

ОСАДЖЕННЯ МІДІ, СРІБЛА ТА НІКЕЛЮ НА АЛЮМІНІЙ ГАЛЬВАНІЧНИМ ЗАМІЩЕННЯМ

О. І. КУНТИЙ¹, Г. І. ЗОЗУЛЯ¹, О. Я. ДОБРОВЕЦЬКА¹,
С. А. КОРНИЙ², О. В. РЕШЕТНЯК³

¹ Національний університет "Львівська політехніка";

² Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

³ Львівський національний університет імені Івана Франка

Наведено результати дослідження гальванічного заміщення міді, срібла та нікелю на поверхні алюмінію в розчинах комплексів: міді з пірофосфатного $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$; нікелю з аміакатного $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; срібла з аміакатного $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ та тіокарбамідного $[\text{Ag}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2]^+$. Показано, що основними чинниками впливу на морфологію осадів і геометрію частинок металу є концентрація комплексних іонів, їх тривкість і тривалість гальванічного заміщення. Встановлено, що зі зниженням концентрації комплексів у розчині, підвищенням їх тривкості та зменшенням тривалості процесу зменшується розмір частинок відновлювального металу від $\approx 1 \mu\text{m}$ до $\sim 300 \dots 70 \text{ nm}$.

Ключові слова: алюміній, гальванічне заміщення, комплекси металів, мідь, срібло, нікель.

В останнє десятиліття гальванічне заміщення металів (цементация) розглядають як один з ефективних методів модифікації поверхні субмікронними та нанорозмірними частинками [1–13]. Причому як підкладку та водночас відновник використовують метали з від'ємними значеннями стандартних електродних потенціалів – магній [1, 2], алюміній [3–5, 7, 8], додатними – мідь [6, 9, 10], срібло [10], а також напівпровідники – кремній [11, 12], германій [12]. Процес, який відбувається за електрохімічним механізмом, простий у виконанні та не вимагає складного обладнання. Проте відновлення металу є процесом спонтанним і багатofакторним. Це ускладнює кероване формування осаду, зокрема геометрії структурних його частинок. Тому актуальним є вивчення залежностей морфології осаджуваного металу від основних чинників гальванічного заміщення.

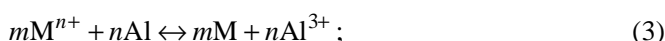
Мета роботи – встановити умови (склад розчинів і тривалість гальванічного заміщення) для формування осадів міді, срібла, нікелю зі субмікронними та наноструктурними частинками на поверхні алюмінію. Вибір системи Al–Cu(Ag, Ni) зумовлений значною увагою в останні роки до модифікації алюмінієвої поверхні металами, що надають їй підвищену струмопровідність (мідь), здатність до паяння (срібло), твердість, зносотривкість (нікель), каталітичну активність тощо.

Експериментальна частина. Осаджували метали гальванічним заміщенням на поверхню алюмінієвої фольги у розчинах таких комплексів металів: міді з пірофосфатного $0,01 \dots 0,05 \text{ M } [\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$; нікелю з аміакатного $0,01 \dots 0,05 \text{ M } [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; срібла з аміакатного $0,001 \dots 0,005 \text{ M } [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ та тіокарбамідного $0,001 \dots 0,005 \text{ M } [\text{Ag}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2]^+$. Алюмінієві зразки попередньо знежирювали розчином мийного засобу та хімічно травили у 10%-му розчині натрію гідроксиду. Після промивання активували 2%-им розчином флюоридної кислоти. Зразки фольги без промивання занурювали у розчини солей металів і витримували у гід-

ростатичному режимі за 20...60°C. Після нанесення металів зразки промивали дистильованою водою, ізопропанолом і висушували на повітрі за температури 60°C.

