О размерном эффекте скорости коррозии ансамбля нанопроводов меди. Часть I. Изменение коррозионного потенциала

В.А. Мырзак, П.Г. Глоба, С.П. Сидельникова, А.И. Дикусар

Институт прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: dikusar@phys.asm.md

При импульсном получении ансамбля нанопроводов меди из пирофосфатного электролита методом электрохимического темплатного синтеза при длительной паузе происходит коррозия осаждаемого металла. Измерением коррозионных потенциалов показано, что скорость коррозии этих материалов в различных коррозионных средах зависела от размера пор. Размерный эффект скорости коррозии объясняется наличием диффузионных ограничений электродного процесса одной из сопряжённых стадий: анодного растворения металла или восстановления окислителя.

УДК 541.138.2+621.9.047.7

Одним из методов получения наноматериалов является электроосаждение металлов в поры мембраны из оксида алюминия [1–5]. При большом отношении глубины поры к диаметру (порядка тысячи) возникает проблема заполнения пор металлом по всей их глубине из-за диффузионных ограничений разряжающихся ионов. Применение импульсного тока позволяет увеличить концентрацию восстанавливающихся ионов за счет их диффузии к поверхности разряда в период паузы. Однако этот метод имеет ограничения [5, 6]. После паузы определенной величины скорость процесса восстановления начинает уменьшаться до полного его прекращения. Степень заполнения пор металлом снижается с уменьшением их диаметра пор. Одной из причин, приводящей к уменьшению скорости восстановления меди, может быть её коррозия.

Коррозия материала в паузе при импульсном осаждении не является чем-то необычным. О существовании такой возможности отмечалось неоднократно [7]. Однако из [5, 6] следовало, что в условиях импульсного электроосаждения нанопроводов имеет место не только коррозия в паузе, но и наблюдается размерный эффект скорости коррозии, при котором она увеличивается с уменьшением диаметра пор.

Общая характеристика и систематизация размерных эффектов в электрохимических системах приведены в [8]. Показано, что в условиях диффузионных ограничений скоростей электродных реакций могут проявляться размерно-зависимые свойства. В случае коррозии металла с кислородной деполяризацией (что наблюдалось в [5, 6]) электрохимическое восстановление растворенного кислорода в широкой области потенциалов контролируется диффузией, для таких электрохимических систем должны наблюдаться размерно-зависимые свойства, в том числе и размерный эффект скорости коррозии.

