емкость электродов складывается из псевдоемкости этой окислительно-восстановительной реакции и емкости ДЭС. Псевдоемкость намного больше емкости ДЭС, поскольку при этом в процессе участвует весь объем электрода, а не только его внутренняя поверхность, как для емкости ДЭС. Поэтому полная емкость таких интеркаляционных электродов намного больше, чем емкость ДЭС. В результате метод КИЕДВ обеспечивает опреснение богатых солями водных ресурсов с высокой регенерацией воды и низким потреблением энергии. Для деионизации водных растворов NaCl в [85 и 86] использовали интеркаляционное соединение $\text{NaNiFe}(\text{CN})_6$, которое участвует в следующей обратимой окислительно-восстановительной реакции:



На рис. 6 показана описанная в [86] принципиальная схема ячейки ЕДВ с двумя интеркалирующими электродами с разной степенью интер-

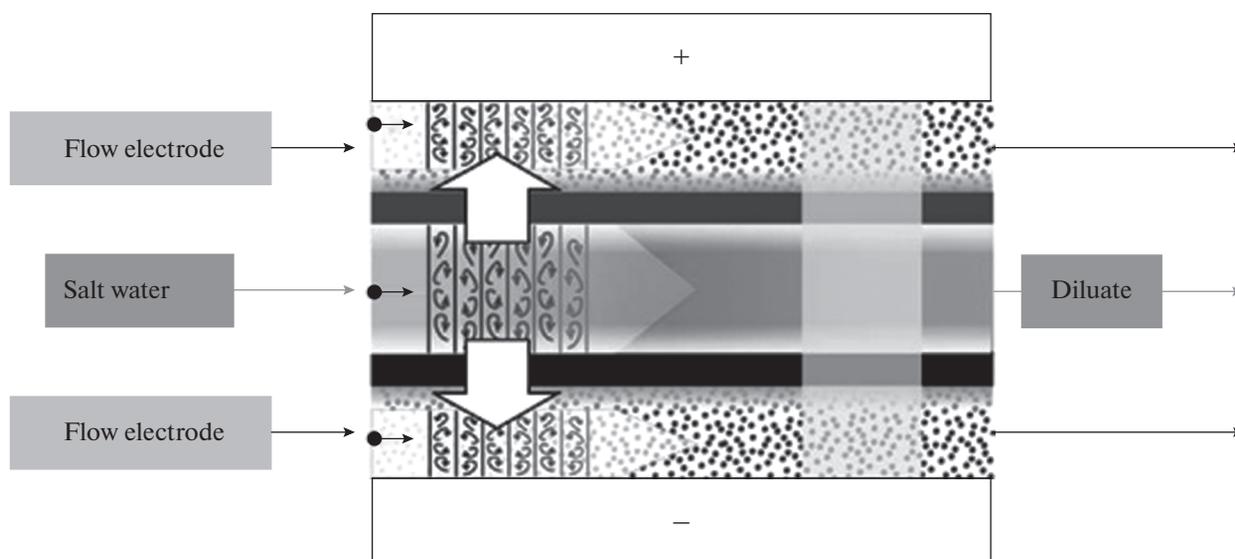


Рис. 7. Схематическое изображение электрохимической ячейки ЕДВ с проточными электродами [72].

каляции и анионообменной мембраной (АОМ), расположенной между ними.

Каналы потока и токосъемники расположены с обеих сторон ячейки. Когда ток проходит слева направо, катионы (в данном случае Na^+) деинтеркалируют из $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$, в то время как ионы Cl^- мигрируют через мембрану (слева) и общий эффект заключается в получении воды повышенной солености с левой стороны. В то же время с правой стороны ионы Na^+ внедряются в $\text{NaNiFe}(\text{CN})_6$ и образуется обессоленная вода. Через некоторое время максимальное количество интеркалированных ионов Na^+ достигается в правом электроде, и направление тока должно быть обратным [86]. При этом имеет место максимизация эффективности заряда и существенное снижение капитальных затрат.

2.3. ЕДВ с проточными электродами

Другой разновидностью метода ЕДВ является ЕДВ с проточными электродами (ПЕДВ) [72, 87–97]. Схематически такая ячейка показана на рис. 7. В качестве проточного электрода обычно используется суспензия из частиц высокодисперсного углеродного материала (часто это активированный уголь (АУ) в водном электролите). Установка ПЕДВ обеспечивает непрерывную деионизацию и высокую эффективность обессоливания. Еще одним преимуществом ПЕДВ является способность деионизировать воду с высокой соленостью, в том числе морской воды. Для достижения эффективной системы ПЕДВ с низким энергопотреблением требуется проточный электрод с высокой емкостью и низким электрическим сопротивлением. Для разработки высоко эффективного проточного электрода следует проводить

исследования с учетом пористых углеродных материалов, проводящих добавок и электролитов, составляющих проточный электрод. Были оценены опреснительные характеристики проточных электродов со сферическими частицами АУ и водными электролитами, содержащими NaCl с различными концентрациями. Была подтверждена необходимость умеренного количества соли в электродном потоке для компенсации высокого сопротивления воды. В установке ПЕДВ поток исходного раствора разделяется на две части, причем большая часть направляется в электрохимическую ячейку для деионизации, а меньшая часть в ячейку для концентрирования.

В альтернативных конструкциях ПЕДВ используются химически модифицированные проточные электроды, а также электроды с введенными в них наночастицами и могут быть применены ионоселективные покрытия [90]. В [91] был разработан новый тип суспензионных проточных электродов с целью обессоливания солонатовой и морской воды с использованием смеси частиц АУ и ацетиленовой сажи, где сажа применялась для увеличения электронной проводимости. Была получена удельная емкость 92 Ф/г в статическом режиме в 0.6 М растворе NaCl . Новая система, представленная в этой работе, по мнению авторов, является доказательством того, что такие емкостные электроды можно использовать для обессоливания воды без применения ионообменных мембран.

В [93] была разработана установка ПЕДВ с проточными электродами на основе АУ, взвешенного в воде. При непрерывной работе системы опреснения 1 г/л раствора NaCl при 80%-ной рекуперации воды эффективность тока составляла 0.93 . Данная система может позволить снизить затраты на энергию и инвестиции и снизить по-

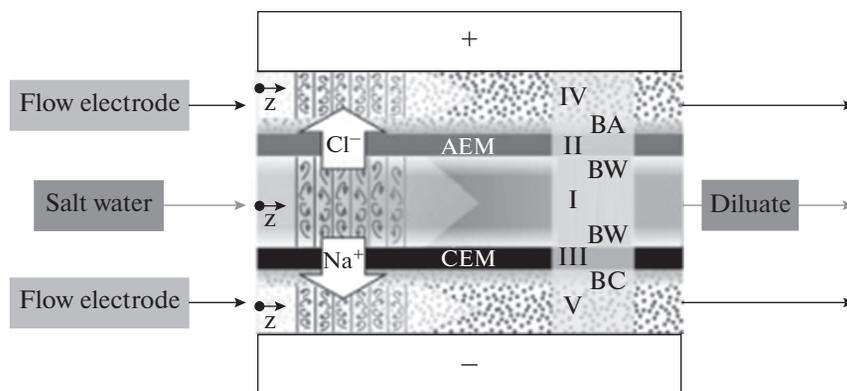


Рис. 8. Схематическое изображение электрохимической ячейки ПМЕДВ с проточными электродами и ионообменными мембранами.

роговое значение для широкомасштабного внедрения. В [95] были исследованы электрохимические свойства емкостных проточных электродов при изменении содержания углерода и концентрации солевого электролита путем использования циклической вольтамперометрии (ЦВА), электрохимической импедансной спектроскопии. Кривые ЦВА были прямоугольными, симметричными и обратимыми для скорости развертки напряжения 2 мВ/с, что указывает на двойнослойное поведение. Результаты ЭИС и циклических испытаний показали, что увеличение содержания углерода и концентрации солевого электролита в суспензии электродов улучшили эффективность ячейки из-за более высокой емкости и более низкого общего сопротивления.

В [94] была предложена система ЕДВ с нейтрализацией раствора (ПНЕДВ) и с проточными электродами путем объединения с нейтрализационным диализом (НД) и ЕДВ с проточными электродами (ПЕДВ). Ее ключевым свойством является то, что с использованием проточных электродов емкостная адсорбция ионов соли происходит одновременно с нейтрализационным диализом. Чтобы сравнить эффективность опреснения между ПНЕДВ и ПЕДВ, была проведена серия экспериментов путем изменения концентрации соли и приложенного электрического напряжения. Данный гибрид демонстрирует перспективную среднюю скорость адсорбции соли и эффективность удаления соли, они составляют соответственно 203.27 ммоль/м² мин и 72.20% в 0.1 мМ растворе NaCl при напряжении 1.2 В через 120 мин, тогда как соответствующие значения ПЕДВ составляют 120.86 ммоль/м² мин и 42.92% соответственно. Чтобы облегчить понимание переноса ионов в этой сложной системе, была также разработана теория на основе упрощенного уравнения Нернста–Планка и равновесия Доннана. Эта теория помогает понять экспериментальные данные.

В [89] была разработана простая одномерная модель, описывающая опреснение воды в ПЕДВ

на основе модифицированной теории двойного электрического слоя Доннана в микропористых материалах. Было также проведено сравнение данных, рассчитанных по модели, с экспериментальными данными для NaCl с концентрациями 5 и 20 мМ/л. При этом был учтен объем микропор в проточных электродах из АУ. В результате было получено удовлетворительное сходство между этими данными.

2.4. МЕДВ с проточными электродами

Следующим шагом в усовершенствовании ЕДВ явилось создание сложной установки, содержащей проточные электроды а также анионообменную и катионообменную мембрану, т.е. сочетающую ПЕДВ и МЭДВ (см. рис. 8). Такая установка сочетает в себе преимущества как ПЕДВ, так и МЭДВ, т.е. высокую удельную производительность получения чистой воды и высокую степень ее деионизации [72, 90, 92, 98]. В [72] было осуществлено математическое моделирование процессов в такой установке.

3. ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОДОВ

3.1. Общие положения.

Влияние удельной поверхности

Так как максимальная адсорбционная емкость электродов в идеальном случае (т.е. без учета хемосорбции) пропорциональна емкости ДЭС ($C_{дэс}$), то максимальное уменьшение концентрации раствора Δc_{max} в установке для ЕДВ определяется выражением [99]:

$$\Delta c_{max} = \frac{C_{дэс}U}{2Fv}, \quad (4)$$

где U – напряжение на клеммах ячейки, F – число Фарадея, v – объем раствора. С другой стороны, как известно, емкость ДЭС в первом приближении пропорциональна площади удельной поверхности электрода (S) [13, 15]. Согласно [100]

величину S можно рассчитать из функции распределения пор по радиусам по формуле:

$$S = \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} \frac{1}{r} \left(\frac{dV}{dr} \right) r, \quad (5)$$

где V – объем пор, r – радиус пор. R_{\min} и R_{\max} – минимальный и максимальный радиус пор, причем R_{\min} – это минимальный радиус пор, доступный для конкретных гидратированных ионов определенного радиуса. Следовательно, нужно ввести понятие действующей удельной поверхности для конкретных ионов.

Экспериментальные исследования подтверждают тот факт, что при большой удельной поверхности электродов имеет место большая электросорбция. Например, в [114] установлено, что АУ электрод с высокой удельной поверхностью (до 2680 м²/г) с подходящим распределением пор (0.8–4 нм) показал высокие характеристики обессоливания с электросорбционной способностью 16.1 мг/г в 500 мг/л растворе NaCl. Этот результат обусловлен высокой площадью удельной поверхности и большим объемом пор. В [29, 30, 115–123] было также показано, что углеродные электроды, обладающие достаточно высокой удельной поверхностью и, соответственно, высокой удельной емкостью показали высокую электросорбцию. В [116] было установлено, что иерархические гибриды с микропористыми углеродными сферами, декорированными трехмерными графеновыми каркасами, обладающие удельной емкостью 288.8 Ф/г, показали высокую электросорбционную способность 19.8 мг/г для NaCl.

Для исследования пористой структуры электродов ЕДВ применялись следующие методы: метод ртутной порометрии – в диапазоне радиусов пор от ~2 нм до 10⁵ нм [101, 102], метод капиллярной конденсации – в узком диапазоне радиусов пор от ~1 до 50 нм [103], метод БЭТ используется для определения удельной поверхности [103], методы микроскопии (электронная [104], туннельная [105] и атомно-силовая [106, 107]). Недавно разработанный метод эталонной контактной порометрии (МЭКП) применим для наиболее широкого диапазона радиусов пор от ~<1 нм до 10⁵ нм а также для исследования гидрофильно-гидрофобных свойств [108, 109], что важно для ЕДВ, поскольку углеродные материалы обладают гидрофильной и гидрофобной пористостью, а электрохимические процессы протекают только на гидрофильной поверхности [100, 110, 112, 113]. МЭКП был признан IUPAC [101].

3.2. Влияние на электросорбцию заряда и размера гидратированных ионов во взаимосвязи с размером пор

В [34, 114] было исследовано влияние на электросорбцию заряда и размера гидратированных

Таблица 2. Радиусы гидратированных ионов для катионов Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺

Ион	Гидратированный радиус иона, нм
Na ⁺	0.358
Ca ²⁺	0.412
Mg ²⁺	0.428
Fe ³⁺	0.457

ионов во взаимосвязи с размерами пор углеродных электродов. Было установлено, что электросорбция повышается с переходом от 3-х зарядных анионов к 2-х зарядным и к однозарядным. При одинаковой зарядности электросорбция повышается с уменьшением размера гидратированных ионов, поскольку большие гидратированные ионы не могут адсорбироваться в микропорах малого размера. В [124] был установлен следующий ряд анионов по мере увеличения их электросорбции в АУ электроде:



Согласно методу БЭТ, примеренному для исследования пористой структуры АУ, полная удельная поверхность была равна 1117 м²/г, удельная поверхность микропор 592 м²/г, а средний размер микро- и мезопор равен 2.2 нм. Хотя этот размер пор больше размера гидратированных ионов, однако следует учитывать извилистость пор, затрудняющую адсорбцию. В [125] была исследована электросорбция на графене солей NaCl, CaCl₂, MgCl₂ и FeCl₃. Было показано (см. табл. 2), что, как правило, для процесса электросорбции катионы с более высокой валентностью с меньшим гидратированным радиусом, могут более эффективно электросорбироваться из-за большей электростатической силы.

В табл. 2 приведены значения и гидратированный радиус каждого целевого иона.

Электросорбция ряда катионов была установлена в следующем порядке: Fe³⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺ > Na⁺. Трехзарядный ион железа лучше адсорбируется на отрицательно заряженной поверхности, чем двухзарядные и однозарядные ионы. Вследствие большой электростатической силы ионы железа сильнее притягиваются и, видимо, происходит уменьшение радиуса этого иона. Для катионов с одинаковым зарядом ионы с меньшим гидратированным радиусом лучше адсорбируются.

Путем анализа спектров электрохимического импеданса (СЭИ) было разработано ценное направление для выбора подходящего типа АУ в качестве материала электрода для применения ЕДВ. При низкой концентрации NaCl ионы сильно гидратируются, а проводимость раствора низкая. Анализ СЭИ показывает, что диффузионная доступность гидратированных ионов в

микропорах АУ затруднена. В этом случае целесообразно выбрать АУ с высоким содержанием мезопор. При более высокой концентрации NaCl степень гидратации ионов меньше и размер ионов относительно невелик. В этом случае пористые электроды с высокой общей площадью поверхности становятся более благоприятными.

3.3. Влияние мезопористости и макропористости углеродных электродов

Согласно классификации М.М. Дубинина микропоры имеют радиусы, меньшие 2 нм, мезопоры имеют радиусы в интервале от 2 до 50 нм, а радиусы макропор более 50 нм [103]. В [126] было показано, что при использовании толстых углеродных электродов целесообразно подбирать электроды с достаточной макропористостью, потому что макропоры обеспечивают повышенную гидродинамическую проницаемость пористых электродов для потока жидкости. В ряде работ в качестве основы электродов применяли мезопористые угли. В [126–131] для ЕДВ для электроосорбционного удаления хлорида натрия были синтезированы мезопористые угли с заданной регулярной структурой путем применения модифицированной золь–гель методики с использованием гидратированного сульфата никеля и краун эфира с последующим растворением сульфата никеля. Методом БЭТ была получена высокая площадь удельной поверхности 1491 м²/г с регулярными мезопорами с размерами 3.7 нм. Эти электроды показали высокую электросорбционную способность. В [132–134] были получены углеродные материалы с иерархической пористой структурой, имеющей несколько четких максимумов на дифференциальной кривой распределения пор по размерам. Эти материалы чаще всего получают на основе активированных углеродных тканей или губок, состоящих из пучков углеродных нанотрубок. В принципе поры в каждом максимуме несут свою функцию. Микропоры обеспечивают получение максимальной площади удельной поверхности, а значит и высокую электросорбцию за большие ее времена, мезопоры обеспечивают электросорбцию за меньшее время (т.е. более быстрый процесс электросорбции), а макропоры обеспечивают хорошую гидродинамическую проницаемость. Кроме того, углеродные электроды с иерархической структурой обладают повышенной электропроводностью.

4. ВЛИЯНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ ВОДОЙ УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Одной из существенных особенностей пористых углеродных материалов является наличие в них как гидрофильных, так и гидрофобных пор, что отличает их от других материалов [100, 110, 111]. Поскольку электрохимические процессы проис-

ходят только на гидрофильной поверхности и в гидрофильных порах, пропитанных деионизуемой водой, то очень важным является возможность измерять эти характеристики, в том числе краевого угла смачивания водой углеродных электродов, причем внутри пор.

Классическим методом определения угла смачивания является оптический метод капли, нанесенной на поверхность исследуемого материала [135]. Однако, он позволяет правильно определить угол смачивания только на гладкой поверхности, но часто этим методом пользуются и для определения угла смачивания на наружной поверхности пористых материалов, в том числе углеродных электродов для ЕДВ [136–139], что не является корректным. Ошборн разработал метод для определения некоего эффективного внутреннего краевого угла смачивания пористого образца, основанный на скорости поднятия воды в подвешенном образце из пористого материала [140]. Однако он не применим для гидрофильно-гидрофобных образцов, в том числе для пористых углеродных электродов. Тем не менее, в некоторых работах он все же применялся для этой цели [141]. Однако этот метод в принципе не дает возможность измерять зависимость краевого угла смачивания от радиуса пор. Единственный метод, который дает такую возможность, это МЭКП, который позволяет также определять отдельно объем гидрофильных и гидрофобных пор, а также площадь гидрофильной удельной поверхности наряду с площадью полной поверхности [100, 110] (см. раздел 3.1).

В работах [99, 142–144] МЭКП были исследованы гидрофильно-гидрофобные свойства пористых углеродных электродов на основе АУ, применяемых для ЕДВ.

Во многих работах предпринимаются различные меры, чтобы гидрофилизировать пористые углеродные электроды, применяемые для ЕДВ [139–146]. В [139] композитный АУ электрод с добавками электропроводящей сажи и ПТФЭ изготавливали с применением поэтапного испарения предварительно введенного этанола и ПАВа в суспензии ПТФЭ. Полученный электрод отличался высокой гидрофильностью и большой электросорбцией. В [145] была исследована в качестве недорогого прекурсора АУ электрода летучая зола сахарного тростника, которая являлась основой электрода для ЕДВ для применения в солоноватой воде. Этот прекурсор подвергался пиролизу при 200°С, что приводило к увеличению концентрации поверхностных кислородосодержащих групп, что резко улучшило смачиваемость электродов, и как следствие приводило к увеличению удельной емкости (от 33 до 55 Ф/г), а также максимальной адсорбционной способности соли NaCl от 2.9 до 5.3 мг/г. В [146] были получены АУ, синтезированные с использованием полианилина (ПАни), т.е. N-содержащего прекурсора, допи-

рованного различными анионами. Такие АУ были успешно использованы в качестве электродных материалов для ЕДВ. Целью этой работы было исследование влияния хлоридов (Cl^-), *p*-толуолсульфоната (PTS^-), додецилбензолсульфоната (DBS^-) и полистиренсульфоната (PSS^-) в качестве Пани-легирующих примесей на текстурные и электрохимические свойства активированных ПАни углей (ПАУ) и оценка их эффективности для опреснения. Было замечено, что чем выше содержание кислорода, тем выше гидрофильность электрода из-за введения поверхностных полярных групп, как было определено методом XPS. Наибольшая удельная адсорбционная способность (14.9 мг г^{-1}) наряду с наименьшим удельным энергопотреблением была получена с использованием ПАУ, полученного с использованием легированного прекурсора толуолсульфоната. Учитывая низкую стоимость и простоту синтеза такие электроды представляют перспективными для ЕДВ. Поскольку кислородосодержащие функциональные группы обладают гидрофильными свойствами, то нанесение их тем или иным методом на углеродные материалы приводит к их гидрофилизации [24, 147]. В [148] наноструктурированная углеродная ткань подвергалась травлению KOH и HNO_3 в течение разных времен и методом XPS проводился анализ функциональных групп. Было установлено, что для обоих случаев зависимости концентраций гидроксильных и карбонильных функциональных групп от времени обработки имеют вид кривых с максимумами, и также через максимумы проходят зависимости электроадсорбции от времен обработки KOH и HNO_3 . В обоих случаях причиной таких зависимостей является гидрофилизация углеродного материала.

5. НАНЕСЕНИЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ НА УГЛЕРОДНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Одним из способов гидрофилизации пористых углеродных электродов для ЕДВ является нанесение на их поверхность оксидов металлов: MnO_2 , ZnO , TiO_2 , SnO_2 , CuO , Fe_3O_4 , ZrO_2 , Co_3O_4 , SiO_2 , Al_2O_3 , WO_3 и др. [53, 54, 88, 133, 149–167]. В [149] на угольный электрод, полученный методом золь–гель опрыскивания, был нанесен слой TiO_2 . Краевой угол смачивания водой угольного электрода, измеренный до нанесения TiO_2 , был равен 132° (т.е. этот электрод был фактически гидрофобным), а после этого покрытия стал 15° , следовательно был получен существенный эффект гидрофилизации. В результате этой гидрофилизации была получена величина электроадсорбции NaCl 17 мг/г электрода, что вдвое выше, чем было получено до нанесения TiO_2 . В [151] сообщается о создании электродов, для которых на АУ ткань (АУТ) были привиты наночастицы, наностержни,

микроципы и микросферы ZnO для опреснения воды ЕДВ. Наноматериалы ZnO гидротермально выращивались на АУТ и использовались в качестве электродов в проточной ячейке для опреснения солоноватой воды. В результате была достигнута улучшенная на 22% эффективность удаления соли для АУТ электродов, привитых оксидом цинка. В [152] применяли поэтапный метод для получения композита оксида марганца (MnO_2) на УНТ. Полученный композиционный материал использовался для электродов в процессе МЕДВ, и была достигнута высокая эффективность удаления солей 96.8% с адсорбционной емкостью ионов 80.4 мкмоль/г . В [153] был получен интеркалированный АУ нанокompозит оксида азота (N-AU/SnO_2), легированный азотом с использованием гидротермальной методики, и он был применен в качестве электрода для емкостного опреснения и дезинфекции. Электросорбирующее поведение, исследованное электрохимическими методами, продемонстрировало, что по сравнению с удельной емкостью АУ электрода (207.46 Ф/г) соответствующая величина для N-AU/SnO_2 выше (408.8 Ф/г) и показывает большую электропроводность. Исследование ЕДВ с использованием приложенного напряжения 1.2 В в водном растворе 50 мг/л NaCl , показало, что электрод N-AU/SnO_2 повысил эффективность опреснения на 61.13% и хорошую антибактериальную эффективность.

В [160] для улучшения электрохимических характеристик на электрод из восстановленного оксида графена (ВОГ) методом гидротермической обработки наносился ZrO_2 с различными концентрациями, и для полученных электродов были исследованы электросорбционные характеристики в установке ЕДВ с раствором NaCl . Было установлено, что введение ZrO_2 привело к существенной гидрофилизации ВОГ. Если в исходном ВОГ контактный угол смачивания был равен 45.8° , то для ВОГ/ ZrO_2 он стал равным 0° . В результате гидрофилизации введение ZrO_2 привело к явному улучшению электросорбционной способности и показало более высокую удельную емкость по сравнению с чистым ВОГ. Полученные результаты показали, что синтезированный нанокompозит ВОГ с 10 мас. % ZrO_2 показал значительное увеличение удельной емкости до 452.06 Ф/г (это в девять раз больше, чем у исходного ВОГ), очень высокую стабильность при циклировании и превосходную эффективность удаления соли (93.03%). В [161] было исследовано электрохимическое поведение нанесенных на АУ YP-50F (Kuraray Chemical) наночастиц оксида марганца с четырьмя различными туннельными кристаллическими структурами в качестве фарадеевских электродов в ячейках ЕДВ.

Характеристики удаления ионов оценивали не только в растворе NaCl , который традиционно

используется в лабораторных экспериментах, но также в растворах KCl и $MgCl_2$. Была установлена высокая способность к удалению ионов (до 27.8, 44.4 и 43.1 мг/г в растворах $NaCl$, KCl и $MgCl_2$ соответственно) и высокие скорости удаления ионов (до 0.112, 0.165 и 0.164 мг $г^{-1} с^{-1}$ в растворах $NaCl$, KCl и $MgCl_2$ соответственно). Сравнительная способность удаления ионов по отношению к размеру структурного туннеля, было обнаружено, что меньшие по размеру туннели не способствуют удалению катионов с более крупными гидратированными радиусами, и более эффективное удаление более крупных гидратированных катионов может быть достигнуто за счет использования оксидов марганца с более крупными структурными туннелями. Расширенное исследование ЕДВ и рентгеноструктурный анализ *ex situ* показали отличную стабильность электродов с оксидом марганца в циклах повторного ионного удаления/ионного высвобождения, а композиционный анализ электродов показал, что удаление ионов достигается как поверхностными окислительно-восстановительными реакциями, так и интеркаляцией ионов в структурные туннели. В [162] было показано, что метод ЕДВ на основе восстановленного оксида графена (VOG/Co_3O_4) обладает высокой способностью к удалению ионов 18.63 мг/г (250 мг/л, 1.6 В), что в 2.8 раза выше, чем чистая система ЕДВ на основе VOG (6.45 мг/г). Кроме того, композиты VOG/Co_3O_4 обладают отличной способностью к регенерации, что указывает на ее потенциальное использование в высокопроизводительных системах ЕДВ.

6. ДОПИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ РАЗЛИЧНЫМИ ДОПАНТАМИ

В отличие от описанного в разделе 5 допирования углеродных электродов оксидами металлов с целью повышения их смачиваемости водными растворами, в данном разделе описывается допирование этих электродов другими допантами, действующими по другим механизмам. В [168] для улучшения характеристик деионизации исследовали влияние допирования серебром углеродного электрода. Углеродный композитный электрод был изготовлен путем покрытия небольшим количеством Ag углеродного электрода, обладающего характеристиками как ЕДВ, так и суперконденсатора. Были получены следующие основные результаты по сравнению с недопированными электродами: способность деионизации ЕДВ (на 88% больше), скорость деионизации (на 39% больше) и эффективность заряда (76% \rightarrow 92%). Значительное улучшение характеристик деионизации объясняется увеличенной удельной емкостью, объединяющей двойнослойную емкость в углеродном электроде с псевдоемкостью реакции

переноса заряда на серебре ($Ag + Cl^- \rightleftharpoons AgCl + e^-$). Кроме того, посеребренные электроды ЕДВ (73.3 кДж/моль) превосходили МЕДВ (136.7 кДж/моль) с точки зрения меньшего потребления энергии для деионизации из-за его возможной работы с низким напряжением. В [169] серебро вводили в УНТ, получив положительный эффект.

Композиты УНТ и проводящего полимера полипиррола (PPy), легированного додецилбензолсульфонатом (DBS^-) и Cl^- , были получены соответственно, методом химического окисления и превращены в два типа композитного электрода (PPy-DBS/УНТ и PPy-Cl/УНТ) для ячейки ЕДВ [170]. Усовершенствованные электрохимические характеристики композитных электродов были подтверждены с помощью теста циклической вольтамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии. Результаты ЦВА показали, что удельная емкость электрода PPy/УНТ, легированного либо DBS^- , либо Cl^- , примерно в 2.3–2.5 раза больше, чем у CNT-электрода. Тест ЭИС также показал, что сопротивление заряжения как для электродов PPy-DBS/УНТ, так и для PPy-Cl/УНТ было значительно уменьшено и составило лишь около 10% от электрода УНТ. Результаты показали, что ячейки ЕДВ, содержащие либо электрод PPy-DBS/ЕДВ, либо электрод PPy-Cl/ЕДВ, либо оба из них, обладают гораздо большей способностью к электросорбции (от 40.8 до 72.36 мг/г), чем ячейки ЕДВ, собранные с двумя электродами УНТ (около 12.6 мг/г).

В [171] были фторированы АУ электроды и в результате емкость фторированного электрода АУ резко возросла от 261 до 337 $\Phi/г$ по сравнению с необработанным электродом АУ, а адсорбционная способность повышалась с 10.6 мг/г до 12.4 мг/г.

В [172] допированные фосфором углеродные нановолоконные аэрогели (Р-УНВА) были получены из целлюлозы путем сублимационной сушки и термической обработки. Структура и электрохимические характеристики показывают, что Р-УНВА демонстрирует пористую хорошо организованную трехмерную сетевую структуру, а Р-допинг повышает удельную поверхность, облегчает перенос заряда и, таким образом, повышает удельную емкость и электросорбционную способность УНВА. Электросорбционная способность Р-УНВА может достигать 16.20 мг/г в растворе 1000 мг/г $NaCl$, что намного выше, чем у нелегированной УНВА (12.81 мг/г).

Для решения проблемы создания контролируемой удельной поверхности пористых углеродных электродов для ЕДВ в [173] была предложена новая методика путем прямой карбонизации Zn-содержащих металлоорганических каркасов (МОК). Результаты показывают, что, контролируя соотношение Zn/C в МОК, полученные пористые электроды

троды обладают заданной площадью удельной поверхности и, таким образом, обладают повышенными характеристиками электросорбции.

В [174] методом простой термической обработки оксида графена в атмосфере аммиака был изготовлен графен, легированный азотом (NG). Результаты показали, что из-за высокой площади удельной поверхности NG обладает повышенной удельной емкостью и низким сопротивлением переносу заряда, а также обладает высокой электросорбционной способностью 4.81 мг/г, что существенно выше, чем для исходного графена (3.85 мг/г). Аналогичные результаты от допирования азотом полых углеродных наносфер были получены в [175–177].

Известно, что при емкостной деионизации противоионы адсорбируются на электродах, в то время как коионы отталкиваются одновременно от обоих электродов, что приводит к уменьшению производительности ЕДВ. Чтобы уменьшить этот так называемый эффект коиона, в [178] карбоксильные группы были привиты на поверхность коммерческого активированного углеродного волокна (АУВ) с использованием обработки азотной кислотой (АУВ- HNO_3). Электроды АУВ- HNO_3 показали хорошую селективность в отношении катионов. Была собрана асимметричная ячейка (N-ЕДВ), в которой АУВ- HNO_3 использовался в качестве катода, а исходный АУВ в качестве анода. Способность к деионизации для N-ЕДВ при 1.2 В может достигать 12.8 мг/г, тогда как для симметричной ячейки ЕДВ, состоящей из электродов на основе исходного АУВ (0-УДВ), всего 8.0 мг/г. Соответственно, эффективность заряда N-ЕДВ получилась выше 74%, тогда как заряд 0-ЕДВ составил менее 40% при различных приложенных напряжениях. Более того, ячейка N-ЕДВ проявляла большую циклическую стабильность, чем 0-ЕДВ. Эти результаты показывают, что использование АУВ- HNO_3 в качестве катода может эффективно уменьшить вытеснение коионов, тем самым повышая производительность ЕДВ. В [179] положительный эффект для ЕДВ был достигнут обработкой АУ электродов серной кислотой.

7. ВЛИЯНИЕ НА ЕДВ ТИПА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

7.1. Активированные угли, волокна и ткани

В качестве основы для электродов ЕДВ, также, как для электрохимических суперконденсаторов, применяются самые разнообразные высокодисперсные углеродные материалы (ВДУМ): активированные угли, активированные углеродные волокна, активированные углеродные ткани, сажи, углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна, графены, аэрогели и др. [24]. Наиболее дешевыми и наиболее распространенными из них яв-

ляются АУ, АУТ и АУВ. Величины площади удельной поверхности этих материалов в большинстве случаев находятся в интервале от нескольких сотен $\text{м}^2/\text{г}$ до $\sim 3000 \text{ м}^2/\text{г}$. АУ отличаются максимальным диапазоном размеров пор от долей нанометра до 100 мкм [19, 24]. Они могут иметь разное соотношение объема микропор и мезопор. С точки зрения достижения максимальной электросорбции ионов основную роль играют микропоры, а с точки зрения кинетики электросорбции – мезопоры. Наличие макропор важно для облегчения гидродинамического потока воды через электроды [16, 24, 63, 122, 132, 150, 165, 180–185].

В [150] в качестве электродов для ЕДВ использовали АУ, полученные по двухстадийной активации нефтяного кокса. При этом использовали 3 температуры активации: 700°C (тип АУ- 700°), 800°C (АУ- 800°) и 900°C (АУ- 900°). Следующая стадия активации заключалась в обработке гидроксидом калия (KOH). Методом БЭТ были получены, соответственно, следующие величины площади удельной поверхности: 2844, 2767 и $2715 \text{ м}^2/\text{г}$, а также следующие величины электросорбции NaCl: 9.2 (для АУ- 700°), 9.1 (АУ- 800°) и 8.0 мг/г (для АУ- 900°). Таким образом, было показано, что оптимальной температурой активации является 700°C .

В [180] в качестве прекурсора для изготовления активированных АУВ с нетканой многоштабной текстурой были использованы волокна из полиакрилонитрила (ПАН). Из этих волокон методом электроспиннинга была получена ткань, которая активировалась двуокисью углерода при $750\text{--}900^\circ\text{C}$. Полученные АУТ имели величины УП $335\text{--}712 \text{ м}^2/\text{г}$ и средний диаметр нановолокон $285\text{--}800 \text{ нм}$, которые могут быть изменены путем изменения температуры активации. В результате была достигнута электросорбционная способность, достигающая 4.64 мг/г при напряжении 1.6 В. Следует отметить, что методика получения электродов методом электроспиннинга является технологичной для применения на практике [186].

В [182] в качестве электрода для ЕДВ использовали ткани из активированного наноструктурированного угля с УП $1108 \text{ м}^2/\text{г}$. Для повышения характеристик ЕДВ для раствора NaCl были использованы способы химической модификации поверхности травлением в щелочном (KOH) и кислотном (HNO_3) растворах. В результате повышались концентрации карбоксильных, карбонильных и гидроксильных групп, а также повышалась эффективность ЕДВ. Было показано, что вследствие воздействия HNO_3 эффект повышения эффективности ЕДВ имел место не только благодаря адсорбции ионов двойным электрическим слоем, но также благодаря переносу электронов в результате фарадеевской реакции.

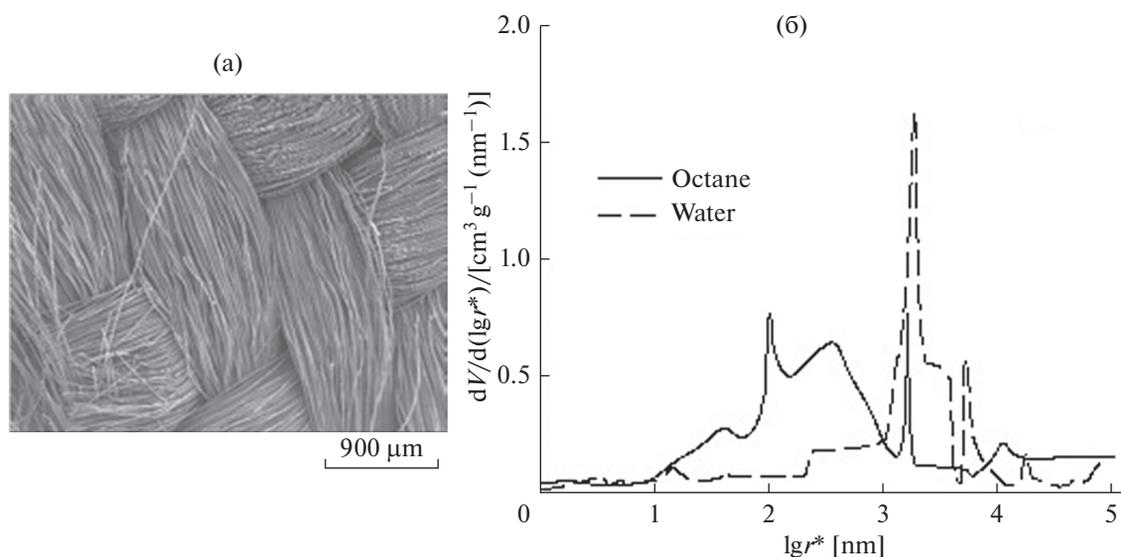


Рис. 9. (а) СЭМ фото и (б) дифференциальные кривые распределения пор по радиусам, измеренные по октану и воде для АУТ СН-900 (Kuraray Co.).

Ткань из АУ является многообещающим материалом электрода для эффективной деионизации воды. Наиболее привлекательной особенностью является сочетание высокой пористости и способности формировать электроды без полимерного связующего путем простой резки. Следует иметь в виду, что обычно используемое фторопластовое полимерное связующее обладает существенно гидрофобными свойствами, что уменьшает площадь гидрофильной поверхности АУ, на которой протекают электрохимические процессы [99, 122, 134]. Макропористые межволоконные пространства облегчают поток водной среды [122, 134].

На рис. 9а и 9б для АУ ткани СН-900 (Kuraray Co., Japan) представлены СЭМ фото и дифференциальные кривые распределения пор по эффективным радиусам, измеренные по октану и воде методом эталонной контактной порометрии (МЭКП) [99, 100, 187]. Отсюда видно, что эта АУТ имеет большой объем макропор с размерами от 1 до 100 мкм, что обеспечивает достаточную гидродинамическую проницаемость для потока воды в ЕДВ. Измерения по октану и воде обеспечили возможность получения следующих характеристик пористой структуры: полная и гидрофильная площадь удельной поверхности, соответственно 1520 и 870 м²/г, полная и гидрофильная объемная пористость, соответственно 0.85 и 0.786 см³/см³.

7.2. Углеродные нанотрубки и нановолокна

Во многих работах в качестве основы для электродов ЕДВ использовали углеродные нанотрубки и нановолокна [71, 130, 157, 170, 187–189]. Характерной особенностью этих углеродных наноматериалов является регулярность их структуры, обеспечи-

вающая высокую электропроводность [130, 190]. В основном УНТ обладают мезопористой структурой. В [130] для электродов на основе губок УНТ в проточной ячейке ЕДВ при 1.2 В получили очень высокую величину электросорбции 40 мг/г.

В [134] было разработано новое устройство мембранной емкостной деионизации, объединяющее оба преимущества УНТ и УНВ. Композитная пленка (УНТ-УНВ) была синтезирована низкотемпературным термическим химическим осаждением из паровой фазы. В этой работе была достигнута высокая эффективность удаления соли с низким потреблением энергии. В [71, 187–189] также были исследованы электроды на основе композита УНТ-УНВ. В [157] наночастицы TiO₂ были использованы с УНТ для образования композитного электрода (TiO₂/УНТ) для ЕДВ. Проводились исследования опреснительных свойств при различных напряжениях. Результаты показали, что электрод TiO₂/УНТ, полученный с 1 вес. % TiO₂, имеет лучшие результаты по сравнению с другими электродами, имеющими 2 и 5 мас. % TiO₂. Примечательно, что лучший электрод показал высокую удельную емкость (122 Ф/г) при скорости развертки потенциала 1 мВ/с в 1 М растворах KCl и хорошую электросорбционную способность (4 мг/г). Следует иметь в виду, что одностенные УНТ, обладающие наибольшей площадью удельной поверхности и лучшими электрохимическими характеристиками по сравнению с многостенными УНТ, в настоящее время еще довольно дорогие.

7.3. Графены

Последние годы характеризуются бурным развитием разработок графенов — нового класса угле-

родных наноматериалов. Графены, применяющиеся в различных электрохимических устройствах, представляют из себя порошки, обладающие на наноуровне агломератами или стопками из прилипающих друг к другу единичных слоев графена. В [191] тремя разными методами были измерены величины площади удельной поверхности следующих углеродных наноматериалов (УНМ): восстановленного оксида графена, полученного методом взрыва в микроволновой печи; одностенных (ОСУНТ) и многостенных (МСУНТ) углеродных нанотрубок. Были использованы следующие методы: БЭТ, метод эталонной контактной порометрии и метод измерения емкости ДЭС (МДЭС). Для всех трех исследованных УНМ было показано что, во-первых, МЭКП и МДЭС метод дают близкие величины УП, и во-вторых, что эти величины в 2.8–5.2 раза больше соответствующих величин, полученных методом БЭТ. Сильно заниженные величины УП, полученные методом БЭТ, объясняются тем, что отдельные графеновые листы и УНТ, как известно, прилипают друг к другу, образуя агломераты, тяжи или стопки, а молекулы азота при низкой температуре около -200°C (БЭТ) не проникают между отдельными графеновыми слоями и УНТ. С другой стороны, молекулы октана, применявшегося в МЭКП, хорошо смачивающие углеродные материалы (особенно при комнатной температуре), благодаря расклинивающему давлению в процессе измерений внедряются между отдельными графеновыми слоями и УНТ и тем самым существенно увеличивают межфазную поверхность. Водные электролиты при комнатной температуре (в МДЭС), особенно при анодно-катодной поляризации УНМ, также, как октан, обладают расклинивающим давлением и обеспечивают величины УП, близкие к полученным МЭКП. В результате МЭКП и МДЭС для исследованных образцов ВОГ были получены величины УП в интервале от 2000 до 2400 м²/г. Такая высокая УП обусловлена в основном микропорами. Однако, для ВОГ, синтезированных другими методами, получаются меньшие, но все еще достаточно высокие величины УП порядка нескольких сотен м²/г. ВОГ применялся во многих работах в качестве основы электродов для ЕДВ [53, 119, 120, 131, 159, 174, 192–198].

В [193] был синтезирован ВОГ путем восстановления оксида графита (ОГ) с использованием сфокусированного солнечного облучения. Был исследован суперконденсатор (СК), который показал высокую удельную емкость 270 Ф/г в 6 М КОН. Получена также высокая электросорбционная способность (для ЕДВ) 22.4 мг/г для 100 мМ раствора NaCl при напряжении 1 В.

В [194] был получен новый гибридный материал на основе ВОГ и углеродных наносфер, имеющий иерархическую пористую структуру, и обладающий благоприятными свойствами, как для СК, так и для ЕДВ. Была получена высокая удель-

ная емкость 289 Ф/г и высокая электросорбционная способность 19.8 мг/г. В [120] был получен ВОГ с помощью процесса гидротермальной карбонизации и последующей активацией КОН. Этот материал имел иерархическую пористую структуру, обладавшую высокой УП 1401 м²/г с высокой долей мезопористости (20.6%) и демонстрировал достаточно высокую электросорбционную способность 7.74 мг/г.

В [53] было установлено, что композит ВОГ/TiO₂, содержащий 20 мас. % TiO₂, показал очень высокую удельную емкость 443 Ф/г, а в ячейке МЕДВ показал хорошую электросорбционную способность (9.1 мг/г) при напряжении 0.8 В и начальной концентрации соли ~300 мг/л. В [196] были изготовлены композитные электроды, которые состояли из ВОГ и АУ с повышенной проводимостью, обеспеченной использованием ультразвукового метода электроспиннинга. Была получена достаточно высокая электросорбционная способность NaCl. Результаты показывали, что электросорбционная способность опреснения может быть улучшена за счет увеличения электропроводности электродов.

В [197] было показано, что графеновый гель является очень хорошим материалом для ЕДВ из-за его высокой УП и трехмерной структуры. Было проведено сравнение характеристик опреснения для аргонного гидрогеля (АГ) и графенового аэрогеля (ГА) применительно к ЕДВ. Результаты показали очень высокие электросорбционные емкости АГ и ГА: 49.3 и 45.9 мг/г в растворе NaCl с начальной концентрацией 500 мг/л при 2.0 В.

В [119] был исследован трехмерный ВОГ для ЕДВ. Его опреснительные способности достигали при 2 В следующих достаточно высоких величин: 8.0 мг/г, 16.9 мг/г и 29.6 мг/г в водном растворе NaCl при концентрациях 80 мг/л, 270 мг/л и 572 мг/л соответственно.

