

УДК 544.654.2

## ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ОЛОВА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ В ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

© 2020 г. К. К. Кудашева<sup>а, \*</sup>, И. С. Ясников<sup>а</sup>, М. В. Дорогов<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Тольяттинский государственный университет, ул. Белорусская, 14, Тольятти, Самарская обл., 445020 Россия

<sup>б</sup>Университет ИТМО, Кронверкский просп., 49, Санкт-Петербург, 197101 Россия

\*e-mail: a.abdugaffarova@gmail.com

Поступила в редакцию 11.11.2019 г.

После доработки 25.02.2020 г.

Принята к публикации 15.05.2020 г.

Представлены морфологические особенности строения микрокристаллов олова, формирующихся в процессе электроосаждения на индифферентную подложку в гальваностатическом режиме. Приводятся соответствующие экспериментальные данные. Обсуждаются возможные механизмы образования представленных морфологических форм.

*Ключевые слова:* электроосаждение олова, ленты, дендриты, кристаллы с полостью

DOI: 10.31857/S0424857020110055

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к изучению микрочастиц олова связан с их многочисленными практическими приложениями. В частности, в монографии [1] отмечено, что олово наряду с известными недостатками (низкая твердость, склонность к точечной коррозии в морской среде и к межкристаллитной коррозии во влажной атмосфере, непригодность для работы при низкой температуре и др.) обладает многочисленными достоинствами (нетоксично, обеспечивает коррозионную защиту меди и ее сплавов, обладает высокой пластичностью, пригодно для защиты стальной основы от азотирования). Последние исследования [2–4] показали, что предпочтительнее использовать олово вместо свинца в производстве перовскитных солнечных батарей ввиду меньшей токсичности и большей экологической привлекательностью для последующей утилизации.

Олово, его сплавы и оксиды имеют широкий диапазон применения в различных областях. Так, SnO<sub>2</sub> представляет собой стабильный оксидный полупроводник с шириной запрещенной зоны 3.5–3.6 эВ. Известны упоминания о фотокаталитической активности (при облучении видимым светом  $\lambda > 420$  нм) нанобъектов SnO<sub>2</sub> в воде к органическим (деградация метиленового синего) [5] и неорганическим (восстановление Cr(VI)) [6, 7] материалам.

С ростом потребления углеводородного топлива неуклонно увеличивается и выделение в атмосферу углекислого газа (CO<sub>2</sub>), вызывающего глобальное потепление и опасное изменение климата [8]. Электродокатализаторы на основе Sn и связанные с ними электроды показали большие перспективы для сокращения выбросов CO<sub>2</sub>. Авторами работы [8] выявлено, что каталитические характеристики электродокатализатора на основе Sn сильно зависят от структуры, морфологии и состава катализатора. При этом контролировать структуру, морфологию и состав таких катализаторов возможно методом их получения.

Аккумуляторные натрий-ионные батареи в последнее время вызывают большой интерес исследователей в качестве перспективной альтернативы литиевым батареям ввиду большого ресурса и низкой стоимости натрия. Zhang Y.C. et al. в работе [9] разработали уникальную гетероструктуру (C@SnS/SnO<sub>2</sub>@Gr (Gr = графен)) на основе аморфного углерода и SnS/SnO<sub>2</sub>, закрепленных на графенах, которые демонстрировали замечательную высокую скорость переноса заряда и сверхдлинный цикл жизни в качестве анода для натриево-ионных батарей. С другой стороны, не угасает научный интерес и к усовершенствованию литий-ионных батарей за счет изменения материала анода [10–12]. Олово является весьма перспективным кандидатом для анодных материалов твердотельных аккумуляторов, его теорети-

ческая емкость почти в 3 раза превышает емкость коммерчески используемого графитового анода и составляет 994 мАч/г [12]. В работе [11] авторы испытывали анод, состоящий из нанопластин  $\text{SnS}_2$ , который имеет стабильную обратимую емкость 515 мАч/г при плотности тока 0.1 А/г после 50 циклов.

Хорошо известно, что существует тесная взаимосвязь между микроструктурой и электрическими свойствами в поликристаллической электрокерамике, особенно в реостатах [13]. Реостаты на основе  $\text{SnO}_2$  считаются перспективными технологическими устройствами [13, 14]. В работах [13, 14] авторы подробно изучили механизмы роста лент олова, вставленных в реостатную систему на основе  $\text{SnO}_2$ .

