

# О размерном эффекте скорости коррозии ансамбля нанопроводов меди.

## Часть 2. Размерный эффект скорости коррозии меди в пирофосфатном растворе

В. Мырзак<sup>a,b</sup>, А. И. Дикусар<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт прикладной физики АН Молдовы,  
ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: [dikusar@phys.asm.md](mailto:dikusar@phys.asm.md)

<sup>b</sup>Институт химии АН Молдовы,  
ул. Академическая, 3, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: [vioricamirzac@mail.ru](mailto:vioricamirzac@mail.ru)

На образцах электроосажденной меди (дисковые электроды диаметром 10–500 мкм), полученной из пирофосфатного электролита, исследована коррозия в этом же электролите (без добавления в него ионов меди) методом измерения поляризационных кривых. Установлено, что для микроэлектродов радиусом 5 мкм скорость коррозии возрастает в 8 раз по сравнению с микроэлектродом радиусом 25 мкм; в интервале радиусов микроэлектродов 25–250 мкм измеренная скорость коррозии не изменялась. Показано, что исследованный процесс – это коррозия с кислородной деполяризацией (в интервале радиусов микроэлектродов 5–25 мкм скорость восстановления (растворенного кислорода) возрастает также в 8 раз). Экспериментальные результаты подтверждены расчетами диффузионных токов для микроэлектродов, из которых следует, что размерный эффект (увеличение плотности диффузионного тока с уменьшением размеров электродной поверхности) должен наблюдаться для поверхностей с радиусом, меньшим 20–30 мкм.

*Ключевые слова:* коррозия, пирофосфатный электролит, размерный эффект, диффузионный ток, электроосаждение меди.

УДК 541.138.2

### ВВЕДЕНИЕ

Электрохимический темплатный синтез – один из распространенных методов получения наноматериалов [1–5]. Как правило, при этом осуществляется синтез ансамбля нанопроводов, диаметр каждого определяется размерами пор темплата. При больших величинах отношения глубины поры к диаметру (высоких значениях *aspect ratio*, порядка  $10^3$  и более) с целью выравнивания скоростей осаждения и получения однородных по высоте слоев необходимо принятие соответствующих мер, обеспечивающих равномерность осаждения нанопроводов. Одна из возможностей решения подобных задач заключается в использовании импульсных режимов электроосаждения [6]. Кроме того, при электрохимическом темплатном синтезе возникает проблема заполнения пор металлом вследствие замедленности диффузии к поверхности разряжающихся ионов. Применение импульсного электроосаждения позволяет в период паузы увеличивать концентрацию электроосаждаемых ионов вследствие их диффузии к поверхности и тем самым обеспечивать повышение скорости осаждения, увеличение выхода по току, снижение уровня возможного газовыделения, а также управление структурой наноматериала [6–8].

Однако в работах [9–11] ([11] – часть I настоящей работы) на примере электрохимического получения ансамбля нанопроводов меди (а также висмута) было показано, что возможности повышения скорости электроосаждения в импульсном режиме, вследствие дополнительной диффузии электроактивного компонента в периоды пауз импульсного тока, имеют существенные ограничения, обусловленные коррозией осажденной меди (или висмута) за период паузы. Наличие размерных эффектов скорости коррозии (повышение скорости коррозии с уменьшением размеров электроосаждаемых нанопроводов) обусловлено тем, что коррозия меди в описываемых выше случаях является коррозией с кислородной деполяризацией, а скорость диффузии (в том числе и кислорода) к микро- (нано-) размерным объектам увеличивается с уменьшением линейных размеров объекта (диаметра микро- и наноэлектрода) [12–15].