7.4. Сравнение графенов с углеродными нанотрубками

При сравнении электросорбционной емкости различных углеродных материалов нужно учитывать, что на нее влияют много факторов: конкретная модификация ЕДВ (см. раздел 2), вид удаляемой соли, ее исходная концентрация, скорость потока раствора, величина напряжения и др. Поэтому наиболее корректным являются сравнения, проведенные в одних и тех же условиях. В большинстве же публикаций рассматривались или только электроды на основе УНТ или только на основе графенов. Корректно сравнивать их в обзоре не представляется правильным, поскольку в каждой работе применяются свои конкретные условия, отличные от других работ. Поэтому в данном разделе рассматриваются только специальные сравнительные исследования работы

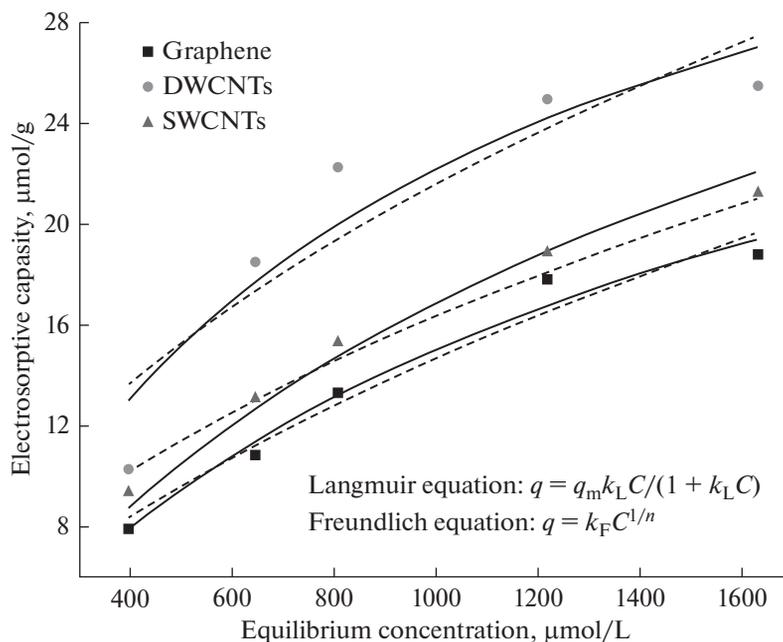


Рис. 10. Зависимость электросорбционной емкости от равновесной концентрации.

электродов на основе УНТ и графенов, проведенные в одинаковых условиях.

Кроме того, нужно иметь в виду, что графены, как правило, дешевле, чем УНТ, особенно, чем ОСУНТ. Актуальными являются работы, в которых сравнивались электросорбционные способности графенов и УНТ [121, 199].

В [199] представлено сравнительное исследование электросорбционного поведения коммерческих одностенных и двустенных УНТ и специально изготовленного графена в качестве потенциальных электродных материалов для ЕДВ. Было установлено, что электросорбционная способность УНТ (одностенных и двустенных) для ЕДВ выше, чем у графенов, что объясняется различиями в их удельной поверхности и более высокой электропроводностью. Этот вывод иллюстрируется на рис. 10, на котором представлены экспериментальные и расчетные изотермы адсорбции (зависимости электросорбции от концентрации равновесного раствора NaCl для графенов, одностенных и двустенных УНТ. Анализ электросорбционной кинетики также подтверждает, что УНТ более подходят в качестве электрода чем графен. На наш взгляд, это объясняется регулярностью пористой структуры УНТ [190]. Однако, учитывая большую стоимость многих марок УНТ, практические выводы о применении этих материалов для ЕДВ нужно решать, принимая во внимание все факторы.

В [121] методом одноступенчатой водяной бани были синтезированы трехмерные (3D) графеновые гидрогели, модифицированные одностенными углеродными нанотрубками (ОСУНТ) и многостенными углеродными нанотрубками

(МСУНТ), для увеличения проводимости материалов и уменьшения агрегирования графеновых слоев. Результаты показали, что у композита ОСУНТ/ВОГ была более высокая электросорбционная способность (48.73 мг/г), чем у МСУНТ/ВОГ, и это объяснялось его высокими удельной поверхностью (308.37 м²/г) и удельной емкостью (36.35 Ф/г) а также меньшим сопротивлением переносу заряда по сравнению с МСУНТ/ВОГ. Кроме перечисленных выше углеродных наноматериалов, для ЕДВ используются также аэрогели [34, 115, 200] и углеродные наносферы [30, 201, 202].

8. УДАЛЕНИЕ СОЛЕЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ДРУГИХ ВРЕДНЫХ ПРИМЕСЕЙ

Удаление из воды методом ЕДВ различных примесей зависит не только от размера гидратированных ионов (об этом см. в разделе 3.2), но и от хемосорбции этих примесей к поверхности конкретного углеродного материала, а значит и от функциональных групп на его поверхности. Хорошо известно, что различные виды АУ обладают специфической хемосорбционной способностью к различным токсичным веществам, что, например, привело к их широкому использованию в противогазах, в медицине и т.д. В ряде работ исследовалось удаление из воды как индивидуальных солей тяжелых металлов и других вредных примесей, так и комбинации этих примесей [127, 200, 203–208].

В [203] была исследована эффективность удаления методом ЕДВ с электродами из АУТ различных ионов тяжелых металлов в различных

условиях. Эффективность и механизмы удаления трех ионов – кадмия (Cd^{2+}), свинца (Pb^{2+}) и хрома (Cr^{3+}) исследовались индивидуально и в виде смеси при различных приложенных напряжениях и концентрациях ионов. Было обнаружено, что ЕДВ может эффективно удалять эти металлы, и производительность была положительно коррелирована с приложенным напряжением. Когда при 1.2 В вводили раствор, содержащий 0.5 мМ индивидуальных ионов, удаление Cd^{2+} , Pb^{2+} и Cr^{3+} составляло 32, 43 и 52% соответственно. Интересно, что, хотя удаление Pb^{2+} и Cr^{3+} оставалось на уровне 46% в смеси трех ионов, удаление Cd^{2+} значительно уменьшалось до 14%. Аналогичные закономерности наблюдались при использовании 0.05 мМ для имитации состояния естественной загрязненной воды, но эффективность удаления была намного выше, при этом удаление Pb^{2+} и Cr^{3+} и Cd^{2+} увеличивалось до 81, 78 и 42% соответственно. Считалось, что причиной низкого влияния валентности является отсутствие хемосорбции Cd^{2+} , а расширенный микроскопический анализ показал явные осадки ионов металлов на поверхности катода после деионизации.

В [200] было проведено исследование для определения возможности удаления методом ЕДВ ионов хрома из промышленных сточных вод с использованием углеродных аэрогелей. В этой работе было исследовано влияние ключевых переменных, включая рН (2–7) и концентрацию 2–8 (мг/л). Удаление ионов металлов было значительно увеличено при снижении рН и при условии значительной степени заряжения электродов. Концентрация металла в сточных водах может быть снижена на 98.5% при кислотных условиях (рН 2).

Результаты, представленные в [204], описывают фундаментальные аспекты электросорбционного удаления ионов Cu^{2+} из водных растворов с использованием электродов на основе АУ. При относительно низком напряжении (0.8 В) электроосаждение меди ограничено, и поэтому ионы Cu^{2+} удалялись из раствора на поверхность электрода посредством чистого электростатического заряжения ДЭС в микро- и мезопорах. Равновесная электросорбционная емкость и константа скорости электросорбции при 0.8 В составляли 24.57 мг/г и $0.038 \text{ мг г}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ соответственно. Более высокая начальная концентрация приводила к большей электросорбционной способности. Увеличение приложенного напряжения улучшало как способность к электросорбции, так и ее скорость. Дальнейшие эксперименты по электросорбции показали, что ионы Cu^{2+} обладают высокой селективностью по сравнению с NaCl в конкурентной среде. Электросорбционное удаление ионов Cu^{2+} с использованием электродов с АУ показало многообещающую перспективу в качестве средства очистки сточных вод.

Для удаления мышьяка из подземных вод в [205] использовался реактор ЕДВ с электродами на основе АУ в присутствии нескольких видов ионов с приложенным напряжением 1.2 В. Результаты показали, что этим методом была достигнута концентрация мышьяка в стоке 0.03 мг/л, что ниже концентрации мышьяка в стандарте для питьевой воды и источников орошения в Тайване. Кроме того, была изучена способность ЕДВ удалять другие сосуществующие ионы: NO_3^- , SO_4^{2-} , F^- , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ . Было показано, что ЕДВ на основе АУ демонстрирует способность быть высокопотенциальной технологией для восстановления чистоты загрязненных мышьяком подземных вод.

В [127] электроды из ВОГ с высокими УП и проводимостью, полученные модифицированным методом Хаммера с использованием гидразина для восстановления оксида графена, были применены для электросорбции FeCl_3 . Были исследованы различные рабочие параметры, и было установлено, что оптимальная скорость потока раствора и электрическое напряжение составляли 25 мл/мин и 2.0 В соответственно. Было также обнаружено, что равновесная электросорбционная емкость для FeCl_3 при 2.0 В составляла 0.88 мг/г. Эксперименты по селективной ионной электросорбции были повторены в растворе с различными ионами, и было отмечено, что электросорбционные способности катионов на ВОГ следуют порядку $\text{Fe}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$. Это означает, что электросорбция возрастает с увеличением зарядности катионов.

Целью работы [34] было исследование жизнеспособности ЕДВ при извлечении йодида из воды. Деградиация электродов из аэрогеля углерода во время тестирования не наблюдалась. Доля ионов, адсорбированных на аэрогеле углерода (в моль/г аэрогель) во время обработки солоноватой воды зависела от начальных концентраций ионов в питательной воде со следующей селективностью: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^-$. Предпочтительная сорбция йодида на данном аэрогеле углерода показала положительную эффективность для извлечения йодида из солоноватой воды даже в присутствии доминирующих коионов.

9. ВЛИЯНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ. СДВИГ ПНЗ

Поскольку механизм работы метода ЕДВ основан на зарядении ДЭС, то, очевидно, что величина емкости ДЭС ($C_{\text{ДЭС}}$) должна существенно влиять на электросорбцию в этом методе. Как было отмечено в разделе 3.1, максимальная (термодинамическая) адсорбционная емкость электродов в классическом случае (т.е. без учета хемо-

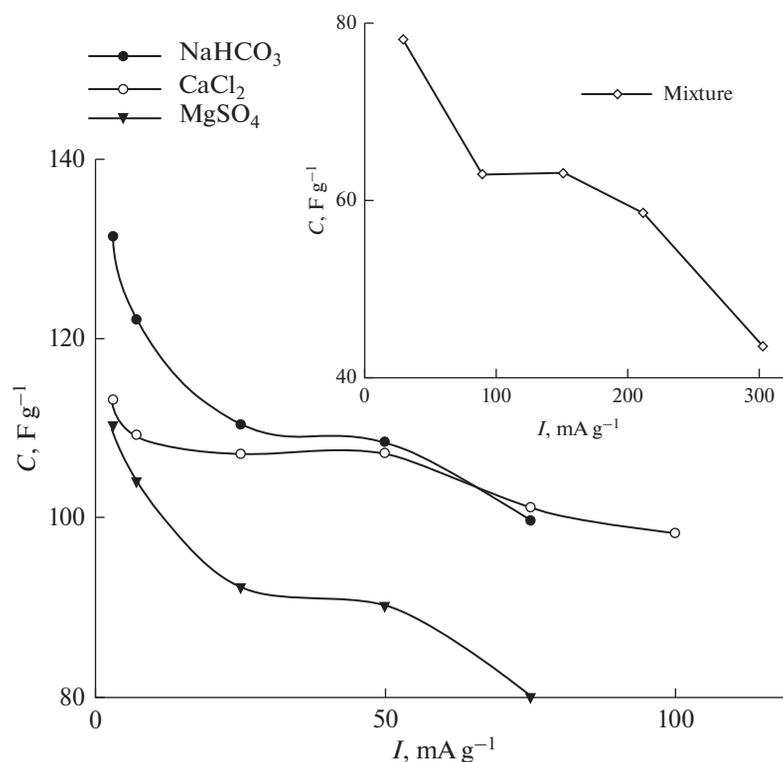


Рис. 11. Удельная емкость АУ электрода “ВИСКУМАК” в зависимости от плотности тока для следующих солей: 1 N NaHCO₃, 1 N CaCl₂ и 1 N MgSO₄. Во вкладыше – зависимость удельной емкости АУ электрода СН 900 от плотности тока для 1 N смеси солей: NaHCO₃, CaCl₂ и MgSO₄ [134].

сорбции) пропорциональна $C_{\text{ДЭС}}$ согласно ур. (4). На практике адсорбционная емкость меньше классической вследствие кинетических затруднений. Влияние ДЭС на ЕДВ рассматривалось в [77, 99, 134, 209–215]. Большую сложность представляет учет ДЭС в активированных углях в связи с наличием в них чрезвычайно широкого диапазона размеров пор – от долей нм до 100 мкм (см. раздел 7.1). Очевидно, что в самых мелких порах не может реализоваться диффузный ДЭС по модели Гуи–Чапмена [216], особенно в разбавленных растворах. В этом случае в принципе нужно было бы учитывать перекрытие ДЭС у противоположных стенок пор, что сделать практически нереально, принимая во внимание очень широкое распределение пор по размерам. В этой ситуации применяемые теоретические приближения не представляются адекватными. Например, в [214] в математической модели ЕДВ рассматривался ДЭС в мезопоре одного диаметра. Однако, при этом не учитывалось, что микропоры вносят доминирующий вклад в высокую удельную поверхность высокодисперсных углеродных электродов. В [215], наоборот, использовалась модифицированная модель Доннана, которая фактически учитывает только ДЭС в микропорах, принимая полное перекрытие ДЭС у противоположных стенок пор.

В связи с практической невозможностью на современном уровне теоретически рассчитать ем-

кость ДЭС в АУ с чрезвычайно широким распределением пор по размерам в математических моделях ЕДВ в [99, 134] были использованы величины $C_{\text{ДЭС}}$, полученные экспериментально для разных солей. Для этого были измерены зависимости интегральной удельной емкости от тока. В качестве примера на рис. 11 приведена зависимость интегральной емкости АУ электрода СН900 от плотности тока в многокомпонентном растворе. Как показано, уменьшение плотности тока приводит к росту емкости с последующим плато и быстрым увеличением емкости. Увеличение емкости при снижении тока с 300 до 200 мА/г обусловлено значительными омическими потерями при высоком токе и поэтому уменьшение тока сопровождается уменьшением омических потерь. Омические потери становятся чрезвычайно низкими при 200–150 мА/г (область плато); в этом случае емкость определяется практически только емкостью ДЭС. В области очень малых токов становится значительным вклад псевдоемкости фарадеевских редокс-реакций поверхностных групп. На этом же рисунке приведены аналогичные зависимости для АУ СН900 и трех различных солей. Как видим, во всех кривых имеется плато, соответствующее $C_{\text{ДЭС}}$ для соответствующих электродов и солей [134]. Полученные таким образом величины $C_{\text{ДЭС}}$ были использованы в математических моделях ЕДВ, развитых

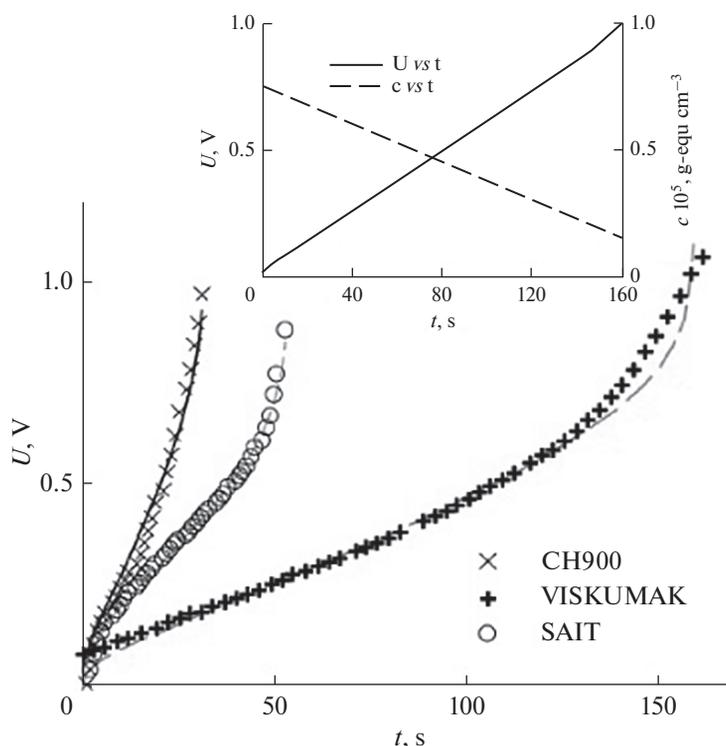


Рис. 12. Экспериментальные (символы) и теоретические (линии) гальваностатические зарядные кривые для различных АУ электродов CH900, VISKUMAK, SAIT. Смешанный раствор, содержащий соли CaCl_2 , NaHCO_3 и MgSO_4 (CH900), а также 0.1 N NaHCO_3 раствор при плотности тока $I = 2.8 \text{ mA cm}^{-2}$. На встроеном графике приведена зависимость напряжения и средней концентрации NaHCO_3 от времени [134].

в [99, 134]. В модели [134] распределение концентрации во времени и в пространстве сепарационно-электродного блока (СЭБ) описывается уравнением

$$\epsilon \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{C_s}{Fz_+} A_e \frac{\partial \phi}{\partial t}, \quad (8)$$

где $C_s \equiv C_{\text{дЭС}}$, t – время, ϕ – потенциал. Из ур. (8) видно, что данное распределение, а значит и эффективность ЕДВ, зависит от $C_{\text{дЭС}}$.

На рис. 12 приведено сопоставление полученных из этой модели теоретических и экспериментальных гальваностатических кривых, из которого видно, что теоретические кривые хорошо описывают соответствующие экспериментальные кривые, что подтверждает корректность данной математической модели.

Рисунок 13 иллюстрирует рассчитанное по данной модели распределение концентрации соли по толщине сепарационно-электродного блока. Из этого рисунка видно, что максимальная концентрация соли имеет место в сепараторе (спейсере), поскольку процесс деионизации происходит внутри пористых электродов, а не в сепараторе. На рис. 14 представлены экспериментальные зависимости электропроводности от времени для стадий детонизации (падающие части

кривых) и концентрирования. Стадию концентрирования (регенерации) начинали после достижения минимума электропроводности путем замыкания электродов. Этот рисунок иллюстрирует увеличение степени ионизации и степени концентрирования по мере увеличения напряжения. Дело в том, что согласно принятым в работах

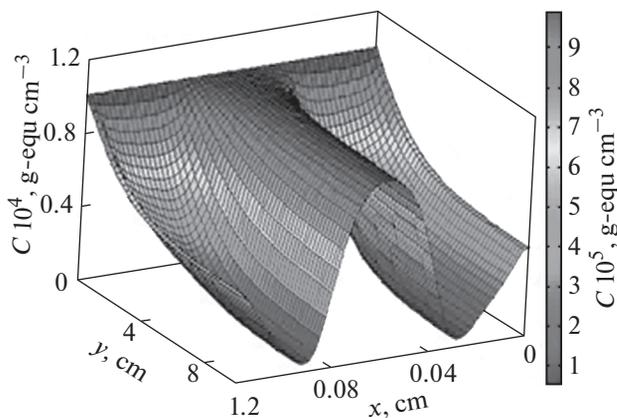


Рис. 13. Распределение концентрации соли, рассчитанное для АУ электрода CH900, напряжения 1.25 В, скорости потока раствора $v = 0.2 \text{ cm/s}$, времени от начала деионизации $t = 5 \text{ s}$.

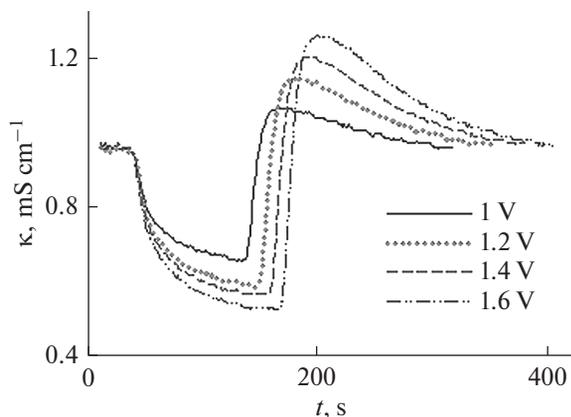


Рис. 14. Зависимости электропроводности раствора KCl от времени для AY SAIT для разных напряжений при скорости потока раствора $30 \text{ см}^3/\text{мин}$.

по ЕДВ определений, степень деионизации равна $\gamma_{\text{деион}} = [(c_{\text{исх}} - c_{\text{кон}})/c_{\text{исх}}] \times 100\%$, а степень концентрирования равна $\gamma_{\text{конц}} = [(c_{\text{кон}} - c_{\text{исх}})/c_{\text{кон}}] \times 100\%$, где $c_{\text{исх}}$ и $c_{\text{кон}}$ — исходная и конечная концентрации для каждой стадии (деионизации и концентрирования). Поскольку в рассматриваемой на рис. 14 области малых концентраций величины электропроводности KCl практически пропорциональны величинам концентраций, то этот рисунок наглядно иллюстрирует увеличение степени ионизации и степени концентрирования по мере увеличения напряжения.

В [210] изучали влияние кислородсодержащих поверхностных групп в АУ электродах на адсорбционно-десорбционное поведение ионов в солоноватой воде. Была разработана специальная методология для оценки эффективности процессов заряда в ЕДВ, которая включает возможность получения различных видов АУ электродов с кон-

тролируемой пористостью и поверхностными группами, измерение потенциала нулевого заряда (ПНЗ) и одновременно адсорбции и десорбции ионов в этих электродах. Наличие полярной, содержащей кислород поверхности в АУ не влияет на электросорбционное поведение ионов Na^+ и Cl^- ионов в порах, средний размер которых превышает 0.58 нм , за исключением значительного изменения потенциала нулевого заряда. В этом случае происходит сдвиг всех кривых адсорбции ионов с потенциалом. Это иллюстрирует рисунок 15. Из него следует, что поверхностно окисленный электрод, который демонстрирует положительный сдвиг его ПНЗ, должен использоваться в качестве отрицательного электрода, в то время как неокисленный электрод следует использовать в качестве положительного электрода. Таким образом реализуется асимметричный сепарационно-электродный блок, в котором достигается желаемая оптимизация при работе с обоими электродами в тех их областях потенциалов, в которых адсорбция противоионов максимальна, а связанная с этим десорбция коиона минимальна.

10. pH В ПРОЦЕССАХ ЕДВ

Существенный интерес представляет как вопрос, как изменятся pH в процессе ЕДВ, так и вопрос о влиянии pH на характеристики ЕДВ [64, 66, 200, 217, 218]. В [64] было проведено теоретическое исследование изменений pH в ЕДВ. Было показано, что при электрохимическом опреснении воды может наблюдаться большая разница в pH между исходным раствором и стоком воды. Эти изменения pH могут влиять на долговременную стабильность мембран и электродов. Раньше считалось, что за наблюдаемыми изменениями pH в процессе деионизации ответственны фарадеевские процессы. В данной же ра-

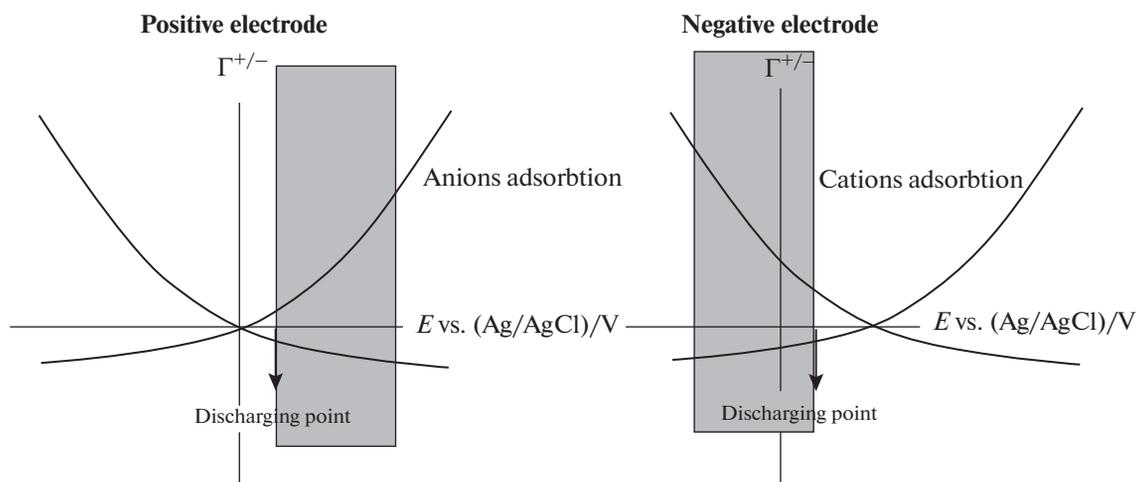


Рис. 15. Иллюстрация областей потенциалов для каждого электрода в ячейке ЕДВ, содержащей один необработанный АУ электрод и другой АУ электрод, поверхность которого была окислена и содержит поверхностные группы.

боте была развита количественная теория МЕДВ, которая включает в себя не только фарадеевские реакции, но и тот факт, что все ионы в воде имеют различные подвижности (коэффициенты диффузии). Развита динамическая модель включает следующие явления: (I) различные подвижности различных ионов в сочетании с кислотно-щелочными равновесными реакциями; (II) химический поверхностный заряд в микропорах, где образуются двойные электрические слои; и (III) фарадеевские реакции в микропорах. Теория предсказывает небольшие изменения pH во время циклов опреснения в МЕДВ, если учитываются только явления (I) и (II), но предсказывает, что эти изменения pH могут быть намного больше, если учитывается явление (III). На рис. 16 приведены изменения pH для ситуации без фарадеевских реакций и с фарадеевскими реакциями.

Как видим, изменения pH могут быть как в направлении увеличения, так и уменьшения.

В [217] при установлении изменений pH связали модифицированную модель Доннана со слабым электролитом с кислотно-основной теорией равновесия. В данной модели плотность поверхностного заряда может варьироваться в зависимости от констант равновесия (pK) реакций отдельных поверхностных групп, а также наличия электролита в микропорах. На начальном этапе это равновесие рассматривалось в отсутствие фарадеевских реакций. Модель показала предпочтительную адсорбцию катионов по сравнению с анионами на поверхностях с соответственно кислотным или основным поверхностным зарядом функционалом групп. Был введен новый параметр, который назван “эффективностью химического заряда” для количественной оценки эффективности удаления соли из-за поверхностных функциональных групп. Ценность данной работы заключается в том, что в ней развита модель проверялась с помощью хорошо контролируемых экспериментов по титрованию для АУ ткани, и количественно определялся начальный и конечный pH раствора после добавления АУТ. Были также использованы метод индуктивно-связанной плазменной масс-спектрометрии и ионной хроматографии для количественной оценки конечных концентраций отдельных видов ионов. Полученные результаты показали хорошее согласие между экспериментами и моделью.

В [200] было проведено исследование для определения возможности электрохимического удаления ионов хрома из промышленных сточных вод с использованием углеродных аэрогелей. В этой работе определяли влияние ключевых переменных, включая pH (2–7), концентрации ионов хрома (2–8 мг/л) и заряда (0.3–1.3 А ч). Удаление ионов металлов было значительно увеличено при снижении pH и в условиях высокого заряда. Было показано, что концентрация металла в сточных водах может быть снижена на 98.5%

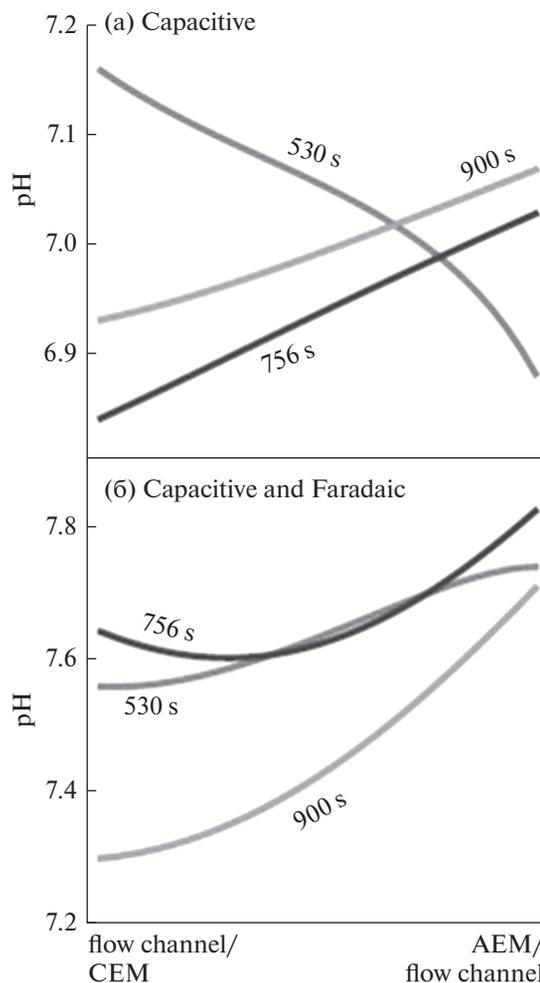


Рис. 16. Профили pH на основе расчетов в потоке МЕДВ, как для случая без фарадеевских реакций (а), так и для случая с фарадеевской реакцией (б), в разные моменты во время процесса деионизации.

при высоком токе (0.8 А) и кислотных условиях (pH 2). Влияние независимых параметров на процентное удаление была изображена квадратичным уравнением, полученным с использованием модели Vox–Behnken. Модель также использовалась для оптимизации параметров, чтобы максимизировать процентное удаление C_r до более, чем 98%.

11. ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ

В ряде работ закономерности электросорбции ионов в ЕДВ были описаны известными изотермами адсорбции [71, 127, 189, 199, 219, 220]. Следует отметить, что в большинстве из этих работ авторы использовали для этой цели изотерму Ленгмюра [71, 127, 189, 199, 219]. В [71] было проведено сравнительное исследование электросорбции для ЕДВ и МЕДВ с использованием для обоих устройств композитных электродов на основе углеродных нанотрубок и углеродных нано-

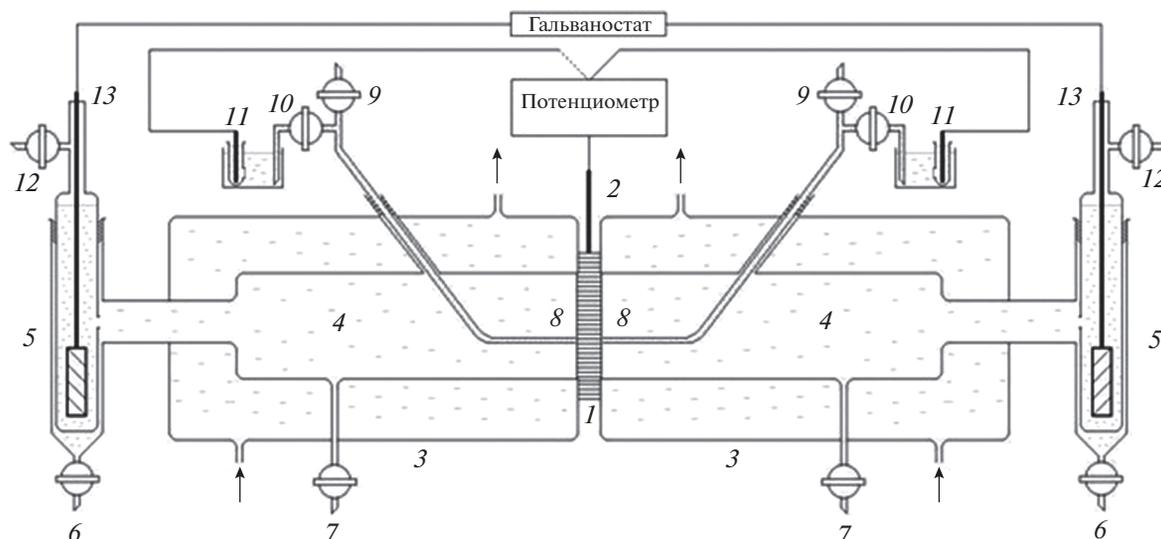


Рис. 17. Схематическое изображение ячейки для измерения ПП: 1 – исследуемый электрод; 2 – платиновый токоотвод; 3 – внешние камеры (термостатирование); 4 – основные камеры; 5 – камеры вспомогательных электродов; 6, 7, 9, 10, 12 – краны; 8 – стеклянные капилляры Лuggина; 11 – электроды сравнения; 13 – вспомогательные электроды.

волокон (УНТ-УНВ). При этом была получена высокая эффективность деионизации. Изотермы электросорбции в МЕДВ и ЕДВ хорошо описываются изотермой Ленгмюра, что указывает на отсутствие изменений в адсорбционном поведении, когда в систему ЕДВ вводятся ионообменные мембраны. В [199] было представлено сравнительное исследование электросорбционного поведения для ЕДВ коммерческих одностенных и двустенных УНТ и специально подготовленного восстановленного оксида графена (см. раздел 7.4). Сравнение проведено в одних и тех же экспериментальных условиях и описывалось изотермами адсорбции Ленгмюра и Френдлиха и соответствующими кинетическими моделями. В результате было установлено, что на основе более высокой константы регрессии изотерма Ленгмюра может описывать показатели электросорбции для всех исследованных электродов лучше, чем изотерма Френдлиха. К такому же выводу пришли и в [189], где также изучалось электросорбционное поведение композита УНТ-УНВ. В [220] изучалась электросорбция на АУ электроде ионов K^+ из водной среды. Экспериментальные равновесные данные адсорбции ионов K^+ были аппроксимированы уравнениями Ленгмюра, Френдлиха и Темкина. Результаты показали, что на адсорбцию ионов K^+ на АУ оказывают влияние многие факторы, включая распределение размера пор, удельная площадь поверхности и химия поверхности активированных углей, а также то, что изотерма Темкина наилучшим образом описывает равновесные данные адсорбции.

12. ПРОБЛЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОЙ ВОДЫ. ПОВЕРХНОСТНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ. МОЗАИЧНЫЕ МЕМБРАНЫ

Анализ показал, что применение метода ЕДВ для получения чистой питьевой воды лимитируется очень высоким электрическим сопротивлением чистой воды в порах углеродных электродов и спейсера (сепаратора). С другой стороны, давно известно, что активированные угли имеют большое количество ионогенных поверхностных групп [147]. В [221] был впервые разработан метод измерения поверхностной проводимости (ПП) для пористых электродов.

На рис. 17 изображен схематический эскиз 6-камерной 5-электродной ячейки для измерения ПП [221]. После установки исследуемого электрода 1, в камеры 4 и капилляры 8 заливается водный раствор (например, KCl) заданной концентрации. Затем между электродами 13 пропускается определенный ток и по очереди измеряются разности потенциалов между исследуемым электродом и электродами сравнения, и вычисляется разность потенциалов на обоих концах исследуемого электрода. Далее по закону Ома вычисляется сопротивление и ионная электропроводность. Проводя подобные измерения для разных концентраций и экстраполируя ее до нуля, определяется величина ПП. На рис. 17 показана зависимость электропроводности электрода СН900 от концентрации раствора KCl (в области очень малых концентраций) при равновесном потенциале.

Из рис. 18 следует, что даже в чистой воде электроды на основе АУ обладают достаточной ионной электропроводностью для получения чистой воды в ЕДВ. В [221] было показано, что вели-

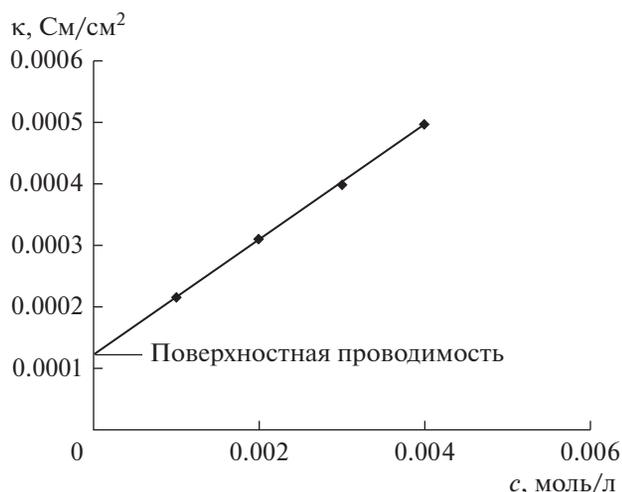


Рис. 18. Зависимость электропроводности от концентрации KCl при равновесном потенциале раствора для АУ электрода СН900.

чина ПП пропорциональна обменной емкости соответствующего АУ электрода, т.е. концентрации поверхностных групп.

После установления факта наличия ПП у нескольких типов АУ стало ясно, что реальным препятствием для получения чистой воды в установках ЕДВ является чрезвычайно высокое сопротивление такой воды в порах обычных пористых спейсеров. Однако, затем в [142] была решена и эта проблема путем замены такого пористого спейсера на катионо-анионообменную мембрану мозаичной структуры, схематическое изображение которой приведено на рис. 19. Мозаичная мембрана (ММ) содержит перемешанные между собой катионообменные и анионообменные частицы в приблизительно одинаковом количестве.

На рис. 20 приведены зависимости электропроводности от концентрации NaCl для двух типов мозаичных мембран пленочного и волокнистого типов в области малых концентраций.

Как видно из рис. 20, для обеих мозаичных мембран при экстраполяции этих кривых на нулевую концентрацию удельная электропроводность (т.е. поверхностная проводимость) достаточно велика, и она обусловлена проводимостью противокатионов и противоанионов.

На рис. 21 приведены вольт-фарадные кривые для разных скоростей развертки напряжения для статической ячейки (без потока воды), в которой поры АУ электродов и находящейся между ними мозаичной мембраны волокнистого типа были пропитаны чистой водой. Из рис. 21 видно, что максимальная удельная емкость АУ электродов достигала 56 Ф/г, что является довольно большой величиной для чистой воды.

На рис. 22 приведены сравнительные зависимости удельной результирующей энергии деионизации (на 1 моль деионизованной соли) от

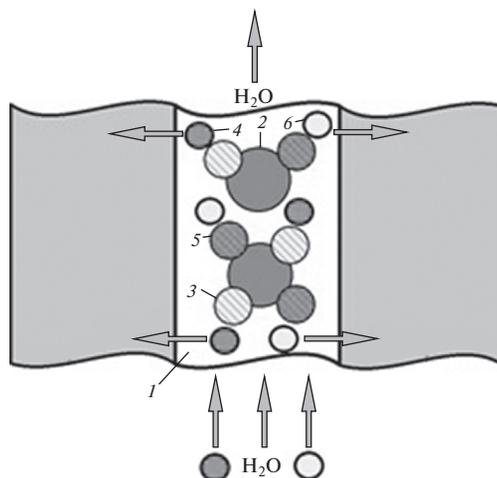


Рис. 19. Схематическое изображение структуры мозаичной мембраны: 1 – полимерная матрица; 2 – микропоры; 3 – положительно заряженные фиксированные ионогенные группы, входящие в состав частиц анионита; 4 – анионы; 5 – отрицательно заряженные фиксированные ионогенные группы, входящие в состав частиц катионита; 6 – катионы.

напряжения для ЕДВ с мозаичной тканевой мембраной и для ЕДВ с пористым стеклянным спейсером, обычно применяемым в работах по ЕДВ.

Из этого рисунка следует, что для обоих типов ячейки ЕДВ удельные энергозатраты уменьшаются с уменьшением напряжения, и при $U \leq 1.4$ В энергозатраты для ЕДВ с ММ практически выходят на плато. Как видим, при всех напряжениях энергозатраты для ЕДВ с ММ меньше, чем для ЕДВ со стеклянным спейсером. Это объясняется тем, что при минимальных концентрациях раствора в ячейке с ММ перенос ионов осуществляется не столько свободными ионами, находящимися в порах, сколько подвижными противо-катионами и проти-

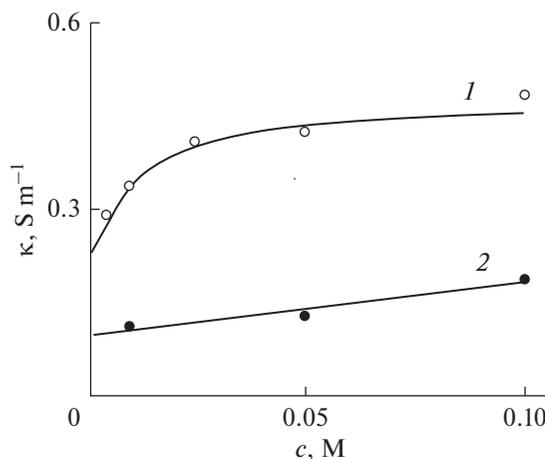


Рис. 20. Зависимость электропроводности от концентрации NaCl для мозаичных мембран (ММ) (1) пленочного типа и (2) волокнистого типа [142].

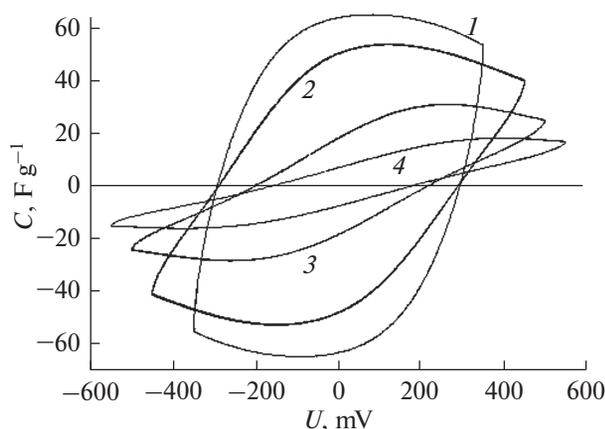


Рис. 21. Вольт-амперные кривые для статической ячейки с ММ волокнистого типа с чистой водой при скоростях развертки напряжения: 1 – 20; 2 – 2; 3 – 1; 4 – 0.1 мВ/с [142].

во-анионами в мозаичной мембране, а также противоионами поверхностных групп в активированных угольных электродах. В противоположность этому, в стеклянном сепараторе в чистой воде практически отсутствуют подвижные ионы. В результате всех проведенных исследований в [142] был сделан вывод о том, что для получения чистой воды в установках ЕДВ необходимо заменить пористые спейсеры на мозаичные мембраны, а в качестве электродов необходимо использовать активированные угольные электроды, обладающие существенной поверхностной проводимостью.

13. ОТРАВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОДОВ И ИХ ДЕГРАДАЦИЯ

Известно, что ЕДВ отличается меньшей деградацией по сравнению с другими опреснительными методами [222]. Тем не менее, при практическом применении ЕДВ важно исследовать условия отравления высокодисперсных углеродных электродов и их деградации, а также разработать оптимальные условия для ее минимизации. В [98] были проведены эксперименты в разных условиях и наблюдали сильное снижение производительности от 7.3 до 0.5 мг/г после 70 циклов в симметричной ячейке в режиме 1.2/0 В (т.е. деионизация–зарядка при 1.2 В и концентрирование–разрядка при 0 В) из-за окисления анода при анодной поляризации. Чтобы устранить деградацию, были испытаны различные напряжения зарядки и разрядки в асимметричной ячейке, и был выбран режим 0.8/–0.4 В в качестве оптимизированного окна напряжения. При этом режиме была получена величина электросорбции NaCl 6.3 мг/г, что несколько ниже, чем в эксперименте с напряжением 1.2/0 В, но стабильность и эффективность заряда были намного выше и значительно уменьшена коррозия электро-

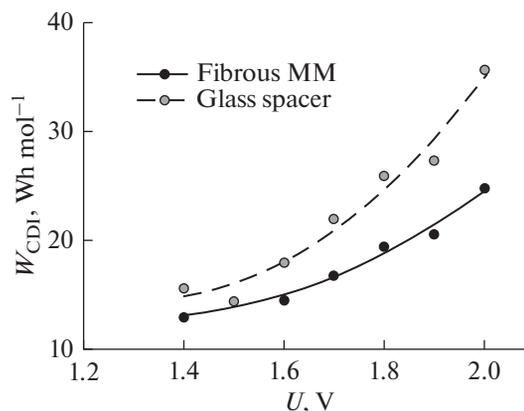


Рис. 22. Зависимости удельной результирующей энергии деионизации от напряжения для ЕДВ с мозаичной тканевой мембраной и для ЕДВ с пористым стеклянным спейсером. Исходная концентрация 0.005 М KCl, скорость потока раствора 5 мл/мин [142].

дов. Кроме того, процесс имел более низкое потребление энергии.

В [222] была исследована работа установки ЕДВ с композитными электродами 3D-графен/углеродные нанотрубки (G-УНТ) с периодическим чередующимся режимом изменения напряжения (1.2/0/–1.2/0 В). Целью исследования являлось повышение эффективности и стабильности деионизации. Опреснительная способность электрода G-УНТ постепенно увеличивалась в течение первых нескольких циклов, кроме того, такой режим работы был почти в шесть раз более эффективным по сравнению с ЕДВ с регулярным изменением напряжения (1.2/0 В). Такое повышение характеристик работы электродов и ячейки ЕДВ объясняется синергическими преимуществами чередующегося окисления отрицательного и положительного электрода, которые могут уменьшить окисление положительного электрода, а также уменьшить восстановление отрицательного электрода с отрицательным поверхностным зарядом. Поэтому такой периодический режим с переменным напряжением является экономичным и эффективным способом контроля окисления электродов для повышения эффективности опреснения и уменьшения деградации.

