

ИССЛЕДОВАНИЯ КЛАСТЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НИКЕЛИРОВАНИЯ МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Описываются результаты экспериментальных исследований оптическими методами наносuspензий оксидов и карбидов в воде и сульфаминовокислых электролитах никелирования. Установлено, что спектры поглощения наносuspензий не имеют новых полос по сравнению с чистыми электролитами, спектры комбинационного рассеяния (КР) позволяют выявить наличие сульфаминового фрагмента. Получены положительные результаты по визуализации наночастиц (кластеров) в суспензии путем светорассеяния в интенсивном лазерном излучении.

Ключевые слова: кластерные электролиты никелирования, оптическая спектроскопия.

Процессы электроосаждения металлов на твердых электродах относятся к одним из наиболее сложных электрохимических реакций [1]. Они, как правило, протекают в несколько стадий, включающих процессы диффузии, адсорбции, химической реакции, разряда и кристаллизации участвующих в электрохимическом процессе ионов. Кластерная гальваника отличается от обычной тем, что в состав электролитов вводятся наночастицы размером от 5 до 250 нм. Наночастицы в электролите образуют кластеры из-за физической адсорбции ионов и молекул растворителя (например, воды), гидратированных ионов веществ, входящих в состав электролита. В целом этот электролит-суспензия представляет собой коллоидные системы с жидкой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой.

Из-за сложного состава и многообразия процессов, происходящих при электролитическом осаждении пленок металлов, эксперименты по изучению изменения свойств электролитов при введении ультрадисперсных частиц очень редки и не имеют систематического характера. Обычно приводятся данные по изучению свойств уже самих готовых покрытий.

На взгляд авторов, одной из самых важных задач является выяснение специфической роли наночастиц в процессах электрохимического осаждения. Дальнейшее расширение области применения нанопорошков в технологии нанесения гальванических покрытий сдерживается отсутствием описания механизма физико-химических явлений, сопровождающих взаимодействие ионного состава электролита, нанопорошков и поверхности подложки. В данной работе делается попытка определения способов экспериментального изучения этого вопроса.

Исследования коллоидных систем можно проводить оптическими методами, которые являются неразрушающими и позволяют получать различные характеристики подобных систем (размеры, параметры движения, спектральные характеристики). В данном случае кластерной гальваники наночастицы имеют размеры в интервале значений 5–250 нм.

При изучении коллоидных систем часто применяют следующие оптические методы: релеевское рассеяние без изменения частоты рассеянного света и спектры поглощения окрашенных соединений. Однако для детальных исследований необходимо иметь соответствующие методы анализа, позволяющие следить на молекулярном уровне за изменениями, происходящими в различных частях раствора. Одним из таких методов является спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света [2], играющая в данной работе важную роль. Если для раствора в объеме может быть использована обычная методика КР с некоторой модификацией, то для изучения важной приэлектродной области необходимо применение более тонких методик, к числу которых относится вариант с использованием нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) [3].

В лаборатории лазерной спектроскопии Ульяновского госуниверситета были проведены исследования спектров пропускания на спектрометре Specord-M40 для электролитов суспензий, водных коллоидов наночастиц Al_2O_3 (α -фаза), SiC, ZrO_2 , ультра-

дисперсного алмаза взрывного синтеза (УДА-В). Результаты фотометрии представлены на рис. 1. В качестве электролита сравнения использовалась вода. После седиментации в течение 39 сут получен опалесцирующий коллоидный раствор. Кривая 1 показывает, что участков экстремума не обнаружено, т. е. зависимость рассеяния соответствует релеевскому, в которой доля рассеянного света возрастает с увеличением частоты.