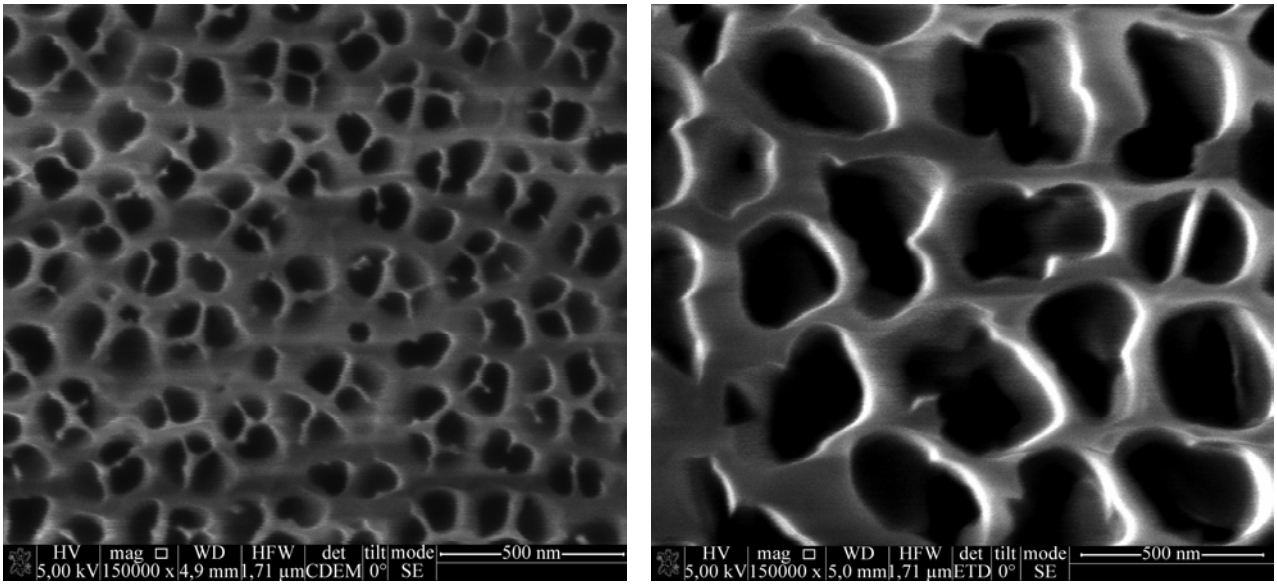
Задача представленной работы – исследование скорости коррозии ансамбля нанопроводов меди различных размеров в пирофосфатном электролите и сульфатно-хлоридном растворе, моделирующем коррозионную среду. Настоящая статья посвящена изучению возможных размерных эффектов в рассматриваемых системах на основе измерений коррозионных потенциалов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения ансамбля нанопроводов меди использовали коммерческие мембраны из оксида алюминия (компания Whatman) с номинальным диаметром пор 20, 100, 200 нм, толщиной ~ 50 мкм и пористостью ~ 50%. В качестве контакта на одну из сторон мембраны методом вакуумного напыления наносили серебро.

Исследование размеров пор и пористости поверхности мембраны с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN Vega (GB) показало, что мембраны из Al_2O_3 характеризовались: а) существенным разбросом диметра пор; б) переменным диаметром пор по высоте мембраны [9]. На рис. 1 показаны микрофотографии поверхности мембраны с разных сторон, одна из которых, так называемая «фильтрационная» сторона, имела существенно меньший диаметр пор, чем «нефильтрационная».

© Мырзак В.А., Глоба П.Г., Сидельникова С.П., Дикусар А.И., Электронная обработка материалов, 2012, **48**(5), 42–48.



а *б*

Рис. 1. Микрофотографии поверхности мембраны из Al_2O_3 с номинальным диаметром пор: 100 нм – «фильтрационная» сторона (а); 200 нм – «нефильтрационная» сторона (б).

Отличие измеренных размеров пор мембран от номинальных показано в табл. 1. При исследовании изменения коррозионных потенциалов ансамбля нанопроводов меди в качестве характерного размера использовали рассчитанный средний размер.

Таблица 1. Размеры диаметра пор исследуемых мембран

№	Номинальный размер, нм	Измеренный размер диаметра пор, нм		
		“Фильтрационная” сторона	“Нефильтрационная” сторона	Средний размер
1	20	36±6	142±17	88
2	100	116±34	231±15	173
3	200	143±18	258±25	200

Электроосаждение меди в поры мембраны осуществляли при импульсном токе плотностью 1 А/дм^2 в импульсе и времени импульса 0,5 с. Время паузы изменялось от 0,5 до 5 с. Осаждение проводили при t = 20±2°С из пирофосфатного электролита состава, г/л: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 12,5; $Na_4P_4O_7 \cdot 5H_2O$ – 100; pH = 8.

Электроосаждение проводили при нанесении серебряного контакта как на “фильтрационную”, так и “нефильтрационную” стороны мембран. Время осаждения подбиралось таким образом, чтобы мембраны были заполнены приблизительно наполовину их общей высоты, что позволяло, независимо от того, на какую сторону происходило осаждение, использовать в качестве характерного средний диаметр пор.

Для сравнительных исследований скорости коррозии покрытия меди (~ 5 мкм) наносили на массивные образцы различной площади, изготовленные из медной пластины. Электроосаждение проводили из того же электролита при постоянной плотности тока, равной 0,2 А/дм^2.