Осаждение меди из пирофосфатных электролитов изучается на протяжении последних десятилетий [16–20] как эффективный метод меднения, но проблемам коррозии, а тем более размерных эффектов коррозии, посвящено не так много работ. Так, в работах [10, 11, 21] были получены косвенные подтверждения того факта, что при импульсном электроосаждении меди из

пирофосфатного раствора в условиях электрохимического темплатного синтеза имеет место коррозия электроосажденной меди в период пауз протекающего тока, имеющая размерный характер (увеличиваясь с уменьшением размеров электроосаждаемых нанопроводов). В частности, было показано, что коррозия за период паузы отсутствовала после удаления растворенного кислорода из электролита [10].

Кроме того, наблюдалась зависимость смещения коррозионного потенциала меди в различных растворах от размеров пор темплата, косвенно свидетельствующая о наличии размерного эффекта скорости коррозии для наноразмерных объектов [11]. Методом спектроскопии электрохимического импеданса показано, что коррозия ансамбля нанопроводов меди, электроосажденной в поры темплата, зависит от диаметра пор [21]. Однако однозначного вывода о наличии размерного эффекта скорости коррозии на основе результатов этой работы сделать нельзя. Настоящая работа посвящена прямым измерениям скорости коррозии меди в пирофосфатном растворе, используемом для ее электроосаждения при различных размерах электродной поверхности, и определению характерных линейных размеров, для которых размерный эффект должен наблюдаться.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследований использовали золотые дисковые электроды диаметром 10, 25, 50 и 500 мкм, впаянные в стекло. На вышеуказанные электроды осуществляли электроосаждение меди из пирофосфатного раствора состава, г/л:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 12,5;  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 100, pH = 8 при комнатной температуре. Все потенциалы осаждения (рис. 1) приведены относительно насыщенного Ag/AgCl электрода сравнения.

На рис. 1 представлены зависимости выхода по току и скорости осаждения меди на золотые электроды из пирофосфатного электролита от потенциала электрода. Электроосаждение осуществляли при потенциале – 1,0 В в течение от  $1,5 \cdot 10^3$  до  $10^4$  с (от 0,42 до 2,8 часа). В результате на золотых электродах были получены слои меди толщиной от ~ 1 до 6 мкм (скорость осаждения меди при  $E = -1,0$  В ~ 2,2 мкм/час). Скорость изменения потенциала при поляризационных измерениях, результаты которых приведены на рис. 4, была равной 5 мВ/с.

Поляризационные кривые на рис. 3–5 регистрировались из пирофосфатного раствора вышеупомянутого состава, но без соли меди. Объясняется это тем, что при импульсном электроосаждении в условиях темплатного синтеза в период паузы концентрация комплексных ионов

меди вблизи электродной поверхности близка к нулю и коррозия происходит в этом растворе.

Для определения скорости коррозии на полученных медных электродах различных размеров снимали поляризационные кривые со скоростью изменения потенциала 1 мВ/с в диапазоне от – 0,5 до + 0,2 В и на их основе рассчитывали скорости коррозии (программа GPES).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Размерный эффект скорости электрохимического процесса, контролируемого диффузией*

Для оценки влияния размеров электрода на скорость электрохимического процесса, контролируемого диффузией (скоростью ионного массопереноса), и электродных поверхностей, для которых подобный эффект (увеличение плотности диффузионного тока при уменьшении размеров микроэлектрода) имеет место, предварительно по уравнению (1) [22] были рассчитаны значения плотностей диффузионных токов восстановления растворенного кислорода:

$$i_d = \frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{nFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} + \frac{4nFDc}{\pi r} \quad (1)$$

Уравнение представляет собой зависимость плотности диффузионного тока  $i_d$  от времени  $t$ , получаемую в потенциостатических условиях для микроэлектрода радиуса  $r$  при условии, что миграцией можно пренебречь;  $D$  – коэффициент диффузии восстанавливающегося иона;  $c$  – его концентрация;  $F$  – константа Фарадея.