В [66] сравнивались фарадеевские реакции, происходящие в процессах ЕДВ и МЕДВ с периодическим режимом заряда–разряда, путем исследования изменений концентрации H_2O_2 и растворенного кислорода, pH, проводимости и тока во время заряда и разряда при различных зарядных напряжениях. Во время заряда концентрация H_2O_2 в ЕДВ быстро увеличивалась, а затем уменьшалась, в то время как H_2O_2 почти не генерировалась в МЕДВ из-за неспособности кислорода проникать через ионообменную мембрану. Были разработаны химико-кинетические модели для

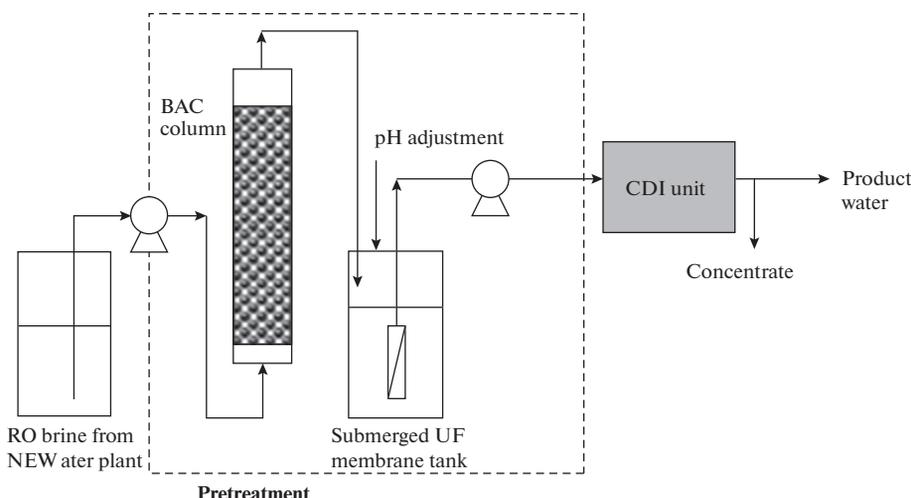


Рис. 23. Принципиальная схема экспериментальной опреснительной установки в Сингапуре на основе обратного осмоса (RO), в которую входит также аппарат ЕДВ (CDI) [227].

количественного описания изменения концентрации H_2O_2 и было обнаружено, что они представляют удовлетворительное описание экспериментальных данных. Падение рН во время заряда может быть частично объяснено реакциями Фарадея с генерацией протонов, связанных с окислением углеродных электродов, которые считаются их основным источником. С помощью этих моделей были проанализированы потенциалы электродов, необходимые для возникновения фарадеевских реакций, что дает надежные термодинамические объяснения для возникновения окисления углерода на аноде и образования H_2O_2 на катоде во время процесса адсорбции ионов. Наконец, было исследовано электрохимическое старение углеродных электродов и получена стабильность характеристик. Результаты этого исследования способствуют лучшему пониманию фарадеевских реакций в ЕДВ и МЕДВ и они должны быть полезны для оптимизации технологий на основе ЕДВ для конкретных практических применений.

Целью работы [223] было исследование жизнеспособности ЕДВ при опреснении добываемой солоноватой воды и извлечения из нее йодида. Были проведены лабораторные эксперименты для определения селективности ионов, ключевых рабочих параметров, проведения оценок производительности обессоливания и решения других проблемы практического применения. Во время тестирования не наблюдалась деградация электродов на основе углеродного аэрогеля.

14. ПРИМЕНЕНИЕ ЕДВ НА ПРАКТИКЕ

Хотя энергетические затраты и стоимость емкостной деионизации воды намного ниже, чем у других опреснительных методов (обратного осмоса, электродиализа и др.) (см. раздел 1), в настоящее время эра крупномасштабного приме-

нения большого количества мощных установок ЕДВ еще не наступила. Причина этого состоит в том, что для этого необходимо потратить большие деньги для создания принципиально нового оборудования по сравнению с оборудованием крупнотоннажных заводов для обратного осмоса, которые давно функционируют во многих странах. Тем не менее, в разных странах уже созданы и функционируют опреснительные установки на ЕДВ, пока уступающие по производительности наиболее мощным заводам для обратного осмоса. Приведем некоторые примеры. В 2007 г. в Китае была построена полномасштабная установка ЕДВ ESTPURE мощностью 10 000 тонн в день для улучшения качества очищенной воды [224, 225]. Этот проект позволил снизить общее количество растворенных твердых веществ с 1000 мг/л до 250 мг/л. Восстановление воды может достигать 75%. Уровень потребления электроэнергии составляет 1 кВт ч/м³, а стоимость очистки воды 0.22 долл. США/м³.

В 2008 г. была создана компания Voltea, расположенная в Соединенных Штатах и Нидерландах. Она разработала технологию опреснения воды с использованием МЕДВ и ее назвали "CAPDI". Было заявлено, что степень извлечения воды составила 95%. У этой компании есть различные установки, начиная от промышленного масштаба и заканчивая миниатюрной версией для домашнего использования под названием "DIUSE". С тех пор появились различные компании, и наиболее признанными из них являются UR-ATERLLC в Соединенных Штатах [226].

Аппараты ЕДВ могут входить как части в более мощные и многофункциональные опреснительные установки. Например, в 2017 г. В Сингапуре была создана опреснительная установка на основе обратного осмоса, в которую входит также аппарат ЕДВ (см. рис. 23) [227].

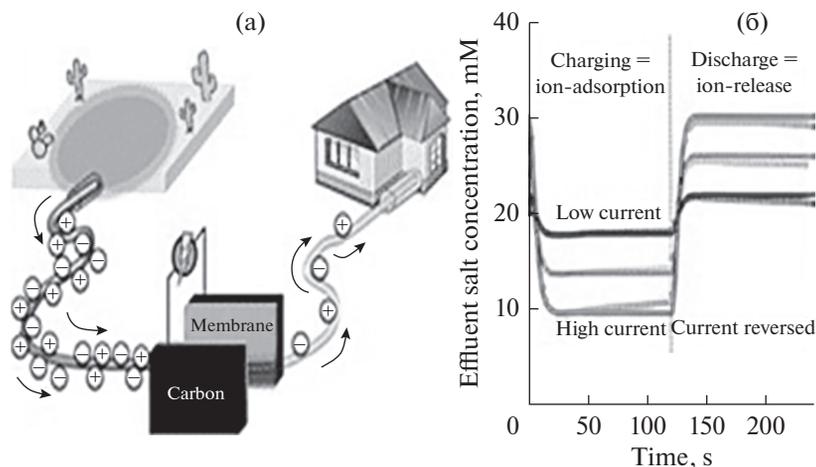


Рис. 24. Схематическое изображение компактной установки ЕДВ для очистки воды из озер и рек (а), изменение концентрации соли во времени (б) [224].

Одним из ведущих разработчиков емкостных систем деионизации воды является компания CDT Systems, Inc. (Даллас, Техас, США). CDT Systems посвящена исключительно коммерциализации CDT. Она имела свою первую демонстрацию на заводе в Карлсбаде, штат Калифорния, были подписаны контракты на поставку систем в штат Аризона и в Иорданию для очистки муниципальной воды. Были также заключены контракты с Asea Brown Voveri (ABB, Norwalk, CT) на 31 млрд долларов и с компанией Air Water, Inc. (Осака, Япония), занимающейся экологическим оборудованием и услугами, стоимостью 1.8 миллиарда долларов [228].

Производятся также компактные установки ЕДВ для частного потребления в коттеджах для очистки воды из озер и рек, расположенных вдали от населенных пунктов [224] (см. рис. 24).

Эти установки работают при температурах в диапазоне от 5 до 60°C в условиях повышенной мутности питательной воды с минимальным вмешательством оператора. Эта технология является экологически чистой благодаря низкому энергопотреблению и минимальному потреблению химикатов, что позволяет любой невозобновляемой воде безопасно возвращаться в экосистему.

Компания Atlantis Technologies сообщает, что их установки ЕДВ удаляют примеси до 99% и могут уменьшить соленость до 100 000 промилле при сниженном техническом обслуживании [229]. У итальянской компании Idropan Dell'Orto имеются установки под названием Plimmer 4G Alpha и Delta, которые позволяют снизить содержание примесей в воде до 70–85% за один проход и до 85–95% за два прохода. У этой компании есть разные партнеры в разных странах, такие как EUROWATER в Дании, ECOWATER в США, AquaSphere в Индии, а также в Тунисе, Австралии и Саудовской Аравии. Компания PowerTech Water, основанная в 2014 г., недавно подготовила

прототип и готова к маркетингу. InnoDI – это новый стартап ИТ Madras, основанный в 2017 г., и выпустивший первый продукт ЕДВ на рынке в 2017 г. [230].

Компания EST Water & Technologies (КНР) разрабатывает крупномасштабные системы ЕДВ для опреснения, которые могут применяться в различных отраслях промышленности. Примеры включают применение для муниципальных подземных вод, нефтехимической промышленности, сталелитейных заводов, тепловых электростанций, угледобывающих предприятий, бумажных фабрик, производства удобрений, а также для деионизации соленой воды с высоким содержанием фтора и мышьяка. До недавнего времени в Китае было установлено более 30 промышленных систем, где большая часть оборудования предназначена для регенерации/повторного использования промышленных муниципальных сточных вод с производительностью очистки от 100 до 2000 м³/ч. С точки зрения энергопотребления модули ЕДВ привлекательны по сравнению с модулями обратного осмоса, со значениями энергопотребления около 1.0 кВт ч/м³ для ЕДВ и 1.5 кВт ч/м³ для обратного осмоса [231].

В компании Samsung Electronics стиральные машины снабжаются небольшим аппаратом ЕДВ с целью удалять соли жесткости MgSO₄ и CaCl₂ из воды, подающейся в стиральную машину, чтобы продлить срок ее работы [99, 134, 136].

Следует отметить, что наиболее широко исследуемым применением для емкостной деионизации воды является опреснение солоноватых вод для производства питьевой или сельскохозяйственной воды, а также для очистки сточных вод различных промышленных предприятий. По сравнению с наиболее распространенными технологиями опреснения, такими как обратный осмос, современные системы ЕДВ потребляют значительно

меньше энергии для опреснения при низких уровнях концентрации соли в питательной воде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена литература по емкостной деионизации воды. ЕДВ — это новый метод опреснения воды, заключающийся в прокачке деионизуемой воды между высокодисперсными углеродными электродами, между которыми задается определенная разность потенциалов. ЕДВ требует гораздо меньших энергетических затрат по сравнению с другими опреснительными методами. Рассмотрены различные модификации ЕДВ: мембранная емкостная деионизация с катионообменной и анионообменной мембраной, ЕДВ с редокс-реакциями на электродах, ЕДВ с проточными электродами, мембранная емкостная деионизация с проточными электродами. Исследовано влияние на ЕДВ пористой структуры электродов, размера гидратированных ионов, типа углеродных электродов, емкости двойного электрического слоя, функциональных групп, смачиваемости водой, рН и других факторов. Много исследований было посвящено удалению из воды различных ионов: натрия, хлора, фтора, хрома, йода, железа, меди, мышьяка, цинка, урана, тиосульфата, органических солей и т.д. Подбираются типы электродных углей для селективного удаления определенных ионов. Рассмотрены условия деградации электродов и ее минимизации. Рассмотрены проблемы получения чистой питьевой воды. Для решения этой проблемы предложено использование катионо-анионообменной мембраны мозаичной структуры вместо обычного пористого спейсера (сепаратора). Описано применение ЕДВ на практике различными фирмами.

В результате многих исследований было показано, что технологии ЕДВ и МЕДВ обладают огромным потенциалом в области опреснения, а также большой наукоемкостью, и поэтому на это направлено большое количество исследований. Обладая самым низким энергопотреблением и наибольшим потенциалом рекуперации энергии, метод ЕДВ может обеспечить лучшие технологии для опреснения воды определенных типов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Эта работа была поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (проект № 17-03-00092).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

У автора нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Subramani, A., Badruzzaman, M., Oppenheimer, J., and Jacangelo, J.G., Energy minimization strategies and renewable energy utilization for desalination, *A review*, *Water research*, 2011, vol. 45, p. 1907.
2. Волков, В.В., Мchedlishvili, Б.В., Ролдугин, В.И., Иванчев, С.С., Ярославцев, А.Б. Мембраны и нанотехнологии. Обзор. *Российские нанотехнологии*. 2008. Т. 3. С. 67. [Volkov, V.V., Mchedlishvili, B.V., Roldugin, V.I., Ivanchev, S.S., and Yaroslavtsev, A.B., Review, *Nanotechnologies in Russia*, 2008, vol. 3, p. 656.]
3. Farmer, J.C., Fix, D.V., Mack, G.V., Pekala, R.W., and Poco, J.F., "The Use of Capacitive Deionization with Carbon Aerogel Electrodes to Remove Inorganic Contaminants from Water," *Low Level Waste Conference*, Orlando, USA (1995).
4. Oren, Y., Desalination, Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment — past, present and future (a review), *Desalination*, 2008, vol. 228, p. 10.
5. Strathmann, H., *Ion-Exchange Membrane Processes in Water Treatment Sustainability Science and Engineering*, Elsevier Publ., 2010.
6. Avraham, E., Noked, M., Bouhadana, Y., Soffer, A., and Aurbach, D., Limitations of charge efficiency in capacitive deionization II. On the behavior of cdi cells comprising two activated carbon electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, p. 157.
7. Suss, M.E., Baumann, T.F., Bourcier, W.L., Spadacini, C.M., Rose, K.A., Santiago, J.G., and Stadermann, M. Capacitive desalination with flow-through electrodes, *Energy Environ. Sci.*, 2012, vol. 5, p. 9511.
8. Rica, R.A., Ziano, R., Salerno, D., Mantegazza, F., and Brogioli, D. Thermodynamic Relation between Voltage-Concentration Dependence and Salt Adsorption in Electrochemical Cells, *Phys. Rev. Lett*, 2012, vol. 109, p. 156103.
9. Porada, S., Zhao R., Van Der Wal, A., Presser, V., and Biesheuvel, P.M., Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization, *Prog. Mater. Sci.*, 2013, vol. 58, p. 1388.
10. Jande, Y.A.C. and Kim, W.S., Desalination using capacitive deionization at constant current, *Desalination*, 2013, vol. 329, p. 29.
11. Soffer, A. and Folman, M., The electrical double layer of high surface porous on carbon electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 1972, vol. 38, p. 25.
12. Li, H., Pan, L., Lu, T., Zhan, Y., Nie, C., and Sun, Z., A comparative study on electrosorptive behavior of carbon nanotubes and graphene for capacitive deionization, *J. Electroanal. Chem.*, 2011, vol. 653, p. 40.
13. Conway, B.E., *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Springer, 1999.
14. Burke, A., Ultracapacitors: why, how, and where is the technology, *J. Power Sources*, 2000, vol. 91, p. 37.
15. Вольфкович, Ю.М., Сердюк, Т.М. *Электрохимия*. 2002. Т. 38. С. 1043. [Volkovich, Yu.M. and Serdyuk, T.M. Electrochemical capacitors, *Russ. J. Electrochem.*, 2002, vol. 38, p. 935.]
16. Pandolfo, A.G. and Hollenkamp, A.F., Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power Sources*, 2006, vol. 157, p. 11.

17. Sharma, P. and Bhatti, T.S., A review on electrochemical double-layer capacitors, *Energy Conversion and Management*, 2010, vol. 51, p. 2901.
18. Chen, H., Cong, T.N., Yang, W., Tan, C., Li, Y., and Ding, Y., Progress in electrical energy storage system: A critical review, *Prog. Nat. Sci.*, 2009, vol. 19, p. 291.
19. Volfkovich, Yu.M., Bograchev, D.A., Mikhailin, A.A., and Bagotsky, V.D., Supercapacitor carbon electrodes with high capacitance. *J. Solid State Electrochem.*, 2014, vol. 18, p. 1351.
20. Pandolfo, A.G. and Hollenkamp, A.F., Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power Sources*, 2006, vol. 157, p. 11.
21. Вольфкович, Ю.М., Мазин, В.М., Уриссон, Н.А. Работа двойнослойного конденсатора на основе углеродных материалов. *Электрохимия*. 1998. Т. 34. С. 825–832. [Volfkovich, Y.M., Mazin, V.M., and Urisson, N.A., Operation of double-layer capacitors based on carbon materials, *Russian J. Electrochemistry*, 1998, vol. 34, p. 740.]
22. Inagaki, M., Konno, H., and Tanaike, O., Carbon materials for electrochemical capacitors, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 7880.
23. Faisal, A., Marzooqi, Al., Amal, A., Ghaferi, A., Saadat, I., and Hilal, N., Application of Capacitive Deionisation in water desalination: A review, *Desalination*, 2014, vol. 342, p. 3.
24. Bagotsky, V.S., Skundin, A.M., Volfkovich, Yu.M., Electrochemical Power Sources. Batteries, Fuel Cells, Supercapacitors. *Jhon Wiely & Sons Inc. Publisher. N.*, J. 2015. 372 p.
25. Ma, X., Wang, H., Wu, Q., Zhang, J., Liang, D., Lu, S., and Xiang, Y., Bamboo like Carbon Microfibers Derived from Typha Orientalis Fibers for Supercapacitors and Capacitive Deionization, *J. Electrochemical Society*, 2019, vol. 166(2), p. A236.
26. Zhao, R., Porada, S., Biesheuvel, P.M., and van der Wal A., Energy consumption in membrane capacitive deionization for different water recoveries and flow rates, and comparison with reverse osmosis, *Desalination*, 2013, vol. 330, p. 35.
27. Kang, J., Kim, T, Jo, K, and Yoon J., Comparison of salt adsorption capacity and energy consumption between constant current and constant voltage operation in capacitive deionization, *Desalination*, 2014, vol. 352, p. 52.
28. Kim, T., Dykstra, J.E., Porada, S., Yoon, J., and Biesheuvel, P.M., Enhanced charge efficiency and reduced energy use in capacitive deionization by increasing the discharge voltage, *J. Colloid Interface Science*, 2015, vol. 446, p. 317.
29. Yang, Li., She, J., Jiansheng, Li., Sun, X., Shen, J., Han, W., and Wang, L., A protic salt-derived porous carbon for efficient capacitive deionization: Balance between porous structure and chemical composition, *Carbon*, 2017, vol. 116, p. 21.
30. Krüner, B., Srimuk, P., Fleischmann, S., Zeiger, M., Schreiber, A., Aslan, M., Quade A., and Volker, P., Hydrogen-treated, sub-micrometer carbon beads for fast capacitive deionization with high performance stability, *Carbon*, 2017, vol. 117, p. 46.
31. Choi, S., Chang, B., Kang, J.H., Diallo, M.S., and Choi, J.W., Energy-efficient hybrid FCEDI-NF desalination process with tunable salt rejection and high water recovery, *J. Membr. Sci.*, 2017, vol. 541, p. 580.
32. Andelman, M., Flow Through Capacitor basics, *Separation and Purification Technology*, 2011, vol. 80, p. 262.
33. Anderson, M.A., Cudero, A.L., and Palma J., Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete? *Electrochimica Acta*, 2010, vol. 55, p. 3845.
34. Xu, P., Jorg, E. Drewes, J.E., Heil, D., and Wang, G., Treatment of brackish produced water using carbon aerogel-based capacitive deionization technology, *Water Res.*, 2008, vol. 42, p. 2605.
35. Strathmann, H., Ion-exchange membrane process: their principle and practical applications, *Balaban Desalination pub*, Hopkinton. USA. 2016.
36. Liu, S., Kyle, C., and Smith, K.C., Quantifying the Trade between Energy Consumption and Salt Removal in Membrane-free Cation Intercalation Desalination, *Electrochimica Acta.*, 2017, vol. 230, p. 333.
37. Yang, S.C., Choi, J., Yeo, J., Jeon, S., Park, H., and Kim, D.K., Flow-Electrode Capacitive Deionization Using an Aqueous Electrolyte with a High Salt Concentration, *Environ. Sci. Technol.*, 2016, vol. 50, p. 5892.
38. Biesheuvel, P.M., Bazant, M.Z., Cusick, R.D., Hatton, T.A., Hatzell, K.B., Hatzell, M.C., Liang, P., Lin, S., Porada, S., Santiago, J.G., Smith, K.C., Stadermann, M., Su, X., Sun, X., Waite, T.D., van der Wal, A., Yoon, J., Zhao, R., Zou, L., and Suss, M.E., Capacitive Deionization—defining a class of desalination technologies, *Applied Physics*, 2017, vol. 16, p. 19.
39. Xie, J., Xue, Y., He, M., Luo, W., Wang, H., Wang, R., and Yan, Y.-M., Organic-inorganic hybrid binder enhances capacitive deionization performance of activated-carbon electrode, *Carbon*, 2017, vol. 123, p. 574.
40. Tang, W., He, D., Zhang, C. T., and Waite, D., Optimization of sulfate removal from brackish water by membrane capacitive deionization (MCDI), *Water Res.*, 2017, vol. 121, p. 302.
41. Hassanvand, A., Chen, G.Q, Webley, P.A., and Kentish, S.E., Improvement of MCDI operation and design through experiment and modelling: Regeneration with brine and optimum residence time, *Desalination*, 2017, vol. 417, p. 36.
42. Kim, J.-S. and Choi, J.-H. Fabrication and characterization of a carbon electrode coated with cation-exchange polymer for the membrane capacitive deionization applications, *J. Membr. Sci.*, 2010, vol. 355, p. 85.
43. Kim, Y.-J. and Choi, J.-H., Enhanced desalination efficiency in capacitive deionization with an ion-selective membrane, *Separation and Purification Technology*, 2010, vol. 71, p. 70.
44. Lee, J.-H. and Choi, J.-H., The production of ultrapure water by membrane capacitive deionization (MCDI) technology, *J. Membr. Sci.*, 2012, vols. 409–410, p. 251.
45. Li, H. and Zou, L., Ion-exchange membrane capacitive deionization: a new strategy for brackish water desalination, *Desalination*, 2011, vol. 275, p. 62.
46. Lee, J.-B., Park, K.-K., Euma, H.-M., and Lee, C.-W., Desalination of a thermal power plant wastewater by membrane capacitive deionization, *Desalination*, 2006, vol. 196, p. 125.
47. Kim, Y.-J. and Choi, J.-H., Improvement of desalination efficiency in capacitive deionization using a car-

- bon electrode coated with an ion-exchange polymer, *Water Res.*, 2010, vol. 44, p. 990.
48. Biesheuvel, P.M., Zhao, R., Porada, S., and van der Wal, A. Theory of membrane capacitive deionization including the effect of the electrode pore space. *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, vol. 360, p. 239.
 49. Zhao, R., Satpradit, O., Rijnaarts, H.M., P.M. Biesheuvel, and van der Wal A., Optimization of salt adsorption rate in membrane capacitive deionization, *Water Res.*, 2013, vol. 147, p. 1941.
 50. Lee, J.-Y., Seo, S.-J., Yun, S.-H., and Moon, S.-H., Preparation of ion exchanger layered electrodes for advanced membrane capacitive deionization (MCDI). *Water Res.*, 2011, vol. 45, p. 5375.
 51. Biesheuvel, P.M. and van der Wal, A., Membrane capacitive deionization, *J. Membr. Sci.*, 2010, vol. 346, p. 256.
 52. Yang, J., Zou, L., and Song H., *Preparing MnO₂/PSS/CNTs composite electrodes by layer-by-layer deposition of MnO₂ in the membrane capacitive deionization*, *Desalination*, 2012, vol. 286, 2012, p. 108.
 53. Bai, Y., Huang, Z.-H., Yu, X.-L., and Kang, F., Graphene oxide-embedded porous carbon nanofiber webs by electrospinning for capacitive deionization, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, vol. 444, p. 153.
 54. El-Deen, A.G., Choi, J.H., Kima, C.S., Abdelrazek, K., Khalil, K.A., Almajid, A.A., and Barakat, N.A.M., TiO₂ nanorod-intercalated reduced graphene oxide as high performance electrode material for membrane capacitive deionization, *Desalination*, 2015, vol. 61, p. 53.
 55. Gao, X., Omosebi, A., Holubowitch, N., Liua, A., Ruha, K., Landon, J., and Liu, K., Polymer-coated composite anodes for efficient and stable capacitive deionization, *Desalination*, 2016, vol. 399, p. 16.
 56. Zhao, Y., Wang, Y., Wang, R., Wu, Y., Xu, S., and Wang J., Performance comparison and energy consumption analysis of capacitive deionization and membrane capacitive deionization processes. Review, *Desalination*, 2013, vol. 324, p. 127.
 57. Zhao, Y., Wang, Y., Wang, R., Wu, Y., Xu, S., and Wang J., Energy consumption in membrane capacitive deionization for different water recoveries and flow rates, and comparison with reverse osmosis, *Desalination*, 2013, vol. 330, p. 35.
 58. Li, H., Gao, Y., Pan, L., Zhang, L., Chen, Y., and Sun, Z., Electrosorptive desalination by carbon nanotubes and nanofibres electrodes and ion-exchange membranes, *Water Res.*, 2008, vol. 42, p. 4923.
 59. Wang, Z., Gong, H., Zhang, Y., Liang, P., and Wang, K., Nitrogen recovery from low-strength wastewater by combined membrane capacitive deionization (MCDI) and ion exchange (IE) process, *Chemical Engineering J.*, 2017, vol. 316, p. 1.
 60. Singha, K., Poradab, S., de Gierb, H.D., Biesheuvel, P.M., and de Smeta, L.C.P.M., Timeline on the application of intercalation materials in Capacitive Deionization, *Desalination*, 2019, vol. 455, p. 115.
 61. Kang, J., Kima, T., Shin, T., Lee, J., Ha, J.-I., and Yoon J., Direct energy recovery system for membrane capacitive deionization, *Desalination*, 2016, vol. 398, p. 144.
 62. Dykstra, J.E., Zhao, R., Biesheuvel, P.M., and van der Wal, A., Resistance identification and ratio-
 - nal process design in Capacitive Deionization, *Water Res.*, 2016, vol. 88, p. 358.
 63. Bian, Y., Liang, P., Yang, X., Jiang, X., Zhang, C., and Huang, X., Using activated carbon fiber separators to enhance the desalination rate of membrane capacitive deionization, *Desalination*, vol. 381, p. 95.
 64. Dykstra, J.E., Keesman, K.J., Biesheuvel, P.M., van der Wal, A., Dykstra, J.E., Keesman, K.J., Biesheuvel P.M., and van der Wal A., Theory of pH changes in water desalination by capacitive deionization, *Water Res.*, 2017, vol. 119, p. 178.
 65. Lado, J.J., Rafael, L., Zornitta, R.L., Calvi, F.A., Tejedor-Tejedor, M.I., Anderson, M.A., and Ruotolo, L.A.M., Enhanced capacitive deionization desalination provided by chemical activation of sugar cane bagasse fly ash electrodes, *J. Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, vol. 126, p. 143.
 66. Tang, W., He, D., Zhang, C., Kovalsky, P., and Waite, T.D., Comparison of Faradaic reactions in capacitive deionization (CDI) and membrane capacitive deionization (MCDI) water treatment processes, *Water Res.*, 2017, vol. 120, p. 229.
 67. Tang, W., He, D., Zhang, C., and Waite, T.D., Optimization of sulfate removal from brackish water by membrane capacitive deionization (MCDI), *Water Res.*, vol. 2017, p. 302.
 68. Hassanvand, A., Chen, G.Q., Webley, P.A., and Kentish, S.E., Improvement of MCDI operation and design through experiment and modelling: Regeneration with brine and optimum residence time, *Desalination*, 2017, vol. 417, p. 36.
 69. Kim, Y.-J. and Choi, J.-H., Selective removal of nitrate ion using a novel composite carbon electrode in capacitive deionization, *Water Res.*, 2012, vol. 46, p. 6033.
 70. Koo, J.S., Kwak, N.-S., Hwang, T.S., Koo, J.S., Kwak, N.-S., and Hwang, T.S., Synthesis and properties of anion-exchange membrane based on vinylbenzylchloride-styrene-ethylmethacrylate copolymers, *J. Membr. Sci.*, vols. 423–424, p. 293.
 71. Li, H., Gao, Y., Pan, L., Zhang, Y., Chen, Y., and Sun, Z., Electrosorptive desalination by carbon nanotubes and nanofibres electrodes and ion-exchange membranes, *Water Res.*, 2008, vol. 42, p. 4923.
 72. Rommerskirchena, A., Ohsb, B., Hepp, K.A., Femmer, R., and Wessling M., Modeling continuous flow-electrode capacitive deionization processes with ion-exchange membranes, *J. Membr. Sci.*, 2018, vol. 546, p. 188.
 73. Smith, K.C., Theoretical evaluation of electrochemical cell architectures using cation intercalation electrodes for desalination, *Electroch. Acta*, 2017, vol. 230, p. 333.
 74. Wang, L., Biesheuvel, P.M., and Lin, S., Reversible thermodynamic cycle analysis for capacitive deionization with modified Donnan model, *J. Colloid Interface Sci.*, 2018, vol. 512, p. 522.
 75. Starthman, H., *Ion-exchange membrane processes: their principle and practical applications*, Balaban Desalination Publications, Stuttgart, Germany. 2016.
 76. Bian, Y., Yang, X., Liang, P., Jiang, Y., Zhang, C., and Huang, X., Enhanced desalination performance of membrane capacitive deionization cells by packing the flow chamber with granular activated carbon, *Water Res.*, 2015, vol. 85, p. 371.

77. He, F., Biesheuvel, P.M., Bazant, M.Z., and Hatton, T.A., Theory of water treatment by capacitive deionization with redox active porous electrodes, *Water Res.*, 2018, vol. 132, p. 282.
78. Achilleos, D.S. and Hatton, T.A., Selective molecularly mediated pseudocapacitive separation of ionic species in solution, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, p. 32743.
79. Su, X. and Hatton, T.A., Electrosorption at functional interfaces: from molecularlevel interactions to electrochemical cell design, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, vol. 19, p. 23570.
80. Su, X. and Hatton, T.A., Redox-electrodes for selective electrochemical separations, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2017, vol. 244, p. 6.
81. Su, X., Hübner, J., Kauke, M.J., Dalbosco, L., Thomas, J., Gonzalez, C.C., Zhu, E., Franzreb, M., Jamison, T.F., and Hatton, T.A., Redox interfaces for electrochemically controlled protein-surface interactions: bioseparations and heterogeneous enzyme catalysis, *Chem. Mater.*, 2017, vol. 29, p. 5702.
82. Su, X., Kulik, H.J., Jamison, T.F., and Hatton, T.A., Anion-selective redox electrodes: electrochemically mediated separation with heterogeneous organometallic interfaces, *Adv. Funct. Mater.*, 2016, vol. 26, p. 3394.
83. Su, X., Tan, K.-J., Elbert, J., Rüttiger, C., Gallei, M., Jamison, T.F., and Hatton, T.A., Asymmetric Faradaic systems for selective electrochemical separations, *Energy Environ. Sci.*, 2017, vol. 10, p. 1272.
84. Smith, K.C., Theoretical evaluation of electrochemical cell architectures using cation intercalation electrodes for desalination, *Electrochimica Acta*, 2017, vol. 230, p. 333.
85. Liu, S. and Smith, K.S., Quantifying the trade-offs between energy consumption and salt removal rate in membrane-free cation intercalation desalination, *Electrochimica Acta*, 2018, vol. 271, p. 652.
86. Porada, S., Shrivastava, A., Bukowska, P., Biesheuvel, P.M., and Smith, K.S., Nickel Hexacyanoferrate Electrodes for Continuous Cation Intercalation Desalination of Brackish Water, *Electrochimica Acta*, 2017, vol. 255, p. 369.
87. Yang, S.C., Choi, J., Yeo, J., Jeon, S., Park, H., and Kim, D.K., Flow-electrode capacitive deionization using an aqueous electrolyte with a high salt concentration, *Environ. Sci. Technol.*, 2016, vol. 50, p. 5892.
88. Walker, P.J., Mauter, M.S., and Whitacre, J.F., Electrodeposited MnO₂ for Pseudocapacitive Deionization: Relating Deposition Condition and Electrode Structure to Performance, *Electrochimica Acta*, 2015, vol. 182, p. 1008.
89. Guyes, E.N., Shocron, A.N., Simanovski, A., Biesheuvel, P.M., and Suss, M.E., A one-dimensional model for water desalination by flow-through electrode capacitive deionization, *Desalination*, 2017, vol. 415, p. 8.
90. Kim, T., Dykstra, J.E., Porada, S., van der Wal, A., Yoon, J., and Biesheuvel, P.M., Enhanced charge efficiency and reduced energy use in capacitive deionization by increasing the discharge voltage, *J. Colloid Interface Science*, 2015, vol. 446, p. 317.
91. Hatzel, K.B., Iwama, E., Ferris A., Daffos, B., Uritab, K., Tzedakisc, T., Chauvet, F., Taberna, P-L, Gogotsi, Y., and Simon, P., Capacitive deionization concept based on suspension electrodes without ion exchange membranes, *Electrochemistry Communications*, 2014, vol. 43, p. 18.
92. Gendel, G., Klara, A., Rommerskirchen, E., David, O., and Wessling M., Batch mode and continuous desalination of water using flowing carbon deionization (FCDI) technology, *Electrochemistry Communications*, 2014, vol. 46, p. 152.
93. Rommerskirchen, A., Gendel, and Y. Wessling M., Single module flow-electrode capacitive deionization for continuous water desalination, *Electrochemistry Communications*, 2015, vol. 60, p. 34.
94. Wang, M., Hou, S., Liu, Y., Ting, X. Zhao, L.R., and Pan, L., Capacitive neutralization deionization with flow electrodes, *Electrochimica Acta*, 2016, vol. 216, p. 211.
95. Nativ, P., Badash, Y., and Gendel, Y., New insights into the mechanism of flow-electrode capacitive deionization, *Electrochemistry Communications*, 2017, vol. 76, p. 24.
96. Choo, K.Y., Yoo, C.Y., Han, M.H., and Kim, D.K., Choo, K.Y., Yoo, C.Y., Han, M.H., and Kim, D.K., Electrochemical analysis of slurry electrodes for flow-electrode capacitive Deionization, *J. Electroanalytical Chemistry*, 2017, vol. 806, p. 50.
97. Yang, S.C., Choi, J., Yeo, J., Jeon, S., Park, H., and Kim D.K., Flow-Electrode Capacitive Deionization Using an Aqueous Electrolyte with a High Salt Concentration, *Environ. Sci. Technol.*, 2016, vol. 50, p. 5892.
98. Lu, D., Cai, W., and Wang, Y., Optimization of the voltage window for long-term capacitive deionization stability, *Desalination*, 2017, vol. 424, p. 53.
99. Volfkovich, Yu.M., Bograchev, D.A., Mikhailin, A.A., Rychagov, A.Yu., Sosenkin, V.E., and Park, D.C., Capacitive deionization of aqueous solutions. modeling and experiments, *Desalination and water treatment*, 2017, vol. 69, p. 130.
100. Volfkovich, Yu.M., Filippov, A.N., and Bagotsky, V.S., *Structural properties of porous materials and powders used in different fields of science and technology*, Springer Publisher, N.Y., 2014.
101. Rouquerol, J., Baron, G., Denoyel, R., Giesche, H., Groen, J., Klobes, P., Levitz, P., Neimark, A.V., Rigby, S., Skudas, R., Sing, K., Thommes, M., and Unger, K., *Pure Appl. Chem.*, 2012, vol. 84, p. 107.
102. Drake, C., Pore-Size Distribution in Porous Materials, *Ind. Eng. Chem.*, 1949, vol. 1, p. 780.
103. Gregg, S.J. and Sing, K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, N.Y., 1967.
104. https://en.wikipedia.org/wiki/Electron_microscope.
105. Tersoff, J. and Hamann, D.R., Theory of the scanning tunneling microscope, *Physical Review*, 1985, vol. 31, p. 805.
106. Dietz, P., Hansma, P.K., and Inacker, O., Surface pore structures of micro- and ultrafiltration membranes imaged with the atomic force microscope, *J. Membr. Sci.*, 1992, vol. 65, p. 101.
107. Yurov, V.Y. and Klimov, A.N., "Scanning tunneling microscope calibration and reconstruction of real image: Drift and slope elimination., *Review of Scientific Instruments.*, 1994, vol. 65, p. 1551.
108. Volfkovich, Yu.M., Filippov, A.N., and Bagotsky, V.S., *Structural Properties of Porous Materials and Powders*

- Used in Different Fields of Science and Technology*, Springer Publisher, N.Y., 2014.
109. Volfkovich, Yu.M. and Bagotzky, V.S., The method of standard porosimetry 2. Investigation of the formation of porous structures, *J. Power Sources*, 1994, vol. 48, p. 339.
 110. Volfkovich, Yu.M., Bagotzky, V.S., Sosenkin, V.E., and Blinov, I.A., The standard contact porosimetry, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2001, vol. 187, p. 349.
 111. Volfkovich, Yu.M., Sakars, A.V., and Volinsky, A.A., Application of the standard porosimetry method for nanomaterials, *Int. J. Nanotechnology*, 2005, vol. 2, p. 292.
 112. Dzyazko, Yu.S., Ponomaryova, L.N., Volfkovich, Yu.M., Sosenkin, V.E., and Belyakov, V.N., Polymer Ion-Exchangers Modified with Zirconium Hydrophosphate for Removal of Cd²⁺ Ions from Diluted Solutions, *Separ. Sci. Technol.*, 2013, vol. 48, p. 2140.
 113. Volfkovich, Yu.M., Blinov, I.A., and Sakar, A.V., Porosimetric device, US Patent 7,059,175 (2006).
 114. Li, G-X., Hou, P.-X., Zhao, S.-Y., Chang, Liu, and Cheng, H.-M., A flexible cotton-derived carbon sponge for high-performance capacitive deionization, *Carbon*, 2016, vol. 101, p. 1.
 115. Kohli, D.K., Bhartiya, S., Singh, A., Singh, R., Singh, M.K., and Gupta, P.K., Capacitive deionization of ground water using carbon aerogel based electrodes, *Desalination and water treatment*, 2016, vol. 57, p. 1.
 116. Xu, X., Liu, Y., Wang, M., Zhu, C., Lu, T., Zhao, R., and Pan, L., Hierarchical hybrids with microporous carbon spheres decorated three-dimensional graphene frameworks for capacitive applications in supercapacitor and deionization, *Electrochimica Acta*, 2016, vol. 193, p. 88.
 117. Xu, X., Pan, L., Liu, Y., Lu, T., and Sun, Z., Enhanced capacitive deionization performance of graphene by nitrogen doping, *J. Colloid Interface Science*, 2015, vol. 445, p. 143.
 118. Zhao, S., Yan, T., Wang, H., Chen, G., Huang, L., Zhang, J., Shi, L., and Zhang, D., High capacity and high rate capability of nitrogen-doped porous hollow carbon spheres for capacitive deionization, *Applied Surface Science*, 2016, vol. 369, p. 460.
 119. Li, J., Ji, B., Jiang, R., Zhang, P., Chen, N., Zhang, G., and Qu, L., Hierarchical hole-enhanced 3D graphene assembly for highly efficient capacitive deionization, *Carbon*, 2018, vol. 129, p. 95.
 120. Feng, J., Yang, Z., Hou, S., Li, M., Lv, R., Kanga, F., and Huang, Z.-H., GO/auricularia-derived hierarchical porous carbon used for capacitive deionization with high performance. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, vol. 547, p. 134.
 121. Cao, J., Wang, Y., Chen, C., Yu, F., and Ma, J., A Comparison of graphene hydrogels modified with single-walled/multi-walled carbon nanotubes as electrode materials for capacitive deionization, *J. Colloid Interface Science*, 2018, vol. 518, p. 69.
 122. Kim, C., Srimuk, P., Lee, J., Fleischmann, S., Aslan, M., and Presser, V., Influence of pore structure and cell voltage of activated carbon cloth as a versatile electrode material for capacitive deionization, *Carbon*, 2017, vol. 122, p. 329.
 123. Chena, Z., Zhang, H., Wu, C., Luo, L., Wang, C., Huang, S., and Xu, H., A study of the effect of carbon characteristics on capacitive deionization (CDI) performance, *Desalination*, 2018, vol. 433, p. 68.
 124. Chen, Z., Zhang, H., Wu, C., Wang, Y., and Li, W., A study of electrosorption selectivity of anions by activated carbon electrodes in capacitive deionization, *Desalination*, 2015, vol. 369, p. 46.
 125. Liu, P.-I., Chung, L.-C., Ho, C.-H., Shaoa, H., Liang, T.-M., Chang, M.-C., Ma, C.-C.M., and Horng, R.-Y., Horng Comparative insight into the capacitive deionization behavior of the activated carbon electrodes by two electrochemical techniques, *Desalination*, 2016, vol. 379, p. 34.
 126. Zornitta, R.L., Lado, J.J., Anderson, M.A., Luis, and Ruotolo, A.M., Effect of electrode properties and operational parameters on capacitive deionization using low-cost commercial carbons, *Separation and Purification Technology*, 2016, vol. 158, p. 39.
 127. Li, H., Zou, L., Pan, L., and Sun, Z., Using graphene nano-flakes as electrodes to remove ferric ions by capacitive deionization, *Separation and Purification Technology*, 2010, vol. 75, p. 8.
 128. Li, L., Zou, L., Song, H., and Morris, G., Ordered mesoporous carbons synthesized by a modified sol-gel process for electrosorptive removal of sodium chloride, *Carbon*, vol. 47, p. 775.
 129. Nadakatti, S., Tendulkar, M., and Kadam, M., Use of mesoporous conductive carbon black to enhance performance of activated carbon electrodes in capacitive deionization technology, *Desalination*, 2011, vol. 268, p. 182.
 130. Wang, L., Wang, M., Huang, Z.-H., Cui, T., Gui, X., Kang, F., Wang, K., and Wu, D., Capacitive deionization of NaCl solutions using carbon nanotube sponge electrodes, *J. Mater. Chem.*, 2011, vol. 21, p. 18295.
 131. Zhang, D., Wen, X., Shi, L., Tingting, Yan, and Jianping, Zhang, Enhanced capacitive deionization of graphene/mesoporous carbon composites, *Nanoscale*, 2012, vol. 4, p. 5440.
 132. Wang, G., Dong, Q., Ling, Z., Pan, C., Yu, C. and Qiu, J., Hierarchical activated carbon nanofiber webs with tuned structure fabricated by electrospinning for capacitive deionization, *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, p. 21819.
 133. Wen, X., Zhang, D., Shi, L., Yan, T., Wang, H. and Zhang, H., Wen, X., Zhang, D., Shi, L., Yan, T., Wang, H. and Zhang, H., Three-dimensional hierarchical porous carbon with a bimodal pore arrangement for capacitive deionization, *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, p. 23835.
 134. Volfkovich, Yu.M., Bograchev, D.A., Mikhailin, A.A., Rychagov, A.Yu., Sosenkin, V.E., Milyutin, V.V. and Park, D., Electrodes Based on Carbon Nanomaterials: Structure, Properties and Application to Capacitive Deionization in Static Cells. Cahapter 9. Nano-Optics, Nanophotonics, Nanomaterials, and Their Applications. Edited by Olena Fesenko and Leonid Fesenko, *Shpringer publ.*, 2018, p. 127.
 135. <https://www.czl.ru/applications/contact-angle-measurement-technology/>.
 136. Seo, S.-J., Jeon, H., Lee, J.K., Kim, J.-Y., Park, D., Nojima, H., Lee, J. and Moon, S.-H., Investigation on removal of hardness ions by capacitive deionization