Изменение скорости коррозии при переходе от массивных поверхностей к поверхностям, представляющим собой ансамбль медных нанопроводов в матрице из оксида алюминия, оценивали путем измерения потенциала обесточенного электрода (потенциала открытой цепи, OCP), который рассматривали в качестве коррозионного потенциала [10]. Потенциал измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода с помощью потенциостата PARSTAT 2273 (Princeton Applied Research).

Измерение OCP осуществляли как в электролите осаждения (пирофосфатном), так и в растворе состава, г/л: Na_2SO_4 – 0,7; NaCl – 0,7, моделирующем коррозионную среду.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

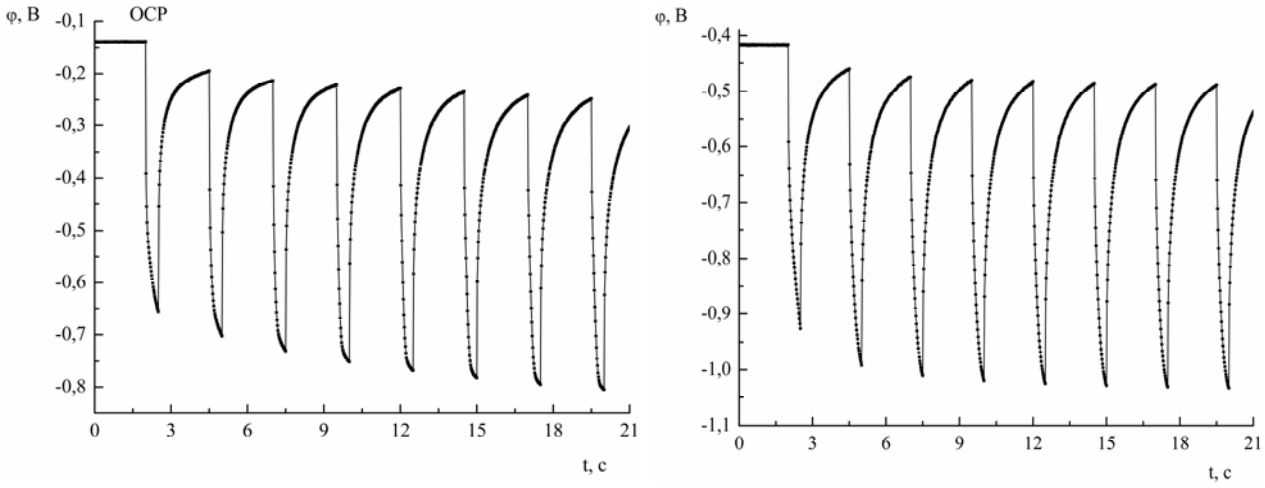
Исследования изменения во времени величины коррозионного потенциала массивных образцов с гальваническим покрытием меди в пирофосфатном электролите и в модельном растворе показали, что значения величины ОСР не зависят от площади поверхности исследуемых образцов электродов и составляют в среднем ~ –0,210 В в пирофосфатном электролите и –0,134 В – в модельном растворе (после одного часа выдержки). После длительной выдержки массивных образцов в модельном растворе (24 часа) ОСР смещался в положительную сторону и составлял –0,112 В (табл. 2).

Таблица 2. Влияние размера электрода на потенциал обесточенного электрода для объемных образцов

№	S, см^2	$ОСР_{осаж}$, 1,В	$ОСР_{ср}$, В	$ОСР_{NaCl+Na_2SO_4}$ – 1 ч., В	$ОСР_{ср}$, В	$ОСР_{NaCl+Na_2SO_4}$ – 24 ч,В	$ОСР_{ср}$, В
1	0,13	-0,205	-0,210±0,003	-0,142	-0,134±0,008	-0,130	-0,112±0,015
2	3,6	-0,210		-0,140		-0,101	
3	4,0	-0,212		-0,125		-0,098	
4	11,2	-0,212		-0,130		-0,112	

В процессе электроосаждения в поры мембран потенциал перед электроосаждением можно рассматривать в качестве коррозионного потенциала в этой среде. Видно, что он смещен в положительном направлении по сравнению с наблюдаемым для массивной поверхности (рис. 2,*а*). Но это может быть связано не только с размерным эффектом, но и с тем, что начальное осаждение происходит на поверхность серебра.

