

УДК 669.02/.09

Л.В. Ляшок, канд. техн. наук; С.Г. Дерибо, канд. техн. наук;
Е.П. Данильченко, магистрант;
Е.Н.Ташликович, магистрант (НТУ«ХПИ» г.Харьков)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ СЕРЕБРА И СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Уникальная микроструктура ультрадисперсных порошков придает им ряд новых свойств. Особенности микрогеометрии, высокая удельная поверхность, энергонасыщенность ультрадисперсных систем открывает широкие возможности для создания новых материалов на их основе.

Особое место занимают полимерные композиции с ультрадисперсным металлическим наполнителем, которые находят широкое применение в электронной промышленности при создании токопроводящих паст и клеев для холодной пайки деталей электронных приборов, светоизлучающих диодов в часах и микрокалькуляторах, гибких кабелей и др.

В основном в электропроводящих композициях используют серебро, благодаря его высокой электропроводимости и стойкости к окислению.

На фоне многообразия методов получения дисперсных порошков металлов, наиболее актуальным представляется электрохимический метод, который не требует применения дорогостоящих оборудования и реактивов, использования вакуума или атмосферы инертного газа, очень высоких или наоборот, очень низких температур.

Известно, что электролитические порошки, полученные при постоянном перенапряжении, характеризуются однородностью по гранулометрическому составу. Технологические характеристики порошка, такие как его насыпная плотность, текучесть, существенно зависят от режимов поляризации.

В рамках модели установившегося процесса роста дендритов скорость их удлинения определяется плотностью тока разряда ионов серебра на вершинах дендритов (j_b), в то время как скорость утолщения предельной диффузионной плотностью тока (j_{np}). Если в процессе электролиза отношение j_b/j_{np} остается неизменным, то осажденный порошок серебра характеризуется однородностью гранулометрического состава.

Перенапряжение, сопровождающее разряд ионов серебра на вершинах дендритов, определяется суммой активационного и диффузионного перенапряжений:

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha ZF} \ln \frac{j_b}{j_0}; \quad \eta_c = \frac{RT}{\alpha ZF} \ln \left(1 - \frac{j_b}{j_{np}} \right),$$

где j_0 , α – параметры перехода, j_b – плотность тока на вершинах дендритов, j_{np} – предельная плотность тока разряда.

Расчет кинетических и диффузионных характеристик роста дендритов позволяет оценить составляющие перенапряжения. С ростом заданного перенапряжения увеличивается доля диффузионной составляющей, повышается содержание игл с неоднородной поверхностью. При этом уменьшается насыпная плотность порошка и его текучесть. Снижение заданного перенапряжения, повышающее вклад активационной составляющей, приводит к росту содержания сферолитических кристаллов, возрастанию насыпной плотности и текучести порошка. Повышение активационной составляющей перенапряжения с ростом концентрации серебра в растворе приводит к преобладанию в порошке сферолитических частиц, повышению его насыпной плотности. Структура дендритного осадка зависит от режима электролиза.

В гальваностатическом режиме форма и поперечный размер частиц со временем существенно изменяется. Они постоянно утолщаются и внешний слой превращается в компактный осадок.

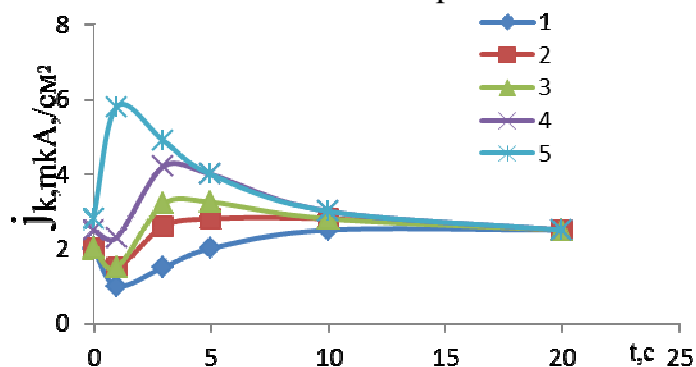
При выбранном перенапряжении и проведении электролиза в соответствующих этому перенапряжению потенциостатических условий можно получать однородный по структуре дисперсный осадок серебра с необходимыми свойствами. Однако, анализ формы тока, которая обеспечивает условия электролиза, приближающиеся к потенциостатическим, лучше всего описывается линейным законом. Поэтому условия, близкие к потенциостатическим, могут быть созданы при использовании гальванодинамического режима электролиза с линейной разверткой тока во времени.