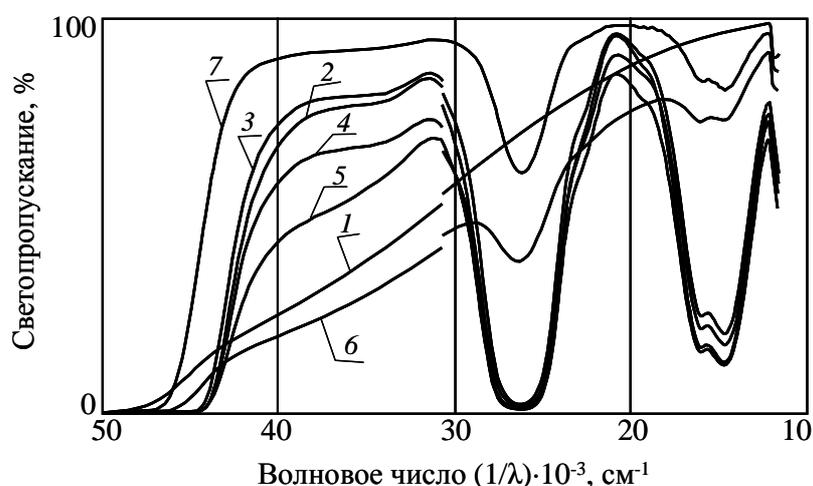


Рис. 1. Фотометрические исследования спектров пропускания (λ – длина световой волны, мкм):

1 – водная суспензия наночастиц Al_2O_3 (нано- Al_2O_3 / H_2O); 2 – нано- Al_2O_3 + сульфаминовоокислый электролит; 3 – электролит; 4 – нано-SiC + электролит; 5 – УДА-В + электролит; 6 – нано- Al_2O_3 + электролит малой концентрации; 7 – то же, но через 48 ч

Окрашенные электролиты сульфаминовоокислого никелирования показывают спектры поглощения, те же максимумы получены для разбавленных электролитов и соответствуют закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = -\lg T = \varepsilon \cdot b \cdot c,$$

где A – поглощение вещества; T – коэффициент пропускания (отношение интенсивности света, прошедшего через образец, к интенсивности падающего света); ε – молярная поглощательная способность вещества; b – толщина поглощающего слоя вещества; c – концентрация поглощающего компонента в растворе.

Изучение рабочих электролитов и разбавленных в 5 раз растворов показало, что характер спектров поглощения совпадает как для электролитов, так и для раствора сульфаминового никеля, в том числе после введения в растворы нанопорошков (см. рис. 1, кривые 2–5).

Интерес представляет УФ область спектра в интервале волновых чисел $40 \cdot 10^3$ – $30 \cdot 10^3$ cm^{-1} (т. е. при длине волны $\lambda=250$ – 333 нм), в которой обнаружено влияние материала наночастиц на ход спектров. Эти спектральные особенности, по мнению авторов, связаны с различным положением края полосы фундаментального поглощения, что может быть использовано для идентификации порошков в электролитах.

Информация о химическом составе исследуемой гетерогенной системы и его изменении в ходе электроосаждения может быть получена методами спектроскопии. Спектр колебаний молекул, который соответствует инфракрасному (ИК) диапазону энергий, анализируют методами ИК поглощения или комбинационного рассеяния (КР) света. Второй метод в данном случае является более предпочтительным, поскольку в отличие от ИК поглощения позволяет исследовать водные растворы непосредственно. К преимуществам КР света следует также отнести то, что этот метод позволяет исследовать сложные гетерогенные системы.

Для получения спектров КР обычно квазимонохроматическое лазерное излучение направляют на исследуемый образец. В рассеянном свете очень малая доля по отношению к интенсивности падающего света (не более $1 \cdot 10^{-6}$) отвечает неупругому рас-

сеянию света на колебаниях молекул и молекулярных фрагментов. Разность частот (энергий) падающего и неупруго рассеянного света дает собственные частоты колебаний.

