

ELECTRODEPOSITION OF THREE-DIMENSIONAL STRUCTURED CADMIUM DOPED TIN COATINGS

Uschapovskyi D.Yu., Linyucheva O.V., Redko R.M., Doronkina L.A.

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Kyiv, Peremohy prosp., 37, 03056

Cadmium-doped tin coatings (0.45 wt.% of Cd) with a highly developed surface structure, a promising material for the electro-reduction of carbon dioxide to formates have been electrodeposited. For electrodeposition, a low-toxic sulfate electrolyte has been proposed, which allows to obtain microstructured deposits with a high uniformity and reproducibility of structure. It is shown that the electrodeposition of cadmium doped tin from the selected electrolyte occurs with diffusion limitations caused by the presence of the organic additive OP-10, which also explains the formation of deposits with an appropriate structure.

Keywords: electrodeposition; cadmium doped tin; structured deposits; diffusion limitations; electrocatalyst.

ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ТРИВИМІРНИХ СТРУКТУРОВАНИХ ОСАДІВ З ОЛОВА, ДОПОВАНОГО КАДМІЄМ

Ущাপовський Д.Ю., Лінючева О.В., Редько Р.М., Доронкіна Л.А.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, пр. Перемоги, 37, 03056

Фізико-хімічні властивості мікро та наноструктур визначаються геометрією і станом поверхні. Залежно від встановлених вимог до властивостей матеріалів їх форма і морфологія поверхні можуть, як варіюватись в широкому діапазоні, так і бути чітко заданими. З постановкою все більш складних і комплексних задач перед наноматеріалами зростають вимоги до синтезованих наноструктур, при цьому досить часто виникає потреба в розробці нових методів їх синтезу.

Зокрема каталітичні електродні матеріали на основі олова із високорозвинutoю структурою поверхні є перспективним матеріалом для рекуперації викидів діоксину вуглецю та переробки їх на рідкі продукти (форміати). Синергізм каталітичних властивостей відповідних матеріалів, при

цьому, може бути досягнутий шляхом допування олова свинцем, кадмієм, вісмутом.

Для отримання каталітичних наноструктурованих матеріалів з олова та сплавів на його основі використовують ряд фізичних, хімічних та фізико-хімічних методів[1-4]. Проте при їх використанні мікро та наноструктури утворюються неідентичні з різними формами і розмірами частинок. Це пов'язано зі складністю контролю відповідних процесів та реакцій. Однак вище вказані проблеми не виникають при використанні електрохімічних методів. Є ряд робіт в яких описуються електрохімічні методи отримання наноструктурованих матеріалів з використанням шаблонів, комплексних електролітів, імпульсного та реверсного режимів електролізу, а також їх комбінації [5-7]. Однак вище перераховані методи також мають ряд недоліків, що не дають можливості їх використання в промислових масштабах: низька продуктивність, складність процесів, висока вартість компонентів комплексних електролітів тощо.

Більш перспективним напрямком досліджень є отримання структурованих матеріалів з некомплексних електролітів. Осади олова та сплавів на його основі отримані із сульфатних електролітів мають більш дрібнокристалічну структуру і рівномірне розподілення осаду по поверхні катода [8-9], крім цього сульфатні електроліти є нетоксичними. Отже розробка сульфатного електроліту для осадження покриттів олов'яних покриттів із наноструктурованою високо розвинутою поверхнею є актуальною задачею.

1. Методика експерименту

Електроосадження покриттів із структурованою поверхнею з олова допованого кадмієм проводили в прямокутному поліпропіленовому електролізері об'ємом 0,2 л із розчинними олов'яними анодами. В якості електроліту використовували розчин, що містив (г/дм³): SnSO₄ – 40; CdSO₄·8/3H₂O – 60; H₂SO₄ – 70; добавка ОП-10 – 1. Катодна густина струму становила 0,5 А/дм². Електроосадження проводили протягом 1, 2 та 4 год. В якості катодів використовували поліровану мідну фольгу марки М0 з робочою

площею 4,5 см². Попередня обробка катодів здійснювалась наступним чином: спочатку зразки знежирювали в органічному розчиннику «Бензин Калоша» протягом 60 с, після чого віденським вапном. Після промивання дистильованою водою проводили активацію їх робочої поверхні протягом 0,5 хвилини в розчині 1 М Н₂SO₄.