Связь между перенапряжением и структурой рыхлого осадка серебра делает возможным облегчение его съема с катода в основном путем создания тонкого слоя при высоком перенапряжении со слабой адгезией. Последующий электролиз в гальванодинамических условиях, соответствующий постоянному низкому перенапряжению, обеспечивает однородную структуру осадка, а тонкий подслой легкое его осыпание.

Электрохимические исследования проводили гальваностатическим и потенциостатическим методами. Исследования выполнены на потенциостате ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8 в комплекте с электронным самописцем.

Как следует из анализа поляризационных исследований катодного восстановления серебра (рис. 1) проведение процесса электроли-

за при концентрации соли более 0,1 моль / кг нецелесообразно, поскольку область выделения мелкодисперсных осадков мала.



1) 0,30; 2) 0,26; 3) 0,24; 4) 0,23; 5) 0,22; $C(\text{Ag}^+) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ М}$.

Рисунок 1- Потенциостатические кривые осаждения серебра из азотнокислого раствора при различных значениях потенциала E, В

На начальном участке происходит образование зародышей и их рост. В результате чего ток начинает возрастать, на кривых появляется максимум.

Наличие максимума свидетельствует о перекрывании диффузионных зон при росте зародышей, хотя расстояние между зародышами намного больше их размеров. Затем основную роль начинают играть диффузионные ограничения, и происходит снижение токов.

При достаточно отрицательных потенциалах величины токов перестают зависеть от потенциала, нисходящие участки кривых сливаются, поверхность осадка приближается к постоянной величине, не зависящей от времени.

Микрофотография поверхности электрода показывает, что серебро осаждается на поверхность стеклоуглерода равномерно из-за изотропности подложки и ее нетекстурированности, что позволяет получать мелкокристаллический осадок металла (рис. 2).

Микрофотографическое изучение осадков металлов было выполнено с помощью микроскопа Метам РВ-22 в комплекте с цифровым фотоаппаратом «Nikon».



$E_{\text{э}} = +0,3 \text{ В}$, $C(\text{Ag}^+) = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$

Рисунок 2 - Микрофотография поверхности осадка Ag,

Поскольку структура и физико-химические свойства порошка в значительной степени определяются особенностями начальных стадий электрокристаллизации зародышей и их последующим ростом, вплоть до формирования дисперсной фазы, возникает необходимость в определении роли режима электросинтеза. Потенциостатическая модель формирования тонкодисперсных осадков серебра позволяет получать зародыши по своей форме, близкой к полусферической, перенос вещества к поверхности зародыша является медленной стадией.

После окончания электролиза производится размол осадков в планетарной мельнице, что позволяет повысить уровень технологических свойств порошка (текучесть и насыпную плотность). Полученный серебряный порошок явился основой при создании электропроводного клея для формирования коммутационных слоев на полимерных и алюминиевых подложках, склеивания пьезокерамических пластин, монтажа полупроводников и микросхем. Их использование обеспечивает стойкость электрических схем к ударам, вибрациям и постоянным перепадам температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баканов В.И., Ларина Н.В. Механизм образования и роста осадков при гальваностатическом осаждении металлов из разбавленных растворов. // Известия ВУЗов «Химия и химическая технология». – 2002. – №6. – Т. 45. – С. 86–91.

2. Ларина Н.В., Баканов В.И. Потенциостатическая модель формирования нанодисперсных осадков серебра на стеклоуглеродном электроде. // Теория и практика электрохимических технологий. Тез. докладов научно – практической конф. – Екатеринбург, 22–25 октября, 2003. – С. 43–44.

3. Ларина Н.В., Баканов В.И. Потенциостатическая модель формирования нанодисперсных осадков серебра. // Вестник УГТУ-УПИ 14(44) «Теория и практика электрохимических процессов», Екатеринбург. ГОУ ВПО УГТУ – УПИ 2004. – С. 115–120.