Результаты расчетов (для радиусов элементов поверхности от 5 мкм до 1 см) представлены на рис. 2 для реакции восстановления растворенного кислорода (концентрация его принималась равной  $C_{\text{O}_2} = 2,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л (~ 9 мг/л)). Значение коэффициента диффузии –  $5 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/сек. Из результатов, представленных на рис. 2, следует, что заметное превышение скорости электродной реакции наблюдается для электродов с радиусами, меньшими 20–30 мкм. Для электродов больших размеров влиянием размерного эффекта подобного рода можно пренебречь.

Полученный результат не является новым. Так, например, в [23] приведена оценка критического радиуса, равного 25 мкм, позволяющего разделить микро- и макроэлектроды. Для микроэлектродов должен наблюдаться размерный эффект, существенной особенностью которого является рост величины плотности предельного диффузионного тока с уменьшением размеров электродной поверхности. Физически подобная особенность диффузии к поверхности микро-

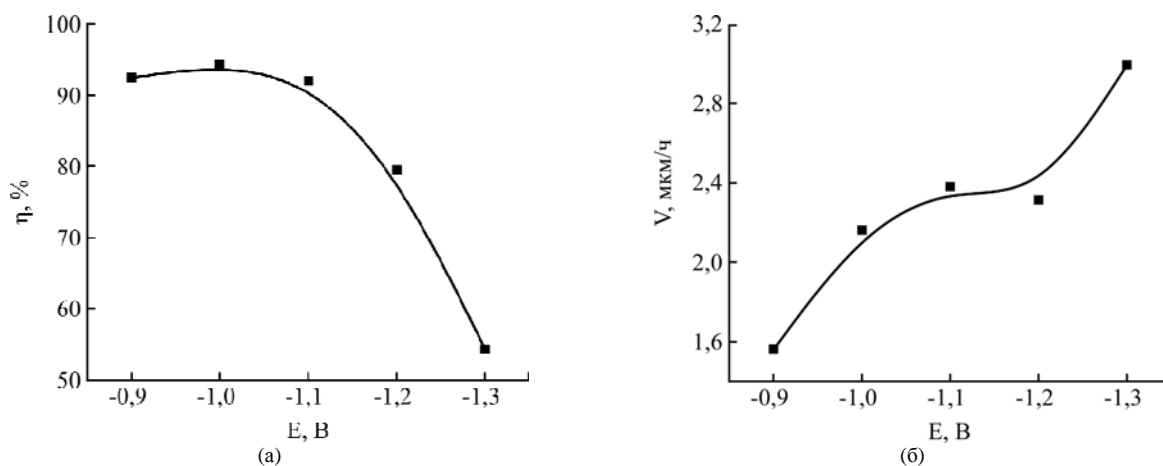


Рис. 1. Влияние потенциала на выход по току (а) и скорость электроосаждения (б) меди из пиррофосфатного электролита.

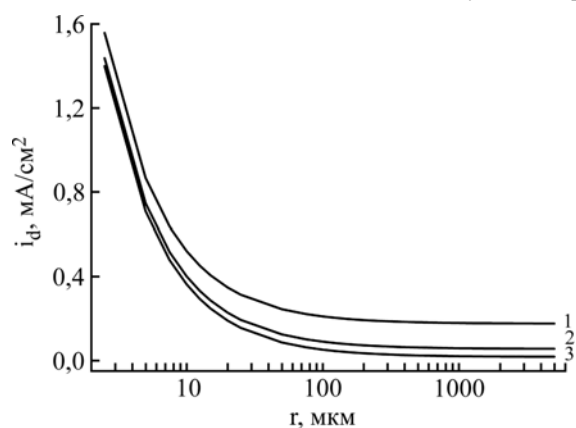


Рис. 2. Зависимости плотностей диффузионных токов от радиуса электродной поверхности для процесса восстановления растворенного кислорода и времени фиксации тока,  $\tau$ : 0,1 (1), 1 (2), 10 (3).