Для регистрации спектров КР световой пучок непрерывного лазера ($\lambda=532$ нм, мощностью 200 мВт) фокусировался внутри объема стандартной кварцевой (10 мм) кюветы, в которую помещались в виде водных растворов исследуемые системы. Рассеянное излучение в 90-градусном направлении (по отношению к падающему свету) собиралось и анализировалось на спектрометре ДФС-52 (рис. 2).

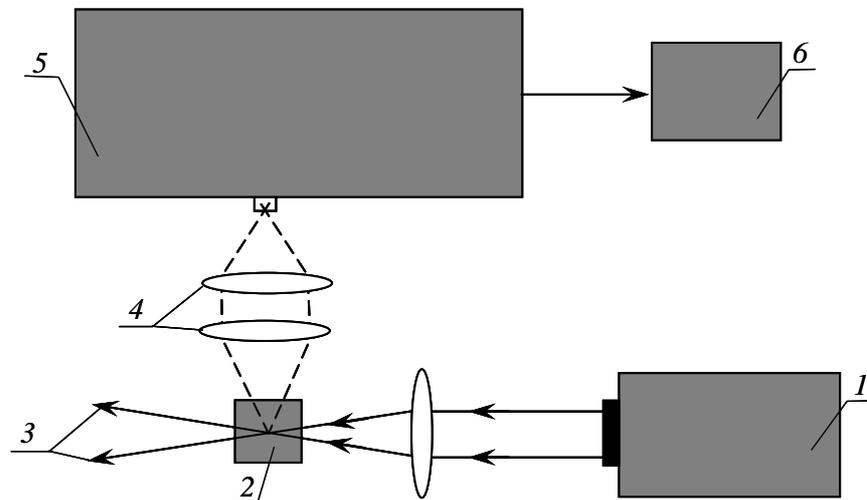


Рис. 2. Схема наблюдения спектров КР в растворах:
 1 – YAG:Nd лазер; 2 – кювета с исследуемым веществом; 3 – прошедшее лазерное излучение; 4 – оптическая система, направляющая рассеянное лазерное излучение в спектрометр; 5 – спектрометр ДФС-52; 6 – компьютер

В качестве объектов служили водные электролитические растворы никелирования и их компоненты, включая наночастицы.

Состав растворов и концентрация отдельных компонентов соответствовали следующим условиям: стандартный раствор сульфата никеля $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$: 440 мл/л; хлористый никель $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 10 г/л; борная кислота H_3BO_3 : 40 г/л; сахарин: 1,5 г/л.

Концентрация порошков наночастиц (Al_2O_3 , SiC, ZrO_2) в растворах задавалась в интервале значений от 0,5 до 2,5 г/л.

Данные нанопорошки были получены плазмохимическим способом в ООО «Ультрадисперсные системы» (г. Москва) и имели следующие данные (см. таблицу).

Краткая характеристика применяемых нанопорошков

Наименование показателя	Характеристика показателя для порошков		
	Al_2O_3	SiC	ZrO_2
Внешний вид	Белого цвета, без видимых инородных включений	Темно-серого цвета, без видимых инородных включений	Белого цвета, без видимых инородных включений
Содержание основного вещества, %	Более 98,0	Более 98,0	Более 98,0
Удельная поверхность, м ² /г	29,5	29,7	32,8

Определенную роль при электролитическом осаждении никеля из наносuspензий играют адсорбционные процессы из-за большой удельной поверхности ультрадисперсных частиц. В связи с этим с помощью оптических спектров было изучено влияние типа нанопорошков (Al_2O_3 , SiC, ZrO_2) на эти процессы в водных суспензиях.

Для исследований использовалась деионизированная вода, очищенная на специальной промышленной установке. На рис. 3 представлен спектр чистой воды, полученный по обычной методике в стандартной кювете.