Морфологію катодних осадів досліджували з використанням скануючого електронного мікроскопа РЕМ-106И. Склад катодних осадів визначали за допомогою безеталонного експресного рентгенофлюоресцентного аналізатора EXPERT 3L, фазовий склад осадів визначали з використанням рентгенівського дифрактометра Ultima-IV центру електронної мікроскопії КПІ ім. Ігоря Сікорського.

Дослідження кінетичних закономірностей осадження покриттів проводили за допомогою потенціодинамічних поляризаційних вимірювань на потенціостаті ПИ-51.1 у стандартній триелектродній комірці. Катодом (робочим електродом) слугував олов'яний стрижень запресований в тефлон. Його робоча площа поверхні (торець) становила 0,45 см². Перед зняттям вольт-амперних кривих поверхню катода механічно зачищали фільтрувальним папером, знежирювали віденським вапном та промивали дистильованою водою. У якості допоміжного електрода (анода) використовували олов'яний електрод. Як електрод порівняння використовували насичений хлор-срібний електрод, значення потенціалів перераховували у шкалу водневого електрода (НВЕ). Фіксація значень вольт амперних кривих здійснювалась на двокоординатному самописці ПДА-1.

2.Результати експерименту та їх обговорення

У даній роботі первинно було запропоновано здійснювати електроосадження покриттів на основі сплаву олова з кадмієм, з сульфатного електроліту із додаванням поверхнево-активної добавки ОП-10.3 літературних даних відомо, що за відсутності ОП-10 на катоді утворюються губчасті осади, а при концентрації ОП-10 понад 1 г/л на катоді осаджуються крупнокристалічні, темні покриття з дендритами по краях зразку [10]. Тому саме таку

концентрацію добавки було використано для електроосадження структурованих осадів на основі олова.

У результаті електроосадження тривимірних структурованих олов'яно-кадмієвих осадів з сульфатного електроліту, наведеного в методиці, були отримані сірі бархатисті осади, які мали досить компактну структуру. При розміщенні зразку під кутом 90° до спостерігача осад набував світлішого забарвлення і віддзеркалюючих властивостей порівняно з паралельним його розміщенням. Такі результати вказують на можливе отримання осаду з певними об'ємно-структурними характеристиками.

Фотозображення структури катодних осадів отриманих в режимі фіксації зображення у вторинних електронах приведені на рис. 1.

