

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ЭЛЕКТРОЛИЗА НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА СЕРЕБРЕНИЯ

Значительно возросший в последние годы интерес к получению микро- и наноструктур связан с их размерами, определяющими уникальные свойства материалов и их применения в различных отраслях науки. Так, все более широкое применение в микро- и наноэлектронике находят наноструктурированные материалы, например, серебряные нанопроволоки (нанонити), что связано с разработкой наноразмерных электронно-фотонных элементов и приборов на основе плазмонных эффектов в наночастицах.

Электрохимическое осаждение является одним из широко используемых методов осаждения металлов и сплавов в нанопоры с получением нанонитей с контролем стехиометрии и большим отношением длины поры к ее диаметру. Проведенный анализ показал перспективность использования темплатного синтеза при формировании металлических наноструктур и позволил наметить пути решения задачи получения наноматериалов в условиях нестационарного электролиза [1, 2].

При локальном электроосаждении в поры матрицы сталкиваются с решением вопросов ограничения скорости роста, обусловленного диффузией и миграцией в порах, и равномерного заполнения металлом нанопор, что относится как к общим кинетическим закономерностям, так и к области кинетики процесса в условиях ограниченного массопереноса при размерном осаждении.

Проведено исследование механизма и кинетических закономерностей процесса серебрения в роданидном электролите на постоянном и импульсном токе и при воздействии ультразвука, которое включало изучение катодных поляризационных кривых и определение механизма разряда. Поляризационные кривые снимались в потенциодинамическом и гальваностатическом режимах с помощью импульсного потенциостата-гальваностата «Elins P-45X» при скорости развертки потенциала 5 мВ/сек. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, вспомогательным – платиновая проволока. Перемешивание электролита осуществляли при помощи магнитной мешалки и в ультразвуковой ванне с частотой ультразвуковых колебаний (УЗК) 38 кГц.

Как следует из рисунка 1, зависимость потенциала катода от плотности тока в случае электролитического выделения серебра подчиняется уравнениям смешанной кинетики. Увеличение плотности тока приводит к резкому росту потенциала и возникновению диффузионного предельного тока вследствие концентрационных ограничений скорости реакции, так как его величина изменяется при перемешивании.

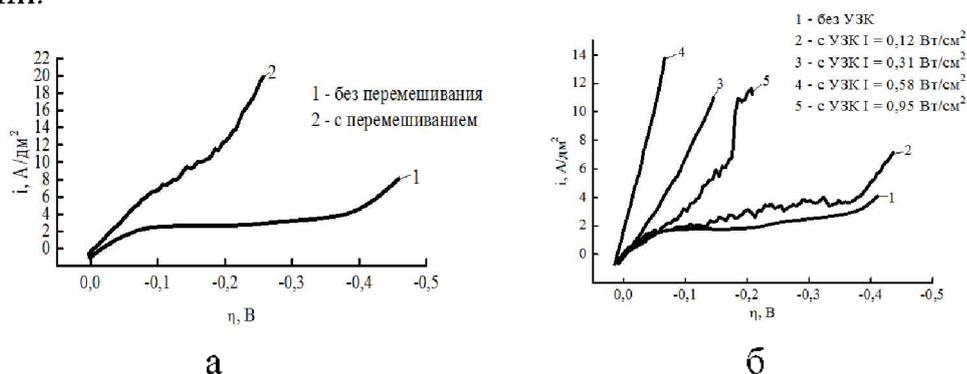


Рис. 1 – Влияние перемешивания электролита (а) и интенсивности (амплитуды) ультразвука (б) на поляризацию серебряного катода

При локальном осаждении в поры мембраны это приводит к значительной неравномерности слоя и появлению дендритов на поверхности мембраны, что накладывает ограничения на использование электроосаждения на постоянном токе. Улучшение условий массопереноса через стенки пор, особенно нанометровых размеров, способствует повышению скорости, степени и равномерности заполнения пор мембраны, снижению вероятности появления дендритов на поверхности мембраны. Установлено, что электроосаждение в нанопоры при воздействии ультразвука имеет значительные преимущества по сравнению с механическим перемешиванием для улучшения обмена электролита в условиях ограниченного массопереноса.

С увеличением интенсивности (амплитуды) ультразвуковых колебаний наблюдается снижение перенапряжения выделения меди и рост предельного диффузионного тока (рисунок 1б). Это обусловлено дегазацией электролита и его интенсивным перемешиванием в ультразвуковом поле за счет возникновения акустических течений, вызывающих унос ионов из двойного электрического слоя (ДЭС) и уменьшение его толщины, что обеспечивает высокую скорость переноса вещества диффузией к поверхности электрода, а, следовательно, увеличение выхода по току и допустимой плотности тока осаждения. Установлено, что применение УЗК при наноразмерном осаждении позволяет интенсифицировать обмен электролита и облегчить диффузию ионов, что особенно важно в условиях темплатного синтеза, когда стенки пор затрудняют диффузию ионов, снижают величину предельного тока, что приводит к значительной неравномерности слоя, появлению дендритов на поверхности мембраны.