Несомненно, именно структура и морфология будут обуславливать последующие свойства указанных выше объектов. Для получения микроструктур олова, с различными морфологическими характеристиками, нами был выбран метод электроосаждения [15], так как он является простым, а технологические параметры эксперимента возможно варьировать в широком диапазоне величин.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Раствор для осаждения олова, приготовленный на дистиллированной воде, содержал 0.2 М сернистого олова  $\text{SnSO}_4$  и 0.3 М серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Реактивы имели квалификацию “х. ч.”. В зависимости от серии экспериментов электроосаждение олова проводили в гальваностатическом режиме:

1. Одноэтапно – плотность тока варьировалась в пределах 45–90 А/м<sup>2</sup> при времени электроосаждения 1–2 ч.

2. Двухэтапно – на первом этапе плотность тока варьировалась в пределах 250–5000 А/м<sup>2</sup> при времени электроосаждения 20–60 с, на втором этапе плотность тока варьировалась в пределах 0.5–1.0 А/м<sup>2</sup> при времени электроосаждения 1–16 ч.

Для управления процессом электроосаждения использовался разработанный в ИФХЭ РАН потенциостат Micro Compact PRO с программным обеспечением IPC2000. В качестве подложки использовали механически полированную до класса от 9в до 10б по ГОСТ 2789–73 ( $R_a = 0.1–0.2$  мкм) нержавеющей сталь 12Х18Н9Т с нанесенным на нее методом ионно-плазменного напыления покрытием из нитрида титана. Исследование особенностей морфологии полученных кристаллов олова проводили методом сканирующей электронной микроскопии (JEOL JCM 6000, Япония).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выявлены три основных морфологических типа микрокристаллов, каждый из которых формировался в определенном интервале перенапряжений, что однозначно определяет технологические параметры их получения.