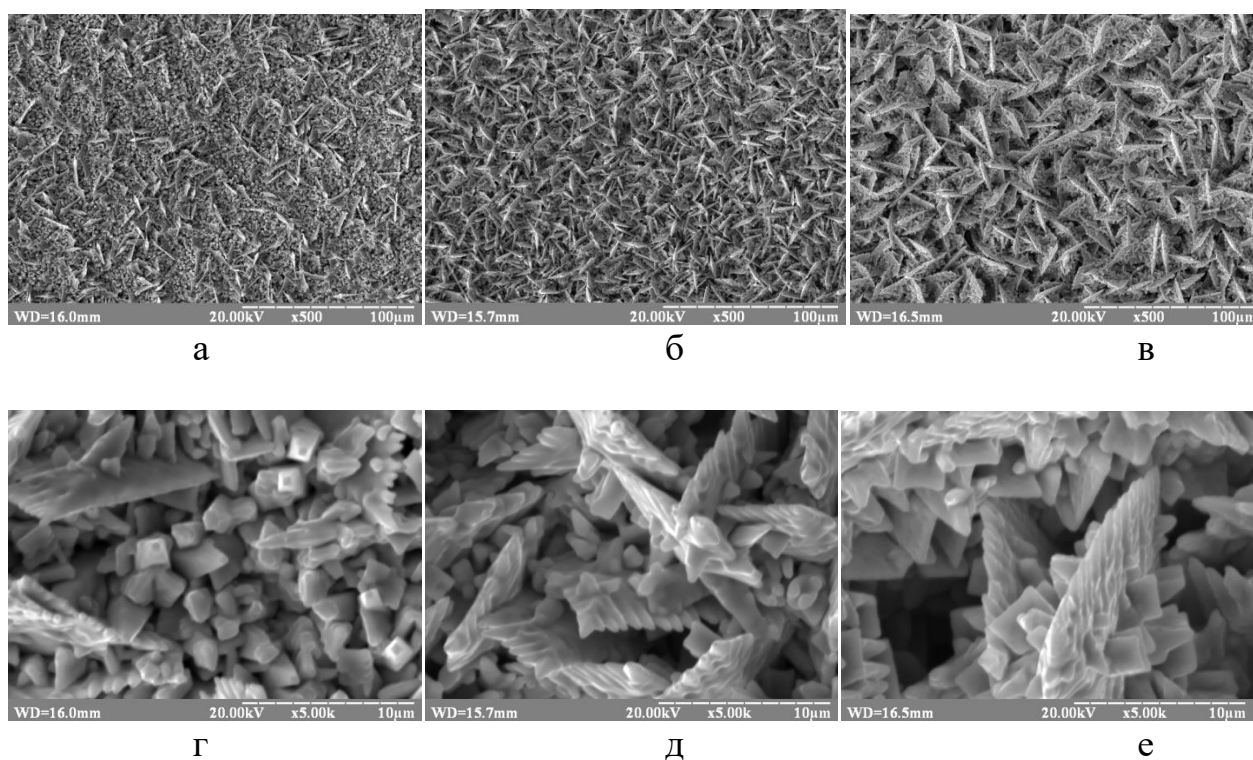


Рис. 1. Морфології катодних осадів тривимірних темплатних структур з олова допованого кадмієм отриманих при електроосадженні протягом (год): а, г, – 1; б, д – 2; в, е – 4. Кратність збільшення зображення: а – в х 500; г – е 5000. Фото отримано в режимі фіксації зображення у вторинних електронах.

Виходячи з результатів, приведених на рис. 1, можна зробити висновки, що відбувається електроформування полікристалічної структури осаду, яка має два

типи кристалітів – це голкоподібні пірамідальні кристали з прямокутною основою (I) та складні розгалужені пласкі кристали трикутної форми (II). Така комбінація кристалів найбільш характерна для осадів, отриманих при тривалості електроосадження протягом 1 год (рис.1 а, г, є). Подовження електроосадження до 2 год призводить до збільшення кількості кристалів II-го типу, а кристали I-го типу спостерігаються лише в глибині структури осаду (рис.1. б, д, ж). При збільшенні тривалості електроосадження до 4 год відбувається розростання кристалів II-го типу, а кристали I-го типу не спостерігаються, розгалуженість структури осаду в значній мірі зростає (рис.1. в, е, з).

Результати визначення складу тривимірних структур з олова допованого кадмієм в залежності від тривалості електроосадження покриття рентгенофлюоресцентним методом, приведено в таблиці 1.

Таблиця 1. Склад осадів тривимірних структур з олова допованого кадмієм

Тривалість електроосадження, год	Рельєфні зразки		Поліровані зразки	
	Sn, мас%	Cd, мас%	Sn, мас%	Cd, мас%
1	99,716	0,284	99,807	0,193
2	99,644	0,356	99,765	0,235
4	99,577	0,423	99,723	0,277

З таблиці 1 видно, що збільшення тривалості електроосадження від 1 до 4 год практично не впливає на відсотковий вміст компонентів. Вміст кадмію в отриманих сплавах не перевищує значення 0,45 мас%. Зменшення масового відсотка кадмію після полірування зразків може свідчити про те, що електроосадження кадмію відбувається на кінцях попередньо утворених олов'яних кристалітів. Про це також свідчать фотозображення катодних осадів отримані в режимі фіксації зображення у вторинних електронах (рис. 2).