- (CDI) for water softening applications, *Water Res.*, 2010, vol. 44, p. 2267.
137. Lee, J.B., Park, K.K., Yoon, S.-W., Park, P.-W., Park, K.-I., and Lee, C.-W., Desalination performance of a carbon-based composite electrode, *Desalination*, vol. 237, p. 155.
 138. Jia, B. and Zou, L., Wettability and its influence on graphene nanosheets as electrode material for capacitive deionization, *Chemical Physics Letters*, vol. 548, p. 23.
 139. Lu, G., Wang, G., Wang, P.-H., Yang, Z., Yana, Ni, W., Zhang, L. and Yan, W.M., Enhanced capacitive deionization performance with carbon electrodes prepared with a modified evaporation casting method, *Desalination*, vol. 386, p. 32.
 140. Rulison, C., *Wettability studies for porous solids including powders and fibrous materials, Application Note*, vol. 402, 1996.
 141. Alencherrya, T., R.N.A., Ghosha, S., Daniela, J., and R, V, Effect of increasing electrical conductivity and hydrophilicity on the electrosorption capacity of activated carbon electrodes for capacitive deionization, *Desalination*, vol. 415, p. 14.
 142. Volfkovich, Yu.M., Rychagov, A.Yu., Mikhailin, A.A., Kardash, M.M., Kononenko, N.A., Ainetdinov, D.V., Shkirskaya, S.A., and V.E. Sosenkin, Capacitive deionization of water using mosaic membrane, *Desalination*, vol. 426, p. 1.
 143. Zhou, F., Gao, T., Luo, M., and Haibo, Li, Heterostructured graphene@Na₄Ti₉O₂₀ nanotubes for asymmetrical capacitive deionization with ultrahigh desalination capacity, *Chemical Engineering J.*, vol. 343, p. 8.
 144. Volfkovich, Yu.M., Capacitive deionization of water (review). In book: *Membrane and Sorption Materials and Technologies: Present and Future*, Yu.S. Dzyazko, Y.V. Plisko, M.O. Chabam (eds.), 2018, p. 79.
 145. Zornitta, R.L., García-Mateos, F.J., Lado, J.J., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., Hammer, P., and Ruotolo, L.A.M., Study of sugar cane bagasse fly ash as electrode material for capacitive deionization, *J. Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, vol. 120, p. 389.
 146. Zornitta, R.L., García-Mateos, F.J., Lado, J.J., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., Hammer, P. and Ruotolo, L.A.M., High-performance activated carbon from polyaniline for capacitive deionization, *Carbon*, 2017, vol. 123, p. 318.
 147. Тарасевич, М.Р. *Электрохимия углеродных материалов*. Изд. "Наука". Москва. 1984.
 148. H.J., Lee, J.-H., Jeong, Y., Lee, J.-H., Chi e, C.-S., and Oh, H.-J., Nanostructured carbon cloth electrode for desalination from aqueous solutions, *Materials Science and Engineering A*, 2007, vol. 449, p. 841.
 149. Kim, C., Lee, J., Kim, S., Yoon, J., Kim, C., Lee, J., Kim, S. and Yoon, J., TiO₂ sol-gel spray method for carbon electrode fabrication to enhance desalination efficiency of capacitive deionization, *Desalination*, 2014, vol. 342, p. 70.
 150. Po-I Liu, Li-Ching Chung, Chia-Hua Ho, Hsin Shao, Teh-Ming Liang, Ren-Yang Horng, Min-Chao Chang, and Chen-Chi M., Effects of activated carbon characteristics on the electrosorption capacity of titanium dioxide/activated carbon composite electrode materials prepared by a microwave-assisted ionothermal synthesis method, *J. Colloid and Interface Science*, 2015, vol. 446, p. 352.
 151. Myint, M.T.Z., Al-Harhi, S.H., and Dutta, J., Brackish water desalination by capacitive deionization using zinc oxide icro/nanostructures grafted on activated carbon cloth electrodes, *Desalination*, 2014, vol. 344, p. 236.
 152. Yang, J., Zou, L., and Song, H., Preparing MnO₂/PSS/CNTs composite electrodes by layer-by-layer deposition of MnO₂ in the membrane capacitive deionisation, *Desalination*, 2012, vol. 286, p. 108.
 153. Yasin, A.S., Jeong, J.J., Mohamed, I.M.A., Park, C.H., and Kim, C.S., Fabrication of N-doped &SnO₂-incorporated activated carbon to enhance desalination and bio-decontamination performance for capacitive deionization, *J. Alloys and Compounds*, 2017, vol. 729, p. 764.
 154. Yang, J., Zou, L., Song, H. and Hao, Z., Development of novel MnO₂/nanoporous carbon composite electrodes in capacitive deionization technology, *Desalination*, vol. 276, p. 199.
 155. Liu, J., Lu, M., Yang, J., Cheng, J. and Cai, W., Capacitive desalination of ZnO/activated carbon asymmetric capacitor and mechanism analysis, *Electrochimica Acta*, 2015, vol. 151, p. 312.
 156. El-Deen, A.G., Barakat, N.A.M., and Kim, H.Y., Graphene wrapped MnO₂-nanostructures as effective and stable electrode materials for capacitive deionization desalination technology, *Desalination*, 2014, vol. 344, p. 289.
 157. Li, H., Ma, Y., Li, R.N.H., Ma, Y., and Niu, R., Improved capacitive deionization performance by coupling TiO₂ nanoparticles with carbon nanotubes, *Separation and Purification Technology*, 2016, vol. 171, p. 93.
 158. El-Deen, A.G., Barakat, N.A.M., Khalil, K.A., Motlak, M., and Kim, H.Y., Graphene/SnO₂ nanocomposite as an effective electrode material for saline water desalination using capacitive deionization, *Ceramics International*, 2014, vol. 40, p. 14627.
 159. Gu, X., Hu, M., Du, Z., Huang, J. and Wang, C., Fabrication of mesoporous graphene electrodes with enhanced capacitive deionization, *Electrochimica Acta*, 2015, vol. 182, p.183.
 160. Yasin, A.S., Mohamed, H.O., Mohamed, I.M.A., Mousa, H.M., and Barakat, N.A.M., Enhanced desalination performance of capacitive deionization using zirconium oxide nanoparticles-doped graphene oxide as a novel and effective electrode, *Separation and Purification Technology*, 2016, vol. 171, p. 34.
 161. Byles, B.W., Cullen, D.A., More, K.L. and Pomerantseva, E., Tunnel structured manganese oxide nanowires as redox active electrodes for hybrid capacitive deionization, *Nano Energy*, 2018, vol. 44, p. 476.
 162. Divyapriya, G., Vijayakumar, K.K., and Nambi, I., Development of a novel graphene/Co₃O₄ composite for hybrid capacitive deionization system, *Desalination*, 2018, vol. 451, p. 102.
 163. Chang, L.M.C., Duan, X.Y., and Liu, W., Preparation and electrosorption desalination performance of activated carbon electrode with titania, *Desalination*, 2011, vol. 270, p. 285.
 164. Leonard, K.C., Genthe, J.R., Sanfilippo, J.L., Zeltner, W.A., and Anderson, M.A., Synthesis and characterization of asymmetric electrochemical capacitive deionization materials using nanoporous silicon diox-

- ide and magnesium doped aluminum oxide, *Electrochimica Acta*, 2009, vol. 54, p. 5286.
165. Myint, M.T.Z. and Dutta J., Fabrication of zinc oxide nanorods modified activated carbon cloth electrode for desalination of brackish water using capacitive deionization approach, *Desalination*, 2012, vol. 305, p. 24.
166. Ryoo, M.W. and Seo, G., Improvement in capacitive deionization function of activated carbon cloth by titania modification, *Water Res.*, 2003, vol. 37, p. 1527.
167. Yang, J., Zou, L., Song, H., and Hao, Z., Development of novel MnO₂/nanoporous carbon composite electrodes in capacitive deionization technology, *Desalination*, 2011, vol. 276, p. 199.
168. Yoon, H., Lee, J., Kim S., and Yoon, J., Hybrid capacitive deionization with Ag coated carbon composite electrode, *Desalination*, 2017, vol. 422, p. 42.
169. Rodolfo, J.J., Pérez-Roa, E., Wouters, J.J., Tejedor-Tejedor, M.M., Federspill, C., Ortiz, J.M., Marc and Anderson, A., Removal of nitrate by asymmetric capacitive deionization, *Separation and Purification Technology*, 2017, vol. 183, p. 145.
170. Cai, Y., Wang, Y., Han, X., Zhang, L., Xua, S., Wang, J., Cai, Y., Wang, Y., Han, X., Zhang, L., Xu, S. and Wang, J., Optimization on electrode assemblies based on ion-doped polypyrrole/carbon nanotube composite in capacitive deionization process, *J. Electroanalytical Chemistry*, 2016, vol. 768, p. 72.
171. Jo, H., Kim, K.H., Jung, M.-J., Park, J.H. and Lee, Y.-S., Fluorination effect of activated carbons on performance of asymmetric capacitive deionization, *Applied Surface Science*, 2017, vol. 409, p. 17.
172. Li, Y., Liu, Y., Wang, M., Xu, X., Lu, T., Sun, C.Q., and Pan, L., Phosphorus-doped 3D carbon nanofiber aerogels derived from bacterial-cellulose for highly-efficient capacitive deionization, *Carbon*, 2018, vol. 130, p. 377.
173. Wang, M., Xu, X., Yanjiang, Y., Li, Lu, T., and Pan, L., From metal-organic frameworks to porous carbons: A promising strategy to prepare high-performance electrode materials for capacitive deionization, *Carbon*, 2016, vol. 108, p. 433.
174. Xu, X., Pan, L., Liu, Y., Lu, T., and Sun, Z., Enhanced capacitive deionization performance of graphene by nitrogen doping, *J. Colloid Interface Science*, 2015, vol. 445, p. 143.
175. Zhao, S., Yan, T., Wang, H., Chen, G., Huang, L., Zhang, J., Shi, L., Zhao, D.Z.S., Yan, T., Wang, H., Chen, G., Huang, L., Zhang, J., Shi, L. and Zhang, D., High capacity and high rate capability of nitrogen-doped porous hollow carbon spheres for capacitive deionization, *Applied Surface Science*, 2016, vol. 369, p. 460.
176. Liu, Y., Chen, T., Lu, T., Sun, Z., Chua, D.H.C. and Panm, L., Nitrogen-doped porous carbon spheres for highly efficient capacitive deionization, *Electrochimica Acta*, 2015, vol. 158, p. 403.
177. Li, Y., Hussain, I., Qi, J., Liu, C., Li, J., Shen, J., Sun, X., Han, W., and Wang, L., N-doped hierarchical porous carbon derived from hypercrosslinked diblock copolymer for capacitive deionization, *Separation and Purification Technology*, 2016, vol. 165, p. 190.
178. Wu, T., Wang, G., Dong, Q., Qian, B., Meng, Y. and Qiu, J., Asymmetric capacitive deionization utilizing nitric acid treated activated carbon fiber as the cathode, *Electrochimica Acta*, 2015, vol. 176, p. 426.
179. Niu, R., Li, H., Ma, Y., He, L., and Li, J. An insight into the improved capacitive deionization performance of activated carbon treated by sulfuric acid, *Electrochimica Acta*, 2015, vol. 176, p. 755.
180. Wang, G., Pana, C., Wang, L., Dong, Q., Yu, C., Zhao, Z. and Qiu, J., Activated carbon nanofiber webs made by electrospinning for capacitive deionization, *Electrochimica Acta*, 2012, vol. 69, p. 65.
181. Nadakatti, S., Tendulkar, M. and Kadam, M., Use of mesoporous conductive carbon black to enhance performance of activated carbon electrodes in capacitive deionization technology, *Desalination*, 2011, vol. 268, p. 182.
182. Oh, H.-J., Lee, J.-H., Ahn, H.-J., Jeong, Y., Kim, Y.-J., and Chi, C.-S., Nanoporous activated carbon cloth for capacitive deionization of aqueous solution, *Thin Solid Films*, 2006, vol. 515, p. 220.
183. Dong, Q., Wang, G., Qian, B., Hu, C., Wang, Y., and Qiu, J., Electrospun Composites Made of Reduced Graphene Oxide and Activated Carbon Nanofibers for Capacitive Deionization, *Electrochimica Acta*, 2014, vol. 137, p. 388.
184. Dong, Q., Wang, G., Wu, T., Peng, S. and Qiu, J., Enhancing capacitive deionization performance of electrospun activated carbon nanofibers by coupling with carbon nanotubes, *J. Colloid Interface Science*, 2015, vol. 446, p. 373.
185. Liu, X., Chen, T., Qiao, W., Wang, Z., and Yu, L., Fabrication of graphene/activated carbon nanofiber composites for high performance capacitive deionization, *J. Taiwan Institute Chemical Engineers*, 2017, vol. 72, p. 213.
186. Вольфович, Ю.М., Пономарев, Ив.И., Сосенкин, В.Е., Пономарев, И.И., Скупов, К.М., Разоренов, Д.Ю. Исследование пористой структуры нановолокнистых электроспиннинговых материалов на основе полиакрилонитрила методом эталонной контактной порометрии. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2019. Т. 55. С. 100. [Volfkovich, Yu.M., Ponomarev, Iv.I., Sosenkin, V.E. Ponomarev, I.I., Skupov, K.M., and Razorenov, D.Yu., A Porous Structure of Nanofibrous Electrospun Polyacrylonitrile-Based Materials: a Standard Contact Porosimetry Study, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2019, vol. 55, p. 194].
187. Gao, Y., Pan, L., Li, H., Zhang, Y., Zhang, Z., Chen, Y. and Sun, Z., Electrosorption behavior of cations with carbon nanotubes and carbon nanofibers composite film electrodes, *Thin Solid Films*, 2009, vol. 517, p. 1616.
188. Pan, L., Wang, X., Gao, Y., Zhang, Y., Chen, Y., and Sun, Z., Electrosorption of anions with carbon nanotube and nanofiber composite film electrodes, *Desalination*, 2009, vol. 244, p. 139.
189. Li, H., Pan, L., Zhang, Y., Zou, L., Sun, C., Zhan, Y. and Sun, Z., Kinetics and thermodynamics study for electrosorption of NaCl onto carbon nanotubes and carbon nanofibers electrodes, *Chemical Physics Letters*, 2010, vol. 485, p. 161.
190. Вольфович, Ю.М., Рычагов, А.Ю., Сосенкин, В.Е., Крестинин, А.В. Силовой электрохимический суперконденсатор на основе углеродных нанотру-

- бок. *Электрохимическая энергетика*. 2008. Т. 8. С. 106.
191. Вольфович, Ю.М., Рычагов, А.Ю., Сосенкин, В.Е., Ефимов, О.Н., Осмаков, М.И., Селиверстов, А.Ф. К вопросу об измерении удельной поверхности углеродных наноматериалов. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 1222. [Volkovich, Yu.M. Rychagov, A.Yu., Sosenkin, V.E., Efimov, O.N., Os'makov, M.I., and Seliverstov, A.F., Measuring the Specific Surface Area of Carbon Nanomaterials by Different Methods, *Russ. J. Electrochemistry*, 2014, vol. 50, p. 1099.]
 192. Wang, Z., Dou, B., Zheng, L., Zhang, G., Liu, Z., and Hao, Z., Effective desalination by capacitive deionization with functional graphene nanocomposite as novel electrode material, *Desalination*, 2012, vol. 299, p. 96.
 193. Mohanapriya, K., Ghosh, G., and Jha, N., Solar light reduced Graphene as high energy density supercapacitor and capacitive deionization electrode, *Electrochimica Acta*, vol. 209, p. 719.
 194. Xu, X., Liu, Y., Wang, M., Zhu, C., Lu, T., Zhao, R., and Pan, L., Hierarchical hybrids with microporous carbon spheres decorated three-dimensional graphene frameworks for capacitive applications in supercapacitor and deionization, *Electrochimica Acta*, 2016, vol. 193, p. 88.
 195. Yasin, A.S., Mohamed, H.O., Mohamed, I.M.A., Mousa, H.M., and Barakat, A.M., Enhanced desalination performance of capacitive deionization using zirconium oxide nanoparticles-doped graphene oxide as a novel and effective electrode, *Separation and Purification Technology*, 2016, vol. 171, p. 34.
 196. Wang, G., Dong, Q., Wu, T., Zhan, F., Zhou, M. and Qiu, J., Ultrasound-assisted preparation of electrospun carbon fiber/graphene electrodes for capacitive deionization: Importance and unique role of electrical conductivity, *Carbon*, 2016, vol. 103, p. 311.
 197. Ma, J., Wang, L., and Yu, F., Water-enhanced performance in capacitive deionization for desalination based on graphene gel as electrode material, *Electrochimica Acta*, 2018, vol. 263, p. 40.
 198. Li, H., Pan, L., Lu, T., Zhan, Y., Nie, C., and Sun, Z., Hierarchical hole-enhanced 3D graphene assembly for highly efficient capacitive deionization, *Carbon*, 2018, vol. 129, p. 95.
 199. Li, H., Pan, L., Lu, T., Zhan, Y., Nie, C., and Sun, Z., A comparative study on electrosorptive behavior of carbon nanotubes and graphene for capacitive deionization. *J. Electroanalytical Chemistry*, 2011, vol. 653, p. 40.
 200. Rana, P., Mohan, N., and Rajagopal, C., Electrochemical removal of chromium from wastewater by using carbon aerogel electrodes, *Water Res.*, 2004, vol. 38, p. 2811.
 201. Liu, Y., Chen, T., Lu, T., Sun, Z., Chua, D.H.C. and Pan, L., Nitrogen-doped porous carbon spheres for highly efficient capacitive deionization, *Electrochimica Acta*, 2015, vol. 158, p. 403.
 202. Liu, Y., Pan, L., Chen, T., Xu, X., Lu, T., Sun, Z., and Chua, D.H.C., Porous carbon spheres via microwave-assisted synthesis for capacitive deionization, *Electrochimica Acta*, vol. 151, p. 489.
 203. Huang, Z., Lu, L., Cai, Z. and Jason Ren, Z.J., Individual and competitive removal of heavy metals using capacitive deionization, *J. Hazardous Materials*, 2016, vol. 302, p. 323.
 204. Huang, S.-Y., Fan, C.-S., and Hou, C.-H., Electro-enhanced removal of copper ions from aqueous solutions by capacitive deionization, *J. Hazardous Materials*, 2014, vol. 278, p. 8.
 205. Fan, C.-S., Liou, S.Y.H., and Hou, S.-H., Capacitive deionization of arsenic-contaminated groundwater in a single-pass mode, *Chemosphere*, 2017, vol. 184, p. 924.
 206. Foo, K.Y. and Hameed, B.H., A short review of activated carbon assisted electrosorption process: An overview, current stage and future prospects, *J. Hazardous Materials*, 2009, vol. 170, p. 552.
 207. Litter, M.I. and Morgada, M.E., Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption, *Jochen Bundschuh. Environmental Pollution*, 2010, vol. 158, p. 1105.
 208. Watson, K., Farré, M.J., and Knight, N., Strategies for the removal of halides from drinking water sources, and their applicability in disinfection by-product minimisation: A critical review, *J. Environmental Management*, 2012, vol. 110, p. 276.
 209. Biesheuvel, P.M., Thermodynamic cycle analysis for capacitive deionization, *J. Colloid Interface Science*, vol. 332, p. 258.
 210. Avraham, E., Noked, M., Bouhadana, Y., Soffer, A. and Aurbach, D., Limitations of charge efficiency in capacitive deionization processes III: The behavior of surface oxidized activated carbon electrodes, *Electrochimica Acta*, 2010, vol. 56, p. 441.
 211. He, F., Biesheuvel, P.M., Bazant, M.Z. and Hatton, T.A., Theory of water treatment by capacitive deionization with redox active porous electrodes, *Water Research*, vol. 132, p. 282.
 212. Hou, C.-H. and Huang, C.-Y., A comparative study of electrosorption selectivity of ions by activated carbon electrodes in capacitive deionization, *Desalination*, vol. 314, p. 124.
 213. Wu, T., Wang, G., Zhan, F., Dong, Q., Ren, Q., Wang, J., and Qiu, J., Surface-treated carbon electrodes with modified potential of zero charge for capacitive deionization, *Water Research*, 2016, vol. 93, p. 30.
 214. Yang, K.-L., Ying, T.-Y., Yiacoumi, S., Tsouris, C., and Vittoratos, E.S., Electrosorption of Ions from Aqueous Solutions by Carbon Aerogel: An Electrical Double-Layer Model, *Langmuir*, 2001, p. 1961.
 215. Biesheuvel, P. M., Porada, S., Levi, M., and Bazant, M.Z., Attractive forces in microporous carbon electrodes for capacitive deionization, *J. Solid State Electrochem*, 2014, vol. 18, p. 1365.
 216. Дамаскин, Б.Б., Петрий, О.А., Цирлина. *Электрохимия*. "Химия". Москва. 2008.
 217. Diego, A.H., Oyarzun, I., Palko, J.Y., Hawks, S.A., Stadermann, M. and Santiago, J.G., Equilibria model for pH variations and ion adsorption in capacitive deionization electrodes, *Water Res.*, 2017, vol. 122, p. 387.
 218. Zhang, C., He, D., Ma, Tang, W., and Waite, T.D., Faradaic reactions in capacitive deionization (CDI) – problems and possibilities: A review, *Water Res.*, vol. 128, p. 314.
 219. Wang, L., Wang, M., Huang, Z.-H., Cui, T., Gui, Kang, F., Wang, K., and Wu, D., Capacitive deionization of NaCl solutions using carbon nanotube sponge electrodes, *J. Mater. Chem.*, 2011, vol. 21, p. 18295.

220. Ying, L., Qiang, X., Wen, Y., Yan, W., Zhonghua, Z., Ying, L., Qiang, X., Wen, Y., Yan, W. and Zhonghua, Adsorption of K^+ from an aqueous phase onto an activated carbon used as an electric double-layer capacitor electrode, *Mining Science and Technology*, 2010, vol. 20, p. 551.
221. Вольфович, Ю.М., Михалин, А.А., Рычагов, А.Ю. Измерение поверхностной проводимости пористых углеродных электродов. *Электрохимия*. 2013. Т. 49. С. 667. [Volkovich, Yu.M., Mikhailin, A.A., and Rychagov, A.Yu., Surface Conductivity Measurements for Porous Carbon Electrodes, *Russian J. Electrochemistry*, 2013, vol. 49, p. 594.]
222. Zhang, H., Liang, P., Bian, Y., Sun, X., Ma, J., Jiang and Huang, X., Enhancement of salt removal in capacitive deionization cell through periodically alternated oxidation of electrodes, *Separation and Purification Technology*, 2018, vol. 194, p. 451.
223. Xu, P., Drewes, J.E., Heil, D. and Wang, G., Treatment of brackish produced water using carbon aerogel-based capacitive deionization technology, *Water Res.*, 2008, vol. 42, p. 2605.
224. Zhao, R., Porada, S., Biesheuvel, P.M., van der Wal, A., Energy consumption in membrane capacitive deionization for different water recoveries and flow rates, and comparison with reverse osmosis, *Desalination*. 2013, vol. 330, p. 35.
225. https://en.wikipedia.org/wiki/Capacitive_deionization.
226. Al Marzooqi, F.A., Al Ghaferi, A.A., Saadat, I., and Hilal, N., Application of Capacitive Deionisation in water desalination: A review, *Desalination*, 2014, vol. 342, p. 3.
227. Virapan, R., Saravanane, V., Murugaiyan, Treatment of Reverse Osmosis Reject Water from Industries, *Intern. J. Applied Environmental Sciences*, 2017, vol. 12, p. 489.
228. Dietz, S., Design, Service and Manufacturing Grantees and Research Conference, *Proceedings of the 2004 NSF Birmingham, AL*, January 2004.
229. <http://www.atlantiswater.com/>.
230. <https://product.statnano.com/company/idropan%20dell%E2%80%99orto%20depuratori%20srl%20water>.
231. <https://www.desalination.biz/60421/d/EST-Water-and-Technologies-Company-Ltd>.

УДК 544.654.2

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ЛОКАЛЬНОЕ БЕЗМАСКОВОЕ МИКРО/НАНО РАЗМЕРНОЕ ОСАЖДЕНИЕ, РАСТВОРЕНИЕ И ОКСИДИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ (ОБЗОР)

© 2020 г. А. Д. Давыдов^{a, *}, В. М. Волгин^{a, b, **}

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

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

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

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

Поступила в редакцию 26.03.2019 г.

После доработки 03.05.2019 г.

Принята к публикации 06.07.2019 г.

Обзор посвящен современным методам локальной безмасковой электрохимической обработки металлов и полупроводников с целью нанесения на их поверхность отдельных островков или углублений, их групп, рисунков по заданной программе или микро/нано 3D структур, например, металлических нитей и различных конструкций из них. Для этого используются различные методы локализации процессов электрохимического осаждения, растворения или оксидирования.

Ключевые слова: локальное электроосаждение, локальное травление, оксидирование, микро/наноструктуры, сканирующий зондовый микроскоп, лазерно-электрохимическая обработка

DOI: 10.31857/S042485702001003X

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение
2. Электрохимическое осаждение, растворение и оксидирование с микро/нано размерными электродами-инструментами (ЭИ) и межэлектродными расстояниями (МЭР)
 - 2.1. Электрохимическое растворение электродом-инструментом в виде тонкого стержня
 - 2.2. Применение ультракоротких импульсов для увеличения степени локализации процессов
 - 2.3. Формирование металлических нитей и более сложных микроструктур подвижным микродисковым электродом-инструментом
 - 2.4. Использование сканирующих зондовых микроскопов (СЗМ)
3. Электрохимическое осаждение и растворение электродом-инструментом в микро/нано размерах пипетках, соплах
 - 3.1. Формирование микроструктур подвижным микроэлектродом в свободной пипетке через жидкостный мениск
 - 3.2. Формирование микроструктур подвижным микроэлектродом в погруженной в электролит пипетке
 - 3.3. Электроосаждение металла с использованием СЗМ с зондом в виде микропипетки с электролитом
 - 3.4. Использование электрохимических микророячек
 - 3.5. Струйная электрохимическая микрообработка
4. Локализация электроактивного компонента электролита в зоне обработки
 - 4.1. Локальное электроосаждение металла с растворимым анодом
 - 4.2. Локальное электроосаждение металла с нерастворимым анодом. Метод химических линз
 - 4.3. Локальное травление в режиме положительной обратной связи
 - 4.4. Локальное травление металлов и полупроводников. Метод ограничения толщины слоя травителя
 - 4.5. Локальное электроосаждение металла с зондом СЗМ, не являющимся электродом
5. Лазерно-электрохимическая (ЛЭХО) и струйная лазерно-электрохимическая обработка
 - 5.1. Изменение равновесного потенциала
 - 5.2. Увеличение скорости реакции, протекающей в режиме замедленного разряда
 - 5.3. Ускорение массопереноса в диффузионном пограничном слое
 - 5.4. Изменение выхода по току
 - 5.5. Изменение степени пассивности металла

5.6. Термические напряжения и пластическая деформация в поверхностном слое металла

5.7. ЛЭХО полупроводников

5.8. Струйная лазерно-электрохимическая обработка

6. Заключение

1. ВВЕДЕНИЕ

Для формирования нано- и микроструктурированных поверхностей, 3D микроструктур успешно используются различные схемы электрохимического формообразования [1–3], обладающие рядом важных преимуществ: отсутствие механического и теплового воздействий на обрабатываемую заготовку (кроме лазерной электрохимической обработки), отсутствие износа инструмента, широкие возможности управления формой и размерами микроструктур за счет изменения режимов обработки, относительная простота и низкая стоимость процессов электрохимической обработки (ЭХО), хорошая воспроизводимость результатов.

Методы микро/нано ЭХО подразделяются на субтрактивные и аддитивные. В первом случае структурированная поверхность формируется в результате локального удаления материала с исходной заготовки, а во втором случае она формируется в результате локального электроосаждения материала на поверхность исходной заготовки [4].

Методы микро/нано ЭХО нашли применение при изготовлении микроэлектромеханических систем, в которых миниатюрные механические компоненты комбинируются с электронными цепями и в других современных технологиях.

Важным направлением метод локального электрохимического оксидирования металлов и полупроводников стал при решении задач микроэлектроники.

Безмасковые технологии позволяют избавиться от многостадийности технологических процессов ЭХО, локализация в которых обеспечивается частичным закрытием поверхности обрабатываемой детали масками, в первую очередь фоторезистивными масками.

К типичным задачам микро/нано ЭХО можно отнести выращивание микропроволочек, металлических нитей, столбиков с высоким аспектным отношением (отношением длины проволочки к ее диаметру), создание отдельных островков или углублений и их групп на подложках из металлов, нанесение “рисунков” линиями нужной формы и размеров электроосаждением, растворением или оксидированием металлов при движении электрода-инструмента (ЭИ) вдоль поверхности подложки по заданной траектории. При этом могут быть получены как одномерные, так 2D и 3D струк-

туры. Эти же методы применяются для микроструктурирования поверхности полупроводников.

Основным методом локализации электрохимических процессов осаждения, растворения, оксидирования металлов в микро- и наномасштабах является локализация электрического поля применением ЭИ в виде микроэлектрода и микронных и субмикронных межэлектродных расстояний (МЭР). Микроэлектрод может быть в виде иглы, торца проволоки, капилляра, заполненного электролитом с противоэлектродом внутри, или специально приспособленного зонда сканирующего зондового микроскопа (СЗМ). Разработан и используется ряд дополнительных приемов локализации. К ним относятся специальные электрические режимы (ультракороткие импульсы), локализация активного компонента электролита в рабочей зоне, например, в “трубке” электролита между микроэлектродом и микроучастком поверхности обрабатываемой детали (ОД), сфокусированное в заданной “точке” на поверхности ОД лазерное излучение.

Практическое использование методов микро- и наноэлектрохимической обработки металлов требует специального оборудования. Обычно ОД закрепляется на горизонтальном двухкоординатном столе, позволяющем устанавливать ОД в необходимом положении относительно вертикально расположенного ЭИ, или передвигать ОД по заданной программе для создания на ней требуемого рисунка. Имеется устройство высокоточного (до нескольких нм) позиционирования ЭИ на заданном расстоянии от ОД, источник питания, система управления всеми параметрами процесса.

Процессы локального электросаждения проводятся в электрохимических ячейках различных типов в потенциостатических или гальваностатических условиях, в импульсных режимах по двух-, трех- и четырехэлектродной схеме с применением регулируемых источников напряжения, потенциостатов и бипотенциостатов. Применение бипотенциостатов позволяет поддерживать независимые значения потенциалов зонда и подложки относительно одного электрода сравнения. Применяется также схема без соединения подложки с внешним источником питания, когда потенциал ОД задается использованием определенной редокс пары в растворе.

Локальное осаждение для получения микро/наноструктур проводят в тех же электролитах, которые обычно используются в традиционной гальванотехнике. Для локального растворения используются растворы кислот, щелочи или солей.

Некоторые из представленных в обзоре методов локальной ЭХО уже нашли практическое применение, другие показывают их разнообразные возможности, представляют большой научный интерес.

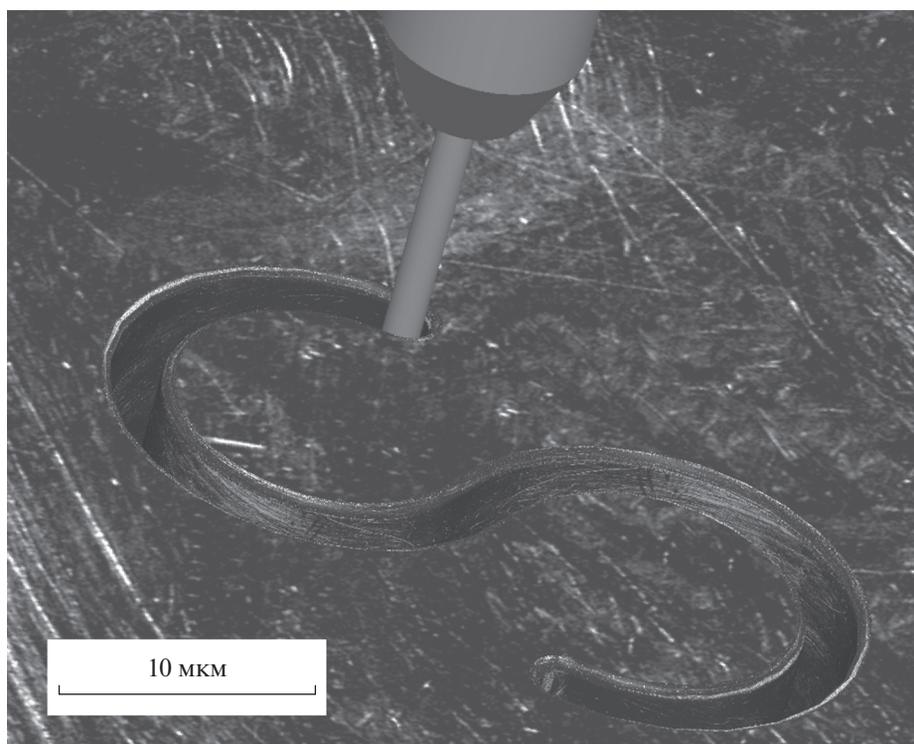


Рис. 1. Пример локального электрохимического растворения металла электродом-инструментом в виде тонкого стержня.

2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ, РАСТВОРЕНИЕ И ОКСИДИРОВАНИЕ С МИКРО/НАНО РАЗМЕРНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ-ИНСТРУМЕНТАМИ (ЭИ) И МЕЖЭЛЕКТРОДНЫМИ РАССТОЯНИЯМИ (МЭР)

2.1. Электрохимическое растворение металла электродом-инструментом в виде тонкого стержня

При анодном растворении большое распространение получили ЭИ в виде тонкого стержня часто из вольфрама или WС, перемещающегося в процессе электрохимической микрообработки по заданной траектории (рис. 1). Боковая поверхность в различных случаях либо свободна от изоляции, либо защищена изоляционным слоем за исключением кончика определенной длины.

Этот метод позволяет наносить различные рисунки на металлические поверхности, проводить микроструктурирование поверхности, выполнять операции электрохимического гравирования.

В работах по прямому локальному электрохимическому растворению металлов использовались не только тонкие цилиндрические или иглообразные электроды-инструменты. Применение ЭИ с микросферическим или микродисковым концом повышает степень локализации и стабильность процесса обработки [5–7].

В работах этого направления, как правило, использовали ультакороткие импульсы длительностью от нескольких единиц до нескольких сотен нс [7–12]. Объяснение этому дано в следующем разделе обзора. Для ЭХО различных материалов таким методом обычно использовали водные растворы кислот (HCl, H₂SO₄) [7, 8, 10] и неводные, например, спиртовые, растворы (HClO₄, NaBr) [9, 12].

Ли и соавт. [13] описали электродное устройство для микроЭХО, содержащее более ста элементов, столбиков длиной 800 мкм квадратного, треугольного или круглого сечения диаметром 100 мкм для получения одновременно такого же количества отверстий в пластине из никеля. Расстояние между центрами соседних элементов 300 мкм. Боковая поверхность каждого элемента покрыта изолирующим составом, что служит повышению точности обработки. МЭР при обработке составляет 10–20 мкм и в некоторых случаях даже меньше. Эвакуация продуктов электродных реакций при такой обработке значительно затруднена по сравнению с обработкой ЭИ в виде одного стержня. Для решения этой проблемы предложено использовать специальный режим, который для обычной размерной ЭХО был разработан много лет назад и назван импульсно-циклической ЭХО [14–16]. В этом методе синхронизировано циклическое изменение положения ЭИ относительно ОД с подачей серии коротких импульсов напряжения. Было разработано несколько вариан-

тов синхронизации. Например, подведение ЭИ до касания с ОД, отведение на заданное расстояние (рабочее МЭР) и пропускание серии коротких импульсов (процесс обработки), отведение ЭИ на большее расстояние для промывки межэлектродного пространства потоком электролита в отсутствии пропускания тока, очередное подведение ЭИ до касания с ОД и т.д. В работе [13] серии коротких импульсов напряжения пропускали при рабочей величине МЭР, а в периоды отведения ЭИ от ОД и возвращения к рабочей величине МЭР выдерживались паузы в пропускании тока. Авторы работы [13] продемонстрировали высокую эффективность такого метода на примере ЭХО серий микроотверстий различных форм поперечного сечения с малой конусностью (около 1.4°) в никелевой пластине толщиной 100 мкм. Длительность импульсов и пауз составляла 20 мкс. Процесс проводили в 0.25 моль/л растворе NaClO_3 .

Аналогичная задача облегчения удаления продуктов электродных реакций при импульсной ЭХО с очень малыми МЭР электродным устройством с несколькими десятками элементов в виде микропроволочек была решена в работе [17] применением вибрирующего электродного устройства. Вибрация синхронизирована с подачей импульсов напряжения, так что импульсы подаются в те короткие промежутки времени, когда ЭИ находится на малых расстояниях от ОД, паузы между импульсами совпадают с периодами времени, когда КИ отведен от ОД для промывки межэлектродного пространства. В этой работе приведены примеры ЭХО для получения отверстий, микро-размерных шестеренчатых колес. Эти процессы проводили в 5% растворе NaNO_3 при импульсном напряжении несколько вольт и частоте 5 кГц. Было показано как увеличение напряжения до 5 В приводит к увеличению диаметра и глубины получаемых отверстий. В отличие от широко распространенного режима в обычной (не микро/нано) размерной ЭХО с вибрирующим электродом [14–16, 18] авторы [17] не применяли вынужденный поток электролита и в раствор NaNO_3 добавляли абразивный порошок, как это делается в обычной совмещенной электрохимической и абразивной обработке, например [19]. Такой метод характеризуется некоторым износом ЭИ в процессе обработки.

Метод прямого анодного растворения заостренным W проволочным ЭИ применим и для микроЭХО полупроводниковых материалов при правильном подборе состава электролита и режима обработки [20, 21].

2.2. Применение ультракоротких импульсов для увеличения степени локализации процесса

Во многих работах по микро/нано ЭХО использован метод локализации процессов растворения и осаждения металлов, основанный на при-

менении ультракоротких (в наносекундном диапазоне) импульсов напряжения [22–24]. Этот метод совместно с очень малым МЭР позволяет получать особенно высокие степени локализации.

Рассмотрим механизм этого метода локализации процессов.

Приложенное напряжение между ЭИ и ОД должно обеспечить преодоление омического сопротивления слоя раствора между электродами и поляризацию электродов, необходимую для протекания электрохимических реакций с достаточной скоростью; последнее требует первоначального заряжения двойного электрического слоя (ДЭС) на электродах (нас будет интересовать электрод, на поверхность которого наносится рисунок). Омическое падение потенциала устанавливается очень быстро, а заряжение ДЭС происходит значительно медленнее. Характерное значение времени заряжения объема раствора электролита (время установления омического падения потенциала) равно λ_D^2/D , где

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r RT}{F^2 \sum z_i^2 c_{i,b}}} - \text{радиус Дебая}; D - \text{коэффициент}$$

диффузии электроактивного иона; ϵ_0 – электрическая постоянная; ϵ_r – относительная диэлектрическая проницаемость раствора; R – универсальная газовая постоянная; T – температура раствора; F – постоянная Фарадея; $z_i, c_{i,b}$ – зарядность и объемная концентрации ионов i -го сорта, соответственно. Например, для 1 : 1 электролита с концентрацией 1 М ($\lambda_D \approx 3 \times 10^{-10}$ м) и коэффициентами диффузии равными 10^{-9} м²/с получаем следующее значение характерного времени установления омического падения потенциала в растворе $(3 \times 10^{-10})^2 / 10^{-9} \approx 10^{-10}$ с = 0.1 нс. В то время как характерное время заряжения ДЭС определяется следующим соотношением:

$$\frac{2RTC}{nFi_\infty} \ln \frac{i_\Phi^\infty}{i_0},$$

где C – удельная емкость ДЭС; i_0 – плотность тока обмена; i_Φ^∞ – стационарное (установившееся) значение фарадеевской плотности тока. Значение характерного времени заряжения ДЭС при $C = 0.2 \text{ Ф/м}^2$, $n = 2$, $i_0 = 1 \text{ А/см}^2$ и $i_\Phi^\infty = 10 \text{ А/см}^2$ приблизительно равно 1000 нс. При увеличении как i_0 так и i_Φ^∞ характерное время заряжения ДЭС уменьшается и при $i_0 = 1 \text{ А/см}^2$ и $i_\Phi^\infty = 100 \text{ А/см}^2$ становится приблизительно равным 20 нс. То есть при изменении параметров системы в весьма широком диапазоне время установления омического падения потенциала существенно меньше времени заряжения ДЭС.

После включения импульса напряжения ток скачкообразно (при отсутствии диффузионных

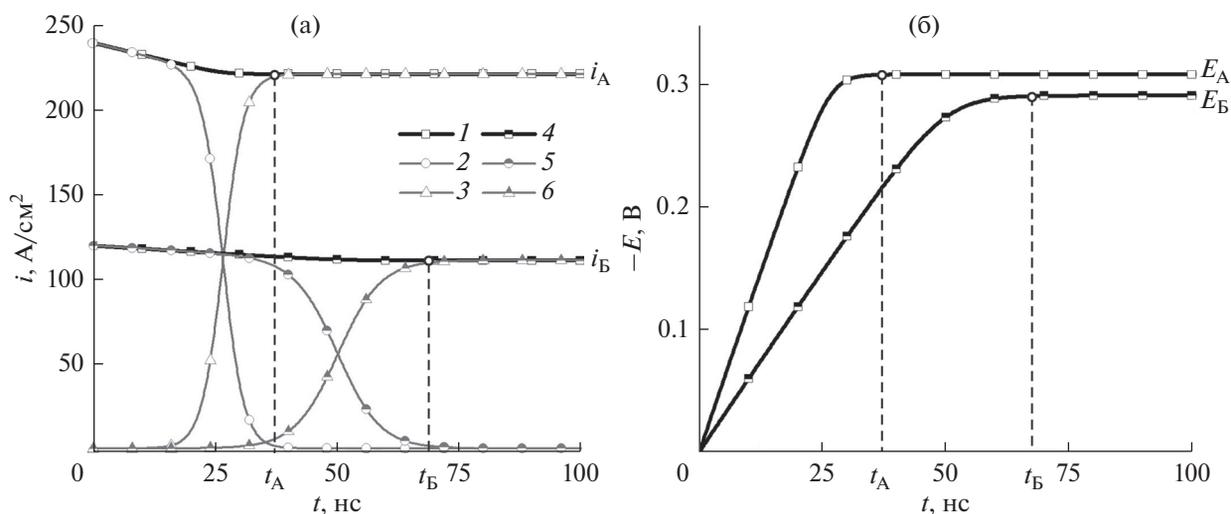


Рис. 2. Схемы изменения во времени (а) локальных токов ((1–3) на участке с меньшим МЭР) и ((4–6) на участке с большим МЭР) при локальном электроосаждении меди в 1 М $CuSO_4$ после включения заданного напряжения и (б) соответствующие кривые заряжения двойного электрического слоя: 1, 4 – полная плотность тока (квадраты); 2, 5 – плотность тока заряжения–разряжения емкости ДЭС (кружки); 3, 6 – фарадеевская плотность тока (треугольники) при амплитуде напряжения 4 В, длительности импульса 100 нс.

ограничений) возрастает до значения i_A (на участке с меньшим МЭР) и до значения i_B на участке с большим МЭР (рис. 2, кривые 1, 4).

Изменение потенциала анода, однако, происходит сравнительно медленно (рис. 2б) в связи с заряджением емкости ДЭС; на этот процесс затрачивается только часть токов i_A и i_B (рис. 2а, кривые 2, 5).

Вначале все электричество в импульсе тратится на процесс заряжения ДЭС (рис. 2а, кривые 2, 5). По мере заряжения ДЭС количество электричества, затрачиваемое на этот процесс, уменьшается, а на фарадеевский процесс осаждения или растворения металла увеличивается (рис. 2а, кривые 3, б). По истечении времени t_A процесс заряжения на участке с меньшим МЭР заканчивается, потенциал устанавливается на определенном значении E_A (рис. 2б), определяющим ток, который при $t > t_A$ ($t > 35$ нс на рис. 2б) весь идет на фарадеевский процесс.

Важно, что скорость заряжения ДЭС различна в области на подложке непосредственно под ЭИ (короткие прямые линии тока, область А на рис. 3) и на несколько большем расстоянии (изогнутые линии тока, область Б на рис. 3). В области Б на подложке большая, чем в области А, часть напряжения U падает в растворе. Потенциал электрода здесь устанавливается медленнее (за время t_B) и на меньшем значении E_B (рис. 2б). Ток i_B соответственно меньше, чем i_A в рабочей зоне, рис. 2. Несмотря на малые размеры зоны локального электроосаждения (расстояние между участками поверхности с наименьшим и большим МЭР составляет всего несколько микрометров) и достаточно большую электропроводность раствора неэквипотенциальность поверхности обрабаты-

ваемой заготовки (детали) достигает достаточно больших значений – нескольких десятков милливольт (рис. 2б), что обусловлено весьма большими плотностями тока, которые на 3–5 порядков превышают плотности тока при традиционном электроосаждении.

Если длительность импульсов t_p выбрать равной t_B , то разница скоростей растворения (осаждения) в области А и в некоторой точке в области Б будет определяться различием поляризации ($E_A - E_B$) в соответствие, например, с известной формулой Тафеля (логарифмическое увеличение тока при увеличении потенциала электрода).

Выбор $t_p < t_B$ приведет к большему различию локальных потенциалов, к большему превышению скорости растворения (осаждения) металла в области А над скоростью такого процесса в области Б, т.е. к большей локализации процесса.

При оптимальной длительности импульса с достаточной амплитудой в области А на подложке успеет произойти полное заряжение ДЭС и останется достаточное количество электричества на растворение металла. В области Б за время импульса успеет произойти только частичное заряжение ДЭС и совсем небольшая часть заряда будет затрачена на осаждение или растворение металла.

Таким образом, регулирование длительности импульсов, выбор t_p позволяет добиться высокой степени локализации фарадеевского процесса в области А на поверхности подложки.

Понятно, что имеется критически малая длительность импульса при данной амплитуде, которая не будет обеспечивать достаточно полное заряжение ДЭС даже в области А. Практически весь заряд в проходящих импульсах будет затрачивать-

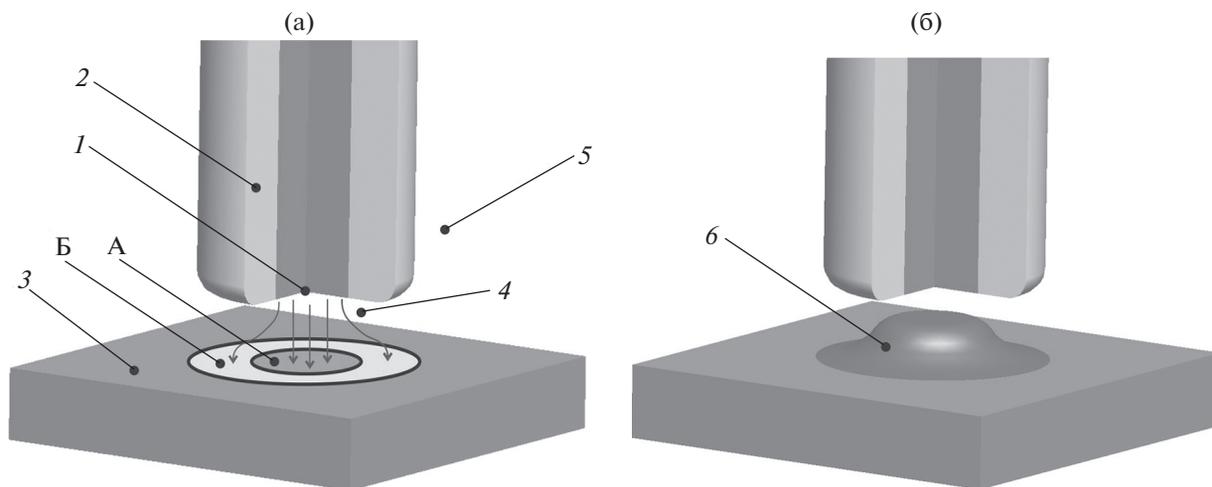


Рис. 3. Схема локального электроосаждения с использованием нерастворимого анода: 1 – анод, 2 – изоляция боковой поверхности анода, 3 – подложка, 4 – межэлектродный зазор, 5 – раствор электролита, содержащий ионы осаждаемого металла, 6 – микро/нано осадок металла на поверхности подложки, (а) схема ЭХО с обозначенными рабочей А и прилегающей Б зонами на подложке, (б) схема с локальным гальваническим осадком 6.