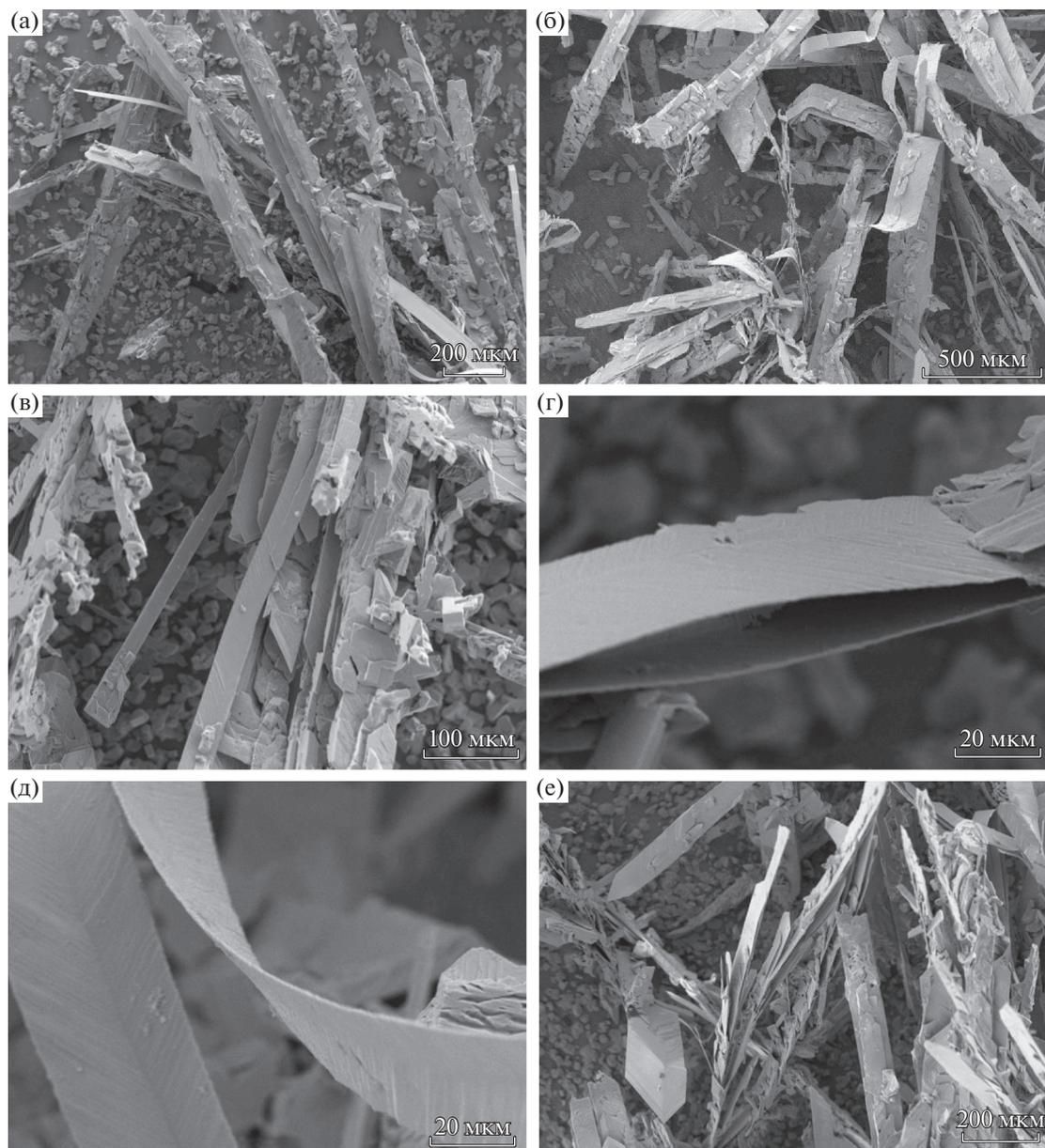
##### *Ленты*

Образование ленточных микрокристаллов с типичной шириной ленты 20–50 мкм и толщиной 300–800 нм было отмечено при плотности тока 45 А/м<sup>2</sup>, и времени осаждения 2 ч (рис. 1а). Их доля в общем объеме полученных кристаллитов была менее 5%, но при увеличении плотности тока до 75 А/м<sup>2</sup> и уменьшении времени осаждения до 1 ч (с целью сохранения примерного количества металлического осадка (рис. 1б)), доля ленточных микрокристаллов в общем объеме полученных кристаллитов составила по оценкам 50–60%. Наибольшая доля ленточных микрокристаллов в общем объеме кристаллитов была получена при плотности тока 85 А/м<sup>2</sup> и времени осаждения 1 ч (рис. 1в–1д). Стоит отметить, что морфология поверхности ленточных микрокристаллов однозначно указывает на присутствие в ленте двойниковой границы (рис. 1г, 1д), а также расположенных симметрично относительно нее полос скольжения. Присутствие таких дефектов указывает на релаксацию внутренних напряжений, возникающих в процессе осаждения металла. Дальнейшее увеличение плотности тока до 90 А/м<sup>2</sup> приводит к уменьшению доли ленточных микрокристаллов (рис. 1е). Поэтому, предыдущее значение плотности тока и времени осаждения определяет значение оптимальных технологических параметров для получения двумерных наноструктур олова в виде нанолент толщиной менее 1 мкм.

##### *Ограниченные кристаллиты с полостью внутри*

Дальнейшее увеличение плотности тока при электроосаждении спровоцировало бы быстрое формирование сплошного покрытия. Ввиду этого последующие эксперименты по электроосаждению проводились в два этапа. На первом этапе плотность тока была относительно велика (250 А/м<sup>2</sup>), но она устанавливалась на короткое время (порядка 1 мин). На втором этапе проводилось электроосаждение в квазиравновесных условиях при относительно малых значениях плотности тока 1 А/м<sup>2</sup>, но в течение 16 ч.