В процессе электроосаждения потенциал в паузе смещается в отрицательном направлении, что обусловлено, очевидно, замедленностью диффузии. Концентрация электроактивного компонента в поре не может быть полностью восстановлена во время паузы за счёт молекулярной диффузии. Это приводит к существенному смещению в отрицательную сторону как потенциала в паузе, так и потенциала электроосаждения при длительном осаждении (рис. 2,*б*).



а *б*

Рис. 2. Кривые потенциал-время при импульсном электроосаждении меди (время импульса – 0,5 с, время паузы – 2 с) из пирофосфатного раствора в мембрану с диаметром пор 88 нм при i_k = 1 А/дм^2: а – начало электроосаждения; б – конец электроосаждения.

При длительной выдержке ансамбля нанопроводов в электролите осаждения без тока (5, 15, 25 мин, рис. 3, кривые *1–3* соответственно) значения потенциалов осаждения и коррозионного потенциала смещаются в положительную сторону, что связано с дополнительной диффузией разряжающихся ионов из объёма раствора к поверхности. Смещение потенциалов тем больше, чем больше время нахождения в электролите без тока.

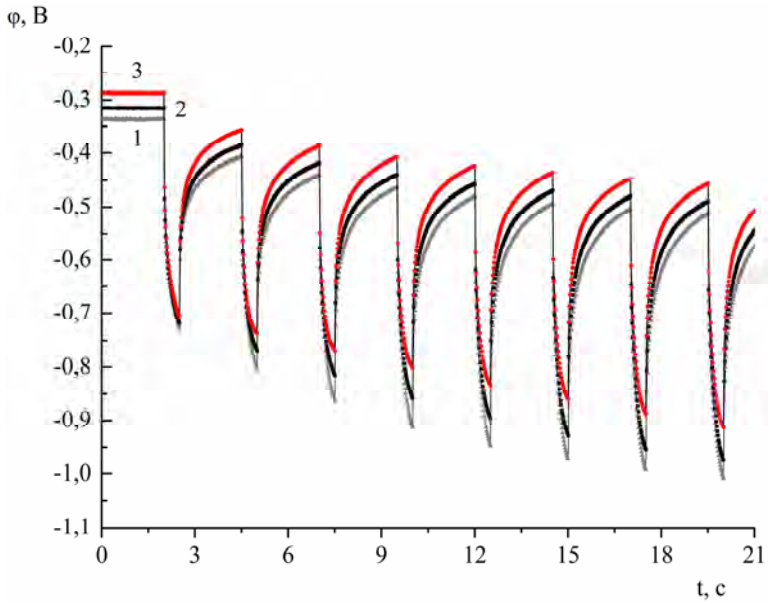


Рис. 3. Кривые потенциал-время при импульсном электроосаждении меди (время импульса – 0,5 с, время паузы – 2 с) из пирофосфатного раствора в мембрану с диаметром пор 88 нм при i_k = 1 А/дм^2. Конец электроосаждения. Кривая 1 – выдержка электрода в отсутствие тока в течение 5 минут в электролите осаждения. Кривые 2 и 3 соответственно после выдержки 10 и 25 мин.

После отключения процесса электроосаждения потенциал образцов ансамбля нанопроволок (OCP) различных размеров смещается со временем выдержки в пирофосфатном электролите в положительную сторону с тем большей скоростью, чем больше размер пор (рис. 4).