ся только на периодическое (с частотой импульсного напряжения) заряджение ДЭС. Экспериментальные результаты, показывающие наличие критической минимальной длительности импульса представлены в работе [25]. В этой же работе экспериментально подтверждено, что чем меньше рабочая площадь микроЭИ, тем быстрее происходит достижение максимальной скорости обработки и сделан вывод о целесообразности изоляции боковой поверхности ЭИ в виде стержня малого диаметра. Применение такого электрода снижает конусность образующегося при локальном растворении отверстия.

При реализации метода свехкоротких импульсов для локального растворения или осаждения металла в работах [22–24] был использован низкочастотный (постоянная времени около 1 мс) бипотенциостат, который с помощью Pt противоэлектрода независимым образом поддерживает заданные базовые значения потенциалов ОД и ЭИ относительно электрода сравнения (псевдоэлектрода сравнения из платины). Электродом инструментом служит торец Pt или W проволоки. От импульсного генератора на ОД подается серия импульсов напряжения длительностью, например, 50 нс при длительности пауз между импульсами 500 нс. Столь короткие импульсы не влияют на работу низкочастотного бипотенциостата, поэтому с помощью импульсного генератора осуществляется необходимая поляризация ОД на том участке, где предусмотрено растворение или осаждение металла.

Такие режимы ЭХО характеризуются относительно низкой производительностью, но оправдывают себя в процессах микро/нано ЭХО, когда мало количество удаляемого металла и производительность отходит на второй план по сравнению с точностью, разрешающей способностью ЭХО.

Расчеты и эксперименты показали [22, 23], что возможно подобрать столь короткие импульсы, что в точках, отстоящих от границы области А (рис. 3) на подложке всего на несколько микрон, растворение или осаждение практически не происходит, в то время как непосредственно под ЭИ происходит осязаемое растворение или осаждение. Диаметр осажденного островка металла или растворенной области на подложке практически равен диаметру ЭИ. Авторы [22, 23] сравнивают постоянную времени τ заряджения ДЭС (произведение сопротивления электролита на емкость ДЭС) с длительностью импульса напряжения t_p . Приемлемая для определенных целей скорость растворения или осаждения обеспечивается при необходимой амплитуде импульсов и при условии, что τ не превышает существенно величину t_p . Так как сопротивление электролита, а, следовательно, и τ , прямо пропорциональны межэлектродному расстоянию, то можно выбрать такое значение t_p , что достаточная степень заряджения ДЭС и необходимая скорость фарадеевского процесса будут достигнуты только при минимальном МЭР (минимальном сопротивлении).

Другими словами, можно сказать, что ультракороткие импульсы нужны для того, чтобы нестационарные процессы в первый короткий период времени после включения источника питания занимали основную часть импульса. При слишком длительных импульсах основная их часть будет приходиться на установившееся состояние, в течение которого различие в скоростях растворения в торцевом и боковом зазорах меньше.

Шустер и соавт. [22] использовали этот метод для локализации катодного осаждения меди из раствора смеси 0.01 М HClO_4 и 0.1 М CuSO_4 на подложке из золота. Для осаждения меди исполь-

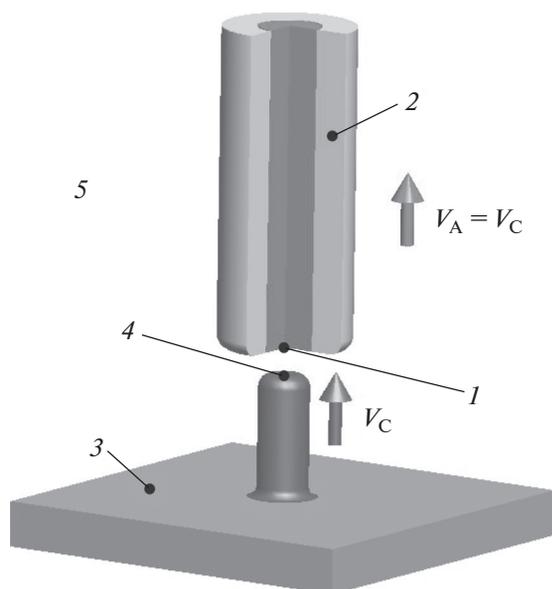


Рис. 4. Схема локального электроосаждения с непрерывным перемещением анода с постоянной скоростью: 1 – микроэлектрод, 2 – изоляционное покрытие боковой поверхности микроэлектрода, 3 – подложка, 4 – поверхность роста осадка, 5 – электролит.

зовали платиновый проволочный ЭИ диаметром примерно 50 мкм. При длительности импульсов 400 нс и напряжении 2 В были получены островки кристаллитов меди диаметром примерно 60 мкм. Потенциал рабочего электрода поддерживался вблизи равновесного потенциала редокс системы Cu/Cu^{2+} для предотвращения как крупномасштабного осаждения меди, так и растворения осадка.

Метод сверхкоротких импульсов для локализации анодного растворения был успешно применен на примерах обработки металлов в активном состоянии. Для этого больше подходят растворы кислот или NaCl , в которых практически отсутствует область пассивности, предшествующая области интенсивного активного растворения металла.

Размерная ЭХО многих материалов (Ni , Fe , ряд сталей и сплавов) в растворах типа NaNO_3 , NaClO_3 происходит при анодном растворении в состоянии активации анионами этой соли при относительно высоких поляризациях по сравнению с активным растворением. В таких случаях действует другой механизм локализации анодного растворения импульсным током, который требует более длительных импульсов: кроме заряжения ДЭС требуется некоторое количество электричества для преодоления нескольких этапов пассивности металла до начала интенсивного растворения металла [16].

Проблема локального анодного растворения ультракороткими импульсами металлов, покрытых резистивной оксидной пленкой (например,

Ti), состоит в том, что сопротивление таких пленок может значительно превосходить сопротивление раствора, что нарушает принцип локализации ультракороткими импульсами.

Ультракороткие импульсы находят применение и при микроЭХО полупроводников [20]. Для этого обычно используются растворы на основе HF. Понятно, что при описанном выше механизме локализации длительность импульсов должна зависеть от степени легирования (удельного сопротивления) образцов и МЭР. Влияние различных факторов на результаты ЭХО полупроводников осложнено их зонной структурой.

2.3. Формирование металлических нитей и более сложных микроструктур подвижным микродисковым электродом-инструментом

Процесс электрохимического формирования металлических микропроволочек, нитей, столбиков во многих случаях реализуется с использованием микродискового ЭИ, представляющего собой торец проволоки диаметром 25–125 мкм, впрессованной во втулку из изоляционного материала (рис. 4) или впаянной в стекло. При электроосаждении микродисковый электрод, подключенный к положительному полюсу источника тока, и подложка, на которой формируется микроструктура, подключенная к отрицательному полюсу источника тока, погружены в раствор для осаждения металла. При формировании микроструктур электроосаждением обычно применяются нерастворимые аноды, часто из Pt. На таких анодах происходит электролиз воды с выделением кислорода. Иногда применяются растворимые аноды. На катоде происходит реакция восстановления катионов с выделением металла, в ряде случаев при одновременном выделении водорода.

Перед началом процесса электроосаждения металла ЭИ подводится на определенное расстояние к тому месту на поверхности подложки, на котором следует вырастить металлическую проволочку, столбик. Затем на электроды подается небольшое напряжение (например, 0,1 В), ЭИ подводится к подложке до касания, которое фиксируется по нулевому электрическому сопротивлению или по резкому увеличению тока. Затем ЭИ отводится на заданное расстояние (часто на 10 или 20 мкм), включается рабочее напряжение (несколько вольт) и начинается рост металлической микропроволочки (нити, столбика). В результате роста осадка расстояние между анодом и торцом образующейся металлической проволочки уменьшается, поэтому для формирования осадков с большим аспектным отношением анод отводится от подложки со скоростью V_A . При нормальных условиях скорость V_A должна быть равна скорости роста осадка V_C , рис. 4.

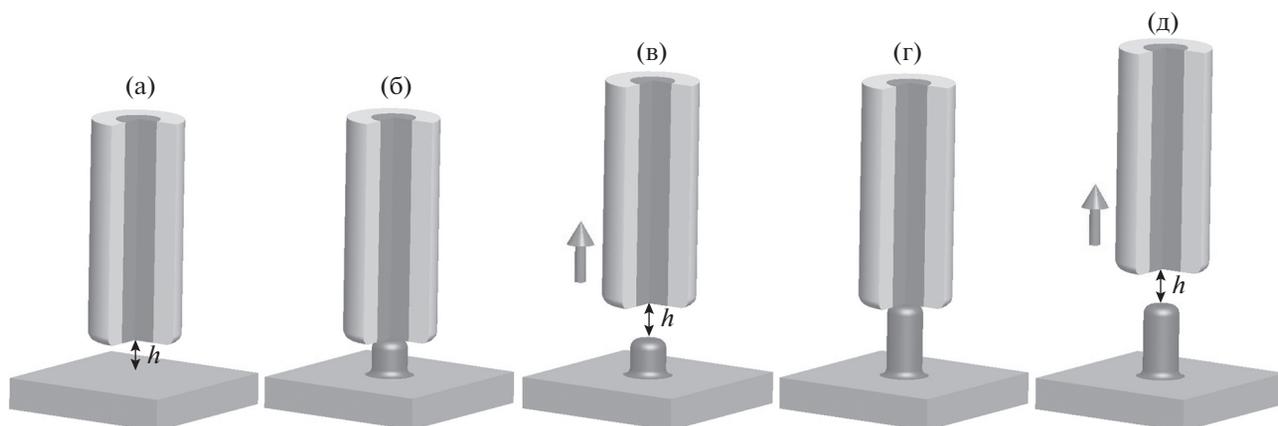


Рис. 5. Схема локального электроосаждения с прерывистым перемещением анода.

Начало развития метода гальванического формирования микроструктур с большим аспектным отношением движущимся микроанодом положили работы Маддена и соавт. [26, 27] в середине 90-х гг. XX в.

Эти авторы проводили локальное электроосаждение никеля из сульфатного электролита с использованием микроэлектродов различного вида. Использовались два режима формирования микроструктур. В одном режиме движение ЭИ было прерывистым и регулировалось цепью обратной связи. Когда в процессе электроосаждения формируемая микроструктура достигала неподвижного микроэлектрода, происходило скачкообразное увеличение тока, которое служило сигналом для отвода микроэлектрода на заданное расстояние. После чего начинался следующий цикл роста осадка при неподвижном ЭИ, как это показано на рис. 5.

В другом режиме ЭИ перемещался относительно подложки в трехмерном пространстве по заданной траектории с постоянной скоростью. В таком режиме, например, формировали 3D детали в виде пружины со скоростью 6 мкм/с, сформированы микропроволочки из никеля диаметром 45 мкм и длиной до 1600 мкм.

При использовании метода формирования микропроволочек с прерывистым движением ЭИ, имеются некоторые особенности. За счет многократных контактов электродов и возникновения при этом больших токов, многократного повторения процесса осаждения—отвода ЭИ микропроволока может получаться с синусоидальным профилем поверхности, с порами, дендритами. Авторы работ [28–31] предложили режимы формирования микроструктур, уменьшающие эти трудности. С этой целью закорачивание электродов не допускается и отвод ЭИ от ОД происходит раньше, при достижении заданного достаточно высокого тока. В работе [29] сигналом для отвода ЭИ было повышение тока до 20 мА.

При этом ЭИ отводится на заданное расстояние или до достижения нужного достаточно низкого значения тока, например [28]. Лин и соавт. в работе [30] на основании сравнительных экспериментов по локальному электроосаждению меди из сернокислого электролита по разным схемам предложили отводить ЭИ после снижения МЭР примерно наполовину. Затем напряжение снижать до 0.1 В, ЭИ доводить до контакта с катодом и отводить от него на заданное расстояние 10 мкм, включать рабочее напряжение 3.8 В и снова проводить электроосаждение.

Авторам работы [32] удалось повысить качество осадка никеля при прерывистом режиме формирования микропроволочек, практически устранить периодическое изменение диаметра по длине проволочки добавлением в электролит сахарината натрия в количестве 2–4 мМ.

Циклический процесс ведется до достижения заданной длины проволочки. Для выполнения работы могут потребоваться сотни и тысячи циклов.

В большинстве опубликованных работ проводилось формирование проволочек из меди [28, 33–43] и никеля [22, 27, 29, 32, 33, 42], а в некоторых работах — из сплавов Ni–Cu [37, 44]. Подложкой служили медь [33, 35, 40–43, 45, 46], никель [42], серебро [39, 47], нержавеющая сталь [38].

Для осаждения меди использовался в большинстве случаев кислый сульфатный электролит, для электроосаждения никеля электролит Уотса и сульфатный электролит, сульфатный электролит с добавками.

В работе [41] приведен пример важного практического применения формирования микронитей локальным электроосаждением с использованием подвижного микродискового электрода: формирование медного соединительного проводника, осажденного между двумя контактными площадками микросхемы.

Газовыделение, которое может происходить как на нерастворимом аноде, так и на катоде при

электроосаждении никеля, при осаждении меди в режиме слишком высоких потенциалов, необходимо учитывать при анализе процессов локального электроосаждения. С одной стороны, движение пузырьков создает конвекцию электролита и этим увеличивает допустимую скорость электроосаждения металла. С другой стороны, газовые пузырьки увеличивают сопротивление среды в межэлектродном пространстве.

Правильный выбор напряжения или катодного потенциала является одним из важных факторов управления процессами формирования проволок, столбиков и более сложных структур локальным катодным осаждением металла.

Зависимость скорости осаждения медных проволок от напряжения получена Вангом и соавт. [39]: скорость осаждения увеличивается от близкой к нулю до примерно 26 мкм/с при увеличении напряжения от 2.2 до 3.2 В. Эта зависимость близка к логарифмической.

Средняя скорость осаждения никеля повышается от 0.078 до 10.06 мкм/с с увеличением напряжения от 3.4 до 4.8 В при МЭР 20 мкм. Причем зависимость эта не линейная, скорость осаждения увеличивалась с напряжением быстрее, чем по линейному закону [48].

От величины напряжения сильно зависит качество сформированной микроструктуры. Плотная цилиндрическая структура никелевой проволоки получается при напряжении ниже 3.56 В. Чем выше напряжение, тем хуже качество микропроволочки [45]. Цилиндрическая форма проволоки из меди получается при низких потенциалах, меньше 2.4 В и при начальном зазоре 10 мкм или меньше. Дендриты и пустоты образуются в осадке при потенциалах больше 2.8 В [39].

Наряду с напряжением большое значение имеет выбор и контроль величины МЭР. По данным [48] средняя скорость осаждения никелевой микропроволочки снижается от 5.4 до 0.33 мкм/с с увеличением МЭР от 20 до 120 мкм при напряжении 4.6 В. В работе [39] показан спад скорости осаждения проволок меди при увеличении МЭР. Скорость снижается примерно в 2 раза при увеличении МЭР в 5 раз. Величина МЭР влияет на средний диаметр проволоки. Средний диаметр медной проволоки увеличивается от 50 до 130 мкм по линейному закону при увеличении МЭР от 5 до 30 мкм [39]. Недопустимое снижение МЭР может привести к слишком большой плотности тока и снижению качества осадка.

От величины начального межэлектродного зазора и от напряжения зависит структура проволоки от плотной проволоки до тонкой трубочки [34].

Авторы работы [48] учли важность соотношения величин напряжения и МЭР и провели эксперименты при различных значениях такого соотношения при формировании никелевых про-

волочек длиной 1500 мкм. Лучшие результаты по качеству поверхности и скорости осаждения в этой работе были получены при напряжении 4.6 В и МЭР 80 мкм.

Ряд работ был посвящен различным усовершенствованиям методик формирования микроструктур.

Хванг и соавторы [43] сделали дисковый микроэлектрод вращающимся для формирования столбиков из никеля в режиме прерывистого движения ЭИ. Осаждение проводили при напряжении 4.3 В, токе примерно 1 мА и скорости вращения 1000 об./мин. Распределение тока в этом случае было более равномерным, качество осадка выше, чем при неподвижном ЭИ, скорость осаждения несколько выше, лучше воспроизводимость результатов. При определенных условиях при вращении ЭИ на подложке образовывались не столбики, как при неподвижном ЭИ, а тонкие трубочки. Аспектное отношение полученных трубочек достигало 16.

Те же авторы в работе [49] вместо вращения ЭИ на медную подложку накладывали ультразвуковые колебания с резонансной частотой 98 кГц системы ванна—раствор—подложка. Ультразвуковые колебания уменьшали газонаполнение межэлектродного пространства, интенсифицировали конвективный массоперенос в системе. Это приводило к повышению скорости роста нитей, меньшему отклонению от цилиндрической формы, к приближению диаметра столбика к диаметру ЭИ, к нивелированию влияния шероховатости поверхности ЭИ на качество поверхности растущего осадка. При более высокой частоте колебаний (425 кГц) наблюдалось повышение скорости роста осадка на 48.6% и увеличение пористости осадка на 42.2%.

Как правило, при прерывистом движении ЭИ результаты локального электроосаждения оказываются лучше, чем при непрерывном, как в отношении получения проволок с высоким аспектным соотношением, так и для получения гладкой поверхности, равномерного по длине проволоки диаметра.

В ряде работ, например в [47], было продемонстрировано получение более сложных микроконструкций локальным электроосаждением, например стенок из расположенных рядом друг с другом металлических столбиков.

Для анализа скорости роста и формы образующейся металлической нити используются методы математического моделирования [28, 29, 33, 34, 43, 50–54]. Решались задачи методами граничных и конечных элементов в приближении первичного [16, 29], вторичного [51, 55], третичного [53, 54] распределения тока при циклическом [28, 29, 54] и непрерывном перемещении ЭИ [29, 54].

В зависимости от условий реализации процесса возможно получение осадков различной мор-

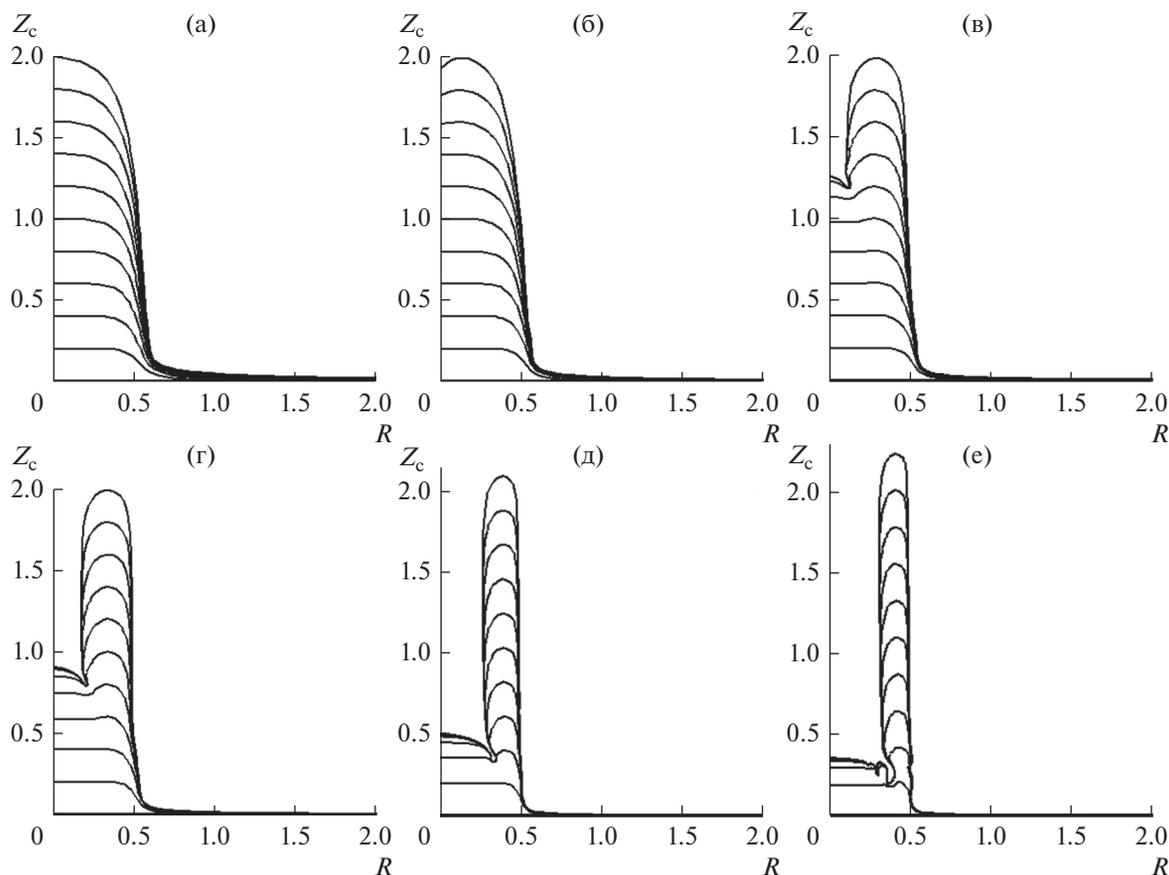


Рис. 6. Эволюция поверхности осадка в процессе роста при различных условиях проведения процесса с безразмерными интервалами времени между линиями 0.2 (0.2, 0.4, ..., 2.0), R – расстояние от центра симметрии, Z_c – вертикальная координата при увеличении безразмерной плотности тока обмена от рис. 6а к рис. 6е.

фологии. При этом форма осадка может изменяться от цилиндрической с различной формой верхней части до трубчатой.

Моделирование процесса, проведенное в работе [55], показало, что скорость роста осадка и его морфология зависят от начального расстояния между анодом и подложкой, формы и размеров анода и его диэлектрического покрытия, условий проведения процесса, а также от кинетики электродной реакции осаждения металла. В этой работе были выявлены условия образования осадков различного типа, в том числе цилиндрических с различной формой торца металлической нити и трубчатых осадков, рис. 6. Так, осадки цилиндрической формы с плоским торцом формируются при малых начальных межэлектродных расстояниях и при малой плотности тока обмена электрохимической реакции. В условиях малых начальных МЭР и при большой плотности тока обмена электрохимической реакции могут формироваться осадки трубчатой формы за счет сильного краевого эффекта.

Описанный здесь метод электрохимического получения микроструктур не позволяет получать на поверхности подложки структуры нанораз-

мерных масштабов, как это достигается, например, при использовании сканирующих микроскопов. Однако он позволяет получать микроструктуры с очень большим аспектным отношением, достигающим по данным [36] 1 : 282.

2.4. Использование сканирующих зондовых микроскопов (СЗМ)

Прогресс в СЗМ и развитие сканирующей электрохимической микроскопии привели к тому, что такие устройства стали применять для формирования металлических микро/наноструктур, модификации поверхности локальным электроосаждением или травлением металлов и полупроводников. Для этого используются различные виды зондовых микроскопов (туннельный, силовой, электрохимический) после необходимой модификации. Модифицированные устройства СЗМ превратились в технологические инструменты формирования всевозможных микро/наноструктур для наноэлектроники, наносистемной техники, разработки микроэлектромеханических устройств. Особенностью применения СЗМ в этих целях является то, что и зонд, и под-

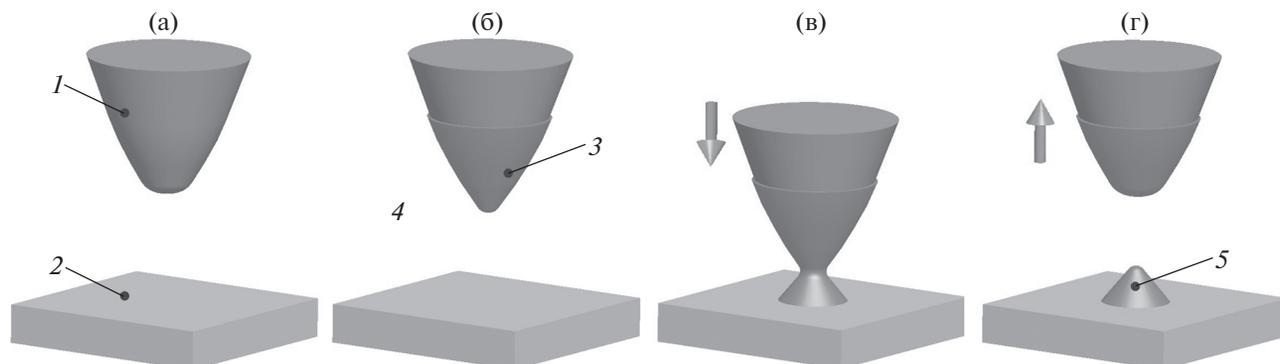


Рис. 7. Схема локального электроосаждения с использованием нерастворимого анода: 1 – анод, 2 – подложка, 3 – слой металла, осажденный на аноде, который кратковременно использовался в качестве катода, 4 – раствор электролита, содержащий ионы осаждаемого металла, 5 – микро/нано кластер металла на поверхности подложки.

ложка находятся в электрохимической ячейке в растворе электролита.

Электродом-инструментом при локальной ЭХО с применением СЗМ, как правило, является металлический или металлизированный зонд микроскопа, покрытый химически стойким диэлектрическим материалом кроме острия, размеры которого имеют нано или микро масштабы. Процесс травления или осаждения металла происходит локально непосредственно под неизолированным острием зонда при МЭР того же порядка, что размер острия зонда.

При прямом методе ЭХО, например травлении, острие зонда служит катодом. При некоторых условиях на катоде может образоваться осадок металла, могут выделяться пузырьки газа. Это может приводить к изменению геометрии острия зонда и снижению точности микроЭХО. Кроме того, подложка в этом случае имеет более положительный потенциал, что может приводить к коррозии подложки, образованию на ней оксида.

Большое распространение получили не прямые процессы локального электроосаждения или растворения металла при использовании обратной связи СЗМ, когда перенос электронов на подложке определяет ток на микроэлектроде.

МикроЭХО в режиме обратной связи СЗМ проводится в четырехэлектродной электрохимической ячейке: обычно Pt микроэлектрод (ЭИ), Pt вспомогательный электрод, электрод сравнения и подложка (ОД), не подключенная к внешнему источнику питания. Потенциалы микроэлектрода и вспомогательного электрода относительно электрода сравнения управляются бипотенциостатом. Потенциал подложки устанавливается под действием редокс системы, имеющейся в ячейке.

При достаточно большом расстоянии между микроэлектродом и подложкой (несколько диаметров микроэлектрода) маленький ток течет между микроэлектродом и вспомогательным электродом. При приближении микроэлектрода к подложке часть продукта реакции на микро-

электроде успевает за счет диффузии достичь подложки и вступить там в реакцию.

Между микроэлектродом и подложкой возникает сравнительно большой ток, причем тем больший, чем меньше дистанция между ними (положительная обратная связь).

Если по какой-то причине продукт реакции на микроэлектроде не может вступать в реакцию на подложке, подложка только затрудняет доступ реагента к микроэлектроду; ток в системе тем меньше, чем меньше дистанция зонд–подложка. Это режим отрицательной обратной связи. Известная связь тока с дистанцией, как при положительной, так и при отрицательной обратной связи, позволяет управлять величиной расстояния между зондом и подложкой, что необходимо для осуществления процессов микро/нано ЭХО.

Проведение микроЭХО в режиме обратной связи часто используется в процессах, описанных в разделе 4.3.

2.4.1. Электроосаждение металла на зонд с последующим локальным переосаждением на подложку. Группа Колба [56–60] разработала методику декорирования подложки кластерами металла, названную “прыжок до контакта”. Вначале зонд накладывается потенциал, при котором металл, например, медь, катодно осаждается из раствора на поверхности зонда, рис. 7а (нужное значение потенциала задается относительно потенциала редокс пары Cu/Cu^{2+} , используется бипотенциостат). Затем зонд с осажденным металлом на короткое время подводится настолько близко (0.8 ± 0.2 нм) к подложке, что между зондом и подложкой образуется мостик из осажденного на зонде металла, рис. 7б, который разрывается при последующем отводе зонда от подложки, оставляя на ней кластер металла, рис. 7в. Процесс проводится в импульсном режиме при длительности импульсов 10–20 мс и частоте 50–80 Гц.

Сближение и разведение электродов с одно-временным перемещением подложки позволяло получать большие массы отдельных кластеров

металла на подложке. Для этого был разработан полностью автоматизированный процесс [58].

По данным [58] кластеры меди средней высотой 0.7 нм на Au подложке создавались в растворе $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mM CuSO}_4$ со скоростью 50 кластеров в секунду с расстоянием между кластерами 11 нм. Образование 10000 кластеров требовало 17 минут. Некоторое изменение геометрии кончика зонда при переходе меди с него на подложку может оказывать небольшое влияние на расстояние между кластерами.

Средняя высота кластеров составляет 0.2–1.5 нм. На высоту кластеров влияет, в частности, расстояние между зондом и подложкой. Высокая стабильность кластеров, наблюдающаяся в ряде случаев, объяснена сплавообразованием.

Большой интерес с точки зрения создания эффективных катализаторов вызывает получение больших массивов нанокластеров палладия. В работе [61] продемонстрировано получение 400 кластеров Pd средней высоты 0.4 нм на площади $190 \times 190 \text{ нм}$ со скоростью 80 кластеров в секунду в растворе $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mM H}_2\text{PdCl}_4$ в полностью автоматизированном процессе.

Хофманн, Шиндлер и соавт. [62–64] проводили локальное осаждение магнитных кобальтовых кластеров на Au подложке с промежуточным осаждением на зонд и пересадением на подложку в двухступенчатом процессе, отличающемся от работ Колба отсутствием каких-либо контактов зонда с подложкой.

2.4.2. Осаждение металлов на полупроводниковые подложки. СЗМ применяются при микрообработке полупроводников. Большинство опубликованных работ посвящено электроосаждению металлов на *n*-полупроводники, меньше – осаждению на *p*-полупроводники. Это связано с тем, что *n*-полупроводники ведут себя при катодной поляризации “как проводники”. Электрохимическая реакция на *p*-полупроводнике возможна только при достаточно высоком смещении потенциала от потенциала разомкнутой цепи, в области потенциалов выше потенциала, который обычно приписывают пробую блокирующего барьера Шоттки [65]. Потенциал пробоя может быть существенно снижен предварительной локальной активацией в местах, предназначенных для осаждения. Поэтому особенно для электроосаждения металлов на *p*-полупроводники важна такая предобработка подложки.

Механическая активация применяется наиболее часто и производится с применением СЗМ с алмазным зондом с радиусом меньше 25 нм, который вдавливаем в поверхностный слой полупроводника создает дефекты на участке в виде царапины. Дефектные участки в виде круглого углубления можно создать направленной струей жидкости с частицами SiO_2 . В результате локальной механической активации поверхности полу-

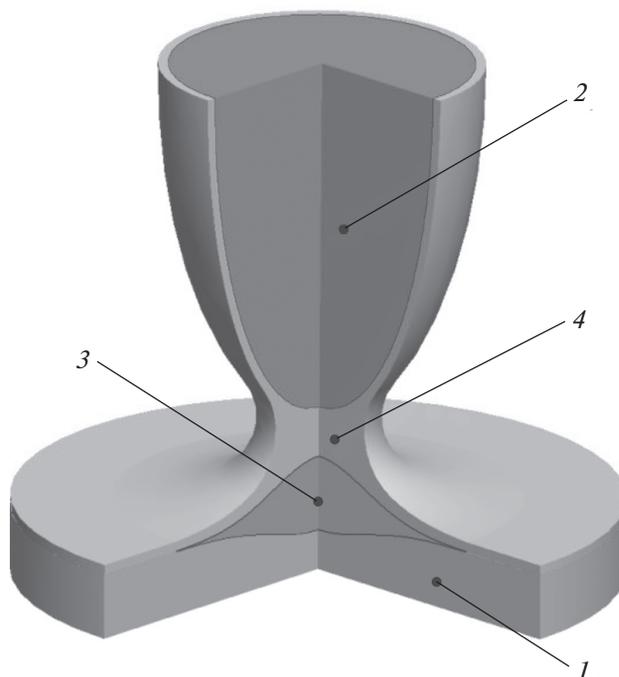


Рис. 8. Схема локального окисливания через водный мениск: 1 – анод, 2 – катод, 3 – оксид металла, 4 – мениск.

проводника возможно самопроизвольное осаждение металла без участия внешнего источника напряжения за счет возникшей разности потенциалов между активированными и пассивными, не активированными участками поверхности подложки [66, 67]. Эффективность такого метода была показана авторами [66] на примере локального осаждения меди на *p*-Si(100) в растворе смеси HF и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: $2\text{Cu}^{2+} + \text{Si} + 6\text{HF} = \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{Cu} + 4\text{H}^+$. Были сформированы наноструктуры с характерными размерами 50 нм.

Локальному микро/нано электроосаждению металлов на полупроводниковые подложки посвящены работы [67–71] и др.

Проблемам термодинамики и кинетики электроосаждения металлов на Si и особенно анализу результатов осаждения Cu, Au и Pt посвящен обзор Оскама и соавт. [72].

2.4.3. Локальное окисливание металлов и полупроводников. В атмосфере влажного воздуха между острым концом зонда СЗМ и подложкой образуется капля воды, мениск, через который проводится процесс окисливания, рис. 8. ЭИ подключается к отрицательному полюсу источника питания, а металлическая или полупроводниковая подложка (обычно пленочная) – к положительному полюсу. Процесс проводится при заданном напряжении, заданном токе или в импульсном режиме. Как и в других вариантах локальной ЭХО, зонд и подложка подвижны в различных направлениях. Это дает возможность

формировать на обрабатываемой поверхности “пятна” оксида или “линии”, дорожки.

Процесс оксидирования имеет такую же природу, как при традиционном электрохимическом оксидировании



На катоде (зонде) происходит восстановление растворенного в воде кислорода $O_2 + 4e + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$ или при достаточно высоких потенциалах электролиз воды $4H_2O + 4e \rightarrow 2H_2 + 4OH^-$.

Ключевыми параметрами управления процессами локального оксидирования являются форма и размеры зонда, напряжение между электродами, ток в гальваностатическом режиме или параметры импульсного режима, длительность процесса при формировании “пятен” или скорость сканирования зондом при получении линий оксида, влажность окружающего воздуха [73–80].

Рабочее напряжение составляет несколько вольт (2–10 В, иногда до 25 В). Скорость сканирования зондом от 0.01 до 10 мкм/с, что, в частности, зависит от длины линии (длиннее линия, больше скорость сканирования). При формировании “пятен” толщина оксида в некоторых пределах увеличивается почти линейно с увеличением напряжения и длительности импульса. При формировании линий толщина оксида имеет логарифмическую зависимость от скорости сканирования, ширина линии и толщина оксида увеличиваются линейно с наложенным напряжением. Как и при обычном электрохимическом оксидировании, важной характеристикой процесса является отношение Пиллинга–Бедворта (отношение объемных электрохимических эквивалентов металла и образующегося из него оксида), величина которого зависит от природы металла. Ширина линии и толщина оксида (или высота оксидной линии над поверхностью ОД) снижаются с увеличением скорости сканирования и повышаются в некоторых пределах с увеличением напряжения. Ширина линии составляет 20–100 нм. Ширина линии и аспектное отношение (отношение высоты оксида к ширине линии) зависят от относительной влажности окружающей атмосферы. Так, в работе [73] было найдено, что при оксидировании *n*-типа Si при скорости сканирования 300 нм/с, при относительной влажности 14% полученная линия оксида имела ширину 23 нм, что в примерно в 4 раза меньше, чем при влажности 61% и аспектное отношение было значительно выше.

Методом локального электрохимического оксидирования проводили обработку алюминия [81], кремния [79, 82, 83], титана [84, 85], тантала [77], ванадия [76], хрома [86], и других материалов.

В работе [74] сделан обзор локального оксидирования кремния и металлов, где обсуждались кинетика и механизм процессов.

3. ЛОКАЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ И РАСТВОРЕНИЕ ЭЛЕКТРОДОМ-ИНСТРУМЕНТОМ В МИКРО/НАНО РАЗМЕРНЫХ ПИПЕТКАХ, СОПЛАХ

3.1. Формирование микроструктур подвижным микроэлектродом в свободной пипетке через жидкостный мениск

Для формирования микроструктур с большим аспектным отношением (формирование микропроволочек, металлических нитей) наряду с микроэлектродом, показанным на рис. 5, используются подвижные микроэлектроды другого типа. Это стеклянная микропипетка, заполненная раствором для электроосаждения металла, внутри которой расположен анод. Процесс проводится без погружения электродов в ванну с электролитом, в воздушной среде, имеющей некоторую относительную влажность. Когда пипетка касается или почти касается подложки, образуется электролитный мениск, жидкостной мостик между концом микропипетки и подложкой. При использовании такого инструмента активная зона подложки ограничена мениском, рис. 9.

Процесс электролиза проводится по двухэлектродной схеме или по трехэлектродной схеме с применением потенциостата.

После включения напряжения происходит резкое увеличение тока. После этого пипетка отводится на нужное расстояние, при поддержании которого устанавливается стационарное значение тока и происходит выращивание проволочки. По мере роста проволочки пипетка должна с определенной скоростью отводиться от поверхности роста, рис. 9а. Диаметр и высота мениска имеют порядок величины диаметра конца пипетки.

Важнейшим фактором в таком процессе является испарение воды с поверхности мениска, значительное из-за большого отношения поверхности мениска к его объему. Влажность среды, в которой проводится процесс электроосаждения, в значительной степени влияет на процесс испарения.

Испарение вызывает конвекцию с подводом в мениск жидкости из микропипетки.

Потеря воды из-за испарения через поверхность мениска, генерируя конвективный поток ионов Cu^{2+} в мениске, существенно влияет на распределение ионов [87]. Испарение воды происходит на границе мениска с воздухом, поэтому здесь выше скорость роста металла; возникает различие в скорости роста микропроволочки в радиальном направлении в ее сечении, фронт роста микропроволочки становится не плоским. Это особенно заметно при сравнительно низкой влажности среды [88]. Для получения плотной цилиндрической структуры необходимо устранить различие скоростей осаждения металла в периферийной и центральной областях [87]. Наобо-

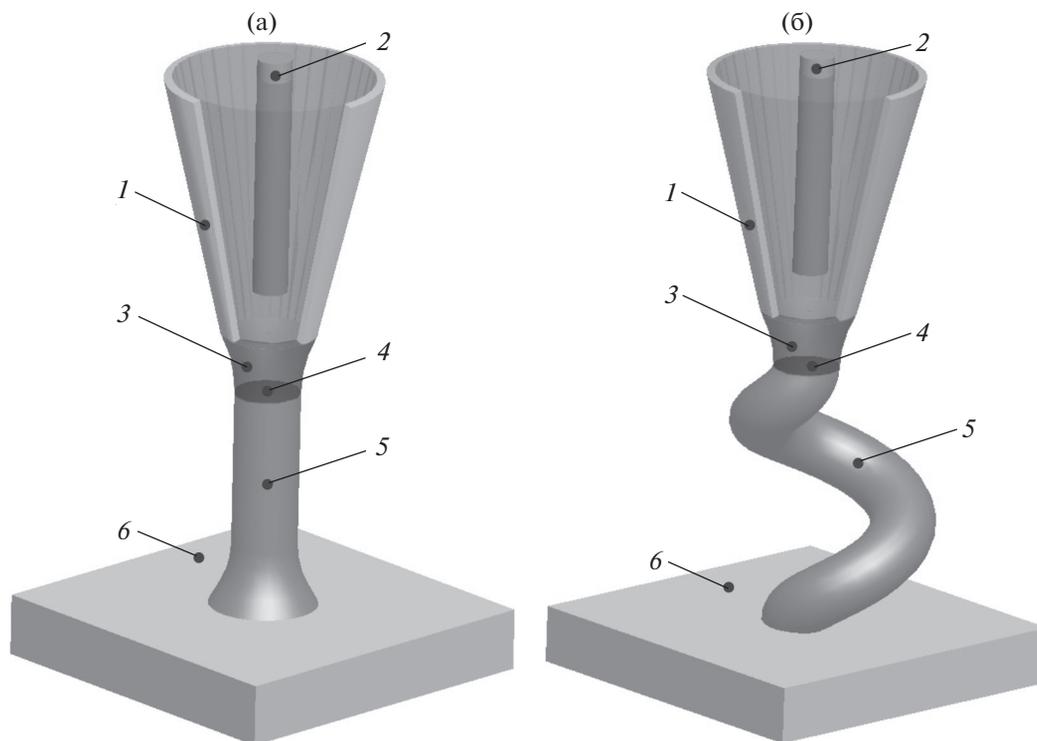


Рис. 9. Схемы локального электроосаждения металла через мениск во влажном воздухе. 1 – микропипетка с раствором электролита, 2 – анод, 3 – мениск, 4 – фронт роста осадка, 5 – растущая микроструктура, 6 – подложка (катод).

рот, создание благоприятных условий для установления большой разницы этих скоростей позволяет получить не проволоочки, а микротрубочки.

Пипетку можно смещать вправо или влево на несколько мкм без разрыва мениска и использовать эту возможность для формирования разнообразных 3D микроструктур, рис. 9б.

Из сказанного понятно, что важен контроль влажности окружающей среды. Оптимальное значение относительной влажности зависит от многих факторов и составляет 60–80% [38]. Другие работы проводились при влажности 50% [87, 89].

Чем больше влажность, тем меньше скорость испарения и скорость роста микропроволочки. При слишком низкой влажности может произойти кристаллизация соли, например CuSO_4 , вблизи конца пипетки и нарушение процесса осаждения металла. К такому же результату может привести применение слишком высокой концентрации CuSO_4 в стремлении повысить скорость осаждения металла.

Большое значение имеет диаметр отверстия в микропипетке. В разных работах диаметр отверстия имеет размеры от 100 нм до нескольких мкм. Увеличение диаметра приводит к увеличению тока, снижению скорости испарения воды в мениске [90]. Скорость осаждения уменьшается при увеличении диаметра отверстия в некоторых пределах. Скорость осаждения меди при различных диаметрах отверстия в пипетке составляет

0.18 мкм/с (20.4 мкм³/с) [87], от 520 нм/с до 2.3 мкм/с и от 15 нм/с до 45 нм/с [91], 88 нм/с и 263 нм/с [90], 0.25 мкм/с [92], 0.008 мкм³/с [89], от 100 нм/с до 0.18 мкм/с.

Имеется некоторый интервал дозволённых скоростей отвода микропипетки от растущей проволоочки [90]; за дозволёнными пределами мениск становится неустойчивым и разрывается. Форма мениска зависит от скорости движения микропипетки. В рамках дозволённых значений скорости диаметр выращиваемой проволоочки уменьшается при увеличении скорости. Например, при диаметре отверстия в микропипетке 730 нм увеличение скорости от 88 нм/с (минимально допустимое значение) до 263 нм/с (максимально допустимое значение) приводит к снижению диаметра проволоочки от 657 нм до 365 нм.

Авторы работы [92] показали, что скорость отвода микропипетки можно использовать для управления толщиной проволоки, сужая мениск при увеличении скорости. Они использовали пипетку диаметром 1.6 мкм и скорость отвода пипетки от 0.25 до 0.4 мкм/с и осадили проволоку диаметром от 1400 до 1100 нм.

Сеол и соавт. [87] выращивали не только прямолинейные фрагменты микропроволочек, но и более сложные структуры.

Авторы работы [92] решали аналогичную задачу, разработав такую форму кончика микропипетки, которая вместе с изменением траектории

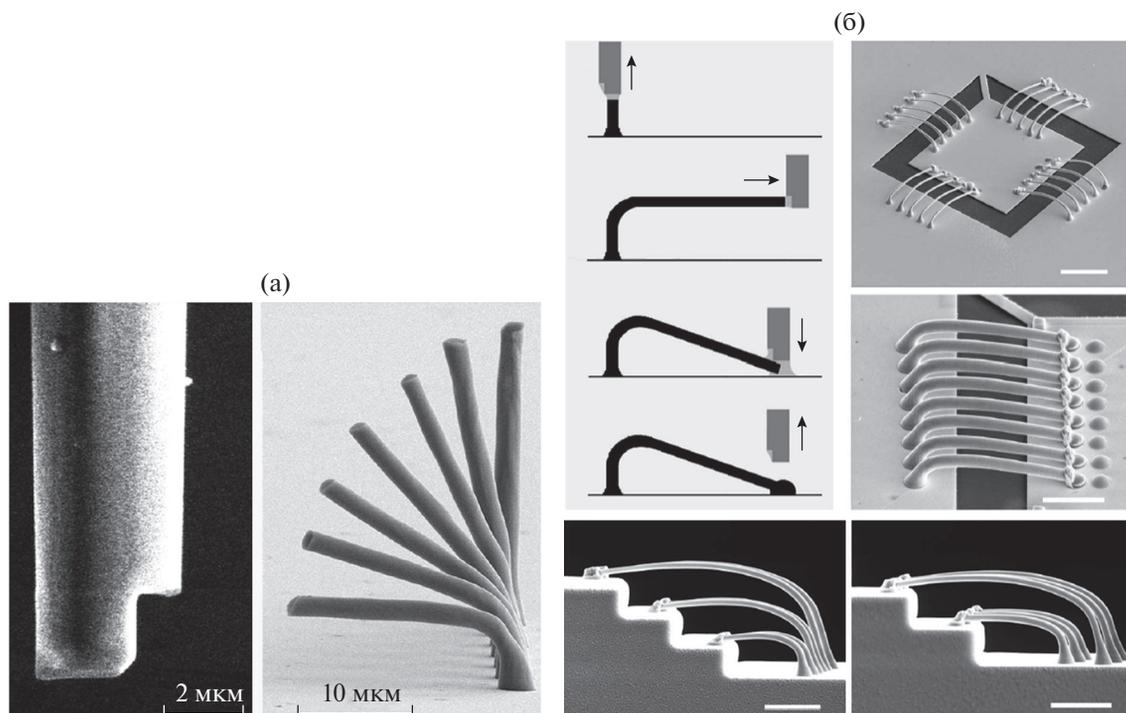


Рис. 10. (а) Измененный кончик микропипетки и иллюстрация результатов его применения для получения нанопроволочек с разными углами наклона. (б) Схема формирования микропроволочек для получения электрических контактов чипов [92].