Морфологію одержаних осадів досліджували за допомогою сканівного електронного мікроскопа (СЕМ) ZEISS EVO 40XVP. Зображення модифікованої поверхні отримали, реєструючи вторинні електрони шляхом сканування електронним пучком з енергією 20 keV. Хімічний склад одержаних осадів досліджували за допомогою енергодисперсійного аналізу (EDX).

Результати та їх обговорення. Серед металів, які практично можна використовувати як відновники під час гальванічного заміщення, алюміній ($E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,66 \text{ V}$) за електрохімічною активністю поступається лише магнію ($E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,34 \text{ V}$). Тому відповідно до мікроелектродних реакцій (1, 2) електрорушійна сила (ЕРС) процесу (3), яку описують виразом (4), для досліджуваних металів ($M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Ni}$) у розчинах їх гідратованих і комплексних іонів має високі значення. Це сприяє великій швидкості відновлення металу на поверхні алюмінію гальванічним заміщенням практично без індукційного періоду з формуванням високодисперсних осадів чи тонких плівок [13].



$$\Delta E^0 = E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^0 - E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0. \quad (4)$$

Проте, на відміну від магнію, на поверхні алюмінію є щільна оксидна плівка, яка добре розчиняється у сильнолужних розчинах. Це ускладнює процес (3) за $\text{pH} < 12$. Тому гальванічне заміщення на алюмінії здійснюють за $\text{pH} \approx 12$ [3, 8, 13], або ж у присутності флуорид-іонів [5]. Для досліджень у розчинах пірофосфатних, аміакатних і тіокарбамідних комплексів прийнятним є останній варіант, оскільки у сильнолужних розчинах вони є нетривкими.

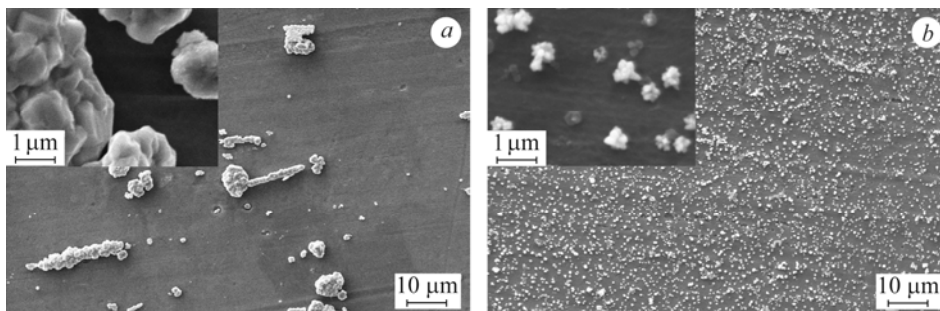
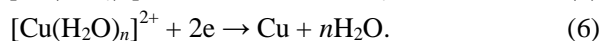
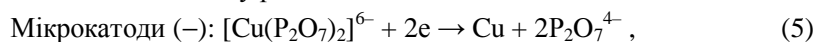


Рис. 1. СЕМ зображення поверхні алюмінієвої фольги з осажденою міддю гальванічним заміщенням із кислих сульфатних (а) і пірофосфатних (b) розчинів за концентрації іонів $\text{Cu(II)} 0,02 \text{ mol/dm}^3$.

Fig. 1. SEM image of the surface of aluminum foil with deposited copper, obtained by galvanic replacement from acidic sulfate (a) and pyrophosphate (b) solutions with ion concentration of $\text{Cu(II)} 0.02 \text{ mol/dm}^3$.

Показано, що за гальванічного заміщення міді на алюмінії у кислих сульфатних розчинах характерне формування крупнокристалічних осадів міді з нерівномірним розподілом окремих кристалів та їх агломератів на поверхні підкладки (рис. 1a). У пірофосфатному ж електроліті частинки міді є значно менші за розмірами та відносно рівномірно заповнюють поверхню фольги (рис. 1b). Це можна

пояснити зменшенням ЕРС поляризації процесів, які відбуваються на мікрокатодах з комплексного іону (5) порівняно з гідратованим (6), що сприяє нуклеації. Для таких електродних реакцій різниця між значеннями стандартних електродних потенціалів дорівнює 0,37 V (див. таблицю). Тому досліджували модифікацію поверхні алюмінію субмікронними та наноструктурованими осадами металів за гальванічного заміщення лише у розчинах комплексних іонів.