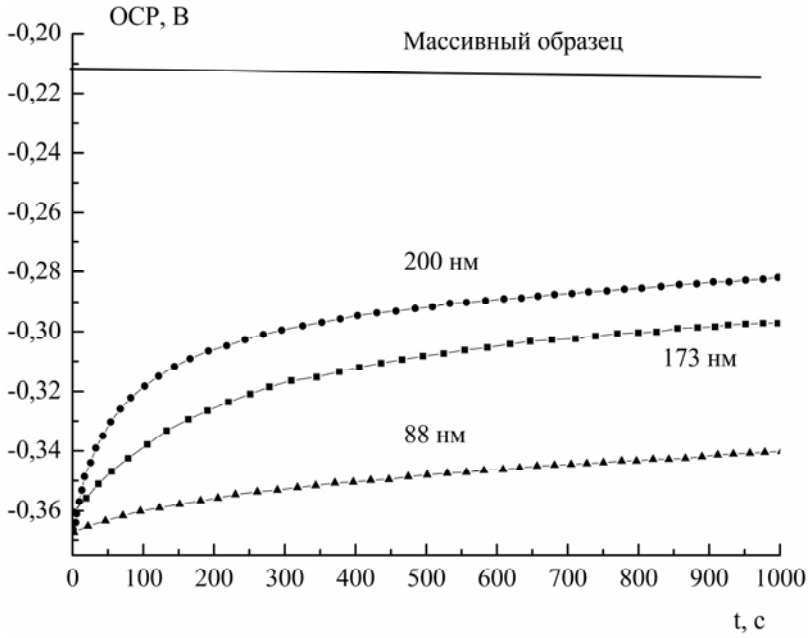


Рис. 4. Изменение OCP во времени после отключения процесса электроосаждения меди для различных мембран в сравнении с коррозионным потенциалом для массивных образцов.

Очевидно, что характер изменения OCP во времени, имеющий ярко выраженный размерный эффект (рис. 4), не может служить однозначным доказательством размерного эффекта скорости коррозии, поскольку обусловлен также разной скоростью диффузии электроактивного компонента в зависимости от размера пор.

Характер изменения величины коррозионного потенциала зависит от условий измерения (выдержка на воздухе, состав коррозионной среды). На рис. 5 показано изменение значений коррозионных потенциалов после выдержки образцов на воздухе в течение пяти дней. Представленные значения являются средними для образцов с контактным слоем на “фильтрационной” и “нефильтрационной” сторонах.

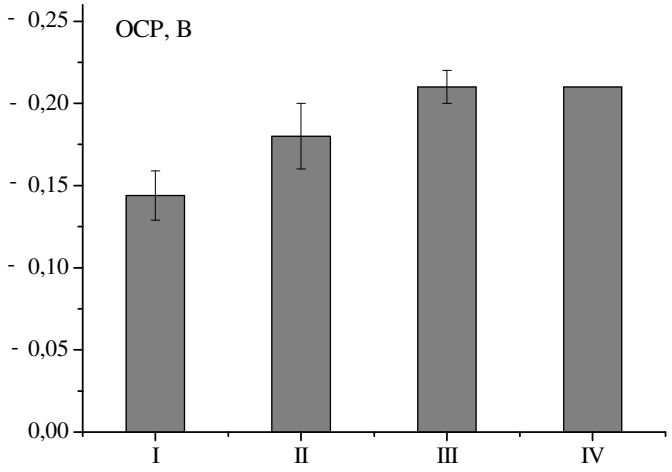


Рис. 5. Зависимость ОСР ансамбля нанопроводов меди от диаметра пор в пирофосфатном электролите после выдержки образцов на воздухе в течение пяти суток для мембран с номинальным размером, нм: I – 20; II – 100; III – 200; IV – массивные образцы.

На рис. 5 видно смещение величины потенциалов в положительную сторону, но, в отличие от рис. 4, тем больше, чем меньше размер пор. Очевидно, что в данном случае уже можно пренебречь замедленностью диффузии, определяющей состав поверхностного слоя, и рассматривать наблюдаемый эффект как свидетельствующий об увеличении скорости коррозии при переходе от массивной поверхности к поверхности, определяемой ансамблем нанопроводов.