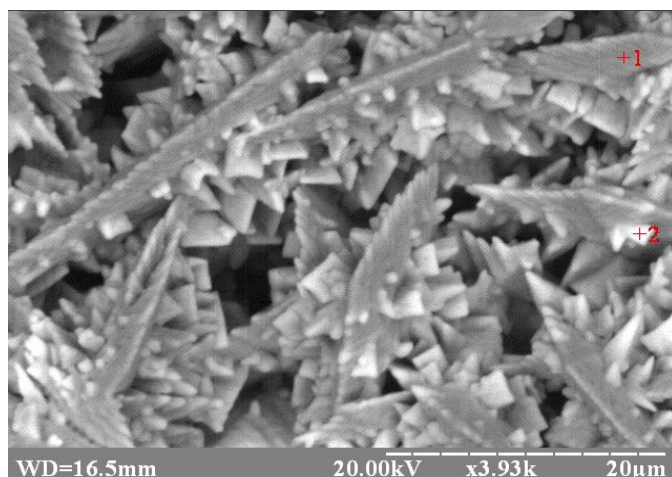


Рис. 2. Морфології катодних осадів тривимірних темплатних структур з олова допованого кадмієм отриманих при електроосадженні протягом 4 год

З рис. 2 видно, що кінці кристалів мають більш світле забарвлення. Це підтверджує припущення про відмінність кількісного складу осаду у відповідних місцях структури осаду. Результати визначення поверхневого складу осаду EDX методом у відповідних точках, що вказані на рис. 2, приведено у табл. 2.

Таблиця 1. Компонентний склад поверхні тривимірних структур з олова допованого кадмієм

Тривалість електроосадження, год	Склад покриття, мас%			
	Точка +1		Точка +2	
	Sn	Cd	Sn	Cd
4	94,6	5,4	96,0	4,0

В цілому з таблиці 2 видно, що вміст кадмію на поверхні є набагато більшим ніж усереднений склад осаду визначений рентгенофлюоресцентним методом. Також у точках (+1) вміст кадмію є трохи вищим ніж у точках (+2), що також підтверджує припущення про переважен співосадження кадмію з оловом на виступаючих верхівках кристалітів.

Також рентгеноструктурним методом досліджено фазовий склад осадів, який приведено на рис. 3.

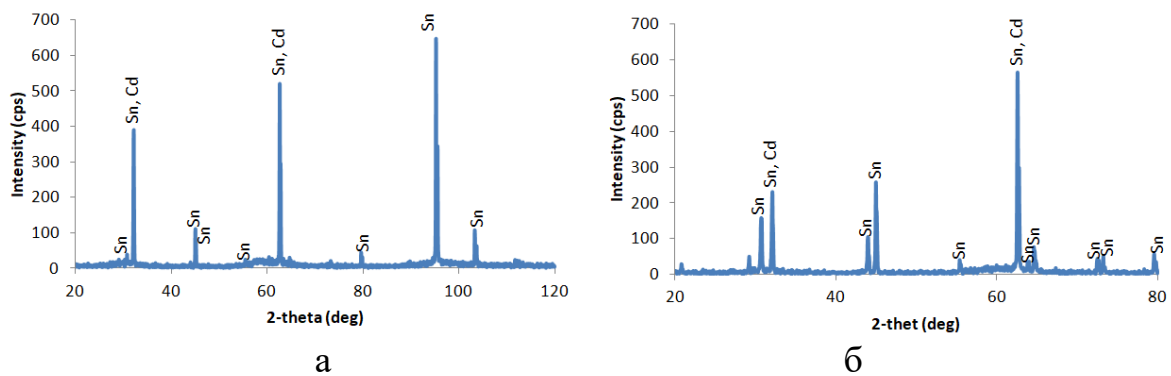


Рис. 3. Результати рентгенофазного аналізу осадів, отрисаних при електроосадженні протягом 4 год: а – неполірованого; б – полірованого зразку.