Стандартні електродні потенціали металів гідратованих і комплексних іонів

$E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^0, \text{ V}$	$E_{[\text{M}(\text{L})_n]^{\pm m}/\text{M}}^0, \text{ V}$	$E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^0 - E_{[\text{M}(\text{L})_n]^{\pm m}/\text{M}}^0, \text{ V}$	Література
$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,35$	$E_{[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}/\text{Cu}}^0 = -0,02$	0,37	[14]
$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25$	$E_{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,48$	0,23	[15]
$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,799$	$E_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}}^0 = 0,37$	0,43	[15]
	$E_{[\text{Ag}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2]^+/\text{Ag}}^0 = -0,03$	0,83	[16]

У досліджуваних розчинах за низьких концентрацій комплексів на поверхні алюмінію формуються осади з рівномірним розподілом субмікронних і нанорозмірних частинок металів (рис. 2) та доброю адгезією.

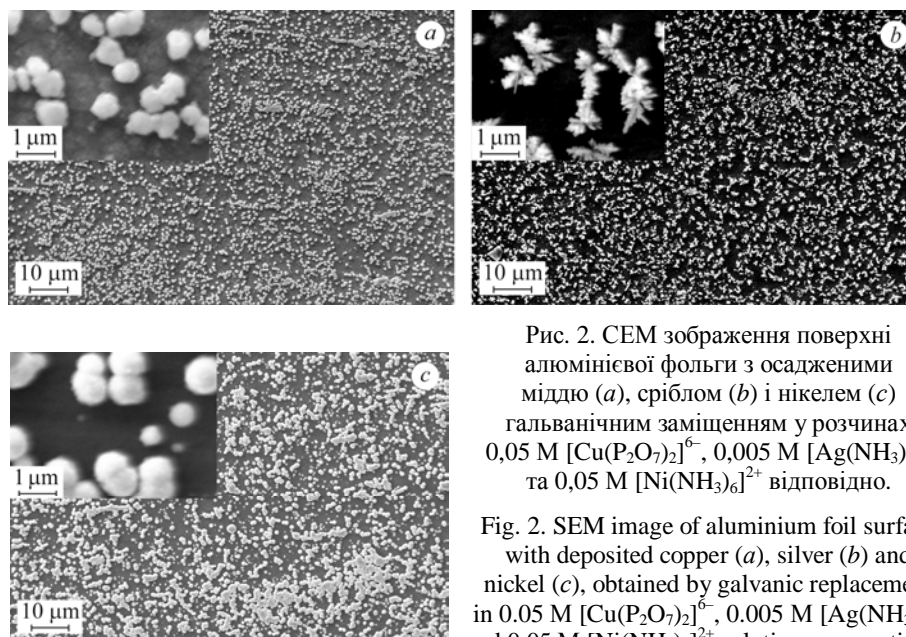


Рис. 2. СЕМ зображення поверхні алюмінієвої фольги з осадженими міддю (а), сріблом (b) і нікелем (c) гальванічним заміщенням у розчинах 0,05 M $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$, 0,005 M $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ та 0,05 M $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ відповідно.

Fig. 2. SEM image of aluminium foil surface with deposited copper (a), silver (b) and nickel (c), obtained by galvanic replacement in 0.05 M $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$, 0.005 M $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ and 0.05 M $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ solutions, respectively.

Показано, що, крім природи металу, основними чинниками впливу на морфологію осаду та геометрію частинок металу на поверхні алюмінію є концентрація комплексних іонів, тривкість комплексу та тривалість гальванічного заміщення.