В модельном растворе состава Na_2SO_4 – 0,7 г/л и NaCl – 0,7 г/л (рис. 6) после выдержки нанопроволок на воздухе в течение часа, как и в пирофосфатном растворе, наблюдается смещение коррозионного потенциала тем больше, чем меньше размер пор, однако смещение происходит не в положительном направлении, а в направлении более отрицательных потенциалов.

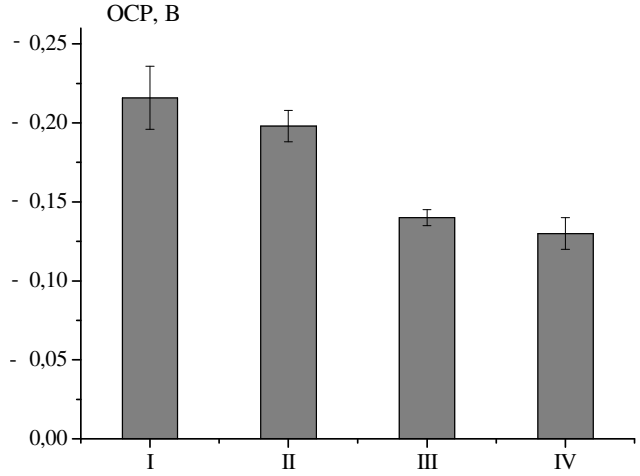


Рис. 6. Зависимость ОСР ансамбля нанопроводов меди от диаметра пор в модельном сульфатно-хлоридном растворе, зафиксированного через 1 час после электроосаждения для мембран с номинальным диаметром, нм: I – 20; II – 100; III – 200; IV – массивные образцы.

Результаты, представленные на рис. 5, 6, указывают на наличие размерного эффекта скорости коррозии нанопроводов.

Наблюдаемые эффекты могут найти объяснение с точки зрения кинетической теории коррозии. Согласно этой теории измеряемая величина ОСР является потенциалом, при котором достигается равенство скоростей анодного растворения металла и катодного восстановления окислителя. Для наличия размерного эффекта необходимо, чтобы скорость одного из процессов увеличивалась с уменьшением размеров поверхности, контактирующей с коррозионной средой. Такой эффект должен наблюдаться, в частности, при условии, что скорость электродного процесса контролируется диффузией [8].

В том случае, если коррозия будет происходить с кислородной деполяризацией, должны наблюдаться размерный эффект увеличения скорости диффузионного процесса восстановления раство-

ренного кислорода и, как следствие, смещение ОСР (или коррозионного потенциала) в положительном направлении (рис. 7).