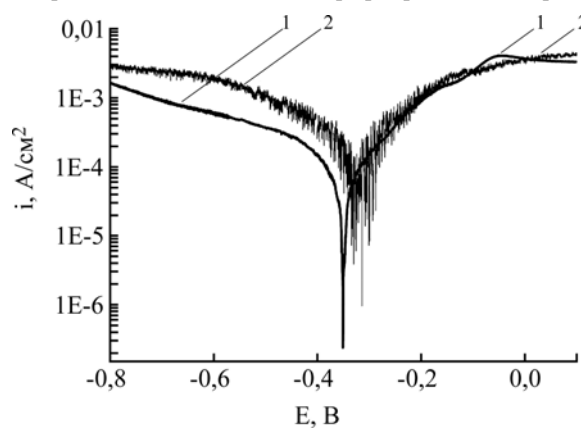


Рис. 3. Катодно-анодные поляризационные кривые, полученные на меди в пиррофосфатном электролите, при отсутствии (1) и наличии (2) перемешивания.

электродов обусловлена тем фактом, что в данном случае модель планарной диффузии неприменима, поскольку диффузия при размерах электродов, меньше критических, происходит уже в двух направлениях: не только по нормали к поверхности, но и перпендикулярно оси симметрии.

#### Влияние размеров поверхности на скорость коррозии

Из приведенных на рис. 3 катодно-анодных поляризационных кривых электроосажденной из пиррофосфатного электролита на площади поверхности  $2 \cdot 10^3 \text{ cm}^2$  меди (толщина слоя – 1  $\mu\text{m}$ ) в пиррофосфатном электролите (без ионов меди) видно, что катодный процесс восстановления контролируется диффузией (плотность тока восстановления увеличивается при наличии перемешивания). Поскольку растворенный кислород в описываемых экспериментах не удалялся из раствора, а ионы меди в растворе отсутствовали, единственной реакцией, ответственной за процесс восстановления при потенциалах, отрицательнее коррозионного (рис. 3), могла быть только реакция восстановления растворенного кислорода, а, следовательно, процесс коррозии в

этом растворе можно рассматривать как процесс с кислородной деполяризацией.

Как видно из результатов, приведенных на рис. 4, в этом процессе (восстановления на меди растворенного кислорода) наблюдается размерный эффект скорости восстановления (плотность предельного диффузионного тока возрастает с уменьшением размеров электродной поверхности).

Катодно-анодные поляризационные кривые, полученные для электролитической меди, осажденной на микроэлектроды различных размеров (толщина покрытий во всех случаях была постоянной и равной 4  $\mu\text{m}$ ), приведены на рис. 5. На основе приведенных кривых были определены скорости коррозионного процесса, представленные на рис. 6. Видно, что в интервале радиусов микродисковых электродов 25–5  $\mu\text{m}$  скорость коррозии возрастает в 8 раз, в то время как для радиусов электродной поверхности в интервале 25–250  $\mu\text{m}$  она остается постоянной (рис. 6). Необходимо подчеркнуть, что и скорость восстановления растворенного кислорода в интервале изменения радиусов микроэлектрода от 25 до 5  $\mu\text{m}$  также возрастает в 8 раз (рис. 4). Таким образом, очевидно, что:

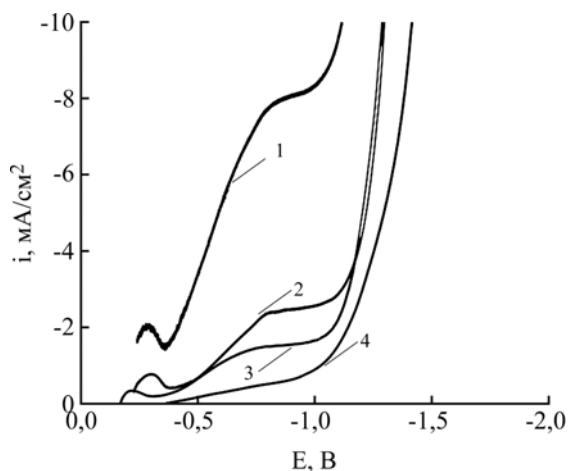


Рис. 4. Поляризационные кривые, полученные на меди, электроосажденной из пиррофосфатного электролита, в этом же электролите (без ионов меди) на электродах диаметром, мкм: 10 (1), 25 (2), 50 (3), 500 (4).