Із пониженням концентрації комплексу у розчині, що спричинено концентраційною поляризацією, спостерігаємо тенденцію до зменшення розмірів частинок відновлювального металу. Крім того, для срібла змінюється форма – від дендритів до сфероподібних частинок та їх агломератів (рис. 3).

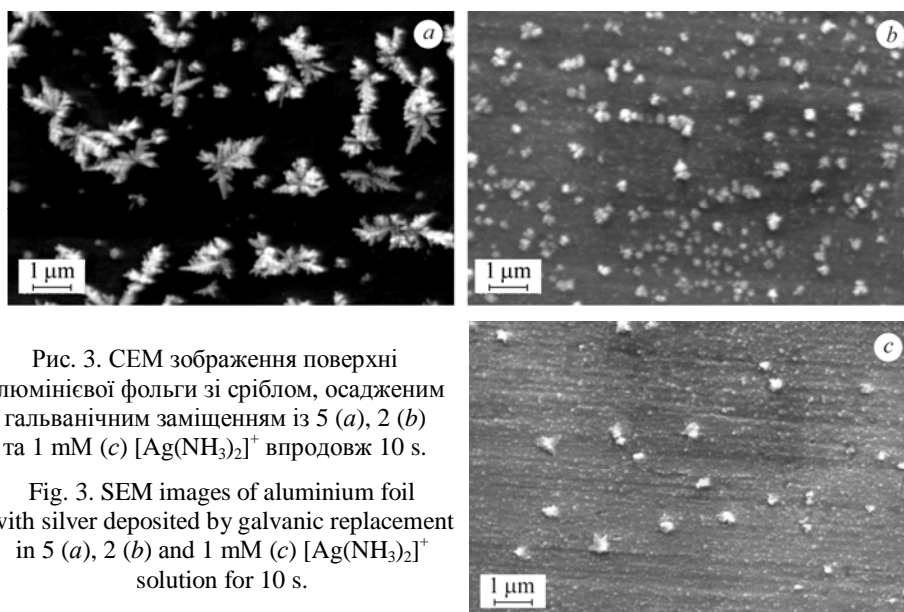


Рис. 3. SEM зображення поверхні алюмінієвої фольги зі сріблом, осадженим гальванічним заміщенням із 5 (a), 2 (b) та 1 mM (c) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ впродовж 10 s.

Fig. 3. SEM images of aluminium foil with silver deposited by galvanic replacement in 5 (a), 2 (b) and 1 mM (c) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ solution for 10 s.

Відомо, що одним із шляхів збільшення катодної поляризації за електрохімічного осадження металів є використання комплексних електролітів, оскільки, що вища тривкість комплексу, то від'ємніше значення електродного потенціалу $E_{[\text{M}(\text{L})_n]^{±m}/\text{M}}^0$. Відповідно зменшується ЕРС поляризації відновлення металу на катодах, що сприяє утворенню дрібнокристалічного осаду. Зважаючи на подібність електрохімічного відновлення металів та гальванічного заміщення [13], слід очікувати подібний вплив комплексів. На прикладі срібла показано, що для розчину тіокарбамідного комплексу ($\text{K}[\text{Ag}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)]^+ = 5 \cdot 10^{-12}$) на поверхні алюмінію характерне формування сферичних нанорозмірних частинок (рис. 4a), тоді як для аміакатного ($\text{K}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 6,25 \cdot 10^{-8}$) за аналогічних умов – дендритів (рис. 4b). Отже, зі збільшенням тривкості комплексів, що тотожно зміщенню стандартного електродного потенціалу у від'ємний бік (див. таблицю), спостерігаємо тенденцію до зменшення розмірів частинок срібла, що сприяє модифікації поверхні алюмінію наноструктурованими осадами.