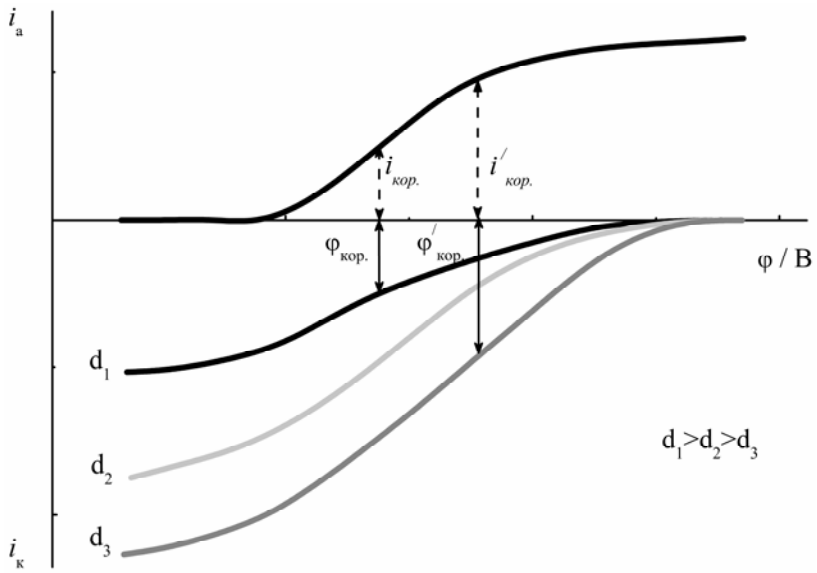


Рис. 7. Схема влияния размеров наноматериала (диаметра пор) на скорость коррозии с кислородной деполяризацией.

В [6] было показано, что в исследуемом пирофосфатном растворе имеет место коррозия меди именно с кислородной деполяризацией. Очевидно, что уменьшение размеров пор мембраны приводит к увеличению скорости процесса восстановления кислорода, определяемого диффузией, и смещению потенциала в сторону положительных значений, а следовательно, к росту скорости коррозионного процесса (рис. 7). На рис. 7 величина плотности тока, соответствующая восстановлению растворенного кислорода, возрастает с уменьшением диаметра пор.

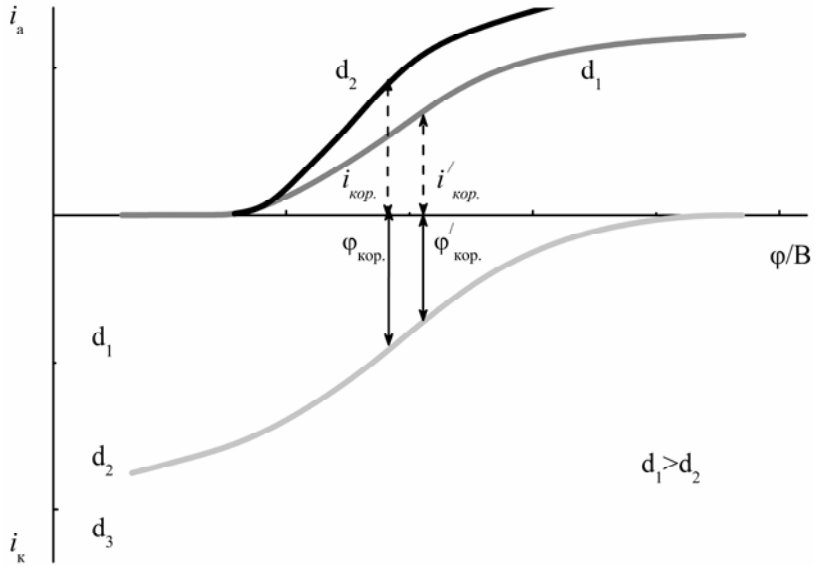


Рис. 8. Схема влияния размеров наноматериала (диаметра пор) на скорость коррозии в случае диффузионного контроля процесса анодного растворения.

По-видимому, иная картина наблюдается при коррозии в хлорид-сульфатном растворе. В этом случае определяющую роль играет диффузия ионов хлора к анодной поверхности. Известно, что в хлоридных растворах имеет место так называемое активированное растворение, скорость которого определяется скоростью диффузии ионов хлора к поверхности анода [11, 12]. Если скорость анодного процесса будет диффузионно-ограниченной, то и в этом случае должен наблюдаться размерный эффект скорости коррозии и коррозионный потенциал должен смещаться в сторону более отрицательных значений (рис. 8).

Для подтверждения полученных результатов – размерного эффекта скорости коррозии ансамбля нанопроводов – необходимы и другие методы оценки состояния электрохимической системы нанокомпозит-электролит, в частности измерения вольт-амперных характеристик, а также анализ спектров электрохимического импеданса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При получении ансамбля нанопроводов меди методом темплатного электроосаждения из пирофосфатного электролита с применением импульсного тока при большом времени паузы происходит коррозия осаждаемого металла. Показано, что скорость коррозии таких материалов является размерно-зависимой. Зависимость скорости коррозии от размеров поверхности, контактирующей с коррозионой средой, наблюдается и для других систем металл-коррозионная среда, например для случая ансамбля нанопроводов меди в матрице из оксида алюминия, находящихся в контакте с хлорид-сульфатным раствором. Показано, что причиной размерных эффектов скорости коррозии служит наличие диффузионных ограничений для какой-либо из стадий сопряженного электродного процесса растворения металла и восстановления окислителя.