З рис. 3 можна зробити висновок, про те що, як при поліруванні зразків, так і без нього отримані осадки олова із незначним вмістом кадмію, як окремої фази. Отримані осадки являють собою механічну суміш кристалів. Це узгоджується з даними діаграми стану сплаву Sn-Cd [11].

З метою виявлення лімітуючої стадії процесу електроосадження олова допованого кадмем були зняті потенціодинамічні поляризаційні криві при різній швидкості розгортки потенціалу (рис. 4).

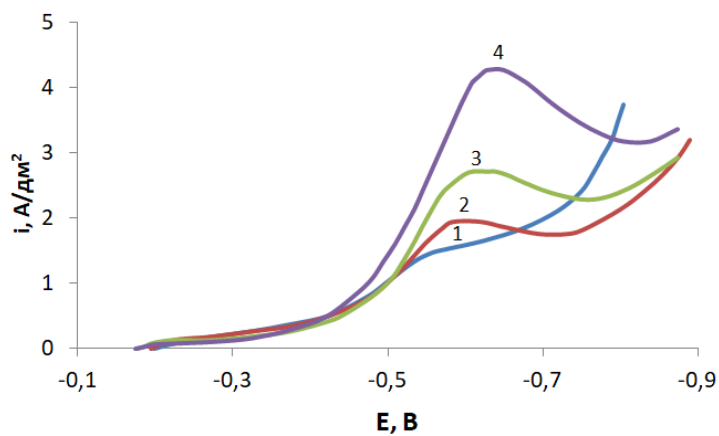


Рис. 4. Потенціодинамічні поляризаційні криві осадження сплаву олово-кадмій в залежності від швидкості розгортки потенціалу (мВ/с): 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50.

Як видно з рис.4, зі збільшення швидкості розгортки потенціалу від 5 до 50 мВ/с максимальне значення густини струму (i_{\max}) зростає від 1,6 до 4,3 А/дм². Залежність максимальної густини струму від кореня квадратного зі швидкості розгортки потенціалу приведено на рис. 5.

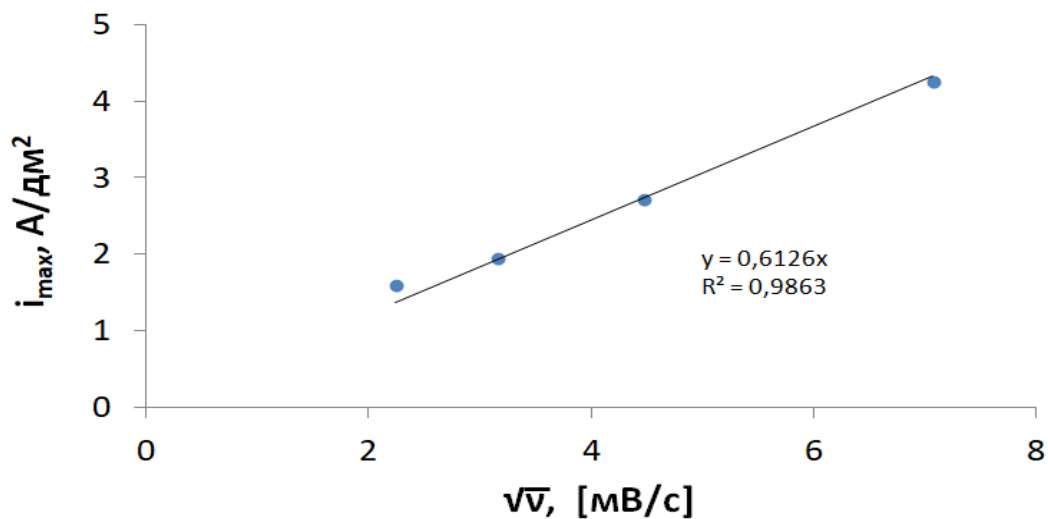


Рис. 5. Залежність $i_{max} - \sqrt{v}$ для процесу електроосадження олова допованого кадмієм із сульфатного електроліту

Оскільки для процесу електроосадження олова допованого кадмієм залежність $i_{max} - \sqrt{v}$ носить лінійний характер і проходить через початок координат, то відповідно цей процес відбувається із дифузійними обмеженнями, згідно з [12]. Наявність дифузійних обмежень якраз і пояснює формування розгалуженої голкоподібної капілярно-пористої структури осадів [13, 14].