Колебательные полосы, обусловленные жидкой водой в ИК и КР спектрах, характеризуются большой шириной. В области валентных колебаний группы ОН ($3400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) для воды и водных растворов обычно наблюдаются от одной до нескольких широких накладывающихся полос, природа которых до сих пор обсуждается. В рассматриваемом в данной работе случае в спектре обнаруживается только одна полоса валентного колебания молекулы воды. Это говорит о том, что группы ОН одной молекулы H_2O мало связаны между собой.

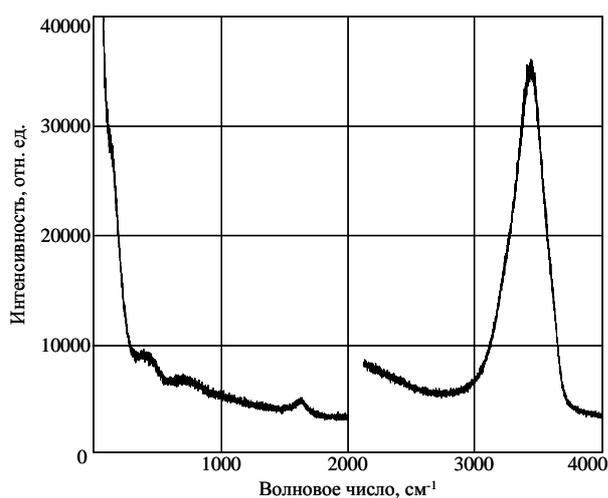


Рис. 3. Спектр КР деионизированной воды в кювете

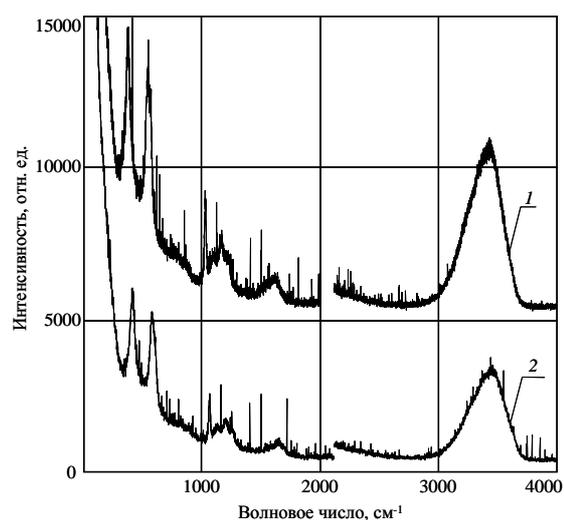


Рис. 4. Спектры КР, полученные в кювете по обычной методике: водного раствора сульфата никеля (1) и рабочего раствора никелирования (2)

Деформационная полоса в воде имеет значение $\nu_2=1645\text{ см}^{-1}$ при 20°C и очень слабо зависит от температуры. Положение максимума этой полосы является удивительно стабильным и в растворах солей.

В колебательном спектре воды обнаруживаются также две полосы, расположенные при 710 и 500 см^{-1} . В интерпретации этих полос нет единого мнения. Некоторые авторы связывают их с крутильными колебаниями – либрациями вокруг водородных связей. Существует точка зрения о том, что эти полосы относятся к квазирешеточным колебаниям атомов водорода в воде. Полоса с волновым числом $\nu_{L1}=710\text{ см}^{-1}$ может быть связана с колебаниями атома водорода по линии водородной связи, а $\nu_{L2}\approx 525\text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям атома водорода поперек водородной связи.

Полосу поглощения $\sim 170\text{ см}^{-1}$ в спектре жидкой воды обычно относят к колебаниям $\text{O}\text{--}\text{H}\dots\text{O}$ водородной связи ($\text{O}\dots\text{O}$). С ростом температуры частота этих колебаний уменьшается. Аналогичную температурную зависимость имеет очень слабая и широкая полоса 60 см^{-1} , обнаруженная в спектрах КР жидкой воды.