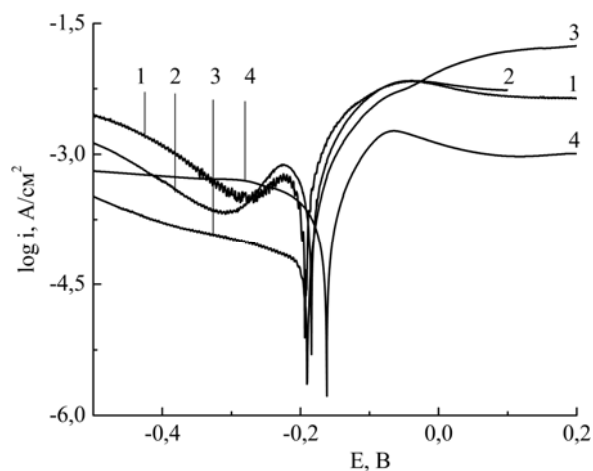


Рис. 5. Катодно-анодные поляризационные кривые, полученные для электролитической меди, осажденной из пиррофосфатного электролита, на электродах диаметром, мкм: 10 (1), 25 (2), 59 (3), 500 (4).

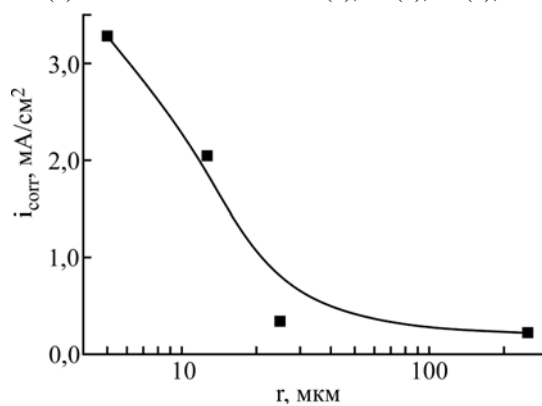


Рис. 6. Зависимость плотности тока коррозии электроосажденной меди в пиррофосфатном растворе от радиуса электрода.

а) коррозия электроосажденной из пиррофосфатного раствора меди в исследованном растворе является коррозией с кислородной деполяризацией; б) вследствие размерного эффекта возрастания плотности диффузионного тока восстановления растворенного кислорода наблюдающегося при уменьшении размеров электродной поверхности (для элементов с радиусом электрода, меньшим 25 мкм), для таких же размеров имеет место размерный эффект скорости коррозии меди в этом растворе.

Поскольку, размерный эффект скорости коррозии меди наблюдается уже на уровне микронных размеров поверхности, в условиях электрохимического темплатного синтеза, в котором происходит формирование элементов поверхности на несколько порядков меньших, он должен проявляться еще в большей степени, что и было показано в работах [10, 11].

Вышеуказанное наличие размерного эффекта скорости коррозии было продемонстрировано для коррозии меди в пиррофосфатном электролите, не содержащем соли меди в растворе. Очевидно, что это случай, достаточно близкий к реальному процессу электроосаждения в условиях темплатного синтеза, которым посвящены работы [10, 11, 21], поскольку концентрация

комплексных ионов меди на поверхности осаждения в условиях концентрационных ограничений должна быть близкой к нулю. Однако подобный эффект должен наблюдаться и при наличии в пиррофосфатном растворе ионов меди в том случае, если этот процесс будет диффузионно контролируемым.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного исследования демонстрируют наличие в пиррофосфатном электролите, используемом для электроосаждения меди, размерных эффектов скорости коррозии в микронном (и менее) диапазоне размеров электродных поверхностей. На основе расчета диффузионных токов для микроэлектродов (в интервале радиусов элементов поверхности от 5 мкм до 1 см) показано, что для процесса восстановления растворенного кислорода размерный эффект (заметное повышение плотности диффузионного тока по сравнению с макроэлектродом) наблюдается для микроэлектродов радиусом, меньшим 20–30 мкм. Экспериментальные измерения скоростей коррозии меди, полученной из пиррофосфатного электролита, в этом же электролите для микроэлектродов