3.Висновки

Дослідженні кінетичні закономірності електроосадження тривимірних мікроструктурованих осадів олова допованого кадмієм із сульфатного електроліту з використанням в якості поверхнево-активної речовини ОП-10. На основі потенціодинамічних поляризаційних вимірювань встановлено, що процес електроосадження олова допованого кадмієм відбувається із дифузійними обмеженнями. Це пояснює формування відповідної розгалуженої структури осаду.

Методом скануючого електронного мікроскопа було визначено морфологію катодних осадів. Виявлено два типи кристалітів: голкоподібні пірамідальні кристали з прямокутною основою та складні розгалужені плоскі кристали трикутної форми. Також встановлено, що співосадження кадмію відбувається на кінцях попередньо утворених олов'яних кристалітів.

Література

- [1] Zou, C. D., [et al], Melting temperature depression of Sn-0.4 Co-0.7 Cu lead-free solder nanoparticles, *Soldering & Surface Mount Technology*. 21(2009), 9-3 pp.
- [2] Blessi, S., [et al], Preparation and characterization of SnO₂ nanoparticles by hydrothermal method, *ChemTech Research*. 6 (2014), 2153-2155 pp.
- [3] Farrukh, M.A., Heng, B.T., Adnan, R., Surfactant-controlled aqueous synthesis of SnO₂ nanoparticles via the hydrothermal and conventional heating methods, *Turkish Journal of Chemistry*. 34 (2012), 537-550 pp.
- [4] Chee, S.S., Lee, J.H., Reduction Synthesis of Tin Nanoparticles Using Various Precursors and Melting Behavior, *Electronic Materials Letters*. 8(2012), 587-593 pp.
- [5] Chen, C., [et al], Fabrication of single-crystal tin nanowires by hydraulic pressure injection, *Nanotechnol.* 17(2006), 367–374 pp.
- [6] Mackay, D. T., [et al], Template-free electrochemical synthesis of tin nanostructures, *Mater Sci.* 49(2014), 1476–1483 pp.
- [7] Tokur, M., [et al], Electrolytic coating of Sn nano-rods on nickel foam support for high performance lithium ion battery anodes, *Surface and Coatings Technology*. 288(2016), 62–68 pp.
- [8] Кудрявцев Н. Т., [и др.], Способ электролитического осаждения сплава кадмий-олово, *Техник*, 5 (1976), 321-323 С.
- [9] Qndira K. S., Udupa H. V. K. Cadmium-tin alloy plating, *Prod. Finish.* 5(1972), 21-20 pp.
- [10] Л. А. Новиков, В. А. Дьяков. Органические добавки для электрохимического нанесения олова и его сплавов. М: ЦНИИ «ЭЛЕКТРОНИКА», 1980, 39 с.
- [11] Вол А.Е., Коган И.К. Структура и свойства двойных систем. Справочник. М: Наука, 4(1979), 576 с.
- [12] Аналитическая химия. проблемы и подходы. Том 1. Пер. с англ. / Под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, Г.М. Видмер. М: "Издательство АСТ". 1(2004), 425 – 427 С.
- [13] Александровский А.Н., Донченко М.И., Бондаренко Л.И. Особенности катодного осаждения капиллярно-пористых покрытий из сернокислого электролита меднения с добавкой ПАВ, *Хим. и нефтяное машиностроение*. 12(1990), 31 – 32 С.
- [14] Александровский А.Н., [и др.], Электроосаждение капиллярно-пористых покрытий, *Известия высших учебных заведений. Химия и хим. технология*. 1(1992), 77 – 79 С.