движения микропипетки позволила изгибать микропроволочку в процессе роста и ориентировать ее в направлении от 0° (параллельно поверхности подложки) до 90° (нормально к поверхности подложки). Кончик такой микропипетки показан на рис. 10а вместе с рядом медных проволочек, полученных такой микропипеткой под разными углами. На рис. 10б показаны примеры применения такого метода для выращивания медных проволочек диаметром 740 нм и длиной 40 мкм. Это электрические контакты чипов (масштабная метка на рисунках имеет размер 10 мкм).

В работе [89] показана возможность получения нанопровочки из платины такого малого диаметра как 150 нм при аспектном отношении до 200.

Микропроволочки из меди диаметром 200 нм длиной до 10 мкм формировали в 0.05 М растворе CuSO_4 в работе [91]. Приведен пример, где сформирован комплекс из 100 нанопроволочек при расстоянии между ними 7 мкм. Стабильное осаждение меди проводилось при скорости отвода пипетки 250 нм/с. Процесс полностью автоматизирован.

В большинстве работ, использующих микропипетки, скорости осаждения меди низкие и находятся в интервале от 100 нм/с до 0.18 мкм/с (0.008–20.4 мкм³/с). В работе [93] предложен новый подход, расширяющий возможности метода. В этом методе используется шприц со значительно большим диаметром отверстия, 400 мкм. В конической части шприца помещена губка с откры-

тыми порами, пропитанная раствором для осаждения меди. Эта часть устройства является пишущей головкой электрохимического 3D принтера. Губка предотвращает свободное вытекание раствора через отверстие большого размера в шприце и этим обеспечивает образование устойчивого мениска. В шприце кроме 1 М раствора CuSO_4 находятся медные пластины, используемые в качестве противоиэлектрода и электрода сравнения. При перемещении пишущей головки вдоль поверхности подложки со скоростью 0.4 мм/с, создается выпуклый рисунок заданной формы. Ширина линии от 3 мкм до 15 мкм в зависимости от потенциала (1–4 В относительно медного электрода). Линия длиной 10 мм с толщиной слоя 14–104 нм получается за один час работы. Для этого требуется 144 прохода головки. Этот метод позволяет получить скорость осаждения меди до 19667 мкм³/с без образования дендритов.

3.2. Формирование металлических микроструктур подвижным микроэлектродом в погруженной в электролит пипетке

Микропипетки, изображенные на рис. 9, могут использоваться при локальной ЭХО при погружении их в раствор. Преимуществом такой методики состоит в отсутствии проблемы стабилизации мениска. Недостатком такой методики является рассеяние тока в электролите, приводящее к тому, что осаждение металла происходит не

только непосредственно под отверстием в пипетке, но и в прилегающих областях подложки. Толщина выращиваемой проволоочки при этом существенно больше диаметра отверстия в пипетке.

В работе Момотенко и соавт. [94] использовалась нанопипетка с отверстием 30–50 нм в диаметре разделенная вдоль на 2 части. Через одну часть пипетки протекает ток осаждения медного столбика. Одновременно через вторую часть с помощью цепи обратной связи осуществляется контроль расстояния между нанопипеткой и поверхностью подложки при формировании отрезков нанопроволочек различной формы.

Толщина нанопроволочек в приведенном примере 500 нм, высота несколько мкм.

Имеется ряд работ, в которых пипетка с электролитом была частью кантеливера СЗМ.

3.3. Электроосаждение металла с использованием СЗМ с зондом в виде микропипетки с электролитом

Мюллер и соавт. [95], по-видимому, первые создали установку для локального электроосаждения металла, включающую сканирующий зондовый микроскоп с микропипеткой в качестве зонда и бипотенциостат.

Ито и Ивата [96] заменили зонд СЗМ на нанопипетку с анодом (медная проволока диаметром 30 мкм) и раствором для локального электроосаждения меди на подложку из золота. Они использовали два варианта: конец пипетки располагается на некотором расстоянии от поверхности подложки (при этом диаметр полученного островка заметно больше диаметра отверстия в пипетке) или конец пипетки находится практически в контакте с подложкой (диаметр островка близок к диаметру отверстия).

Стеклопипетка имела диаметр отверстия 200 нм, внешний диаметр конца пипетки 300 нм. Осаждение меди проводили из 0.001 М CuSO_4 . Конец пипетки, и подложка находились в растворе в электрохимической ячейке. Это препятствовало высыханию раствора в пипетке и засорению отверстия в ней. Для контроля расстояния между концом пипетки и подложкой пипетка была соединена с кварцевым резонатором и осциллировала в вертикальном направлении. Пипетка осциллировала с амплитудой меньше 10 нм с резонансной частотой, зависящей от расстояния между концом пипетки и подложкой. Изменение резонансной частоты по мере приближения пипетки к подложке использовалось для поддержания этого расстояния постоянным.

Используемый способ контроля расстояния между концом пипетки и подложкой позволял проводить процесс при почти нулевом расстоянии и получить практически такой же размер островка металла на подложке как диаметр отвер-

стия в пипетке. Была получена очень высокая воспроизводимость размеров островков.

Осаждение одного островка с диаметром 198 нм и высотой 28 нм при напряжении 3.5 В занимало 2.5 с.

Авторам [97] микрокантилеверами служил набор из 10 микропипеток из кремния с внутренней поверхностью покрытой золотом (аноды). Каналы в пипетках были заполнены электролитом для электроосаждения островков меди на подложке из Au, служащей катодом. Капли электролита наносились на подложку из каждого кантилевера в те места, где необходимо создать островки меди при прямом контакте кончика кантилевера с подложкой. Размер отверстия в кантилевере 4×5 мкм. Расстояние между электродами 6 мкм. Размер капель составлял несколько десятков мкм. Размер островка меди зависел от длительности импульса напряжения и обычно составлял 20 мкм.

3.4. Использование электрохимических микрочаеек для локальной ЭХО металлов

Под электрохимической микрочаежкой в процессах микрообработки имеется в виду капилляр с электролитом и противэлектродом прижатый к ОД и имеющий уплотнение по периферии конца капилляра, препятствующее выходу электролита за пределы капиллярного соединения с обрабатываемой деталью. Впервые такая ячейка использовалась еще в работе [98] для локального анодного растворения металла.

Для повышения скорости ЭХО процесс ведут в потоке электролита. Для этого капилляр внутри разделен вдоль оси на две части стеклянной перегородкой. Перегородка не доходит до конца капилляра, так что между нижним концом перегородки и подложкой остается пространство. Это позволяет осуществлять поток электролита с одной стороны перегородки к подложке и от нее с другой стороны перегородки [99]. Малый диаметр отверстия (около 10 мкм), интенсивный поток электролита в капилляре позволял получать высокие плотности тока (до 100 A/cm^2) при небольших токах.

Надо заметить, что практически точно такая методика была использована в самом начале XX в. для электрохимического сверления отверстий в броневого стали в растворах серной кислоты [100, 101], рис. 11. К сожалению, эта работа сейчас практически забыта.

3.5. Струйная электрохимическая микрообработка

Струйная электрохимическая обработка (СЭХО) – метод локального электрохимического растворения или осаждения металла, в котором свободная струя электролита из сопла под давле-

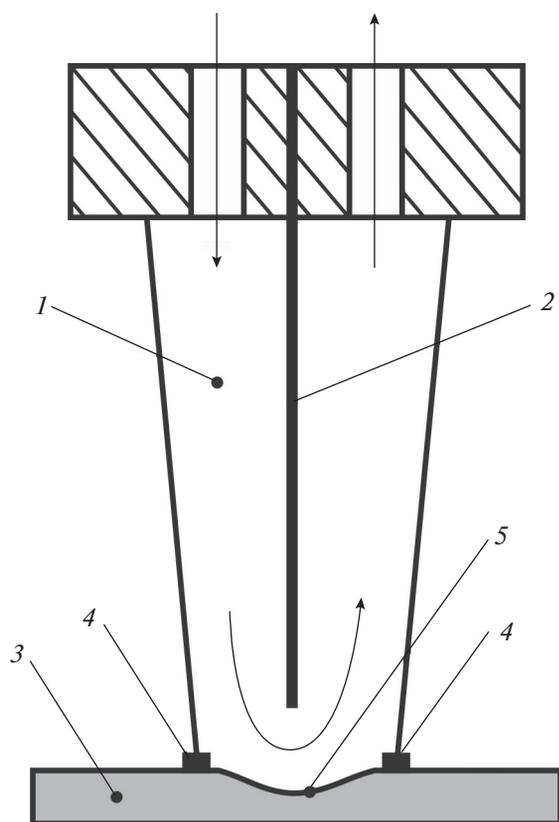


Рис. 11. Схема микроячейки: 1 – капилляр, 2 – перегородка, 3 – подложка, 4 – уплотнение, 5 – углубление, полученное в начальной стадии электрохимического “сверления” отверстия. Стрелками показано направление течения раствора.

нием направлена в то место ОД, в котором необходимо провести электрохимическую обработку.

В процессах растворения металла сопло может быть изготовлено из металла и служить катодом (в некоторых случаях внутри металлического сопла имеется стеклянная трубка, через которую подается электролит). В процессах электроосаждения сопло обычно изготовлено из стекла, а металлический нерастворимый анод находится внутри сопла, рис. 12.

Применение метода позволяет получать отдельные островки электроосажденного металла или углубления микронных масштабов. При сканировании поверхности ОД создаются выпуклые или углубленные линии рисунка по заданной программе.

Процесс обработки управляется выбором состава, концентрации и температуры электролита, напряжения или параметров импульсного тока, диаметра сопла, расстояния от сопла до поверхности ОД, скорости движения сопла или ОД при растворении или осаждении линий, длительности процесса. Электролитом при растворении металлов обычно служат растворы NaNO_3 или NaCl . Расстояние между концом сопла и поверхностью ОД составляет от нескольких десятков мкм до нескольких мм. В этом же интервале значений находится диаметр сопла. Напряжение от 5 до 100 и более вольт. Напряжение выше при использовании стеклянного сопла с электродом внутри из-за большего МЭР. Диаметр получаемого углубления или островка осадка, ширина полосы, получае-

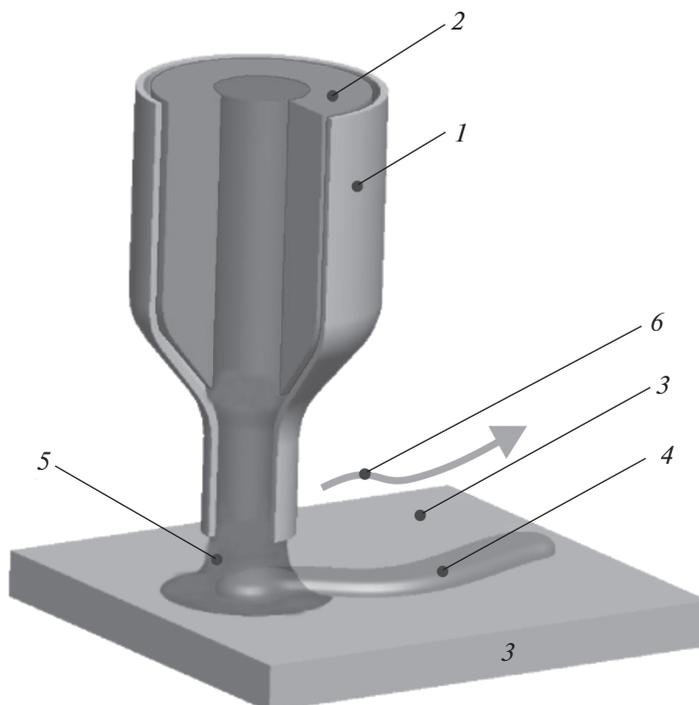


Рис. 12. Устройство для струйного электроосаждения металла: 1 – стеклянное сопло, 2 – анод, 3 – подложка, 4 – “доярка” осажденного металла, 5 – мениск, 6 – стрелка, показывающая направление движения подложки.

мой при движении стола с ОД, примерно в 2 раза больше диаметра струи электролита.

Большая серия работ по струйному электрохимическому сверлению, начатая в основном в 60-х гг. в связи с развитием электрохимической размерной обработки продолжается до настоящего времени. В последние годы развивается направление, относящееся к микро ЭХО, представляемой как “электрохимическая печать”, например [102].

При СЭХО достигаются очень высокие плотности тока до нескольких десятков А/см² при электроосаждении и до нескольких сотен А/см² при анодном растворении за счет малого МЭР и потока электролита. Это позволяет не только получать высокую производительность, но и высокое качество обработанной поверхности (низкую шероховатость). Неоднократно отмечалось, что при увеличении плотности тока при анодном растворении металлов шероховатость поверхности снижается. В работе [103] было показано, что при струйной ЭХО при плотностях тока около 150 А/см² происходит полирование различных металлов (железо, нержавеющая сталь, медь, алюминий) в водных растворах солей (KNO₃, KCl). В работе [104] показано, что достижимые при СЭХО очень высокие плотности тока, до 300 А/см², позволяют ослабить или устранить влияние предварительной механической или термической обработки детали на качество поверхности после ЭХО.

Проведенные исследования приводят к заключению, что лучшие результаты могут быть получены при независимом управлении плотностью тока и гидродинамическими параметрами [102].

Возможности метода в отношении формы образующейся полости и качества обработанной поверхности расширяются при использовании струи электролита, направленной под заданным углом к поверхности ОД и при вращении струи относительно направления продвижения инструмента [105, 106].

Натсу и соавт. [107, 108] разработали метод получения трехмерных полостей анодным растворением металлов методом СЭХО. Установка для осуществления этого метода отличается тем, что сопло может двигаться не только по нормали к поверхности ОД; ось симметрии сопла может перемещаться также по окружности. В одном из вариантов метода сопло перемещается относительно поверхности ОД, останавливаясь на короткое время в нужных местах. В этих местах образуются лунки. Они могут быть расположены в нужном порядке, образуя поверхность ОД (плоскую, цилиндрическую) покрытую системой углублений. В другом варианте метода сопло не останавливается в нужном месте для образования лунки в ОД, а перемещается с заданной скоростью на некоторые расстояния, образуя систему протяженных

углублений, треков. Установка для СЭХО управляется персональным компьютером таким образом, что суперпозиция отдельных треков создает трехмерную полость очень близкую к заданной форме.

СЭХО для локального окислирования алюминия использовалось в работах [109, 110].

4. ЛОКАЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОАКТИВНОГО КОМПОНЕНТА ЭЛЕКТРОЛИТА В ЗОНЕ ОБРАБОТКИ

При реализации такого подхода к организации микро/нано ЭХО реагент для реакции локального осаждения или растворения металла (полупроводника) на подложке не содержится в объеме электролита, а образуется на микроэлектроде, который установлен на очень малом расстоянии от подложки, или иным способом. Локализация процесса обеспечивается как за счет локализации электрического поля, так и за счет локализации источника реагента в непосредственной близости к месту осаждения или растворения на подложке. Имеется несколько вариантов использования такого подхода к микро/нано ЭХО.

4.1. Локальное электроосаждение металла с растворимым анодом

Примерами могут служить процессы локального электроосаждения золота и кобальта [111, 112]. Зонд микроскопа размером несколько десятков мкм является растворимым микроэлектродом (ЭИ), изготовленным из того же металла, который необходимо осадить на подложке, рис. 13.

В работе [111] проводили локальное электроосаждение золота из 0.1 М раствора HBr на подложку из ИТО. Необходимые значения потенциала ЭИ и подложки задавали с помощью бипотенциостата. Растворение золота проходило по реакции $Au + 4Br^- \rightarrow AuBr_4^- + 3e$. Образовавшееся соединение диффундировало к подложке и восстанавливалось с образованием островка металла на подложке и анионов Br^- , которые диффундировали к ЭИ и вновь участвовали в растворении золота. При этом протекающий ток тем больше, чем меньше МЭР (положительная обратная связь). Такой процесс позволяет, например, наносить необходимый рисунок золотом на электропроводную подложку (“золотое перо”). Разрешающая способность процесса зависит от размеров микроанода и МЭР.

Локальное электроосаждение кобальта проводили с растворимым микроэлектродом (зондом СЗМ) диаметром 50 мкм с использованием несколько более сложной процедуры, связанной с образованием оксидной пленки на аноде, затрудняющий процесс осаждения [112].

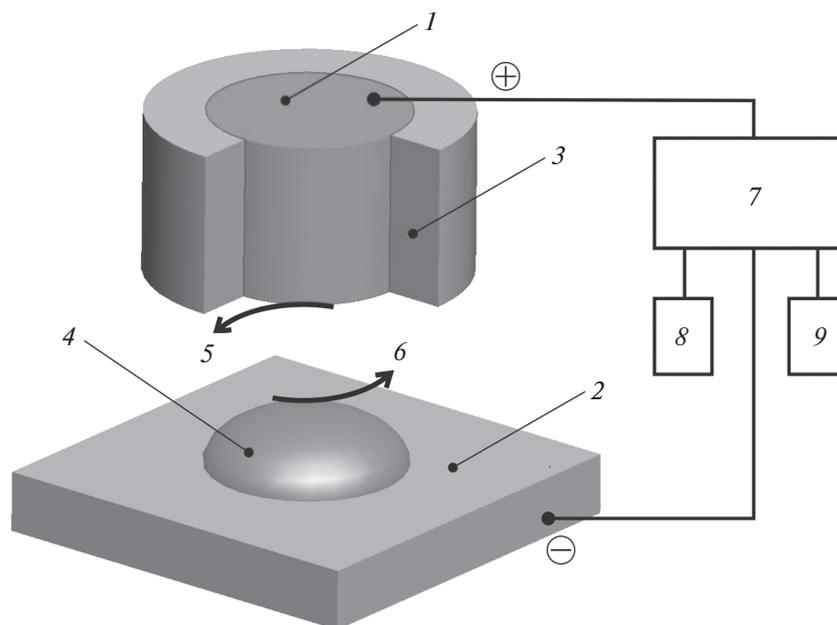


Рис. 13. Схема локального электроосаждения с использованием растворимого микроэлектрода: 1 – микроэлектрод/анод (Au, Co), 2 – электропроводная подложка, 3 – диэлектрическое покрытие анода, 4 – микроостровок осажденного металла, 5 – образующийся при растворении анода комплекс металла с активирующим анионом (AuBr_4^- , CoCl_x^{2-x}), 6 – освобожденный при осаждении металла на катоде активирующий анион (Br , Cl^-), 7 – бипотенциостат, 8 – электрод сравнения, 9 – вспомогательный электрод. Электрод сравнения и вспомогательный электрод находятся в растворе вместе с микроэлектродом и подложкой. Четырехэлектродная схема.

4.2. Локальное электроосаждение металла. СЗМ с нерастворимым зондом-микроэлектродом. Метод химических линз

Авторы работ [113, 114] с целью повышения латеральной разрешающей способности локального электроосаждения металла с использованием

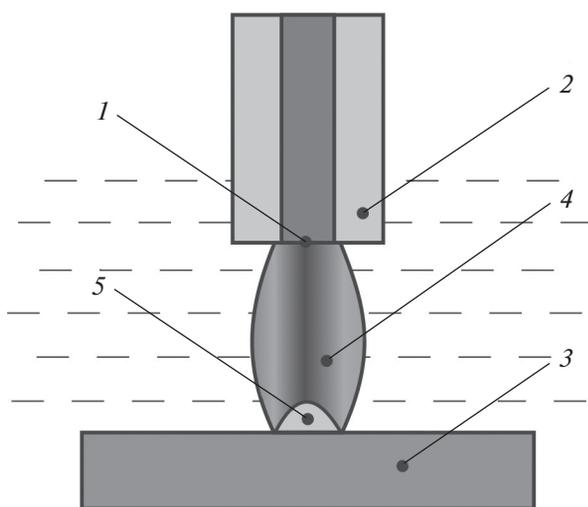


Рис. 14. Схема локального электроосаждения методом химических линз: 1 – микроэлектрод, 2 – изоляция боковой поверхности микроэлектрода, 3 – подложка, 4 – химическая линза, 5 – микроостровок осажденного металла.

СЗМ предложили метод, который они назвали методом химических линз. В процессе локального электроосаждения серебра на подложку из золота микроэлектродом служил зонд – торец платиновой проволоки диаметром 10 мкм. В растворе содержатся AgNO_3 , аммиак для образования комплекса с серебром $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, NaNO_2 и NaNO_3 (последний для обеспечения достаточной электропроводности). Бипотенциостат использовался для независимой задачи нужных потенциалов микроэлектрода и подложки. На микроэлектроде происходило окисление $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e$. Образующиеся H^+ смещали равновесие $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_4^+$ в растворе в сторону образования катионов Ag^+ , часть которых успевает диффундировать к подложке и восстановиться до Ag . Те катионы Ag^+ , которые не по кратчайшему пути диффундировали от микроэлектрода, скорее вступали в реакцию с аммиаком с образованием неактивного комплекса по отношению к реакции на подложке при заданном ее потенциале. Таким образом между микроэлектродом и подложкой образуется канал, линза (рис. 14), внутри которой существуют Ag^+ . Наличие комплексообразователя ограничивает латеральные размеры линзы, способствуя локализации процесса электроосаждения.

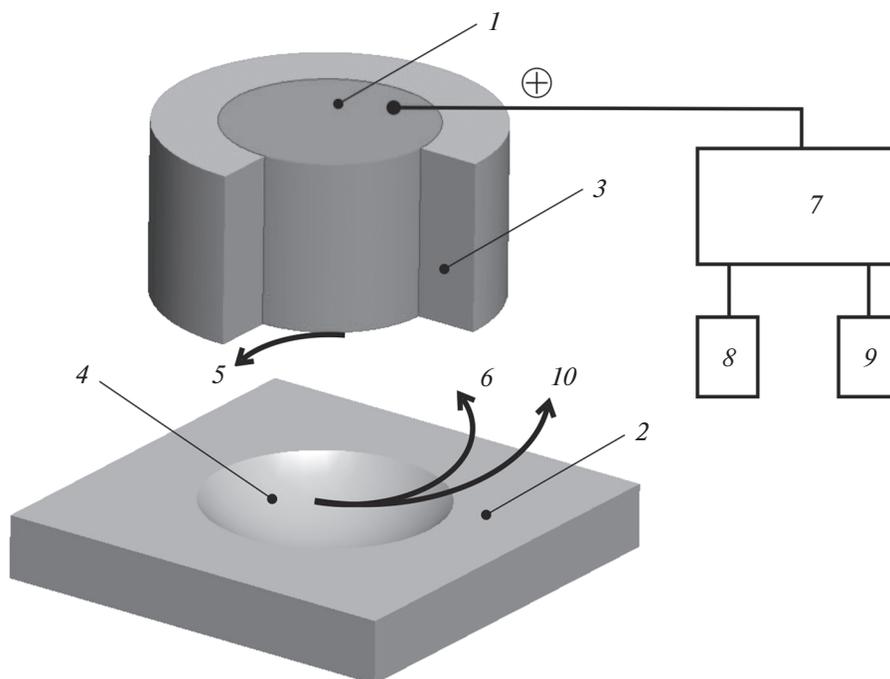


Рис. 15. Схема локального электрохимического растворения металлической или полупроводниковой подложки с применением СЗМ: 1 – микроэлектрод (Pt), 2 – подложка, 3 – диэлектрическое покрытие боковой поверхности микроэлектрода, 4 – лунка в подложке, образовавшаяся в процессе электрохимического растворения, 5 – окисленная форма редокс системы, 6 – восстановленная форма редокс системы, 7 – потенциостат, 8 – электрод сравнения, 9 – вспомогательный электрод, 10 – продукт, образованный в результате локального электрохимического растворения.

4.3. Локальное травление металлов и полупроводников в режиме положительной обратной связи

Процессы травления металлов и полупроводников проводятся в режиме положительной обратной связи СЗМ, см. раздел 8.1. В этом методе травитель не содержится в электрохимической ячейке, а образуется на микроэлектроде в результате окисления восстановленной формы редокс системы. Образовавшаяся окисленная форма (травитель) при достаточно малом расстоянии между микроэлектродом и подложкой осуществляет локальное травление подложки непосредственно под микроэлектродом и сама переходит в восстановленную форму, которая диффундирует к микроэлектроду и вновь подвергается окислению, рис. 15.

Так, при локальном травлении полупроводников, например GaAs, редокс парой служит смесь 0.02 М HBr и 0.5 М HCl. Анионы Br⁻ окисляются на Pt микроэлектроде с образованием сильного окислителя Br₂, который диффундирует к подложке и окисляет (растворяет) GaAs, а Br₂ при этом восстанавливается до Br⁻, который окисляется на микроэлектроде до Br₂ и т.д. [115, 116].

Этот же метод применен для локального травления медных пленок, но с другими редокс парами [117–120]: $\text{Cu} + 2\text{Ox} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Red}$.

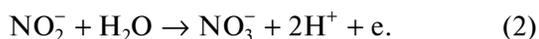
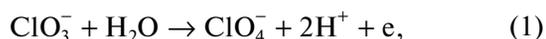
4.4. Локальное травление металлов и полупроводников. Методика ограничения толщины слоя травителя

Методика ограничения толщины слоя травителя [121–127] использует СЗМ, в котором острие зонда заменено на плоский микроЭИ из Pt или сплава Pt–Ir, имеющий на поверхности рисунок, который необходимо перенести на подложку. Травитель E для материала подложки не вводится в состав электролита в электрохимической ячейке, а генерируется на микроЭИ в результате окисления имеющегося в растворе прекурсора P ($\text{P} \rightarrow \text{E} + ne$). Травитель диффундирует к поверхности металлической M подложки, отстоящей от ЭИ на несколько десятков или сотен нм (такова толщина диффузионного слоя около ЭИ), и обеспечивает процесс травления необходимого рисунка с образованием продукта травления R ($\text{E} + \text{M} \rightarrow \text{P} + \text{R}$). Для предотвращения латеральной диффузии травителя в состав электролита входит специальное вещество S, играющее роль поглотителя травителя ($\text{E} + \text{S} \rightarrow \text{P} + \text{Q}$, где Q – продукт этой реакции) и этим ограничивающее размеры области существования травителя пространством между поверхностью ЭИ и поверхностью подложки непосредственно под ЭИ. За этими пределами происходит гомогенная химическая реакция между этим веществом и травителем. Степень локализации травления тем больше, чем выше скорость реакции растворения металла.

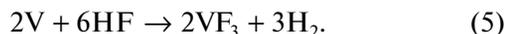
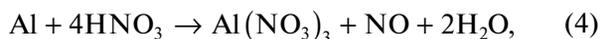
Если использование микроЭИ в виде острия микропроволочки легко позволяет проводить процесс ЭХО при очень малых МЭР, то применение ЭИ с рисунком для переноса его на подложку должно иметь жесткие ограничения в размерах для обеспечения достаточно интенсивного массообмена в очень малом межэлектродном пространстве. Необходимо обеспечить правильное соотношение площади поверхности ЭИ и МЭЗ. По-видимому, с этой проблемой в значительной степени связано проведение травления при низких плотностях тока, например 5 mA/cm^2 [122].

В случае локального травления титанового сплава раствор содержит следующие компоненты: 0.2 M NaF , 0.4 M NaClO_3 , 0.3 M NaNO_2 (прекурсоры электрохимического получения травителей HF и HNO_3), 0.1 M NaOH (поглотитель травителя), 0.6 M NaClO_4 . Процесс проводится в гальваностатическом режиме при 5 mA/cm^2 и температуре $40\text{--}45^\circ\text{C}$.

На микроЭИ протекают реакции [122]:



В образовавшейся кислой среде роль травителей выполняют фтористоводородная и азотная кислоты. Реакции травления титанового сплава, имеющего в своем составе Al и V [122]:



Этот же метод может быть использован для локального травления полупроводников.

4.5. Локальное электроосаждение металла с зондом СЗМ, не являющимся электродом

Хирт и соавт. [128, 129] применили специальную конструкцию атомного силового микроскопа, в которой горизонтальный кантилевер внутри имеет канал и заканчивается коротким вертикальным соплом. Канал заполнен электролитом для электроосаждения металла, в данном случае серноокислым электролитом меднения. Электрохимическая ячейка, в которую погружены кантилевер и подложка, заполнена раствором серной кислоты. Здесь же находятся противэлектрод и электрод сравнения. Кантилевер в данном случае не является электродом. Необходимый для электроосаждения потенциал подложки задается потенциостатом. Электролит для осаждения меди под определенным контролируемым давлением ($1\text{--}25 \text{ мбар}$) 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. Вначале авторы применили этот метод для получения островков меди [129], а затем столбиков и более сложных структур [128].

Передвижение кантилевера по заданной программе позволяет формировать не только вертикальные столбики, но и различные 3D структуры, например, спирали, стенки из микростолбиков и др.

Авторы работ [128, 129] представляют описанный метод как альтернативу применения стеклянных микропипеток.

5. ЛАЗЕРНО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ (ЛЭХО) И СТРУЙНАЯ ЛАЗЕРНО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

В методе ЛЭХО сфокусированный в определенном месте на поверхности подложки лазерный луч многократно ускоряет электрохимическую реакцию в этом месте диаметром от нескольких единиц до сотен мкм.

Для этих целей используются лазеры различных типов, работающие как в непрерывном, так и в импульсном режимах. Мощность излучения от единиц мВт до нескольких десятков Вт.

Наиболее эффективен этот метод локализации в тех условиях, когда без лазерного воздействия электрохимическая реакция протекает с крайне малой скоростью. При осуществлении анодных процессов очень низкая скорость растворения без лазерного облучения возникает за счет пассивности металла. При этом важен правильный состав электролита для обработки конкретного материала [130, 131], в частности, наличие пассивирующих добавок ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при травлении Al , H_3PO_4 при травлении Ti).

На рис. 16 приведена простейшая схема ЛЭХО для локального травления.

Лазерное стимулирование электрохимических процессов применяется при поляризации электродов внешним источником питания и при так называемом химическом (бестоковым) осаждении или травлении металлов.

Длину волны лазерного излучения выбирают таким образом, чтобы минимизировать поглощение энергии в слое электролита, через который проходит луч. Слой электролита для этой цели имеет по возможности малую толщину, от нескольких мм до нескольких см.

Главной причиной значительного увеличения плотности тока в области действия лазера при протекании электрохимической реакции является локальный нагрев металла. Это следует из результатов работ [132–135], где было показано, что локальный нагрев металла лазером или нагрев объема электролита приводят к одинаковому результату.

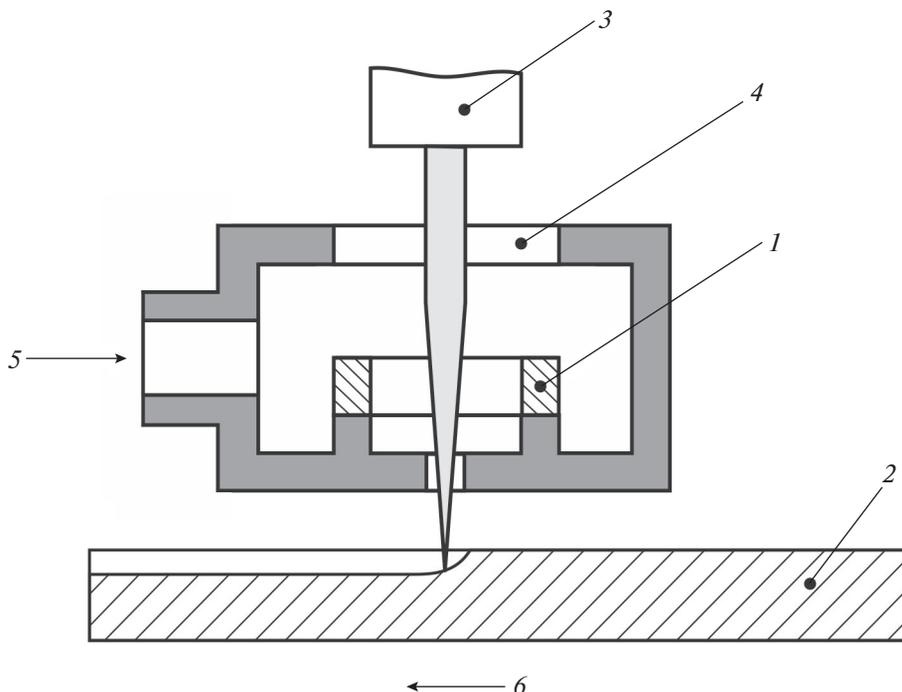


Рис. 16. Схема ЛЭХО: 1 – катод, 2 – обрабатываемая деталь, 3 – лазер, 4 – фокусирующее устройство, 5 – вход электролита, 6 – направление движения обрабатываемой детали при травлении “дорожки”.

Выделение тепла на облучаемом участке электрода происходит в результате поглощения металлом энергии лазерного излучения. Наибольший тепловой эффект получается при той длине волны излучения, которой соответствует наибольший коэффициент оптического поглощения.

Важную роль играют термические свойства подложки. На металлах с низкой теплопроводностью (Ni, W, Mo) рассеяние тепла меньше и степень локализации процесса выше.

Чем больше коэффициент теплоотдачи материала подложки, тем быстрее на облучаемом участке возрастает температура и достигает некоторого установившегося значения, но установившееся значение температуры при этом ниже, а локализация процесса выше [132].

Во многих работах стимулированное лазерным излучением осаждение металла производится на пленочные подложки, нанесенные на стекло или подобные материалы. Результаты лазерного осаждения, толщина осадка зависят от толщины пленки. Такая зависимость определялась при “химическом” осаждении меди на медной пленке разной толщины из сульфатного электролита в работе [136]. Без облучения осаждение не происходило. При облучении осаждение происходило при толщинах пленки больше 12 нм и меньше 10 мкм. Последнее связано с увеличением теплоотвода и снижением температуры в зоне облучения на более толстых пленках. Максимальная толщина осадка достигалась при толщине подложки 25 нм.

По данным [137] скорость локального химического осаждения никеля под действием излучения была в 20–30 раз выше, чем в традиционном процессе и достигала десятых долей мкм/с. Авторы [137] наблюдали возникновение естественной конвекции вблизи электрода под действием градиента температуры. Облучение металлической подложки влияло не только на скорость осаждения, но и на структуру осадка. В этой работе было показано, что ускорение процесса может быть осуществлено в труднодоступных местах детали сложной формы при подводе света с помощью стекловолоконных жгутов.

Некоторым недостатком применения лазерной локализации процесса химического осаждения в обычных для таких процессов электролитах может быть довольно большая скорость осаждения без лазерного стимулирования.

Скорость травления, как правило, увеличивается при увеличении мощности лазерного излучения. При превышении некоторого предела мощности происходит скачкообразное увеличение скорости травления, связанное с началом плавления материала обрабатываемой детали [131, 138].

Природа продуктов травления металлов имеет большое значение. Так при растворении меди в азотной кислоте, продукты реакции обладают сильным поглощением и делают нецелесообразным применение лазера для локального ускорения электрохимического процесса [139].

В ряде работ [140–146] проведены расчеты распределения температуры и плотности тока в зоне

облучения и прилегающих к ней участках поверхности подложки с целью определения формы локального осадка или полости, получаемых в результате ЛЭХО. Однако это весьма сложная задача сочетания процессов теплопереноса и кинетики электрохимических реакций, особенно при учете импульсного режима лазерного излучения, сканирования луча по поверхности подложки, гидродинамических условий, локального изменения во времени формы подложки.

В работах по ЛЭХО рассматриваются несколько механизмов влияния лазерного излучения на скорость электрохимических реакций [147–149].

5.1. Изменение равновесного потенциала

Равновесный потенциал металла в растворе электролита зависит от температуры, причем эта зависимость в разных электрохимических системах имеет разные знаки. Лазерное облучение, вызывая сильный локальный нагрев, приводит к протеканию не только относительно большого тока в зоне облучения, но и тока между нагретым и холодным участками поверхности подложки. Направление тока определяется знаком температурной зависимости равновесного потенциала. На нагретом участке в случае меди в сульфатном электролите преобладает осаждение меди, а на прилегающих холодных участках травление металла [150].

Для никеля в цитратном электролите (другой знак температурной зависимости потенциала) наблюдается противоположная картина – травление на освещенном пятне и выделение металла в прилегающей области [133].

5.2. Увеличение скорости реакции, протекающей в режиме замедленного разряда

Увеличение плотности тока i при повышении температуры T описывается выражением $i = Ae^{-W/(RT)}$, где A – предэкспоненциальный множитель, W – эффективная энергия активации. Степень влияния температуры в значительной степени зависит от W .

В работе [135] были определены зависимости величины лазерного усиления тока для режима замедленного переноса заряда $\delta i = \delta i_k = (i_k^{\text{лаз}} - i_k)/i_k$ (где i_k – ток без включения лазера, $i_k^{\text{лаз}}$ – ток при включенном лазере) от мощности w лазерного излучения с различной длиной волны λ . Оказалось, что, во-первых, δi_k линейно увеличивается с увеличением w , во-вторых, величины δi_k при данном w и различных λ различаются мало за исключением самого длинноволнового излучения, которое значительно менее эффективно.

5.3. Ускорение массопереноса в диффузионном пограничном слое

Под действием лазера температура раствора вблизи подложки увеличивается и появляется градиент плотности неравномерно нагретого раствора. При этом вблизи электрода возникает ламинарный, а при более высокой температуре турбулентный поток электролита, интенсифицирующий массоперенос. Из теории конвективного теплопереноса известно, что вблизи нагретой круглой поверхности возникает ламинарный поток жидкости, направленный от периферии круга к его центру. При лазерно-электрохимическом осаждении металла в том же направлении происходит снижение тока за счет снижения концентрации электролита. Толщина осадка уменьшается от периферии к центру [169]; в режиме замедленного разряда это не происходит. Растворение металла наоборот должно быть более интенсивным в центре пятна и замедляться по направлению к периферии. Авторы работы [152] наблюдали образование кратера на гальваническом осадке при высокой интенсивности лазерного излучения и предположили, что причиной этого являются пузырьки пара, образующиеся при кипении жидкости вблизи лазерного пятна.

В турбулентном режиме интенсивное перемешивание обеспечивает примерно одинаковые условия массопереноса на всем нагретом участке подложки.

Результаты работы [135] приводят к выводу, что $\delta i_k^{\text{лаз}} \approx 5\delta_d^{\text{лаз}}$ при фиксированной мощности излучения. Это отражает тот факт, что энергия активации процесса осаждения металла в режиме диффузионного тока значительно ниже, чем в режиме электрохимической кинетики.

При достаточной мощности лазерного излучения температура на облучаемом участке поверхности достигает температуры кипения раствора, на электроде образуются пузырьки пара, которые, отрываясь от поверхности, перемешивают жидкость вблизи электрода и ускоряют массоперенос и скорость реакции, ограниченной массопереносом. Локальное перемешивание вместе с локальным нагревом способствует получению высокой степени локализации электрохимического процесса на облучаемом участке электрода.

Однако перемешивание одновременно является причиной увеличения теплоотвода от нагретого участка электрода в электролит. Последнее должно приводить к снижению температуры в зоне ЛЭХО, особенно важному при протекании реакции в кинетическом режиме. С другой стороны, блокирование электрода пузырьками газа должно привести к снижению теплоотвода от электрода в раствор и этим повысить температуру электрода.

Результирующий эффект состоит в охлаждении электрода при увеличении скорости переме-

шивания раствора. Например, в работах [135, 170] было экспериментально показано снижение плотности тока осаждения металла при повышении скорости потока раствора или скорости вращения электрода.

По наблюдениям авторов работы [132] увеличение радиуса пятна (изменением фокусирования) приводит к снижению температуры при одинаковой мощности излучения лазера. При малых диаметрах пятна пузырьки пара быстро образуются и сразу же удаляются из зоны электроосаждения металла. При больших радиусах пятна пузырьки задерживаются в зоне осаждения, увеличиваются в размерах и затем отделяются. Поэтому рекомендуется проводить электроосаждение при сильной фокусировке, т.е. при высокой плотности мощности излучения.

5.4. Изменение выхода по току

В случае протекания на электроде нескольких параллельных реакций нагрев, вызванный лазерным облучением, может привести к изменению выхода по току для целевой реакции в результате различия температурных коэффициентов перенапряжения для целевой и побочной реакции. При возрастающей зависимости выхода по току от температуры должно также увеличиваться соотношение скоростей процессов в зоне обработки и в прилегающей области, и повышаться степень локализации процесса электроосаждения металла. Обратная зависимость должна приводить к противоположным эффектам.

Практически важным примером зависимости выхода по току от температуры является анодное растворение сталей в растворах нитрата натрия, когда выход по току снижается при повышении температуры. Очевидно, с этим связано найденное в [153] сильное замедление струйной электрохимической прошивки тонких отверстий в стали, наблюдавшееся при лазерном облучении. Авторы этой работы считают возможным влияние еще одного механизма замедления процесса растворения металла: увеличение выхода по току побочной реакции выделения кислорода – образование дополнительного количества носителей тока в полупроводниковой оксидной пленке на металле под действием лазера.

5.5. Изменение степени пассивности металла

Депассивирующее действие лазера на пассивные металлы чрезвычайно важно, как при анодном растворении, так и при катодном выделении и связано в первую очередь с нагревом. Достаточно большое повышение температуры устраняет пассивность, чем значительно облегчает катодное выделение металлов группы железа [154].

Повышение температуры в зоне облучения лазером значительно уменьшает пассивационные огра-

ничения скорости растворения металлов. Депассивация лазерным нагревом до температур, близких к температурам плавления металлов, позволяет заменить опасные растворы кислот и щелочей нейтральными растворами неорганических солей, например, NaNO_3 при травлении (без применения внешних источников тока) таких металлов, как нержавеющая сталь, молибден, ниобий, медь, никель [171]. При этом могут возникать некоторые особенности, в частности образование солевых пленок на обрабатываемом участке [150].

От наличия или отсутствия пассивной оксидной пленки на меди и от pH сульфатного электролита при лазерном облучении может зависеть, будет ли происходить осаждение или растворение металла [172].

5.6. Термические напряжения и пластическая деформация в поверхностном слое металла

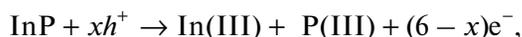
Ефимов и соавт. [151] изучали лазерную активацию никелевого электрода в 1 М H_2SO_4 после воздействия лазерных наносекундных импульсов мощностью до 50 МВт/см². Скорость растворения металла при анодных потенциалах увеличивалась в 10³ раз. Авторы отметили сохранение активности электрода в течение длительного времени после прекращения облучения. Для охлаждения металла после прекращения импульса требовалось значительно меньшее время. Это привело к выводу о нетепловой природе активации металла. Было сделано предположение, что ускорение электродных процессов обусловлено релаксирующей во времени пластической деформацией в поверхностном слое металла вследствие термических напряжений. Нагретый металл в зоне воздействия лазерного излучения испытывает сжимающие нагрузки со стороны окружающего более холодного металла. Образуется неравновесное, более высокое число выходов дислокаций на напряженном участке поверхности, что может изменить перенапряжение электрохимической реакции.

5.7. ЛЭХО полупроводников

Усиленное лазером травление полупроводников в растворах осуществляется как за счет значительного повышения температуры в зоне облучения, так и за счет фотогенерации носителей заряда.

Анодное растворение полупроводникового материала *n*-типа, как известно, происходит при непосредственном участии неосновных носителей, дырок, концентрация которых очень мала. Поэтому мала скорость растворения, она ограничена малым током насыщения. Освещение электрода с помощью лазера вызывает интенсивную фотогенерацию дырок, многократно увеличивая ток насыщения и возможную скорость травления

полупроводника, например [155, 156]. Так, при локальном травлении *n*-InP под действием лазерного облучения происходит фотогенерация дырок, участвующих в процессе травления:



где *x* число фотонов, участвующих в реакции окисления молекулы InP, $(6-x)e^-$ число не фотогенерированных электронов.

Ряд работ [156–158] посвящен изготовлению дифракционных решеток методом селективного интерференционного фототравления полупроводников.

Например, Беляков и соавт. [158] получали рельефные дифракционные решетки с пространственной частотой, превышающей 2500 мм^{-1} . При выборе травителя основное внимание авторы уделяли прозрачности раствора для лазерного луча и отсутствию газовой выделения в зоне травления. Основные растворы для локального травления полупроводников имеют основу HF, KOH или H_2SO_4 [138, 156–158] и другие.

Безмасковое индуцированное лазером осаждение металлов на полупроводниковые поверхности позволяет получать локальные осадки масштаба 1 мкм с высокой проводимостью, с контролируемым типом контакта (омический или барьерный) и является одним из методов создания различных электронных устройств.

Авторы [159] осаждали никель (наиболее подходящий металл для контактов кремниевых солнечных элементов), а также медь и цинк на подложку из монокристалла кремния *p*-типа при сканировании лазерного луча по поверхности подложки. Были получены осадки меди из сульфатного электролита и золота из цианистого электролита на GaAs [160].

Сасано и соавт. [161] осаждали серии “точек” и “рисунки” из меди локальным потенциостатическим электроосаждением на пористый кремний под действием лазерного излучения с целью получения электрических контактов. Когда полупроводник *p*-типа помещается в раствор, содержащий ионы металла, катодная поляризация не восстанавливает ионы металла в темноте из-за малого содержания электронов в зоне проводимости. При освещении электроны из валентной зоны переходят в зону проводимости и могут давать вклад в восстановление при правильном соотношении уровней энергии зоны проводимости и редокс потенциала. Надо сказать, что селективное осаждение меди методом ЛЭХО из растворов простых солей меди затруднено иммерсионным осаждением металла не только на освещаемых участках, а на всей поверхности образца. Иммерсионное осаждение было подавлено введением в

электролит хлоридов и комплексобразованием с катионами меди [151, 161].