радиусом от 5 до 250 мкм показали, что при переходе от микроэлектрода радиусом 25 мкм к микроэлектроду радиусом 5 мкм скорость коррозии в этом растворе возрастает в 8 раз (для микроэлектродов с радиусом 25–250 мкм скорость коррозии остается постоянной и не зависящей от размеров поверхности).

Показано, что рассматриваемый процесс является коррозией с кислородной деполаризацией. Также в 8 раз возрастает скорость процесса катодного восстановления (восстановления растворенного кислорода) в указанном диапазоне размеров электродных поверхностей. Полученные результаты являются основанием для объяснения ранее наблюдаемых особенностей скоростей осаждения из этого электролита в условиях темплатного синтеза ансамбля нанопроводов меди в импульсных условиях коррозией элементов поверхности осаждения в паузах импульсного тока.

*Авторы выражают благодарность проф. Х. Цесиулису и д-ру Н. Цынцару за полезные обсуждения результатов настоящего исследования.*

*Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку европейской программе IRSES (проект Oil&Sugar № 295202), национальным проектам Республики Молдова № 15.817.02.05А и № 14.819.02.16.Г.*

#### ЛИТЕРАТУРА

- Martin C.R. Nanomaterials – A Membrane-Based Synthetic Approach. *Science*. 1994, **266**, 1961–1966.
- Hulteen J.C., Martin C.R. A General Template-Based Method for the Preparation of Nanomaterials. *J Mater Chem*. 1997, **7**(7), 1075–1087.
- Shingubara S. Fabrication of Nanomaterials Using Porous Alumina Templates. *J Nanopart Res*. 2003, **5**, 17–30.
- Dresselhaus M., Yu-Ming Lin, Rabin O., Black M., Kong J., Dresselhaus G. Nanowires In: *Springer Handbook of Nanotechnology*. Editors: Bharat Bhushan. Berlin Heidelberg: Springer, 2007. 113–160.
- He H., Tao N.J. Electrochemical Fabrication of Metal Nanowires. *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. USA: M. Dekker. Inc. New York, 2004. 2, 755 p.
- Gerein N.J., Haber J.A. Effect of Ac Electrodeposition Conditions on the Growth of High Aspect Ratio Copper Nanowires in Porous Aluminum Oxide Templates. *J Phys Chem B*. 2005, **109**(37), 17372–17385.
- Sun M., Zangari G., Shamsuzzoha M., Metzger M. Electrodeposition of Magnetic Nanoparticle Arrays with Ultra-uniform Length in Ordered Alumite. *Appl Phys Lett*. 2001, **78**, 2964–2966.
- Benfield R.E., Grandjean D., Dore J.C., Wu Z., Kroll M., Sawitowski T., Schmid G. Structure of Metal Nanowires in Nanoporous Alumina Membranes Studied by EXAFS and X-ray Diffraction. *Eur Phys J D*. 2001, **16**, 399–402.
- Dikusar A.I., Globa P.G., Belevsky S.S., Sidelnikova 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), 171–179.
- Globa P.G., Sidelnikova S.P., Tsyntsaru N.I., Dikusar A.I. The Effect of Dissolved Oxygen on the Rate of Pulsed Electrodeposition of Copper and Bismuth under the Condition of Template Synthesis. *Russian J Electrochem*. 2011, **47**(3), 357–360.
- Myrzak V.A., Globa P.G., Sidelnikova S.P., Dikusar A.I. The Size Effect of the Corrosion Rate of a Copper Nanowire Array. Part I: The Corrosion Potential Variation. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2012, **48**, 412–417.
- Petrii O.A., Tsirlina G.A. Size Effects in Electrochemistry. *Russ Chem Rev*. 2001, **70**(4), 285–298.
- Martin R.D., Unwin P.R. Scanning Electrochemical Microscopy: Theory and Experiment for the Positive Feedback Mode with Unequal Diffusion Coefficients of the Redox Mediator Couple. *J Electroanal Chem*. 1997, **439**, 123–136.