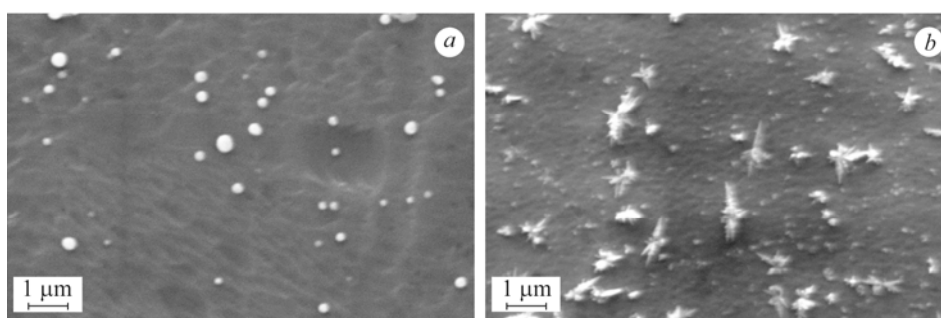


Рис. 4. SEM зображення поверхні алюмінієвої фольги зі сріблом, осадженим гальванічним заміщенням із 2 mM розчинів $[\text{Ag}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2]^+$ (a) та $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (b) впродовж 5 s.

Fig. 4. SEM images of aluminium foil with silver deposited by galvanic replacement in 2 mM $[\text{Ag}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2]^+$ (a) and $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (b) solutions for 5 s.

Формування осаду на поверхні металу-відновника під час гальванічного заміщення має такі ж стадії, що й за електрохімічного осадження, зокрема нуклеація та ріст утворених зародків. Причому співвідношення швидкостей зародко-

утворення та їх росту визначають різницею між електродними потенціалами металу-відновника та відновлюваного металу, що зумовлено, насамперед, значеннями ΔE^0 (4). Так, гальванічне заміщення срібла на поверхні алюмінію в часі вірогідно відбувається з одночасною нуклеацією та ростом, про що свідчить утворення наночастинок зі збільшенням тривалості процесу (рис. 5a, b). Водночас для нікелю спостерігаємо лише зростання розміру частинок осаду (рис. 5c, d), що можна пояснити перевагою швидкості росту над швидкістю зародкоутворення. Така відмінність зумовлена суттєво більшим ΔE_0 і відповідно значеннями струмів на мікрокатадах для електрохімічної системи $\text{Al} | \text{Al}^{3+} || [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ | \text{Ag}$ (2,03 V) порівняно з $\text{Al} | \text{Al}^{3+} | [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} | \text{Ni}$ (1,18 V).