Перспективным представляется использование для темплатного синтеза импульсных режимов осаждения. Исследование кинетики осаждения серебра в условиях нестационарного электролиза проводилось путем регистрации электродных потенциалов при различных параметрах поляризующего тока и условиях осаждения. Установлено, что осаждение на импульсном токе позволяет снизить катодную поляризацию выделения серебра (рисунок 2а) и увеличить в зависимости от частоты и скважности импульсного тока в 1,3-10 раз величину предельного тока. При одинаковой средней плотности тока импульсное осаждение металлов происходит при более высоких мгновенных значениях катодных потенциалов, так как вследствие перерывов в осаждении импульсная плотность тока превышает в q раз среднее значение.

Деполаризующее действие импульсного тока на катодную поляризацию при осаждении серебра происходит в связи с тем, что во время короткого импульса тока концентрация ионов металла в прикатодном слое не успевает снизиться до уровня, полученного на постоянном токе при равных энергетических условиях ($i_{\max}=i$). Увеличение частоты импульсного тока приводит к повышению величины предельного тока, деполаризации процесса и сужению размаха колебаний поляризации. При снижении частоты реактивная проводимость электрода уменьшается, емкостной ток также уменьшается, возрастает фарадеевская составляющая тока, что и приводит к увеличению максимального значения поляризации.

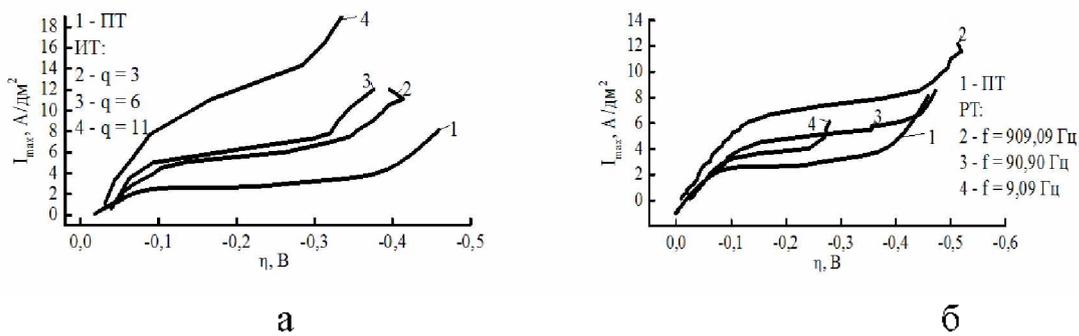


Рис. 2 – Зависимость поляризационных характеристик серебряного катода от скважности импульсного (а) и частоте реверсированного (б) тока, коэффициент заполнения 0,9

На рисунке 3 приведены хронопотенциограммы процесса серебрения в роданидном электролите при различных режимах импульсного тока, позволяющие более детально рассмотреть особенности формирования серебряных осадков в условиях импульсного электролиза. В частности, при высокой частоте во время паузы потенциал не падает до нуля и происходит осаждение при более низкой плотности тока, что позволяет увеличить скорость осаждения.

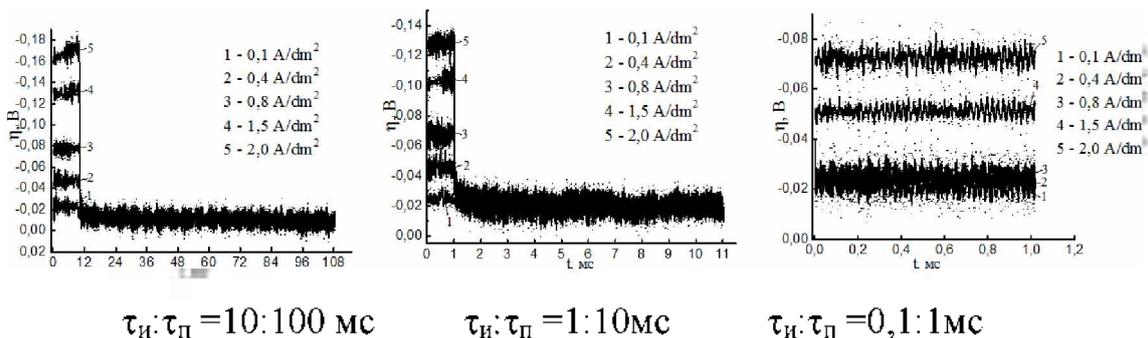


Рис. 3 Хронопотенциограммы процесса серебрения на импульсном токе

Реверсированный ток повышает величину диффузионного предельного тока и снижает перенапряжение выделения серебра, смещая влево поляризационную кривую (рисунок 2б). Увеличение частоты и плотности обратного тока повышает предельный ток, позволяет интенсифицировать процесс электроосаждения и повысить эксплуатационные свойства покрытий. Реверсирование тока увеличивает равномерность заполнения пор вследствие преимущественного растворения во время обратного импульса участков с наибольшим количеством осажденного металла, разрушения концентрационной катодной поляризации и улучшения условий массопереноса.

Проведенные исследования позволили сделать вывод о перспективности использования нестационарных режимов электролиза для получения наноматериалов методом размерного электроосаждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sauer G. et al. Highly ordered monocristalline silver nanowirearrays. In: Appl. Phys., 2002, vol. 91, N. 5, p. 3243-3247.
2. Yin A. J. et al. Fabrication of highly ordered metallic nanowire arrays by electrodeposition. In: Appl. Phys. Lett., 2001, vol. 79, p. 1039.