На рис. 4 представлены два спектра КР. Спектр, характеризуемый кривой 1 (см. рис. 4), отвечает водному раствору сульфата никеля рабочей концентрации без других компонентов, а кривой 2 – рабочему раствору, включающему все компоненты. Можно видеть, что в обоих спектрах проявляются одни и те же колебания. Вид и положение колебательных полос очень близки. Поэтому можно сделать вывод, что общий спектр КР исследуемых растворов никелирования образуется из спектров собственно воды и сульфатного фрагмента. Остальные компоненты заметного вклада в спектр не дают. Их влияние проявляется в небольшом относительном сдвиге частот и некотором

изменении формы полосы, что особенно заметно для области валентных колебаний $\sim 3500 \text{ см}^{-1}$.

Водные суспензии nano-порошков различной концентрации готовились следующим способом. В отмеренный объем воды (200 мл) высыпались навески по 0,1 г (0,5 г в пересчете на литр). После добавления порошка суспензия интенсивно перемешивалась, а затем оставалась в покое в течение 1 сут. За это время проходила седиментация крупных частиц и агломератов. Во взвешенном состоянии оставались только ультрадисперсные частицы, что проявлялось в осветлении раствора. По истечении суток из верхней части суспензии осторожно забирался небольшой объем для исследования. Далее добавлялась новая порция порошка, и процесс повторялся.

Следует отметить, что уже на стадии приготовления наносуспензий проявился различный характер взаимодействия наночастиц с водой. Если частицы оксидов (Al_2O_3 и ZrO_2), обладая гидрофильной поверхностью, долгое время существовали во взвешенном состоянии и не проявляли тенденций к седиментации кластеров, то многие наночастицы SiC с гидрофобной поверхностью всплывали на поверхность воды и образовывали сплошную пленку.

На рис. 5 на основании полученных экспериментальных данных отмечены точки, соответствующие концентрационной зависимости интенсивности валентной полосы воды. Экспериментальные точки соединены между собой по методу сплайнов. Видно, что уже первая порция нанопорошка значительно снижает интенсивность спектра, что может быть связано с распадом молекул воды. Для технологов должен быть интересен тот факт, что заметные изменения на молекулярном уровне могут происходить уже при малых добавках нанопорошков. Если судить по рис. 5, то все три порошка оказывают примерно одинаковое воздействие на спектр КР воды.

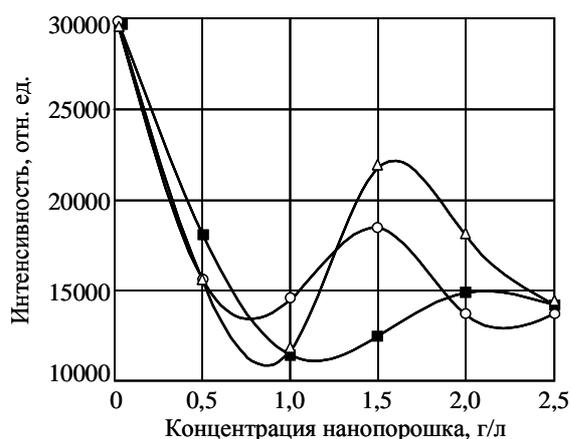


Рис. 5. Изменение интенсивности полосы валентных колебаний воды в зависимости от количества добавленного нанопорошка: Al_2O_3 (■), SiC (○) и ZrO_2 (Δ)

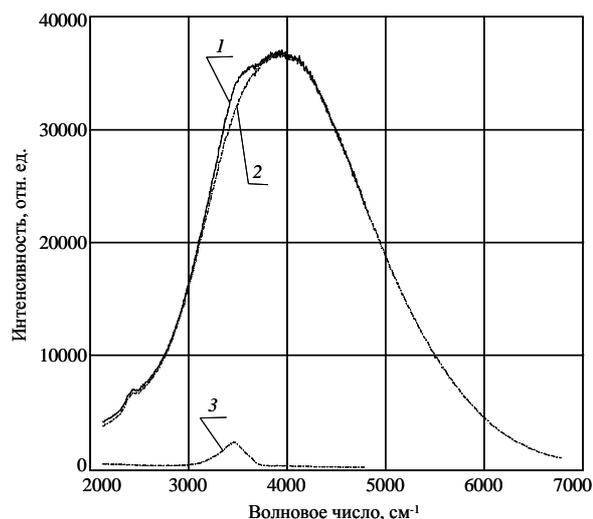


Рис. 6. Спектры, полученные методом НПВО, от ячейки с рабочим раствором (1) и пустой ячейки (2); 3 – разностный спектр