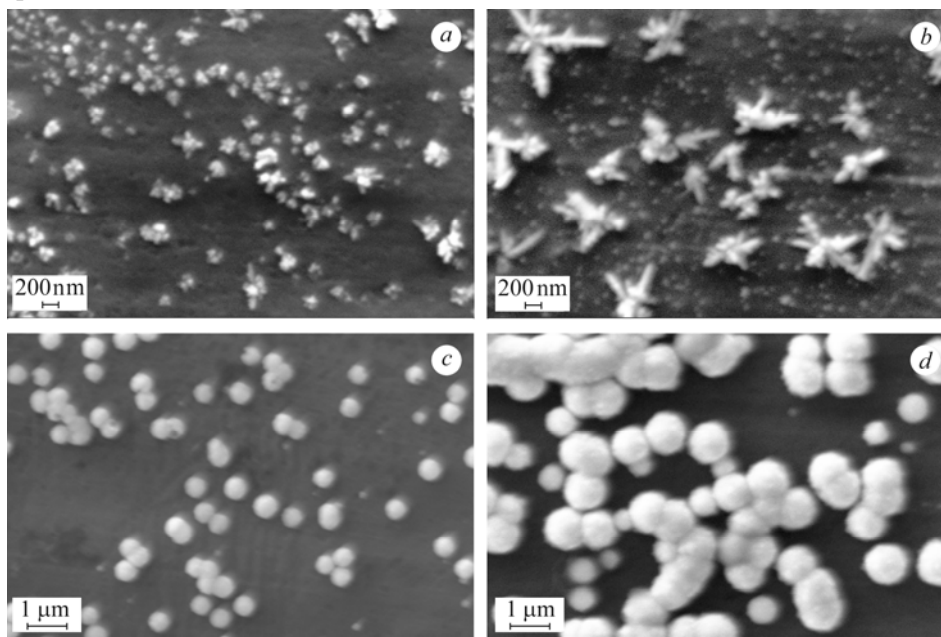


Рис. 5. СЕМ зображення поверхні алюмінієвої фольги зі сріблом (a, b) та нікелем (c, d), осаджених із розчинів 0,005 M $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ впродовж 10 (a) і 20 s (b) та 0,05 M $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ впродовж 2 (c) і 10 min (d).

Fig. 5. SEM images of the aluminium foil surface with silver (a, b) and nickel (c, d), deposited from 0.005 M $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ for 10 (a) and 20 s (b) and 0.05 M $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ solutions for 2 (c) and 10 min (d).

ВИСНОВКИ

У розчинах комплексів купруму, нікелю, аргентуму гальванічним заміщенням на алюмінії формуються субмікронні та нанорозмірні частинки металів і рівномірно розподіляються на поверхні підкладки. За збільшення тривалості комплексів спостерігаємо тенденцію до зменшення розмірів частинок осаду срібла, що сприяє модифікації поверхні алюмінію наноструктурованими осадами. Основними параметрами впливу на розміри осаджуваних частинок є концентрація комплексу металу та тривалість гальванічного заміщення – що нижчі їх значення, то менші розміри частинок.

РЕЗЮМЕ. Наведены результаты исследования гальванического замещения меди, серебра и никеля на поверхности алюминия в растворах комплексов: меди из пиррофосфатного $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$; никеля из аммикатного $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; серебра из аммикатного $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и тиокарбамидного $[\text{Ag}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)]^+$. Показано, что основными факторами влияния на морфологию осадков и геометрию частиц металла являются концентрация комплексных ионов, их стойкость и длительность гальванического замещения. Установлено, что с понижением концентрации комплексов в растворе, повышением их стойкости

и понижением длительности процесса уменьшается размер частиц восстанавливаемого металла от $\approx 1 \mu\text{m}$ до $\sim 300 \dots 70 \text{ nm}$.

SUMMARY. The results of the research of the galvanic replacement of copper, silver and nickel on the aluminum surface in solutions of complexes: copper from pyrophosphate $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$; nickel from ammonia $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; silver from ammonia $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ and thiocarbamide $[\text{Ag}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2]^+$ are presented. The main factors of the influence on the morphology of sediment and the geometry of metal particles are the concentration of complex ions, stability of complexes and duration of galvanic replacement was shown. With decreasing concentration of the complexes in the solution, increasing the stability of the complexes and reducing the duration of the process, the tendency to reduction of the size of the particles of the reducing metal from $\approx 1 \mu\text{m}$ to $\sim 300 \dots 70 \text{ nm}$ has been established.