- Koene L., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J.H. Electrode Kinetics and the Nature of the Metal Electrode. Part I. Zn<sup>2+</sup> Reduction from Aqueous 1M NaClO<sub>4</sub> Solution at Indium and Thallium Amalgams of Varied Composition. *J Electroanal Chem*. 1996, **402**, 57–72.
- Fulian Q., Fisher A.C., Denuault G. Applications of the Boundary-Element Method in Electrochemistry – Scanning Electrochemical Microscopy. *J Phys Chem B*. 1999, **103**, 4387–4392.
- Dini J.W., Snyder D.D. Electrodeposition of Copper. In: *Modern Electroplating*. 50th Ed., John Wiley & Sons, Inc. USA, 2010, part 2, 33–78.
- Bhatgadde L.G., Mahapatra S. Preparation and Optimization of Pyrophosphate Bath for Copper Electroplating of Microwave Components. *Def Sci J*. 1988, **138**, 119–123.
- Török T.I., Orosz V., Fekete Z., Szirmai G. Direct Cathodic Deposition of Copper on Steel Wires from Pyrophosphate Baths. *Mater Sci Eng*. 2012, **37**(2), 99–110.
- Ballesteros J.C., Chainet E., Ozil P., Meas Y., Trejo G. Electrocrystallization of Copper from Non-Cyanide Alkaline Solution Containing Glycine. *Int J Electrochem Sci*. 2011, **6**, 1597–1616.
- Cerisier M., Attenborough K., Fransaeer J., Van Haendonck C., Celis J-P. Growth Mode of Copper Films Electrodeposited on Silicon from Sulfate and Pyrophosphate Solutions. *J Electrochem Soc*. 1999, **146**, 2156–2162.
- Myrzak V.A. Comparison of the Corrosion Properties of Bulk Copper Samples and an Electrodeposited Copper Nanowire Array in a Pyrophosphate Electrolyte. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2013, **49**, 457–461.

22. Galus Z. *Fundamentals of Electrochemical Analysis*, 2nd (revised) New York: Chap. 5, E. *Horwood and Polish Scientific Publishers PWN*. 1994, 593.
23. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Second Edition, New York: Wiley, 2001. 850 p.

*Поступила в окончательном виде 24.02.15*

### **Summary**

Corrosion was investigated on the samples of the electrodeposited copper (diameters of the electrode were 10, 25, 50, and 500  $\mu\text{m}$ ) obtained from a pyrophosphate electrolyte. Corrosion was studied in the same electrolyte (without the addition of a copper ion) by measuring polarization curves. It was demonstrated that for microelectrodes with the radius of 5  $\mu\text{m}$  the corrosion rate increa-

ses 8-fold compared to that of microelectrodes with the radius of 25  $\mu\text{m}$ , while for microelectrodes with the radii in the range of 25–250  $\mu\text{m}$  the measured corrosion rate did not change. It is illustrated that the investigated corrosion process is corrosion with oxygen depolarization (in the range of the radii of microelectrodes of 5–25  $\mu\text{m}$  the reduction rate (dissolved oxygen) increases 8-fold). The results of measurements of the observed size effects are confirmed by calculations for the diffusion currents of microelectrodes, from which it follows that the size effect (an increasing density of the diffusion current with a decreasing size of the electrode surface) should be observed for surfaces with a radius of less than 20–30  $\mu\text{m}$ .

*Keywords: corrosion, pyrophosphate electrolyte, size effect, diffusion current, electrodeposition of copper.*