Иммерсионное осаждение характерно для таких благородных металлов как Ag, Pt, Cu, в отличие от менее благородных Ni, Fe, Zn [162].

Метод комплексобразования может быть использован и для осаждения платины или палладия на кремнии. Эти металлы являются катализаторами реакции выделения водорода и осадки этих металлов на кремнии могут быть использованы для получения водорода преобразованием солнечной энергии.

В работе [163] показана возможность “бестокового” осаждения платины из раствора хлорплатиновой кислоты на *p*-типа, *n*-типа и недопированные образцы InP под действием импульсного лазерного излучения.

В ряде статей, например [164], даны ссылки на работы по стимулированному импульсным лазерным излучением “химическому” осаждению многих металлов на подложки из Si, SiC, GaAs, InP, InSe, TiO_2 и др.

Лазерное излучение ускоряет не только осаждение и растворение материалов, но и инициирует локальный рост анодных оксидных пленок на Ti, Nb, Zr и Hf [165].

5.8. Струйная

лазерно-электрохимическая обработка

Струйная ЛЭХО отличается от струйной ЭХО (раздел 3.5 обзора) тем, что через сопло для подачи электролита в зону обработки направлен сфокусированный луч лазера. Струя электролита служит здесь оптическим волокном.

Показательными являются работы, где проведено сравнение результатов струйной ЭХО и струйной ЛЭХО.

Скорость локального осаждения золота (диаметр освещенного пятна 0.05 см) на металлической подложке достигает 10–12 мкм/с [166, 167]. Это более чем на порядок величины выше, чем при струйной ЭХО без лазера. Выход по току при осаждении золота без лазерного воздействия составляет 15–20%, а при облучении (25 Вт) — около 60%. Наблюдаемое смещение поляризационной кривой в область более положительных значений потенциала соответствует снижению скорости выделения водорода.

Работа [168] посвящена прорезанию пазов в образцах из алюминия, нержавеющей стали и титанового сплава в растворах NaCl или NaNO_3 двумя этими методами. Основной результат состоял в том, что под воздействием лазерного излучения глубина паза была больше, чем без лазера (при одинаковых остальных условиях) на стали на 10%, на алюминии на 20%, на титане на 14% и поперечный размер паза был меньше на стали на 27%, на алюминии на 30% и на титане на 12%. Другими словами, воздействие

лазера увеличивает степень локализации электрохимического процесса.

Датта и соавторы провели сравнение двух методов при растворении никеля и нержавеющей стали в растворах NaCl и NaNO₃ [153]. При ЭХО лучшие результаты по скорости и точности обработки были получены в растворе NaNO₃. Струйная ЛЭХО в NaNO₃ оказалась непригодной из-за низкого выхода по току, что, очевидно, связано с высокой температурой в зоне обработки при ЛЭХО (выход по току в этом растворе снижается при увеличении температуры). При струйной ЛЭХО следует использовать NaCl; воздействие лазерного излучения повышает степень локализации процесса растворения в таком электролите и этим значительно снижает основной недостаток ЭХО в NaCl.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основным методом локализации процессов осаждения, растворения и оксидирования металлов и полупроводников является применение микро/нано размерных электродов-инструментов (катодов при растворении и оксидировании и анодов при электроосаждении) и поддержание микро/нано размерных межэлектродных расстояний. Разработаны и применяются дополнительные меры увеличения степени локализации, уменьшения латерального распространения процесса электрохимической обработки в растворе непосредственно под микроэлектродом-инструментом: ультракороткие импульсы напряжения, ограничение объема электролита в межэлектродном пространстве (обработка через жидкостной мениск, электрохимические микроячейки).

Важным направлением в увеличении степени локализации безмасковых электрохимических процессов с применением микро/нано размерных электродов и межэлектродных зазоров является локализация электроактивного компонента электролита (ионов металла, осаждаемого на подложке или компонента, отвечающего за процесс локального травления подложки) в зоне обработки. К этому направлению относится применение электролитов, объем которых не содержит электроактивный компонент. Электроактивный компонент образуется на электроде-инструменте или вводится в электрохимическую ячейку непосредственно к участку подложки, предназначенному для обработки. Включение в состав электролита специального компонента — поглотителя электроактивного компонента, ограничивающего его латеральную диффузию, позволяет увеличить степень локализации.

Отдельным направлением является локализация сфокусированным лазерным излучением.

Допустимые размеры настоящего обзора позволили затронуть не все стороны проблемы и дать ссылки лишь на сравнительно небольшое коли-

чество опубликованных работ по этому, быстро развивающемуся направлению применения электрохимических методов в междисциплинарных интересах. Многие ссылки на другие работы читатель может найти в процитированных здесь публикациях.

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. *Electrochemical Microsystem Technologies*, Schultze, J.W., Osaka, T., and Datta, M., Eds., London: Taylor & Francis, 2002.
2. Datta, M. and Landolt, D., Fundamental aspects and applications of electrochemical microfabrication, *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 45, p. 2535.
3. Bhattacharyya, B., *Electrochemical Micromachining for Nanofabrication, MEMS and Nanotechnology*, Oxford: William Andrew, 2015.
4. Braun, T.M. and Schwartz, D.T., The emerging role of electrodeposition in additive manufacturing, *Electrochem. Soc. Interface*, 2016, vol. 25, no. 1, p. 69.
5. Liu, Y., Zeng, Y., and Yu, H., Development of micro-electrodes for electrochemical machining, *Int. J. Manuf. Technol.*, 2011, vol. 55, p. 195.
6. Kim, B.H., Na, C.W., Lee, Y.S., Choi, D.K., and Chu, C.N., *Micro electrochemical machining of 3D micro structure using dilute sulfuric acid*, *CIRP Annals — Manufacturing Technology*, 2005, vol. 54, p. 191.
7. Wang, Y., Zeng, Y., Qu, N., and Zhu, D., Electrochemical micromachining of small tapered microstructures with sub-micro spherical tool, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 2016, vol. 84, p. 851.
8. Koch, M., Kirchner, V., and Schuter, R., Electrochemical micromachining with ultrashort voltage pulses, *Electrochim. Acta*, 2003, vol. 48, p. 3213.
9. Sjöström, T. and Su, B., Micropatterning of titanium surfaces using electrochemical micromachining with an ethylene glycol electrolyte, *Mater. Lett.*, 2011, vol. 65, p. 3489.
10. Maurer, J.J., Mallett, J.J., Hudson, J.L., Fick, S.E., Moffat, T.P., and Shaw, G.A., Electrochemical micromachining of Hastelloy B-2 with ultrashort voltage pulses, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 952.
11. Park, B.J., Kim, B.H., and Chu, C.N., The effects of tool electrode size on characteristics of micro electrochemical machining, *Annals of the CIRP*, 2006, vol. 55, p. 197.
12. Koza, J.A., Sueptitz, R.S., Uhlemann, M., Schutz, L., and Gebert, A., Electrochemical micromachining of a Zr-based bulk metallic glass using a micro-tool electrode technique, *Intermetallics*, 2011, vol. 19, p. 437.
13. Li, Y., Ma, X., Liu, G., Hu, M., and Yi, F., Research on micro ECM using micro array electrode, *Proc.*

- 16th Int. Symp. on Electromachining, Shanghai, China, 2010, p. 335.
14. Седыкин, Ф.В. *Размерная электрохимическая обработка деталей машин*. М.: Машиностроение, 1976. 302 с. [Sedykin, F.V., *Electrochemical Machining of Machine Parts* (in Russian), M.: Mashinostroenie, 1976.]
 15. Румянцев, Е.М., Давыдов, А.Д. *Технология электрохимической обработки металлов*. М.: Высшая школа, 1984. 159 с. [Rumyantsev, E. and Davydov, A., *Electrochemical Machining of Metals*, M.: Mir, 1989. 168 p.]
 16. Давыдов, А.Д., Волгин, В.М., Любимов, В.В. Электрохимическая размерная обработка металлов: процесс формообразования. *Электрохимия*. 2004. Т. 40. С. 1438. [Davydov, A.D., Volgin, V.M., and Lubimov, V.V., Electrochemical machining of metals: fundamentals of electrochemical shaping, *Russian J. Electrochem.*, 2004, vol. 40, p. 1230.]
 17. Wang, Z., Zhu, Y., Fan, Z., and Yun, N., Mechanism and process study of ultrasonical vibration combined synchronizing pulse electrochemical micro-machining, *Proc. 16th Int. Symp. on Electromachining*, Shanghai, China, 2010, p. 351.
 18. Житников, В.П., Зайцев, А.Н. *Импульсная электрохимическая размерная обработка*. М.: Машиностроение, 2008. 413 с. [Zhitnikov, V.P. and Zaitsev, A.N., *Pulsed Electrochemical Machining* (in Russian), M.: Mashinostroenie, 2008.
 19. Schramm, A., Gesetzmäßigkeiten des elektrochemischen abtrags beim kombinierten elektrochemischen/ultraschall-senken, *Fertigungstech. Betr.*, 1985, B. 35, S. 367.
 20. Allongue, P., Jiang, P., Kirchner, V., Trimmer, A.L., and Schuster, R., Electrochemical micromachining of p-type silicon, *J. Phys. Chem. B*, 2004, vol. 108, p. 14434.
 21. Trimmer, A.L., Maurer, J.J., Schuster, R., Zangari, G., and Hudson, J.L., All-electrochemical synthesis of submicrometer Cu structures on electrochemically machined p-Si substrates, *Chem. Mater.*, 2005, vol. 17, p. 6755.
 22. Schuster, R., Kirchner, V., Allongue, P., and Ertl, G., Electrochemical micromachining, *Science*, 2000, vol. 289, p. 98.
 23. Koch, M., Kirchner, V., and Schuster, R., Electrochemical micromachining with ultrashort voltage pulses, *Electrochim. Acta*, 2003, vol. 48, p. 3213.
 24. Kirchner, V., Xia, X., and Schuster, R., Electrochemical nanostructuring with ultrashort voltage pulses, *Acc. Chem. Res.*, 2001, vol. 34, p. 371.
 25. Park, B.J., Kim, B.H., and Chu, C.N., The effects of tool electrode size on characteristics of micro electrochemical machining, *Annals of the CIRP*, 2006, vol. 55, p. 197.
 26. Madden, J.D., Lafontaine, S.R., and Hunter, I.W., Fabrication by electrodeposition: building 3D structures and polymer actuators, *Proc. Sixth Int. Symp. "Micro Machine and Human Science"*, 1995, p. 77.
 27. Madden, J.D. and Hunter, I.W., Three-dimensional microfabrication by localized electrochemical deposition, *J. Microelectromech. Syst.*, 1996, vol. 5, no. 1, p. 24.
 28. Said, R.A., Microfabrication by localized electrochemical deposition: experimental investigation and theoretical modeling, *Nanotechnology*, 2003, vol. 14, no. 5, p. 523.
 29. Lin, J.C., Jang, S.B., Lee, D.L., Chen, C.C., Yeh, P.C., Chang, T.K., and Yang, J.H., Fabrication of micrometer Ni columns by continuous and intermittent micro-anode guided electroplating, *J. Micromech. Microeng.*, 2005, vol. 15, no. 12, p. 2405.
 30. Lin, C.S., Lee, C.Y., Yang, J.H., and Huang, Y.S., Improved copper microcolumn fabricated by localized electrochemical deposition, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2005, vol. 8, p. C125.
 31. Seol, S.-K., Pyun, A.-R., Hwu, Y., Margaritondo, G., and Je, J.-H., Localized electrochemical deposition of copper monitored using real-time x-ray microradiography, *Adv. Funct. Mater.*, 2005, vol. 15, p. 934.
 32. Yang, J.H., Lin, J.C., Chang, T.K., You, X.B., and Jjiang, S.B., Localized Ni deposition improved by saccharin sodium in the intermittent MAGE process, *J. Micromech. Microeng.*, 2009, vol. 19, p. 025015.
 33. Yang, J.H., Lin, J.C., Chang, T.K., Lai, G.Y., and Jjiang, S.B., Assessing the degree of localization in localized electrochemical deposition of copper, *J. Micromech. Microeng.*, 2008, vol. 18, p. 055023.
 34. Lin, J.C., Yang, J.H., Chang, T.K., and Jiang, S.B., On the structure of micrometer copper features fabricated by intermittent micro-anode guided electroplating, *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, no. 24, p. 5703.
 35. Lin, J.C., Chang, T.K., Yang, J.H., Chen, Y.S., and Chuang, C.L., Localized electrochemical deposition of micrometer copper columns by pulse plating, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 1888.
 36. Said, R.A., Localized electro-deposition (LED): the march toward process development, *Nanotechnology*, 2004, vol. 15, p. S649.
 37. Lin, J.C., Chang, T.K., Yang, J.H., Jeng, J.H., Lee, D.L., and Jiang, S.B., Fabrication of a micrometer Ni-Cu alloy column coupled with a Cu micro-column for thermal measurement, *J. Micromech. Microeng.*, 2009, vol. 19, p. 015030(1-10).
 38. Debnath, S., Laskar, H.R., and Bhattacharyya, B., Investigation into generation of micro features by localised electrochemical deposition, *J. Inst. Eng. India Ser. C*, 2019, vol. 100, no. 1, p. 113.
 39. Wang, F., Xiao, H., and He, H., Effects of applied potential and the initial gap between electrodes on localized electrochemical deposition of micrometer copper columns, *PMC, Scientific Reports*, 2016, no. 6, p. 26270. <https://doi.org/10.1038/srep26270>
 40. Lee, C.-Y., Lin, C.-S., and Lin, B.-R., Localized electrochemical deposition process improvement by using different anodes and deposition directions, *J. Micromech. Microeng.*, 2008, vol. 18, p. 105008.
 41. El-Giar, E.M., U, C., and Thomson, D.J., Localized electrochemical plating of interconnectors for microelectronics, *Proc. 1997 Conference on Communications, Power and Computing WESCANEX'97*, Winnipeg, MB, 1997, p. 327.
 42. Jansson, A., Thornell, G., and Johansson, S., High resolution 3D microstructures made by localized electrodeposition of nickel, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, no. 5, p. 1810.
 43. Hwang, Y.-R., Lin, J.-C., and Chen, T.-C., The analysis of the deposition rate for continuous micro-anode guided electroplating process, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, vol. 7, p. 1359.
 44. Pellicer, E., Pané, S., Panagiotopoulou, V., Fusco, S., Sivaraman, K.M., Suriñach, S., Baró, M.D., Nelson, B.J., and Sort, J., Localized electrochemical deposition of porous Cu-Ni microcolumns: Insights into the growth

- mechanisms and the mechanical performance, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, vol. 7, p. 4014.
45. Chang, T.K., Lin, J.C., Yang, J.H., Yeh, P.C., Lee, D.L., and Jiang, S.B., Surface and transverse morphology of micrometer nickel columns fabricated by localized electrochemical deposition, *J. Micromech. Microeng.*, 2007, vol. 17, p. 2336.
 46. Yeo, S.H. and Choo, J.H., Effects of rotor electrode in the fabrication of high aspect ratio microstructures by localized electrochemical deposition, *J. Micromech. Microeng.*, 2001, vol. 11, p. 435.
 47. Wang, F., Bian, H., Wang, F., Sun, J., and Zhu, W., Fabrication of micro copper walls by localized electrochemical deposition through the layer by layer movement of a micro anode, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, p. D758.
 48. Wang, F., Sun, J., Liu, D., Wang, Y., and Zhu, W., Effect of voltage and gap on micro-nickel-column growth patterns in localized electrochemical deposition, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, p. D297.
 49. Yeo, S.H., Choo, J.H., and Sim, K.H.A., On the effects of ultrasonic vibrations on localized electrochemical deposition, *J. Micromech. Microeng.*, 2002, vol. 12, p. 271.
 50. Said, R.A., Alshwawreh, N., and Haik, Y., Fabrication of array microstructures using serial and parallel localized electrodeposition, *Int. J. Nanosci.*, 2009, vol. 8, no. 03, p. 323.
 51. Ciou, Y.J., Hwang, Y.R., and Lin, J.C., Theoretical modeling and fabrication of two-dimensional microstructures by using micro-anode-guided electroplating with real-time image processing, *Key Eng. Mat.*, 2015, vol. 656, p. 604.
 52. Brant, A.M., Sundaram, M.M., and Kamaraj, A.B., Finite element simulation of localized electrochemical deposition for maskless electrochemical additive manufacturing, *J. Manuf. Sci. E.-T. ASME*, 2015, vol. 137, no. 1, p. 011018.
 53. Xiao, H., Zeng, P., Ren, X., and Wang, F., Three-dimensional microfabrication of copper column by localized electrochemical deposition, *Electronic Packaging Technology (ICEPT), 17th International Conference IEEE*, 2016, p. 69.
 54. Kamaraj, A., Lewis, S., and Sundaram, M., Numerical study of localized electrochemical deposition for micro electrochemical additive manufacturing, *Procedia CIRP*, 2016, vol. 42, p. 788.
 55. 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.
 56. Ullmann, R., Will, T., and Kolb, D.M., Nanoscale decoration of Au(111) electrodes with Cu clusters by an STM, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, vol. 209, p. 238.
 57. Ullmann, R., Will, T., and Kolb, D.M., Nanostructuring of electrode surfaces by tip-induced metal deposition, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1995, vol. 99, p. 1414.
 58. Engelmann, G.E., Ziegler, J.C., and Kolb, D.M., Electrochemical fabrication of large arrays of metal nanoclusters, *Surf. Sci. Lett.*, 1998, vol. 401, p. L420.
 59. Kolb, D.M., Ullmann, R., and Will, T., Nanofabrication of small copper clusters on gold (111) electrodes by a scanning tunneling microscope, *Science*, 1997, vol. 275, p. 1097.
 60. Kolb, D.M., Ullmann, R., and Ziegler, J.C., Electrochemical nanostructuring, *Electrochim. Acta*, 1998, vol. 43, p. 2751.
 61. Engelmann, G.E., Ziegler, J.C., and Kolb, D.M., Nanofabrication of small palladium clusters on Au(111) electrodes with a scanning tunneling microscope, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, vol. 145, p. L33.
 62. Hofmann, D., Schindler, W., and Kirschner J., Electrodeposition of nanoscale magnetic structures, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, vol. 73, p. 3279.
 63. Schindler, W., Hofmann, D., and Kirschner, J., Nanoscale electrodeposition: A new route to magnetic nanostructures? *J. Appl. Phys.*, 2000, vol. 87, p. 7007.
 64. Schindler, W., Hofmann, D., and Kirschner J., Localized electrodeposition using a scanning tunneling microscope tip as a nanoelectrode, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, p. C124.
 65. Spiegel, A., Staemmler, L., Döbeli, M., and Schmuki, P., Selective electrodeposition of Cu nanostructures on focused ion beam sensitized p-Si, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, p. C432.
 66. Homma, T., Kubo, N., and Osaka, T., Maskless and electroless fabrication of patterned metal nanostructures on silicon wafers by controlling local surface activities, *Electrochim. Acta*, 2003, vol. 48, p. 3115.
 67. Choi, J., Chen, Z., and Singh, R.K., A method for selective deposition of copper nanoparticles on silicon surfaces, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, p. C563.
 68. Schmuki, P. and Erickson, L.E., Selective high-resolution electrodeposition on semiconductor defect patterns, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, vol. 85, p. 2985.
 69. Santinacci, L., Djenizian, T., and Schmuki, P., Atomic force microscopy-induced nanopatterning of Si(100) surfaces, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, p. C640.
 70. Pötzschke, R.T., Staikov, G., Lorenz, W.J., and Wiesbeck, W., Electrochemical nanostructuring of n-Si(111) single-crystal faces, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, p. 141.
 71. Ammann, E. and Mandler, D., Local deposition of gold on silicon by the scanning electrochemical microscope, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, p. 533.
 72. Oskam, G., Long, J.G., Natarajan, A., and Searson, P.C., Electrochemical deposition of metals onto silicon, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1998, vol. 31, p. 1927.
 73. Avouris, P., Hertel, T., and Martel, R., Atomic force microscope tip-induced local oxidation of silicon: kinetics, mechanism, and nanofabrication, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, vol. 71, p. 285.
 74. Avouris, P., Martel, R., Hertel, T., and Sandstrom, R.L., AFM-tip-induced and current-induced local oxidation of silicon and metals, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 1998, vol. 66, p. S659.
 75. Held, R., Heinzl, T., Studerus, P., and Ensslin, K., Nanolithography by local anodic oxidation of metal films using an atomic force microscope, *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 1998, vol. 2, p. 748.
 76. Vaccaro, P.O., Sakata, S., Yamaoka, S., Umezumi, I., and Sugimura, A., Nano-oxidation of vanadium thin films using atomic force microscopy, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1998, vol. 17, p. 1941.
 77. Okur, S., Büyükköse, S., and Tari, S., Scanning probe oxidation lithography on Ta thin films, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2008, vol. 8, p. 5640.

78. Matsumoto, K., Takahashi, S., Ishii, M., Hoshi, M., Kurokawa, A., Ichimura, S., and Ando, A., Application of STM nanometer-size oxidation process to planar-type MIM diode, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1995, vol. 34, p. 1387.
79. Snow, E.S. and Campbell, P.M., Fabrication of Si nanostructures with an atomic force microscope, *Appl. Phys. Lett.*, 1994, vol. 64, p. 1932.
80. Sugimura, H., Uchida, T., Kitamura, N., and Masuhara, H., Tip-induced anodization of titanium surfaces by scanning tunneling microscopy: a humidity effect on nanolithography, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, vol. 63, p. 1288.
81. Snow, E.S., Park, D., and Campbell, P.M., Single-atom point contact devices fabricated with an atomic force microscope, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, vol. 69, p. 269.
82. Campbell, P.M., Snow, E.S., and McMarr, P.J., Fabrication of nanometer-scale side-gated silicon field effect transistors with an atomic force microscope, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, vol. 66, p. 1388.
83. Day, H.C. and Allee, D.R., Selective area oxidation of silicon with a scanning force microscope, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, vol. 62, p. 2691.
84. Vullers, R.J.M., Ahlskog, M., and Van Haesendonck, C., Titanium nanostructures made by local oxidation with the atomic force microscope, *Appl. Surface Sci.*, 1999, vol. 144, p. 584.
85. Sugimura, H., Uchida, T., Kitamura, N., and Masuhara, H., Scanning tunneling microscope tip-induced anodization for nanofabrication of titanium, *J. Phys. Chem.*, 1994, vol. 98, p. 4352.
86. Wang, D., Tsau, L., Wang, K.L., and Chow, P., Nanofabrication of thin chromium film deposited on Si(100) surfaces by tip induced anodization in atomic force microscopy, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, vol. 67, p. 1295.
87. Seol, S.K., Kim, D., Lee, S., Kim, J.H., Chang, W.S., and Kim, J.T., Electrodeposition-based 3D printing of metallic microarchitectures with controlled internal structures, *Small*, 2015, vol. 11, p. 3896.
88. Morsali, S., Daryadel, S., Zhou, Z., Behroozfar, A., Baniasadi, M., Qian, D., and Minary-Jolandan, M., Multi-physics simulation of metal printing at micro/nanoscale using meniscus-confined electrodeposition: Effect of environmental humidity, *J. Appl. Phys.*, 2017, vol. 121, p. 024903.
89. Suryavanshi, A.P. and Yu, M.-F., Electrochemical fountain pen nanofabrication of vertically grown platinum nanowires, *Nanotechnology*, 2007, vol. 18, p. 105305.
90. 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, p. 214305.
91. Suryavanshi, A.P. and Yu, M.-F., Probe-based electrochemical fabrication of freestanding Cu nanowire array, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, vol. 88, p. 083103.
92. Hu, J. and Yu, M.-F., Meniscus-confined three-dimensional electrodeposition for direct writing of wire bonds, *Science*, 2010, vol. 329, p. 313.
93. Chen, X., Liu, X., Childs, P., Brandon, N., and Wu, B., A low cost desktop electrochemical metal 3D printer, *Adv. Mater. Technol.*, 2017, vol. 2, p. 1700148.
94. Momotenko, D., Page, A., Adobes-Vidal, M., and Unwin, P.R., Write-read 3D patterning with a dual-channel nanopipette, *ACS Nano*, 2016, vol. 10, p. 8871.
95. Müller, A.D., Müller, F., and Hietschold, M., Electrochemical pattern formation in a scanning near-field optical microscope, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 1998, vol. 66, p. S453.
96. Ito, S. and Iwata, F., Nanometer-scale deposition of metal plating using a nanopipette probe in liquid condition, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2011, vol. 50, p. 08LB15.
97. Leïchlé, T. and Nicu, L., Copper electrodeposition localized in picoliter droplets using microcantilever arrays, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, vol. 88, p. 254108.
98. Pirani, M. and Schöter, K., Elektrolytische formgebung von harten metallischen gegenständen, *Z. Metallkunde*, 1924, B. 16, S. 132.
99. Lohrengel, M.M., Klüppel, I., Rosenkranz, C., Betermann, H., and Schultze, J.W., Microscopic investigations of electrochemical machining of Fe in NaNO₃, *Electrochim. Acta*, 2003, vol. 48, p. 3203.
100. Cowper-Coles, S., An electrolytic drilling and slotting process, *The Electro-Chemist and Metallurgist*, 1903, vol. 3, part 4, p. 203.
101. Cowper-Coles, S., Electrolytic drilling and slotting process, *Electrochemical Industry*, 1904, vol. 2, no. 1, p. 28.
102. Nelson, J.B., Wisecarver, Z., and Schwartz, D.T., Electrochemical printing: mass transfer effects, *J. Micromech. Microeng.*, 2007, vol. 17, p. 1192.
103. Cole, R.R. and Hopenfeld, Y., An investigation of electrolytic jet polishing at high current densities, *J. Engineering for Industry, Trans. ASME, (J. Eng. Ind.)* 1963, vol. 85, no. 4, p. 395.
104. Speidel, A., Mitchell-Smith, J., Bisterov, I., and Clare, A.T., The dependence of surface finish on material precondition in electrochemical jet machining, *Proc. CIRP*, 2018, vol. 68, p. 477.
105. Li, Q. and Walker, J.D.A., Prediction of electrodeposition rates from an impinging jet, *AIChE J.*, 1996, vol. 42, p. 391.
106. Mitchell-Smith, J., Speidel, A., and Clare, A.T., Advancing electrochemical jet methods through manipulation of the angle of address, *J. Mater. Process. Technol.*, 2018, vol. 255, p. 364.
107. Natsu, W., Ikeda, T., and Kunieda, M., Generating complicated surface with electrolyte jet machining, *Precis. Eng.*, 2007, vol. 31, p. 33.
108. Natsu, W., Ooshiro, S., and Kunieda, M., Research on generation of three-dimensional surface with micro-electrolyte jet machining, *CIRP J. Manufact. Sci. Technol.*, 2008, vol. 1, p. 27.
109. Kuhn, D., Martin, A., Eckart, C., Sieber, M., Morgenstern, R., Hackert-Oschätzchen, M., Lampke, T., and Schubert, A., Localised anodic oxidation of aluminium material using a continuous electrolyte jet, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2017, vol. 181, p. 012042. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/181/1/012042>
110. Aerts, T., De Graeve, I., Nelissen, G., Deconinck, J., Kubacki, S., Dick, E., and Terryn, H. Experimental study and modelling of aluminium in a wall-jet electrode set-up in laminar and turbulent regime, *Corros. Sci.*, 2009, vol. 51, p. 1482.
111. Meltzer, S. and Mandler, D., Microwriting of gold patterns with the scanning electrochemical microscope, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, vol. 142, p. L82.
112. De Abril, O., Mandler, D., and Unwin, P.R., Local cobalt electrodeposition using the scanning electro-

- chemical microscope, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2004, vol. 7, p. C71.
113. 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.
 114. 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, B. 99, S. 1421.
 115. Mandler, D. and Bard, A., High resolution etching of semiconductors by the feedback mode of the scanning electrochemical microscope, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, vol. 137, p. 2468.
 116. Sheffer, M. and Mandler, D., Scanning electrochemical imprinting microscopy: A tool for surface patterning, *J. Electrochem. Soc.*, 2008, vol. 155, p. D203.
 117. Mandler, D. and Bard, A., Scanning electrochemical microscopy: The application of the feedback mode for high resolution copper etching, *J. Electrochem. Soc.*, 1989, vol. 136, p. 3143.
 118. Sheffer, M. and Mandler, D., Why is copper locally etched by scanning electrochemical microscopy? *J. Electroanal. Chem.*, 2008, vol. 622, p. 115.
 119. Macpherson, J.V., Slevin, C.J., and Unwin, P.R., Probing the oxidative etching kinetics of metals with the feedback mode of the scanning electrochemical microscope, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1996, vol. 92, p. 3799.
 120. Cornut, R., Nunige, S., Lefrou, C., and Kanoufi, F., Local etching of copper films by the scanning electrochemical microscope in the feedback mode: A theoretical and experimental investigation, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 10701.
 121. Tian, Z., Fen, Z., Tian, Z., Zhuo, X., Mu, J., Li, C., Lin, H., Ren, B., Xie, Z., and Hu, W., Confined etchant layer technique for two-dimensional lithography at high resolution using electrochemical scanning tunneling microscopy, *Faraday Discuss.*, 1992, vol. 94, p. 37.
 122. Jiang, L.M., Li, W., Attia, A., Cheng, Z.Y., Tang, J., Tian, Z.Q., and Tian, Z.W., A potential method for electrochemical micromachining of titanium alloy Ti_6Al_4V , *J. Appl. Electrochem.*, 2008, vol. 38, p. 785.
 123. Jiang, L.M., Liu, Z.F., Tang, J., Zhang, L., Shi, K., Tian, Z.Q., Liu, P.K., Sun, L.N., and Tian, Z.W., Three-dimensional micro-fabrication on copper and nickel, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, vol. 581, p. 153.
 124. Ma, X.-Z., Zhang, L., Cao, G.-H., Lin, Y., and Tang, J., Electrochemical micromachining of nitinol by confined-etchant-layer technique, *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, p. 4191.
 125. Zu, Y., Xie, L., Mao, B., and Tian, Z., Studies on silicon etching using the confined etchant layer technique, *Electrochim. Acta*, 1998, vol. 43, p. 1683.
 126. Sun, J.J., Huang, H.G., Tian, Z.Q., Xie, L., Luo, J., Ye, X.Y., Zhou, Z.Y., Xia, S.H., and Tian, Z.W., Three-dimensional micromachining for microsystems by confined etchant layer technique, *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 47, p. 95.
 127. Yuan, Y., Han, L., Zhang, J., Jia, L., Zhao, X., Cao, Y., Hu, Z., Yan, Y., Dong, S., Tian, Z.-Q., Tian, Z.-W., and Zhan, D., Electrochemical mechanical micromachining based on confined etchant layer technique, *Faraday Discuss.*, 2013, vol. 164, p. 189.
 128. Hirt, L., Ihle, S., Pan, Z., Dorwling-Carter, L., Reiser, A., Wheeler, J.M., Prolenak, R., Vörös, 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.
 129. Hirt, L., Grüter, R.R., Berthelot, T., Cornut, R., Vörös, J., and Zambelli, T., Local surface modification via confined electrochemical deposition with FluidFM, *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, p. 84517.
 130. Tsao, J.Y. and Ehrlich, D.J., Laser-controlled chemical etching of aluminum, *Appl. Phys. Lett.*, 1983, vol. 43, p. 146.
 131. Nowak, R. and Metev, S., Thermochemical laser etching of stainless steel and titanium in liquids, *Phys.*, 1996, vol. A 63, p. 133.
 132. Hsiao, M.C. and Wan, C.C., The investigations of laser-enhanced copper plating on a good heat conducting copper foil, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, vol. 138, p. 2273.
 133. Puippe, J.C., Acosta, R.E., and von Gutfeld, R.J., Investigation of laser-enhanced electroplating mechanisms, *J. Electrochem. Soc.*, 1981, vol. 128, p. 2539.
 134. Von Gutfeld, R.J., Tynan, E.E., Melcher, R.L., and Blum, S.E., Laser enhanced electroplating and maskless pattern generation, *Appl. Phys. Lett.*, 1979, vol. 35, p. 651.
 135. Bindra, P., Arbach, G.V., and Stimming, U., On the mechanism of laser enhanced plating of copper, *J. Electrochem. Soc.*, 1987, vol. 134, p. 2893.
 136. Al-Sufi, A.K., Eichler, H.J., and Salk, J., Laser induced copper plating, *J. Appl. Phys.*, 1983, vol. 54, p. 3629.
 137. Еременко, А.А., Козлова, Е.К., Портнягин, А.И., Романченко, А.Н., Филиппов, А.Е. Влияние оптического излучения на процесс химического никелирования. *Квантовая электроника*. 1984. Т. 11. С. 1677. [Eremenko, A.A., Kozlova E.K., Portnyagin A.I., Romanchenko, A.N., and Filippov, A.E., Influence of optical radiation on electroless nickel plating, *Soviet J. Quantum Electronics*, 1984, vol. 14, no. 8, p. 1129.]
 138. Von Gutfeld, R.J. and Hodgson, R.T., Laser enhanced etching in KOH, *Appl. Phys. Lett.*, 1982, vol. 40, p. 352.
 139. Серянов, Ю.В., Рабкин, В.Б., Сурменко, Л.А. Лазерное травление меди в растворе азотной кислоты. *Электрохимия*. 1988. Т. 24. С. 911. [Seryanov, Yu.V., Rabkin, V.B., and Surmenko, L.A., Laser-enhanced copper etching in nitric acid solutions, *Soviet Electrochemistry*, 1988, vol. 24, p. 842.]
 140. Дикусар, А.И., Энгельгардт, Г.Р., Молин, А.Н. Термокинетические явления при высокоскоростных электродных процессах. Кишинев: Штиинца, 1989. С. 112. [Dikusar, A.I., Engelgardt, G.P., and Molin, A.N., *Thermokinetic Phenomena at High-Rate Electrode Processes* (in Russian), Kishinev: Shtiintsa, 1989, p. 112.]
 141. Yung, E.K., Hussey, B.W., Gupta, A., and Romankiw, L.T., Laser-assisted etching of manganese-zinc-ferrite, *J. Electrochem. Soc.*, 1989, vol. 136, p. 665.
 142. Серянов, Ю.В., Григорьева, Е.М., Большинскова, Т.А., Фоменко, Л.А. Термические условия и кинетика формирования "линий" никеля при лазерном облучении пленок $Ni_mL_nX_k$ на Al_2O_3 , *Физ. Хим. Обр. Матер.* 1995. № 1. С. 17. [Seryanov, Yu.V., Grigor'eva, E.M., Bol'shinskova, T.A., and Fomenko, L.A., Thermal conditions and kinetics of formation of nickel "lines" during laser radiation of $Ni_mL_nX_k$ films on Al_2O_3 , *Fiz. Khim. Obrab. Mater.* (in Russian), 1995, no. 1, p. 17.]

143. Zhang, H. and Xu, J., Modeling and experimental investigation of laser drilling with jet electrochemical machining, *Chinese J. Aeronautics*, 2010, vol. 23, p. 454.
144. Kuiken, H.K., Mikkers, F.E.P., and Wierenga, P.E., Laser-enhanced electroplating on good heat-conducting bulk materials, *J. Electrochem. Soc.*, 1983, vol. 130, p. 554.
145. Hsiao, M.C. and Wan, C.C., The effect of pH on the localized etching process induced by laser irradiation, *J. Electrochem. Soc.*, 1994, vol. 141, p. 943.
146. Джунушалиев, В.Д., Чокоев, Э.С. Особенности лазерной обработки металла в жидкой среде. *Физ. Хим. Обр. Матер.* 1990. №4. С. 140. [Dzhunushaliyev, V.D. and Chokoev, E.S., Specific features of laser treatment of metal in liquid, *Fiz. Khim. Obrab. Mater.* (in Russian), 1990, no. 4, p. 140.]
147. Давыдов, А.Д. Лазерно-электрохимическая обработка металлов. *Электрохимия*. 1994. Т. 30. С. 965. [Davydov, A.D., Laser electrochemical machining of metals, *Russian J. Electrochem.*, 1994, vol. 30, p. 871.]
148. Kozak, J. and Rajurkar, K.P., *Laser assisted electrochemical machining*, *Trans. NAMRI/SME*, 2001, vol. 29, p. 421.
149. Metev, S.M. and Veiko, V.P., *Laser-Assisted Microtechnology*, Berlin: Springer, 1998.
150. Von Gutfeld, R.J., Vigliotti, D.R., and Datta, M., Laser chemical etching of metals in sodium nitrate solution, *J. Appl. Phys.*, 1988, vol. 64, p. 5197.
151. Ефимов, И.О., Кривенко, А.Г., Бендерский, В.А. Лазерная активация никелевого электрода. *Электрохимия*. 1988. Т. 24. С. 1176. [Efimov, I.O., Krivenko, A.G., and Benderskii, V.A., Laser activation of nickel electrodes, *Soviet Electrochemistry*, 1988, vol. 24, p. 1092.]
152. Jacobs, J.W.M. and Rikken, J.M.G., Boiling effects and bubble formation at the solid-liquid interface during laser-induced metal deposition, *J. Electrochem. Soc.*, 1987, vol. 134, p. 2690.
153. Datta, M., Romankiw, L.T., Vigliotti, D.R., and von Gutfeld R.J., Jet and laser-jet electrochemical micromachining of nickel and steel, *J. Electrochem. Soc.*, 1989, vol. 136, p. 2251.
154. Ваграмян, А.Т., Жамагорянц, М.А. *Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция*. М.: Наука, 1969. С. 91. [Vagramyan, A.T. and Zhama-gortsyants, M.A., *Electrodeposition of Metals and Inhibiting Adsorption*, M.: Nauka, p. 91.]
155. Shor, J.S., Zhang, X.G., and Osgood, R.M., Laser-assisted photoelectrochemical etching of n-type beta-SiC, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, vol. 139, p. 1213.
156. Lum, R.M., Glass, A.M., Ostermayer, F.W., Kohl, P.A., Ballman, A.A., and Logan, R.A., Holographic photoelectrochemical etching of diffraction gratings in n-InP and n-GaInAsP for distributed feedback lasers, *J. Appl. Phys.*, 1985, vol. 57, p. 39.
157. Алферов, Ж.И., Горячев, Д.Н., Гуревич, С.А., Мизеров, М.Н., Портной, Е.Л., Рывкин, Б.С. Дифракционные решетки на поверхности GaAs, полученные методом интерференционного фототравления. *Журн. техн. Физики*. 1976. Т. 46. С. 1505. [Alferov, Zh.I., Goryachev, D.N., Gurevich, S.A., Mizerov, M.N., Portnoi, E.L., and Ryvkin, B.S., Diffraction lattices on the GaAs surface obtained by the method of interference photoetching, *J. Technical Physics* (in Russian), 1976, vol. 46, p. 1505.]
158. Беляков, Л.В., Горячев, Д.Н., Мизеров, М.Н., Портной, Е.Л. Некоторые характеристики дифракционных решеток, полученных фототравлением поверхности полупроводников. *Журн. техн. Физики*. 1974. Т. 44. С. 1331. [Belyakov, L.V., Goryachev, D.N., Mizerov, M.N., and Portnoi, E.L., Some characteristics of diffraction lattices obtained by photoetching of semiconductor surface, *J. Technical Physics* (in Russian), 1974, vol. 44, p. 1331.]
159. Kautek, W., Sorg, N., and Paatsch, W., Laser-induced electrodeposition of transition metals on silicon, *Electrochim. Acta*, 1991, vol. 36, p. 1803.
160. Nánai, L., Hevesi, I., Bunkin, F.V., Luk'yanchuk, B.S., Brook, M.R., Shafeev, G.A., Jelski, D.A., Wu, Z.C., and George, T.F., Laser-induced metal deposition on semiconductors from liquid electrolytes, *Appl. Phys. Lett.*, 1989, vol. 54, p. 736.
161. Sasano, J., Schmuki, P., Sakka, T., and Ogata, Y.H., Laser-assisted maskless Cu patterning on porous silicon, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2004, vol. 7, p. G98.
162. Von Gutfeld, R.J., Acosta, R.E., and Romankiw, L.T., Laser-enhanced plating and etching: Mechanisms and applications., *IBM J. Res. Develop.*, 1982, vol. 26, p. 136.
163. Karlicek, R.F., Donnelly, V.M., and Collins, G.J., Laser-induced metal deposition on InP, *J. Appl. Phys.*, 1982, vol. 53, p. 1084.
164. Scheck, C., Liu, Y.-K., Evans, P., and Schad, R., Photoinduced electrochemical deposition of Cu on p-type Si substrates, *Phys. Rev.*, 2004, vol. B69, p. 035334(1–8).
165. Thietke, J. and Schultze, J.W., *Mikroelektrodenprozesse im fokussierten Laserstrahl. Elektrochemie und Elektronik. Dechema-Monographien, B. 117*. VCH Verlagsgesellschaft, 1989, s. 175.
166. Gelchinski, M.H., Romankiw, L.T., Vigliotti, D.R., and von Gutfeld, R.J., Electrochemical and metallurgical aspects of laser-enhanced jet plating of gold, *J. Electrochem. Soc.*, 1985, vol. 132, p. 2575.
167. Von Gutfeld, R.J., Gelchinski, M.H., Romankiw, L.T., and Vigliotti, D.R., Laser-enhanced jet plating: A method of high-speed maskless patterning, *Appl. Phys. Lett.*, 1983, vol. 43, p. 876.
168. Zouari, I., Pierre, C., Lapicque, F., and Calvo, M., Maskless zinc electrodeposition assisted by pulsed laser beam, *J. Appl. Electrochem.*, 1993, vol. 23, p. 863.
169. Гусев, В.Э., Козлова, Е.К., Портнягин, А.И. О роли термоградиентных явлений в лазерной электрохимии. *Квантовая электроника*. 1987. Т. 14. С. 323. [Gusev, V.E., Kozlova, E.K., and Portnyagin, A.I., Role of thermal gradient effects in laser electrochemistry, *Soviet J. Quantum Electronics*, 1987, vol. 17, no. 2, p. 195.]
170. Zouari, I., Lapicque, F., Calvo, M., and Cabrera, M., Zinc electrodeposition assisted by pulsed YAG laser beam: Effect of hydrodynamic conditions, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, vol. 139, p. 2163.
171. Datta, M., Romankiw, L.T., Vigliotti, D.R., and von Gutfeld, R.J., Laser etching of metals in neutral salt solutions, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, vol. 51. P. 2040.
172. Hsiao, M.C. and Wan, C.C., The effect of pH on the localized etching process induced by laser irradiation, *J. Electrochem. Soc.*, 1994, vol. 141, p. 943.

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ СУРЬМЫ В СМЕСИ ХЛОРИДОВ КАЛИЯ И СВИНЦА

© 2020 г. П. А. Архипов^{a, *}, А. С. Холкина^{a, b, **}, Ю. П. Зайков^{a, b}, Н. Г. Молчанова^a

^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН
ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620137 Россия

^bУральский Федеральный Университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: arh@ihte.uran.ru

**e-mail: a.kholkina@mail.ru

Поступила в редакцию 20.03.2019 г.

После доработки 28.06.2019 г.

Принята к публикации 29.07.2019 г.

Методом ЭДС измерены равновесные потенциалы сурьмы в расплаве $KCl-PbCl_2-SbCl_3$ в зависимости от температуры и содержания хлорида сурьмы. Получены эмпирические уравнения изотерм и политезм равновесных потенциалов сурьмы. Рассчитаны условные стандартные потенциалы сурьмы в расплавленной смеси хлоридов калия и свинца. Рассчитаны величины изменения энергии Гиббса при образовании трихлорида сурьмы из элементов в исследованном расплаве. Проведена оценка коэффициентов разделения металлов из сплавов. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности процессов разделения свинца и сурьмы в хлоридных расплавах.

Ключевые слова: сурьма, равновесный потенциал, хлоридный расплав, энергия Гиббса, коэффициенты разделения

DOI: 10.31857/S0424857020010028

ВВЕДЕНИЕ

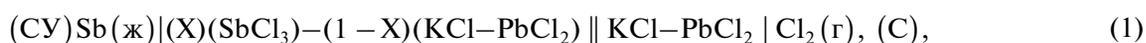
Электрохимические технологии, широко применяющиеся при многотоннажном производстве металлов [1, 2], могут быть перспективными для получения редких [3] и цветных металлов [4, 5], включающих свинец [6, 7]. Изначально извлекаемый с помощью восстановительной плавки свинец из исходного сырья (конверторные пыли, возгоны, свинцовые кеки, шламы электролитного производства, пыли электрофильтров, аккумуляторный лом) содержат в своем составе примеси сопутствующих цветных металлов. Нередко в результате технологических операций получают сплавы с соизмеримым содержанием ценных металлов. В этих случаях их подвергают электрохимическому рафинированию или разделению на компоненты в расплавленных электролитах [8, 9]. Основные требования, предъявляемые к данным процессам, — высокая интенсивность и чистота получаемых на катоде металлов при низких удельных расходах материалов и электроэнергии. Для

разработки технологии разделения сплавов свинца необходимы фундаментальные знания об электрохимических свойствах и взаимодействии металлов с расплавленными хлоридными электролитами. В литературе имеются сведения об электродных потенциалах сурьмы в смеси хлоридов лития и калия [10, 11], хлоридов натрия и алюминия [8], хлоридов натрия, калия и свинца [9]. Однако в литературе отсутствуют данные об электродных потенциалах сурьмы в расплавленной смеси хлоридов калия и свинца.