1. *Гальванічне осадження золота та паладію на магнії методом заміщення / О. Я. Добровецька, О. І. Кунтий, Г. І. Зозуля, І. В. Салдан, О. В. Решетняк // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2015. – 51, № 3. – P. 112–116.*
(*Galvanic deposition of gold and palladium on magnesium by the method of substitution / O. Ya. Dobrovets'ka, O. I. Kuntiy, G. I. Zozulya, I. V. Saldan, O. V. Reshetnyak // Materials Science. – 2015. – 51, № 3. – P. 418–423.*)
2. *Nature of the silver precipitation obtained by cementation from thiosulphate solutions / O. Kuntiy, G. Zozulya, I. Saldan, V. Kree, S. Korniy, B. Stelmakhovych // Central Europ. J. of Chemistry. – 2011. – 9. – P. 180–184.*
3. *Copper galvanic replacement on aluminum from a choline chloride based ionic liquid: effect of Thiourea / R. Kang, J. Liang, B. Liu, Z. Peng // J. of the Electrochem. Soc. – 2014. – 161. – P. D534–D539.*
4. *Growth kinetics of copper replacement deposition on Al and Al–Si from a deep eutectic solvent / R. Kang, J. Liang, Z. Qiao, and Z. Peng // J. of the Electrochem. Soc. – 2015. – 162. – P. D515–D519.*
5. *Fluoride-assisted galvanic replacement synthesis of Ag and Au dendrites on aluminum foil with enhanced SERS and catalytic activities / W. Ye, Y. Chen, F. Zhou, C. Wang, and Y. Li // J. of Mater. Chemistry. – 2012. – 22. – P. 18327–18334.*
6. *Electroless deposition of silver by galvanic displacement on aluminum alloyed with copper / D. A. Brevnov, T. S. Olson, G. P. López, P. Atanassov // J. of the Physical Chemistry B. – 2004. – 108. – P. 17531–17536.*
7. *Fu J., Ye W., and Wang C. Facile synthesis of Ag dendrites on Al foil via galvanic replacement reaction with $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ for ultrasensitive SERS detecting of biomolecules // Mater. Chemistry and Physics. – 2013. – 141. – P. 107–113.*
8. *Size controlled synthesis of tellurium nanorices by galvanic displacement reaction of aluminum / T. Wu, L. Y. Myung, M. Zhang, K.-H. Lee, Y. L. Lee, H.-R. Lim, B. S. Kim, Y.-H. Choa, N. V. Myung // Electrochimica Acta. – 2015. – 176. – P. 1382–1392.*
9. *Carbon-supported Pt(Cu) electrocatalysts for methanol oxidation prepared by Cu electroless deposition and its galvanic replacement by Pt / J. Georgieva, E. Valova, I. Mintsouli, S. Sotiropoulos, S. Arnyanov, A. Kakaroglou, A. Hubin, O. Steenhaut, J. Dille // J. of Appl. Electrochem. – 2014. – 44. – P. 215–224.*
10. *Ott A., Bhargava S. K., and O'Mullane A. P. A study of the galvanic replacement reaction at surfaces and the role of lateral charge propagation // Surf. Sci. – 2012. – 606. – P. L5–L9.*
11. *AFM analysis for initial stage of electroless displacement deposition of silver on silicon surface / T. Ego, T. Hagihara, Y. Morii, N. Fukumuro, S. Yae, H. Matsuda // ECS Transactions. – 2013. – 50. – P. 143–153.*
12. *Scudiero L., Fasasi A., Griffiths P. R. Characterization of a controlled electroless deposition of copper thin film on germanium and silicon surfaces // Appl. Surf. Sci. – 2011. – 257. – P. 4422–4427.*
13. *Кунтий О. І. Електрохімія і морфологія дисперсних металів. – Львів: Вид-во НУ “ЛП”, 2008. – 208 с.*
14. *Electrochemical studies of the electrodeposition of copper–zinc–tin alloys from pyrophosphate electrolytes followed by selenization for CZTSe photovoltaic cells / K. Clauwaert, K. Binnemans, E. Matthijs, J. Fransaer // Electrochimica Acta. – 2016. – 188. – P. 344–355.*
15. *Добош Д. Электрoхимические константы: Справ. для электрoхимиков. – М.: Мир, 1980. – 366 с.*
16. *Influence of oxygen reduction and hydrogen evolution in the gold and silver direct electro-deposition process from thiourea solutions in a filter press type reactor / M. E. Díaz, A. R. Alonso, I. González, G. T. Lapidus // Hydrometallurgy. – 2012. – 129–130. – P. 90–96.*

Одержано 13.06.2017