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования АН Молдовы (Проект №11.817.05.05A «Электрофизикохимические методы получения и обработки новых материалов и покрытий, обладающих улучшенными функциональными свойствами»), а также при частичном финансировании Молдавско-украинского проекта 10.820.05.14/UF и проектов STCU 5373 «Quantum electron transport in nanostructures for practical application», IRSES "TEMADEP"(n° 247659).

ЛИТЕРАТУРА

1. He H., Tao N.J. *Electrochemical Fabrication of Metal Nanowires*. Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. M. Dekker. Inc. New York (USA). Vol. 2. 2004. P. 755.
2. Robert M.D., Lyon L.A. Unidirectional Plasmon Propagation in Metallic Nanowires. *J. Phys. Chem. B*. 2000, **104**(26), 6095–6098.
3. Martin C.R. Nanomaterials: a Membrane-based Synthetic Approach. *Science.* 1994, **266**, 1961−1965.
4. Hulteen J.C., Martin C.R. A General Template-based Method for the Preparation of Nanomaterials. *J. Mater. Chem*. 1997, **7**, 1075–1089.
5. Dikusar A.I., Globa P.G., Belevsky S.S., Sidelinikova S.P. About Limiting Rate of Dimensional Electrodeposition at Manufacturing of Mezo- and Nanomaterials in the Conditions of Template Synthesis. *Surf. Eng. Appl. Electrochem*. 2009, **45**(3), 171.
6. Globa P.G., Sidel'nikova S.P., Tsyntsaru N.I., Dikusar A.I. The Effect of Dissolved Oxygen on the Rate of Pulsed Electrodeposition of Copper and Bismuth Nanowires under the Conditions of Template Synthesis. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2011, **47**(3), 357–360.
7. Marlot A., Kern P., Landolt D. Pulse Plating of Ni-Mo Alloys from Ni-rich Electrolytes. *Electrochim. Acta*. 2002, **48**(1), 29–36(8).
8. Петрий О.А., Цирлина Г.А. Размерные эффекты в электрохимии. *Успехи химии*. 2001, **70**(4), 330–344.
9. Baranov S.A., Globa P.G., Yushchenko S.P., Dikusar A.I. On the Electrodeposition for Manufacturing of Meso- and Nanomaterials by the Template Synthesis Method at a Variable Diameter of the Template Pores. *Surf. Eng. Appl. Electrochem*. 2010, **46**(2), 87–90.
10. Sevidova E.K., Simonova A.A. Features of the Corrosion-electrochemical Behavior of Titanium with a Nano- and Submicrocrystalline Structure. *Surf. Eng. Appl. Electrochem*. 2011, **47**(2), 162–166.
11. Давыдов А.Д., Козак Е. *Высокоскоростное электрохимическое формообразование*. М.: Наука, 1990.
12. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Петренко В.И., Петров Ю.Н. *Электродные процессы и процессы переноса при электрохимической размерной обработке металлов*. Кишинев: Штиинца, 1983.

Поступила 01.12.11

Summary

At fabrication of copper nanowires array by pulse template-assisted electrodeposition from pyrophosphate electrolyte during long pause time take place corrosion of electrodeposited metal. Through measuring corrosion potentials, it was shown that the corrosion rate of these materials in different corrosion environments depends on pores size. Dimensional effect of corrosion rate can be accounted for by the presence of diffusion limitation of the electrode process rate of one of conjugated stages: anodic dissolution of metal or oxidant reduction.