Цель настоящей работы — исследование электрохимического и термодинамического поведения сурьмы в расплавленной смеси хлоридов калия и свинца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили методом измерения равновесных потенциалов сурьмы в гальваническом элементе:



где X — мольнодолевая концентрация хлорида сурьмы в расплаве.

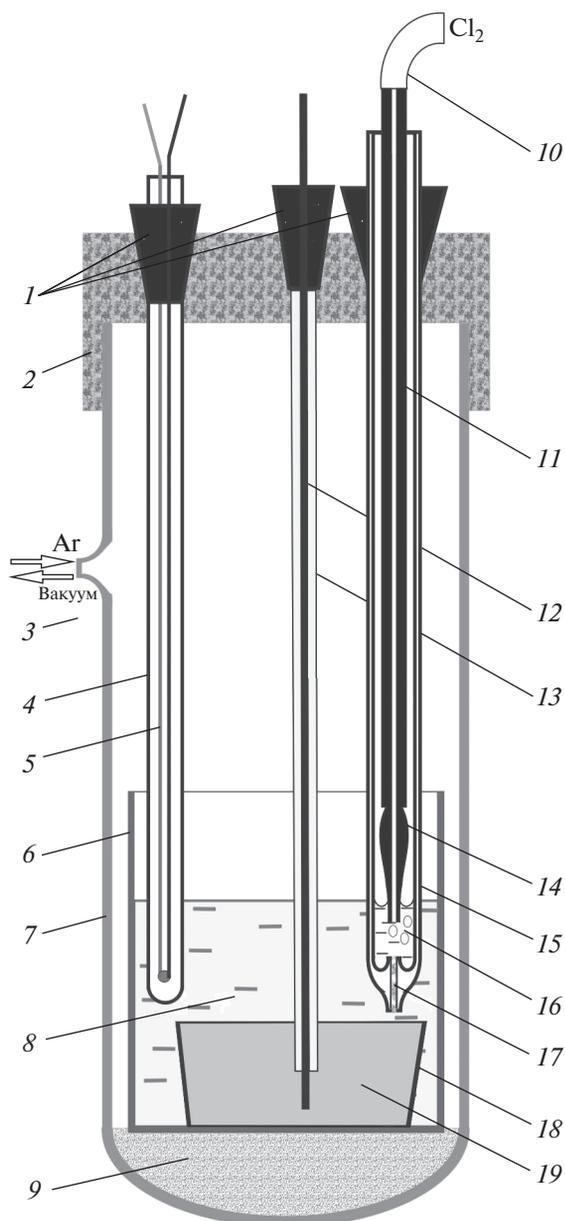


Рис. 1. Измерительная ячейка: 1 – пробки из резины; 2 – пробка из фторопласта; 3 – вакуум/Ag; 4 – алундовый чехол для термопары; 5 – термопара ТПП; 6 – тигель из Al_2O_3 ; 7 – ячейка из кварца; 8 – электролит; 9 – огнеупорный кирпич; 10 – трубка из фторопласта для подвода Cl_2 ; 11 – графитовая трубка; 12 – токоподвод из Cu ; 13 – трубка из Al_2O_3 ; 14 – наконечник из графита спектральной чистоты; 15 – кварцевая капсула; 16 – расплавленный KCl-PbCl_2 ; 17 – диафрагма из асбеста; 18 – тигель из Al_2O_3 ; 19 – сурьма.

Ячейка (рис. 1) для измерения электродвижущих сил (ЭДС) гальванического элемента (1) представляет собой кварцевую пробирку, заполненную аргоном, в которую на подставку из огнеупорного кирпича помещен алундовый тигель. На дне тигля находится расплавленный металлический электрод, закрытый электролитом. В качестве электролита применили расплав, состоя-

щий из 50 мол. % PbCl_2 и 50 мол. % KCl . Для его приготовления использовали реактивы марки “ч. д. а.”, дополнительно очищенные от кислородсодержащих примесей электролизом с нерастворимым углеродным анодом. Концентрацию ионов сурьмы в электролите задавали анодным растворением элементарной сурьмы. Количество пропущенного электричества контролировали медным кулонометром. Металлические электроды готовили из сурьмы марки Cu00 . Токосодвод к электроду из сурьмы осуществляли при помощи стержня из стеклоуглерода, защищенного от расплава алундовой трубкой. В качестве электрода сравнения использовали хлорный электрод [12]. Температуру расплава контролировали платинородиевой–платиновой термопарой. Ячейку помещали в массивный блок, который нагревали до заданной температуры в печи сопротивления. Блок выполнял роль термостата. Заданное значение температуры поддерживали с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$ с помощью регулятора температуры Варта ТП707 (ООО “НПК “ВАРТА”, г. Санкт-Петербург, Россия). Значение ЭДС регистрировали мультиметром APPA-109 (компания “APPA Technology Corporation”, Тайвань) с входным сопротивлением ~ 10 МОм. Для каждой заданной концентрации ионов сурьмы измеряли равновесный потенциал гальванического элемента (1) при нескольких температурах. За установившиеся значения равновесного потенциала считали такие, которые в течение 30 минут оставались постоянными в пределах ± 1 мВ. Состав потенциалопределяющих ионов в электролите контролировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с помощью оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой OPTIMA 4300 DV (“Perkin Elmer”, США) до и после измерения.

Степень окисления ионов сурьмы, переходящих в раствор, определяли по убыли массы анодно растворенного металла и по углу наклона прямой изотерм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Равновесные ЭДС ячейки с сурьмяным и хлорным электродами измеряли в области концентраций потенциалопределяющих ионов 0.01–1.6 мол. % в температурном интервале 740–890 К. На рис. 2 приведены политермы равновесных потенциалов сурьмы для нескольких концентраций (кривые 2, 3, 4, 5) и политерма условного стандартного потенциала сурьмы (кривая 1) в данном расплаве.

Видно, что потенциал линейно меняется с температурой во всем исследуемом интервале. На основании политерм для температур 775, 800, 825 и 875 К рассчитаны уравнения изотерм равновесных потенциалов сурьмы.

Экспериментальные точки во всем исследованном интервале концентраций ионов сурьмы располагаются на прямых линиях. Из прямолинейного хода изотерм следует, что степень окисления сурьмы во всем изученном диапазоне концентраций постоянна. Эмпирические уравнения, полученные аппроксимацией экспериментальных точек, приведены в табл. 1. Там же приведены коэффициенты детерминации R^2 .

Проведенные расчеты средней валентности ионов сурьмы по угловым коэффициентам уравнений изотерм (N) и данные по анодному растворению ($n_{\text{анод. раст}}$) сурьмы (табл. 1) показали, что в исследованном расплаве в изученном интервале концентраций и температур сурьма находится преимущественно в трехвалентном состоянии. Так как сурьма в расплаве имеет в основном одну валентную форму, то для определения условного стандартного потенциала можно использовать уравнение Нернста.

Температурная зависимость условного стандартного потенциала сурьмы $E_{\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}}^*$ представлена уравнением:

$$E_{\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}}^* = -1.307 + 5.1 \times 10^{-4}T, \quad R^2 = 0.998, \quad (2)$$

где R^2 – коэффициент детерминации.

Измеренная ЭДС гальванического элемента соответствует реакции образования в данном расплаве трихлорида сурьмы из простых веществ:



Отсюда парциальное изменение энергии Гиббса при образовании трихлорида сурьмы по реакции (3) равно:

$$\Delta G_{\text{SbCl}_3(\text{раств})}^* = -nFE_{\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}}^* = -378.4 + 0.147T, \quad (4)$$

$$R^2 = 0.99.$$

где $\Delta G_{\text{SbCl}_3(\text{раств})}^*$ – парциальное изменение энергии Гиббса реакции образования в данном расплаве трихлорида сурьмы из простых веществ, кДж/моль, n – число электронов, F – число Фарадея.

Первый член уравнения (4) является энтальпией реакции образования трихлорида сурьмы из элементов в виде разбавленного раствора ($\Delta H^* = -378.4$ кДж/моль), а сомножитель перед температурой во втором члене уравнения (4) – стандартной энтропией реакции ($S^* = -147$ Дж/(моль град)).

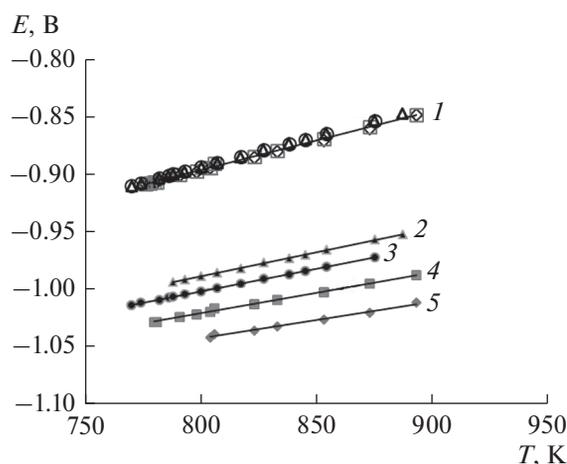


Рис. 2. Температурная зависимость электродных потенциалов сурьмы в расплаве KCl–PbCl₂. 1 – условный стандартный потенциал сурьмы; равновесные потенциалы при концентрациях трихлорида висмута в расплаве, мол. %: 2 – 1.60; 3 – 0.90; 4 – 0.43; 5 – 0.17.

Стандартная теплота образования твердого трихлорида сурьмы составляет -381.2 кДж/моль [13]. Отсюда можно определить теплоту растворения SbCl_3 в расплавленном электролите, которая равна 2.8 кДж/моль. В свою очередь, теплота растворения трихлорида сурьмы складывается из теплоты плавления этой соли ($\Delta H_{\text{пл}} = 12.5$ кДж/моль [13]) и теплоты смешения жидкого трихлорида сурьмы с эквимолярной смесью хлоридов калия и свинца. Следовательно, энтальпия смешения жидкого трихлорида сурьмы с эквимолярным расплавом KCl–PbCl₂ составляет $\Delta H_{\text{смеш}} = 15.3$ кДж/моль. На основании полученных данных можно предположить, что имеется взаимодействие при растворении жидкого трихлорида сурьмы с эквимолярной смесью хлоридов калия и свинца.

Используя данные по равновесным потенциалам сплавов Pb–Sb [14] и условные стандартные потенциалы сурьмы и свинца в данном расплаве можно рассчитать термодинамические коэффициенты разделения этих металлов [15]:

$$\theta = \frac{c_{\text{Pb}^{2+}}c_{\text{Sb}(\text{Pb-Sb})}}{c_{\text{Pb}(\text{Pb-Sb})}c_{\text{Sb}^{3+}}}, \quad (5)$$

где θ – коэффициент разделения, $c_{\text{Pb}^{2+}}$ – концентрация ионов свинца в электролите, $c_{\text{Sb}^{3+}}$ – концентрация

Таблица 1. Уравнения Нернста и степень окисления сурьмы в эквимолярном расплаве KCl–PbCl₂

T, K	$E = E^* + (RT/nF)\ln c_{\text{SbCl}_3}$	R^2	N	$n_{\text{анод. раст}}$
775	$E = 0.906 - 0.0219\ln c_{\text{SbCl}_3}$	0.99	3.04	2.99
800	$E = 0.881 - 0.0231\ln c_{\text{SbCl}_3}$	0.98	2.98	2.98
825	$E = 0.875 - 0.0240\ln c_{\text{SbCl}_3}$	0.99	2.96	2.98
875	$E = 0.860 - 0.0254\ln c_{\text{SbCl}_3}$	0.98	2.97	3.00

Таблица 2. Расчетная концентрация ионов сурьмы в солевом расплаве

$c_{\text{Pb(Pb-Sb)}}$, М. Д.	$c_{\text{Sb}^{3+}}$, М. Д.
0.9	3.8×10^{-06}
0.8	1.1×10^{-05}
0.7	2.1×10^{-05}
0.47	8.8×10^{-05}
0.35	2.0×10^{-04}
0.2	9.3×10^{-04}

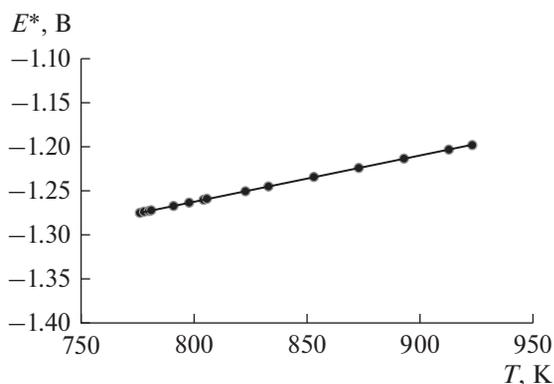
ция ионов сурьмы в электролите, $c_{\text{Sb(Pb-Sb)}}$ — концентрация сурьмы в сплаве Pb-Sb, $c_{\text{Pb(Pb-Sb)}}$ — концентрация свинца в сплаве Pb-Sb.

При выполнении условия равновесия сплава свинец-сурьма в расплаве KCl-PbCl₂ можно записать обменную реакцию сурьмы с хлоридом свинца:



$$c_{\text{Sb}^{3+}} = \sqrt{\exp\left[\frac{3F}{RT}\left(E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^* - E_{\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}}^* + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{\text{Pb(Pb-Sb)}}^3}{c_{\text{Pb}^{2+}}^3}\right) + \ln c_{\text{Sb(Pb-Sb)}}^2\right]}. \quad (8)$$

Коэффициент активности хлорида свинца в данном расплаве брали из работы [16]. Температурная зависимость условного стандартного потенциала свинца в расплаве KCl-PbCl₂ описывается уравнением $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^* = -(1.679) + (5.0 \times 10^{-4})T$ [17] и представлен на рис. 3. Результаты расчета концентраций ионов сурьмы в солевом расплаве по уравнению (8) в зависимости от содержания его в сплаве со свинцом приведены в табл. 2. Расчетные концентрации ионов сурьмы в расплаве увеличиваются при увеличении электроположительного металла в сплаве со свинцом, но не превышают 10^{-3} мол. %.

**Рис. 3.** Температурная зависимость условного стандартного потенциала свинца в расплаве KCl-PbCl₂.

В этом случае, из равенства электродных равновесных потенциалов, используя условные стандартные потенциалы сурьмы и свинца, получаем связь между концентрациями металлов в сплаве и концентрациями ионов сурьмы и свинца в расплаве:

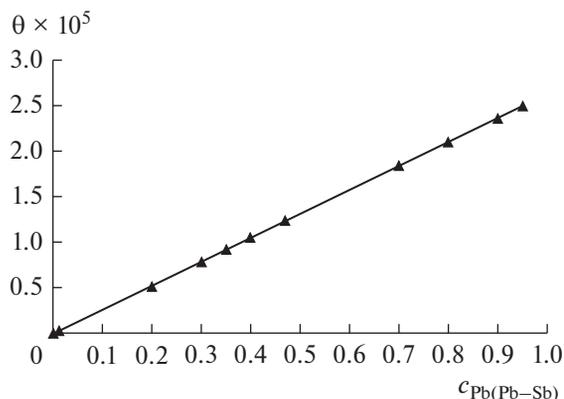
$$E_p = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^* + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{\text{Pb}^{2+}}^3}{c_{\text{Pb(Pb-Sb)}}^3} = E_{\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}}^* + \frac{RT}{3F} \ln \frac{c_{\text{Sb}^{3+}}^2}{c_{\text{Sb(Pb-Sb)}}^2}, \quad (7)$$

где E_p — равновесный электродный потенциал сплава, E_{Pb}^* — условный стандартный потенциал свинца, E_{Sb}^* — условный стандартный потенциал сурьмы, R — газовая постоянная, 8.31 Дж/(моль К).

Выполнив некоторые математические преобразования уравнения (7) получаем выражение для расчета концентрации ионов сурьмы в солевом расплаве:

На рис. 4 представлены результаты расчета коэффициентов разделения сплавов свинца и сурьмы в широкой области концентраций компонентов в сплаве.

В результате термодинамической оценки разделения двойных сплавов Pb-Sb, содержащих, например, 20 мол. % свинца, коэффициенты разделения составили 5.2×10^4 . Полученные данные свидетельствуют о термодинамической возможности электрохимического разделения сплавов свинца и сурьмы в хлоридном расплаве с использованием жидкометаллических электродов. В работе [6] показано, что при электролитическом ра-

**Рис. 4.** Зависимость коэффициента разделения от мольно-долевой концентрации компонентов в сплаве Pb-Sb.

финировании черного свинца, содержащего 2.0 мас. % сурьмы был получен катодный свинец марки С1 по ГОСТ 3778–98, а на аноде содержание сурьмы при этом увеличилось до 34 мас. %. Это подтверждает термодинамические оценки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ЭДС измерены равновесные потенциалы сурьмы в эквимольном расплаве $KCl-PbCl_2$ в интервале температур от 760 до 890 К для широкой области составов. Двумя методами установлено, что в исследованном диапазоне температур и концентраций трихлорида сурьмы в расплаве сурьма в электролите $KCl-PbCl_2$ находится преимущественно в трехвалентном состоянии. В исследуемом расплаве рассчитаны условные стандартные потенциалы сурьмы и термодинамические характеристики процесса растворения трихлорида сурьмы. Проведена термодинамическая оценка разделения двойных сплавов $Pb-Sb$ в широкой области концентраций компонентов в сплаве. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности разработки технологии по переработке вторичного сырья, содержащего металлические свинец и сурьму, электролитическим способом в расплавленных хлоридах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Проведенные исследования (частично) выполнены с использованием оборудования центра коллективного пользования “Состав вещества” ИВТЭ УрО РАН и совместной лаборатории УрФУ и ИВТЭ УрО РАН “Высокотемпературные устройства для распределительной электрохимической энергетики”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисоглебский, Ю.В., Галевский, Г.В., Минцис, М.Я., Сиразутдинов, Г.А. *Металлургия алюминия*, Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1999. [Borisoglebskij, Yu.V., Galevskij, G.V., Mincis, M.Ya., and Sirazutdinov, G.A., *Metallurgiya alyuminiya*, Novosibirsk: Nauka, Sibirskaya izdatel'skaya firma RAN, 1999.]
2. Зайков, Ю.П., Шуруп, Н.И., Суздальцев, А.В. *Высокотемпературная электрохимия кальция*. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. [Zajkov, Yu.P., Shurov, N.I., and Suzdal'cev, A.V., *Vysokotemperaturnaya ehlektrohimiya kal'ciya*, Ekaterinburg: RIO UrO RAN, 2013.]
3. Boyd, S. and Taylor, C., Chemical fundamentals and applications of molten salts, In: *Molten Salt Reactors and Thorium Energy*, Dolan, T.J., Ed., Amsterdam: Elsevier Science Ltd., 2017, p. 29. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101126-3.00003-8>
4. Омельчук, А.А. Электрохимическое рафинирование тяжелых цветных металлов. *Электрохимия*. 2010. Т. 46. С. 723. [Omel'chuk, A.A., Electrorefining of Heavy Nonferrous Metals in Molten Electrolytes, *Russ. J. Electrochem.*, 2010, vol. 46, p. 680.]
5. Омельчук, А.А. Тонкослойный электролиз в расплавленных электролитах. *Электрохимия*. 2007. Т. 43. С. 1060. [Omel'chuk, A.A., Thin-layered Electrolysis in Molten Electrolytes, *Russ. J. Electrochem.*, 2007, vol. 43, p. 1060.]
6. Arkhipov, P., Zaykov, Yu., Khalimullina, Yu., and Kholkina, A., Electrolytic Refining of Lead Molten Chloride Electrolytes, *Intern. J. Technol.*, 2017, vol. 8, p. 572.
7. Архипов, П.А., Зайков, Ю.П., Халимуллина, Ю.Р. Электролизер для тонкослойного рафинирования свинца в солевых расплавах. Пат. 2522920 (Россия), 2014. [Arkhipov, P.A., Zaykov, Yu.P., and Khalimullina, Yu.R., Electrolyzer for thin layer metallic lead electrolytic refining. Patent 2522920 (Russia), 2014.]
8. Делимарский, Ю.К., Марков, Б.Ф. *Электрохимия расплавленных солей*. М.: Metallurgizdat. 1960. [Delimarskiy, Yu.K. and Markov, B.F. *Electrochemistry of molten salts*, M.: Metallurgizdat, 1960.]
9. Делимарский, Ю.К., Зарубицкий, О.Г. *Электролитическое рафинирование тяжелых металлов в ионных расплавах*. М.: Metallurgiya. 1975. [Delimarskiy, Yu.K. and Zarubitskiy, O.G., *Electrolytic refining of heavy metals in ionic melts*, M.: Metallurgy, 1975.]
10. Laitinen, H.A. and Lui, C.H., An Electromotive Force Series in Molten Lithium Chloride-Potassium Chloride Eutectic, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, vol. 80, p. 1015.
11. Барабошкин, А.Н. *Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей*, М.: Наука, 1976. [Baraboshkin, A.N., *Electrocrystallization of metals from molten salts*, M.: Nauka, 1976.]
12. Смирнов, М.В. *Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах*. М.: Наука. 1973. [Smirnov, M.V., *Electrode potentials in chloride melts*, M.: Nauka, 1973.]
13. Рабинович, В.А., Хавин, З.Я. *Краткий химический справочник*. Л.: Химия. 1977. [Rabinovich, V.A. and Khavin, Z.Ya., *Short reference guide on chemistry*, L.: Khimiya, 1977.]
14. Зайков, Ю.П., Архипов, П.А., Плехнов, К.А., Ашихин, В.В., Халимуллина, Ю.Р. Термодинамические характеристики сплавов $Pb-Sb$. *Изв. Вузов. Цветная металлургия*. 2007. № 2. С. 11. [Zaikov, Yu.P., Arkhipov, P.A., Plekhanov, K.A., Ashikhin, V.V., and Khalimullina, Yu.R., Thermodynamic Characteristics of the $Pb-Sb$ Alloys, *Russ. J. Non-Ferrous Metals*, 2007, vol. 48, p. 92.]
15. Лебедев, В.А. *Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах*. Челябинск: Металлургия. Челябинское отделение. 1993. [Lebedev, V.A., *Selectivity of liquid metal electrodes in molten halides*, Chelyabinsk: Metallurgy, Chelyabinskaya Branch, 1993.]
16. Лантратов, М.Ф., Алабышев, А.Ф. Активность хлористого свинца в растворах с хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов. *Журн. прикл. химии*. 1953. Т. 26. № 3. С. 263. [Lantratov, M.F. and Alabyshev, A.F., Activity of chlorine lead in alkali and alkali-earth metal chloride solutions, *Russ. J. Appl. Chem.*, 1953, vol. 26, no. 3, p. 263.]
17. Халимуллина, Ю.Р., Зайков, Ю.П., Архипов, П.А., Ашихин, В.В., Скопов, Г.В., Холкина, А.С., Молчанова, Н.Г. Равновесные потенциалы сплавов $Pb-Bi$ в расплаве $KCl-PbCl_2$. *Расплавы*. 2010. № 5. С. 32.

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ МЕТАЛЛОНАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ 1-ВИНИЛИМИДАЗОЛА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2020 г. С. А. Саргисян^а, *, Т. С. Саргсян^б, К. М. Хизанцян^а, И. Г. Агаджанян^а,
А. С. Саркисян^б, К. С. Маргарян^б

^аНациональный политехнический университет Армении, ул. Теряна, 105, Ереван, 0009 Армения

^бЕреванский государственный медицинский университет им. М. Гераци, ул. Корьюна, 2, Ереван, 0025 Армения

*e-mail: artsar86@mail.ru

Поступила в редакцию 25.01.2019 г.

После доработки 11.07.2019 г.

Принята к публикации 29.07.2019 г.

Показана возможность электрохимического синтеза нанокompозитов и нанокompозитных пленок на чисто железном и стальном электродах на основе сополимера 1-винилимидазола и акриловой кислоты в присутствии хитозана. С помощью УФ и ИК-спектроскопии, рентгенографического и элементного анализов установлены состав и структура нанокompозитов. Установлено, что растворимость нанокompозитов обусловлена внутримолекулярным взаимодействием макромолекул сополимера 1-винилимидазол-акриловая кислота с наночастицами золота. Термическое разложение нанокompозитов имеет стадийный характер.

Ключевые слова: нанокompозит, 1-винилимидазол, акриловая кислота, нанокompозитная пленка, электросинтез, электросополимеризация

DOI: 10.31857/S0424857020010077

1. ВВЕДЕНИЕ

Синтез кластеров и наночастиц металлов в полимерных матрицах является одним из интенсивно развивающихся направлений получения наноструктурированных металлосодержащих систем.

Особый интерес к наночастицам металлов объясняется их необычными физико-химическими свойствами, отличающимися от свойств массивного металла и широким разнообразием потенциального использования в сфере биомедицины, катализа, электроники и др. [1–4].

Полимеры могут не только стабилизировать дисперсные системы, но и принимать непосредственное участие в их формировании [5, 6].

Для формирования таких частиц на электроде применяются электрохимические методы, которые подробно описано в работе [7].

Основной задачей при получении наночастиц металлов является подавление их агрегации. Механизмом стабилизации наноразмерных частиц (НРЧ) полимерами является их адсорбция на поверхности наночастиц и формирование защитного адсорбционного слоя, который препятствует их агрегации [1–4, 8]. Жесткость и прочность защитного полимерного слоя, его пространственная протяженность, а также взаимодействие вы-

сокомолекулярного соединения с частицей является основной характеристикой эффективности стабилизации НРЧ.

Среди азотсодержащих гетероциклических мономеров особое место занимает 1-винил-имидазол (**ВИМ**), гомополимеры и сополимеры которого обладают такими ценными свойствами как: гидрофильность, способность к комплексообразованию и кватернизации, химическая стабильность, биосовместимость, тромборезистентность и т.д. Поли-1-винил-имидазол является нетоксичным ($LD_{50} > 3500$ мг/кг), водорастворимым полимером и может служить эффективной матрицей для синтеза металлосодержащих композиционных полимеров и полимерных покрытий [9–11].

В работе [11, 12] показана возможность электрохимического синтеза металлосодержащих полимерных композитов и покрытий на основе (со)полимеров 1-винил-1,2,4-триазола и 1-винилимидазола.

Целью данной работы является электросинтез золотосодержащих нанокompозитов на основе электросополимеризации 1-винилимидазола и акриловой кислоты на чисто железном и стальном электродах и изучения их структур.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимическое инициирование полимеризации проводили в стеклянных электролизерах без диафрагмы при гальваностатических ($j = 1-20$ мА/см²) и потенциостатических [$E = -0.1...-1.2$ В, (х. с. э.)] режимах. ИК-спектры полимеров и наноконкомпозитов снимали на спектрометрах Specord M-80 и Bruker Vartex 70 используя мелкодисперсные порошки, запрессованные в таблетки с КВг. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 35VV/VIS.

Содержание металла в композитах определяли методом элементного и атомно-адсорбционного анализа на спектрометре Perkin Elmer Analyst 200. Распределение наночастиц золота определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) Leo 906E (Германия).

Рентгенографический анализ выполнен на порошковом дифрактометре D8 ADVANCE (Cu-излучения). Термогравиметрический анализ выполняли на дериватографе MOM системы Паулик—Паулик—Эрдей Венгрия, скорость повышения температуры 5 град/мин.

Использованный в данной работе 1-винилимидазол синтезировали по методике описанной в [13], а акриловую кислоту (АК) очищали по методике описанной в [14].

Общая методика электросинтеза наноконкомпозитов и покрытий. В стеклянной электролитической ячейке емкостью 50 мл проводили электролиз [$E = -0.1...-1.2$ В (х. с. э.) или $j = 1-20$ мА/см²] в водном или водноэтанольном растворах содержащие 0.5–1 моль/л 1-винилимидазола, 0.5–1 моль/л акриловой кислоты, 1.5–4 ммоль/л HAuCl_4 , 0.02–0.05% ТБОБК и в некоторых случаях 0.05–0.07 мас. % хитозана. В качестве рабочего электрода использовали чисто железную или стальную пластину площадью 1–2 см², а в качестве анода — платиновую или стеклоуглеродную (СУ-12, СУ-20) пластину той же площадью. При больших плотностях тока $j > 10$ мА/см² наноконкомпозит осаждался на дне электролизера. После окончания электрополимеризации снимали электродный пакет, отделяли катод с образовавшимся покрытием, тщательно промывали дистиллированной водой и сушили до постоянной массы. Синтезированные пленки с включением золота имели сиреневую окраску, что подтверждает наличие в них золота.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Электросинтез наноконкомпозитов и наноконкомпозитных покрытий на чисто железном и стальном электродах, содержащих золото, проводили элект-

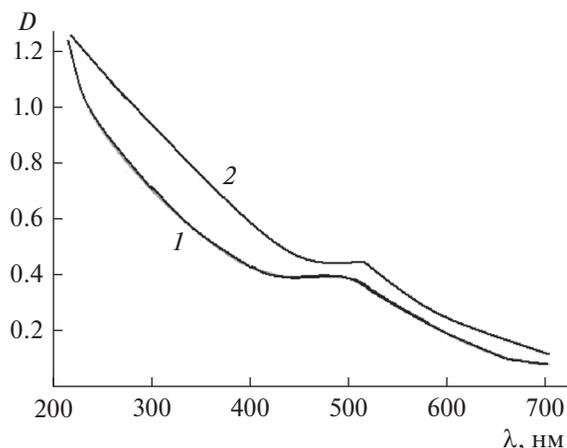


Рис. 1. Электронные спектры поглощения наноконкомпозитов золота, 1 – 4.3% (Au), 2 – 5.7% Au.

рохимическим методом при электрополимеризации 1-винилимидазола (ВИМ) с акриловой кислотой (АК), в некоторых случаях в присутствии хитозана, который ускоряет процесс восстановления частиц металла.

Нами показано, что при электролизе в водных и водно-этанольных растворах ВИМ и АК при различных соотношениях в присутствии золотохлористоводородной кислоты (в некоторых случаях в присутствии хитозана) на чисто железном и стальном электродах происходит формирование наноконкомпозитов и наноконкомпозитных покрытий, содержащих золото, при наличии инициатора полимеризации пероксидного типа например, 4-третбутилперокси-оксобутановой кислоты (ТБОБК).

Синтезированные наноконкомпозитные покрытия на электродах после сушки становятся нерастворимыми в воде и органических растворителях.

В УФ спектрах сополимерных наноконкомпозитных покрытий появляются полосы плазменного поглощения с максимумом в области 517–521 нм, характерным для систем с изолированными металлическими наночастицами золота (рис. 1).

Образование металлических наночастиц золота в композите также подтверждено результатом рентгенофазового анализа (рис. 2), присутствуют соответствующие реплики, которые приведены в работе [15].

В ИК-спектрах синтезированных наноконкомпозитов, обнаружена серия полос поглощения в областях 630 (C–N), 680 (C–H), 910 (C=C) см⁻¹ плоскостные деформационные и валентные колебания имидазольного кольца 1072, 1080 (C–N), 1288 (C–H), 1435 (C=C), 1545 см⁻¹ скелетное колебание гетерокольца.

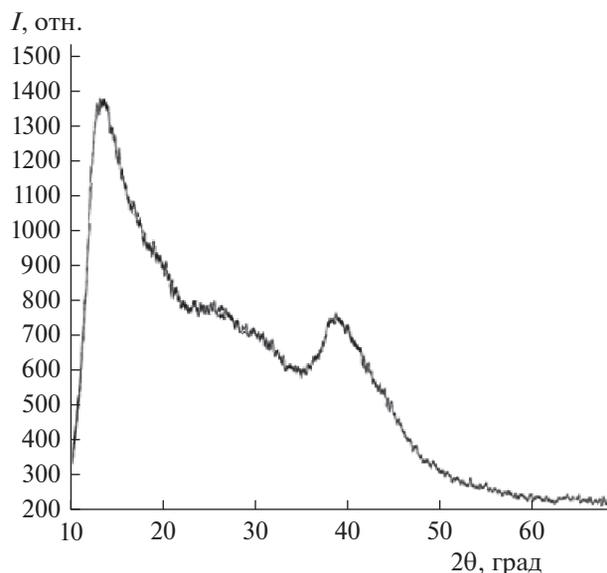


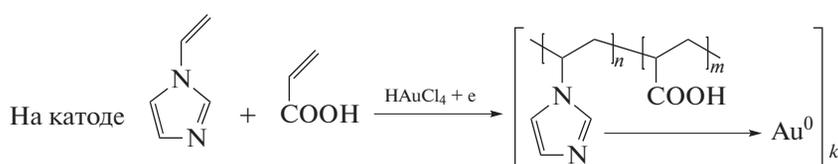
Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма нанокompозита с наночастицами золота в сополимере.

Исчезновение —C=C— связи винильной группы при 1650 см^{-1} свидетельствует о протекании сополимеризации с раскрытием двойных связей.

Интенсивная полоса в спектрах при 1710 см^{-1} , свидетельствует о том, что в сополимерах карбоксильная группа АК находится в неионизированном состоянии. В нанокompозитах количество неионизированных карбоксильных (—COOH)

групп существенно снижается, при этом появляется новая полоса поглощения при 1578 см^{-1} характерная валентным колебаниям карбоксилат-аниона (—COO^-).

Полученные в работе данные свидетельствуют о том, что вероятно образуется нанокompозит следующего строения



По данным просвечивающей электронной микроскопии наночастицы золота равномерно распределены в полимерной матрице, представляющие собой умеренно полидисперсные кристаллические образования размером $2\text{—}10\text{ нм}$, преимущественно $2\text{—}4\text{ нм}$ (75%) (рис. 3).

Растворимость нанокompозитов обусловлена внутримолекулярным взаимодействием макромолекул ВИМ-АК с наночастицами золота, за счет чего формируется достаточно развернутые в растворе относительно неплотные полимерные клубки, поскольку наночастицы, участвующих в координационном взаимодействии, немного [1, 15].

Полимерные клубки представляют собой более компактное конформационное состояние макромолекул полимерного нанокompозита по сравнению с исходным сополимером, которое возникает за счет частичной сшивки наноразмерными частицами. Увеличение содержания золота в нанокompозите выше 8% приводит сначала к ча-

стичной, а затем и полной потери растворимости. Это, по-видимому, обусловлено усилением межмолекулярного взаимодействия вследствие сшивки полимерных макромолекул с наночастицами металла под действием множественных кооперативных сил. Следует отметить, что межмолекулярные взаимодействия макромолекул с поверхностными атомами золотых наночастиц составляет существенную конкуренцию процессу гидратации сополимера [16].

Поскольку растворимость сополимера обусловлена образованием водородных связей азольного кольца и карбоксильных групп, то при увеличении их количества растворимость нанокompозита уменьшается.

Термогравиметрические исследование показали, что в интервале температур $\approx 250\text{—}350^\circ\text{C}$ нанокompозиты золота сополимера ВИМ-АК на $10\text{—}15^\circ\text{C}$ менее термостабильны, чем исходный сополимер (рис. 4).

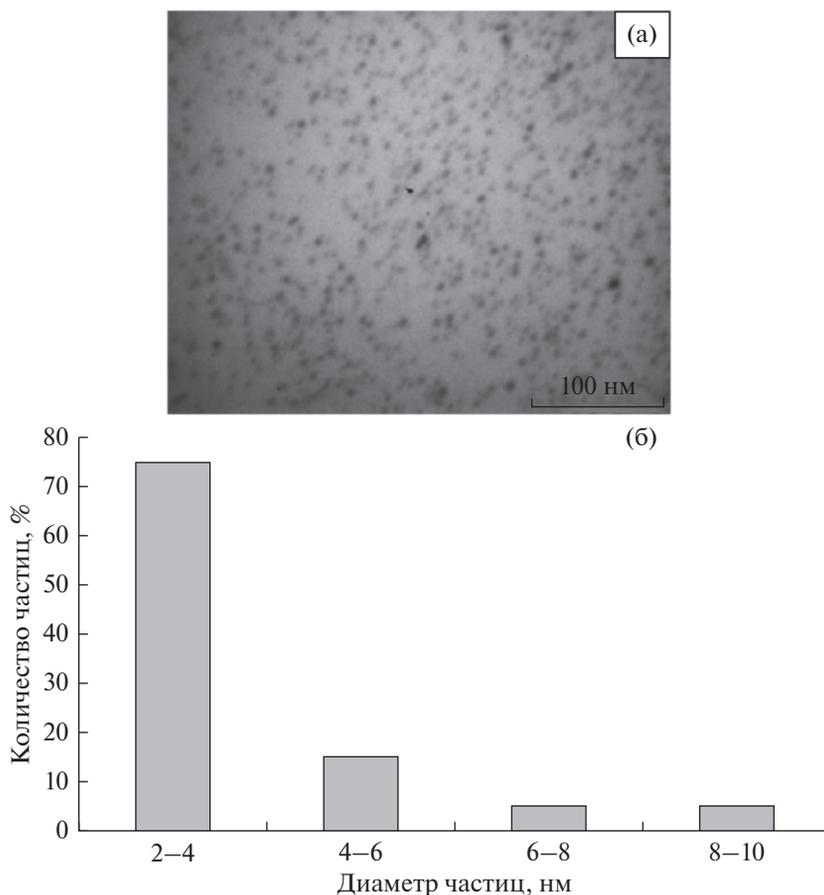


Рис. 3. ПЭМ микрофотография нанокompозита (а) и диаграмма распределения наночастиц золота по размерам в нанокompозите (б).

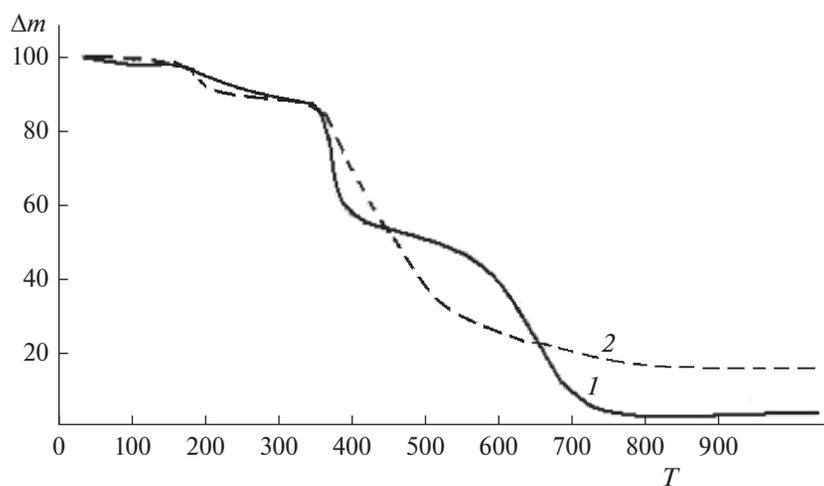


Рис. 4. Термогравиметрические кривые исходного сополимера ВИМ-АК (1) и нанокompозита (2), Δm – потеря вес. %, T – температура (°C).

Начало термодеструкции сополимера ВИМ-АК начинается $\approx 350^\circ\text{C}$ и кончается при температуре $\approx 550\text{--}580^\circ\text{C}$ с потерей массы $\approx 70\%$. Характер термического распада отличается от деструкции исходного сополимера ВИМ-АК, который заканчивается при температуре $\approx 700^\circ\text{C}$.

Наблюдаемые изменения, вероятно, связаны с каталитическими свойствами металлических наночастиц, которые проявляются в понижении энергии активации термодеструкции и окислении полимерной матрицы. Аналогичные явления наблюдались в работах [15, 17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность формирования нанокompозитов и нанокompозитных покрытой золота электрохимическим методом на основе ВИМ и АК на чисто железном и стальном электродах.

По данным просвечивающей электронной микроскопии наночастицы золота равномерно распределены в полимерной матрице.

Растворимость нанокompозитов обусловлена внутримолекулярным взаимодействием макромолекул ВИМ-АК с наночастицами золота.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного комитета по науке МОН Армении. Грант № 18Т-1G-132.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликтов интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло, А.Д., Розенберг, А.С., Уфлянд, И.Е. *Наночастицы металлов в полимерах*. М.: Химия, 2000. 672 с. [Pomogaylo, A.D., Rosenberg, A.S., and Uflyand, I.E., *Metal nanoparticles in polymers*, M.: Chemistry, 2000, 672 p.]
2. Holze, R. and Wu, Y.P., Electrochemistry of electroactive materials, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 122, p. 93.
3. Rao, C.N.R., Muller, A., and Cheetham, A.K., *The Chemistry of Nanomaterials*, Weinheim: Wiley, WCH-Verlag, 2004, 471 p.
4. Волков, В.В., Кравченко, Т.А., Ролдугин, В.И. Наночастицы металлов в полимерных каталитических мембранах и ионообменных системах для глубокой очистки воды от молекулярного кислорода. *Успехи химии*. 2013. Т. 82. № 5. С. 465. [Volkov, V.V., Kravchenko, T.A., and Roldughin V.I., Metal nanoparticles in catalytic polymer membranes and ion-exchange systems for advanced purification of water from molecular oxygen, *Russ. chem. rev.*, 2013, vol. 82, no. 5, p. 465.]
5. Анненков, В.В., Филина, Е.А., Даниловцева, Е.Н. и др. Комплексы поли-1-винилимидазола и ионов алюминия в водной среде. *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2002. Т. 44. № 10. С. 1819. [Annenkov, V.V., Filina, E.A., Danilovtseva, E.N. et al., Complexes of poly(1-vinylimidazole) with aluminum ions in aqueous media, *Polymer Science, Series A*, 2002, vol. 44, no. 10, p. 1088.]
6. Изаак, Т.И., Бабкина, О.В., Лямина, Г.В., Светличный, В.А. Формирование пористых никельсодержащих полиакрилатных нанокompозитов. *Журн. физической химии*. 2008. Т. 82. № 12. С. 2341. [Izaak, T.I., Babkina, O.V., Lyamina, G.V., and Svetlichnyi, V.A., The formation of porous nickel-containing polyacrylate nanocomposites, *Russian J. Physical Chemistry A*, 2008, vol. 82, no. 12, p. 2111.]
7. Петрий, О.А. Электросинтез наноструктур и наноматериалов. *Успехи химии*. 2015. Т. 84. № 2. С. 159. [Petrii, O.A., Electrosynthesis of nanostructures and nanomaterials., *Russ. chem.rev.*, 2015, vol. 84, no. 2, p. 159.]
8. Hirai, Y. and Toshima, N., *Polymeric Materials Encyclopedia*, ed. by J.C. Salamone, Tokyo: Boca Raton CRC Press, 1996, vol. 2, p. 1310.
9. Mahouche-Cherguia, S., Guerrouachea, M., Garbeniera, B., and Chehimib, M.M., *Coll and Surf. A: Physicochem and Eng. Aspect*, 2013, vol. 439, p. 43.
10. Маргарян, К.С., Саргисян, С.А., Саркисян, А.С. Электросинтез металлсодержащих полимерных покрытий на основе 1-винилимидазола и акриламида. *Журн. прикладной химии*. 2016. Т. 89. Вып. 8. С. 1011. [Margaryan, K.S., Sargsyan, S.H., and Sargsyan, A.S., Electrosynthesis of Metal-containing Polymeric Coatings Based on 1-Vinylimidazole and Acrylamide, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2016, vol. 89, no. 8, p. 1261.]
11. Маргарян, К.С., Саргисян, С.А., Саркисян, А.С. Электросинтез нанокompозитных полимерных покрытий на основе 1-винил-1,2,4-триазола с кротоновым альдегидом. *Журнал прикладной химии*. 2016. Т. 89. Вып. 9. С. 1222. [Margaryan, K.S., Sargsyan, S.H., and Sargsyan, A.S., Electrosynthesis of Nanocomposite Polymeric Coatings Based on 1-Vinyl-1,2,4-triazole-Crotonaldehyde Copolymers, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2016, vol. 89, no. 9, p. 1556.]
12. Саргисян, С.А., Маргарян, К.С., Саркисян, А.С. Металлсодержащие нанокompозиты на основе сополимера 1-винил-1,2,4-триазола с кротоновой кислотой. *Журн. прикладной химии*. 2018. Т. 91. Вып. 2. С. 263. [Sargsyan, S.H., Margaryan, K.S., and Sargsyan, A.S., Metal-Containing Nanocomposites Based on 1-Vinyl-1,2,4-triazole-Crotonic Acid Copolymer, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2018, vol. 91, no. 2, p. 310.]
13. Хачатрян, С.Ф., Атарян, О.С., Мацоян, М.С., Киноян, Ф.С., Асратян, Г.В. Новый метод синтеза N-винилимидазола. *Хим. журн. Армении*. 2005. Т. 58(1–2). С. 134.
14. Вацулик, П.В. *Химия мономеров*: В 2 т. Т. 1, М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 738 с.
15. Прозорова, Г.Ф., Коржова, С.А. Конькова, Т.В. и др. Синтез и свойства нанокompозитов серебра и золота в матрице поли-1винил-1,2,4-триазола. *Журн. структурной химии*. 2010. Т. 51. С. 109.
16. Сафронов, А.П., Тагер, А.А., Шарина, С.В., Лопырев, В.А., Ермакова, Т.Г., Татарова, Л.А., Кашик, Т.Н. Природа гидратации в водных растворах поли-1-винилазолов. *Высокомолекулярные соединения. А*. 1989. Т. 31. № 12. С. 2662.
17. Поздняков, А.С., Емельянов, А.И., Ермакова, Т.Г., Прозорова, Г.Ф. Функциональные полимерные нанокompозиты, содержащие триазольные и карбоксильные группы. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2014. Т. 56. № 2. С. 226. [Pozdnyakov, A.S., Emelyanov, A.I., Ermakova, T.G., and Prozorova, G.F., Functional polymer nanocomposites containing triazole and carboxyl groups, *Polymer Science. Series B*, 2014, vol. 56, no. 2, p. 238.]