Для обоснования применимости метода НПВО [3] для исследования рассматриваемых молекулярных систем были проведены многочисленные эксперименты с растворами электролитов никелирования в специализированной электролитической ячейке. При этом изменялись зазор между подвижным катодом и элементом НПВО и фокусировка лазерного луча на различные области катода. Только в нескольких случаях удалось зарегистрировать спектры КР по методу НПВО, что говорит о принципиальной возможности развития и использования этого метода. Один из таких спектров приведен на рис. 6.

На рис. 6 одновременно приведены три спектральные кривые. Две верхние кривые практически совпадают и отличаются лишь на небольшом участке, где спектр от

рабочего раствора проходит несколько выше спектра от пустой ячейки. Как было специально выяснено, спектр пустой ячейки вызван люминесценцией примесей, которая маскирует полезный сигнал НПВО. Вычисленный разностный спектр (кривая 3 – см. рис. б) близок по положению и виду к колебательному спектру воды в валентной области. Люминесценцию можно подавить с помощью изменения длины волны возбуждающего излучения или подбором более подходящего материала для элемента НПВО.

Традиционная оптическая микроскопия не позволяет получать четкие изображения объектов, характерные размеры которых меньше длины волны используемых световых лучей. Поэтому минимальные разрешимые с помощью оптических микроскопов объекты и детали не превышают десятых долей микрометра. Следовательно, наночастицы, характерные размеры которых составляют несколько десятков нанометров, не могут давать изображения. Однако такие нанообъекты очень сильно рассеивают свет и при интенсивном световом возбуждении в темном поле могут давать дифракционные изображения в виде ярких светлых пятен, интенсивность и размеры которых зависят от размеров частиц и интенсивности возбуждения. На таком же принципе работает система визуализации в ультрамикроскопии.

Для непосредственного наблюдения за движением наночастиц в перетяжке лазерного пучка использовался стандартный оптический микроскоп МБС-10, имеющий большое рабочее расстояние для исследования крупных объектов. Микроскоп оснащался цифровой камерой (типа Sony CyberShot), которая с помощью фотоприставки МФС-11 сопрягалась с оптической системой микроскопа. Изображение в виде фотоснимков или видеосигнала записывалось в память фотокамеры.

Для визуализации частиц в готовых никелевых покрытиях применялся люминесцентный микроскоп ЛЮАМ-Р8. Регистрация микрофотографий осуществлялась непосредственно через окуляр микроскопа.

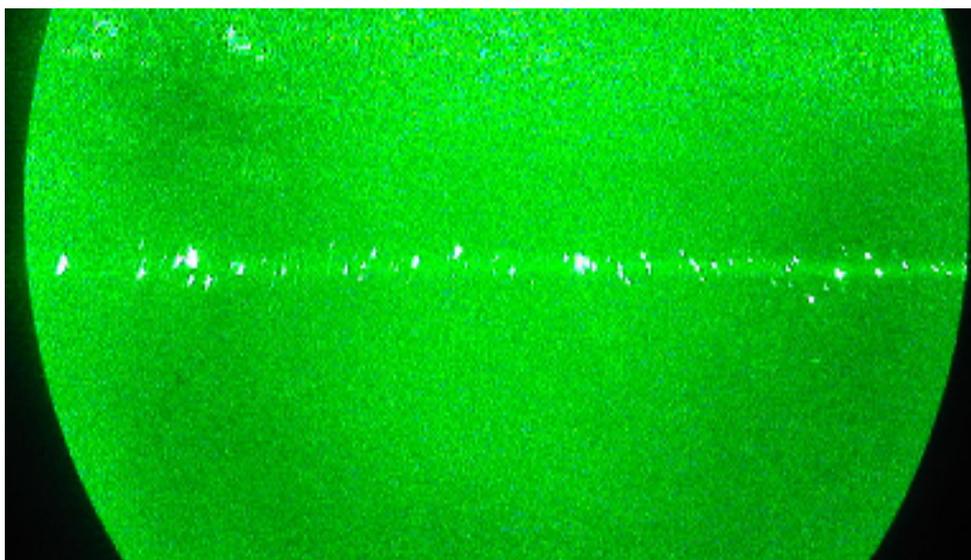


Рис. 7. Микрофотография ($\times 60$) лазерного луча в кювете с наносuspензией раствора никелирования

На рис. 7 приведена микрофотография, полученная от наносuspензии электролита никелирования. Светлая полоса, пересекающая горизонтально весь рисунок, отображает перетяжку сфокусированного лазерного пучка внутри кюветы с образцом. Внутри этой светлой полосы видны яркие точки, которые связаны с рассеянием на наночастицах порошка. Визуальный контроль позволяет утверждать, что частицы совершают хаотическое движение. Качественный сравнительный анализ показал, что характер движения (его интенсивность и направленность) сохраняются вне зависимости от приложения внешнего электрического поля, типа порошка или области наблюдения.

Полученные результаты являются основанием для развития методики непосредственного наблюдения за движением наночастиц в реальных системах с применением обычных микроскопов и лазерного возбуждения.

Таким образом, проведенная работа позволяет сделать следующие выводы.

Установлено, что при введении в электролит ультрадисперсных частиц в спектрах поглощения не появляется новых полос (по сравнению со спектром чистого электролита).

Показано, что лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния может применяться для исследования данных систем, поскольку, обладая достаточной чувствительностью, дает возможность обнаруживать и анализировать присутствие наиболее важных компонентов (сульфаминовая кислота и ее соли).

Разработана методика спектрального анализа электролитов методом НПВО. Получены пробные спектры и выявлено мешающее влияние примесной люминесценции.

Показано, что визуализация движения наночастиц сравнительно легко достигается при использовании лазерного светорассеяния. Такой способ позволил непосредственно наблюдать движение наночастиц в растворах. При некоторой доработке данный метод дает возможность определять распределение частиц по размерам и траектории движения отдельных наночастиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бородин И.Н. Порошковая гальванотехника. М.: Машиностроение. 1990. 240 с.
2. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы. М.: Высш. шк. 1989. 288 с.
3. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир. 1970. 336 с.

Б.П. Налёттов

КЛАСТЕРНАЯ ГАЛЬВАНИКА – НАНОТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Рассматриваются вопросы определения понятия «гальванический кластер» и «кластерная технология». Предлагается модель механизма осаждения гальванических покрытий из электролитов-коллоидов, при котором основное значение имеет адсорбция катионов на наночастицах оксидов и карбидов и Броуновское движение кластеров у поверхности осаждения.

Ключевые слова: кластерная гальваника, наночастицы.

Осаждение различных металлов на поверхность металлических деталей существует более 200 лет со времени открытия Б.С. Якоби способности металлов выделяться из водных растворов солей под действием электрического тока. За прошедшее время гальванотехника получила широчайшее применение в форме гальваностегии и гальванопластики, были созданы тысячи технологий – от простейших и широко распространенных (меднение, цинкование) до сложнейших технологий соосаждения различных металлов одновременно (так называемые гальванические сплавы Plating alloy) или получения системы многослойных покрытий [1]. Гальванические покрытия обладают