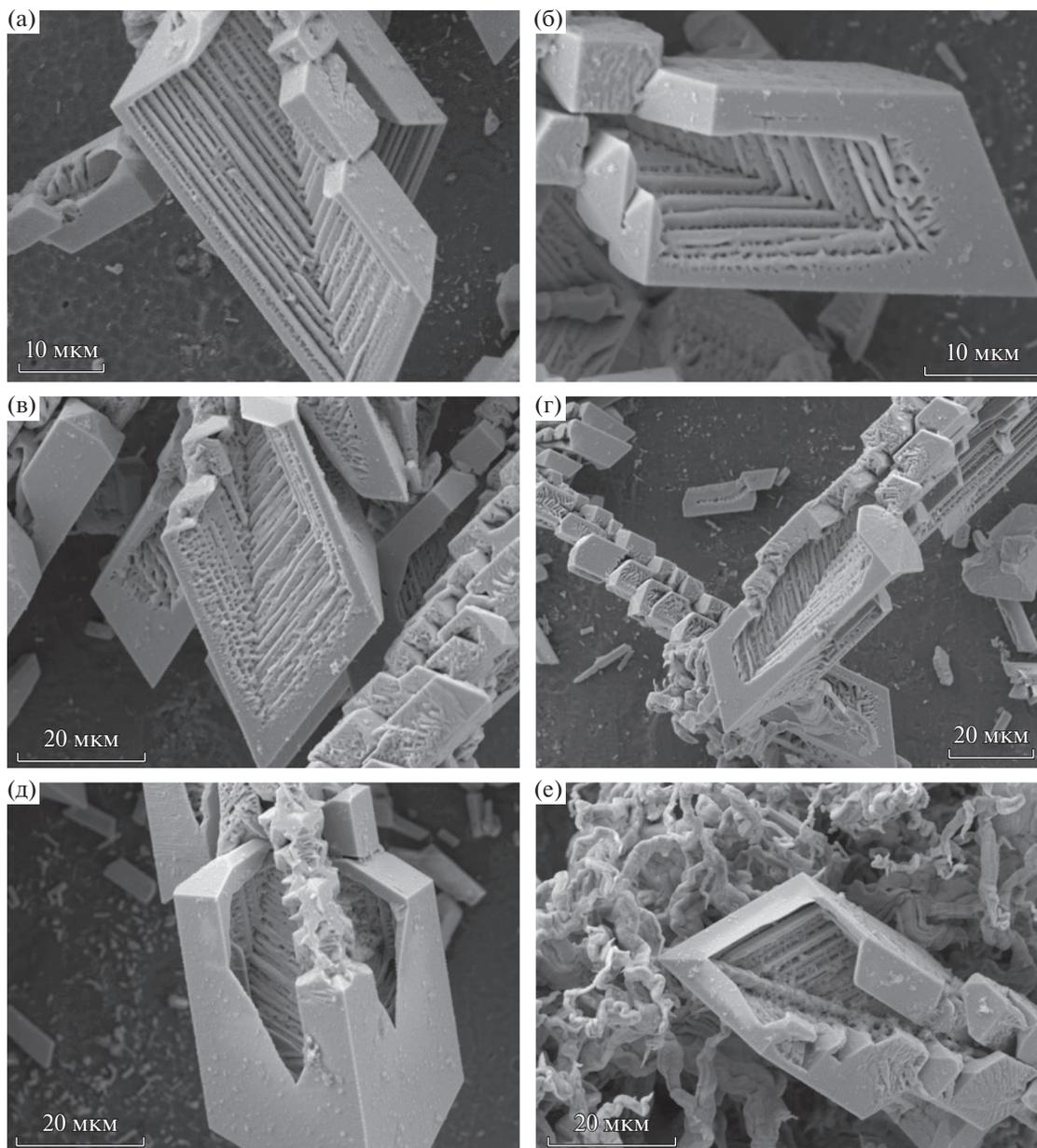
При указанных условиях электроосаждения были выявлены микрокристаллы олова в форме незаконченных правильных многогранников с полостью внутри (рис. 2). При исследовании внутренней полости с помощью сканирующего электронного микроскопа было выявлено, что ее



**Рис. 1.** Формирование структур типа “ленты” при электроосаждении олова в гальваностатическом режиме при различных значениях плотности тока и времени электроосаждения: (а)  $45 \text{ A/m}^2$ , 2 ч; (б)  $75 \text{ A/m}^2$ , 1 ч; (в–д)  $85 \text{ A/m}^2$ , 1 ч; (е)  $90 \text{ A/m}^2$ , 1 ч.

поверхность имеет явно выраженную ступенчатую морфологию (рис. 2а, 2б). Известно и ранее обсуждалось [16], что форма роста кристалла всегда является компромиссной, поскольку с одной стороны, должна быть минимальной свободная энергия системы, а с другой стороны – это лимитируется скоростью массопереноса. Отсутствие явно выраженной кристаллической поверхности, которая в данном случае является суперпозицией ступенек роста, может быть связано с ингибированием роста грани с определенными кристаллографическими индексами. В ранее проведенных

экспериментах [17, 18] целенаправленное изменение химического состава стандартного сернокислого электролита при электроосаждении меди приводило к преимущественной эволюции граней микрокристалла с альтернативной кристаллографической ориентацией. В этих экспериментах фактически рост низкоэнергетических граней  $\{111\}$  прекращался, а вместо того инициировался рост граней типа  $\{100\}$ . Не исключено, что и в настоящих экспериментах технологические условия электроосаждения (плотность тока, состав и температура электролита) спровоцировали по-



**Рис. 2.** Формирование структур типа “кристаллиты с полостью внутри” при двухэтапном электроосаждении олова в гальваностатическом режиме с плотностью тока и временем электроосаждения на первом этапе  $250 \text{ А/м}^2$ , 60 с и на втором этапе –  $1 \text{ А/м}^2$ , 16 ч.

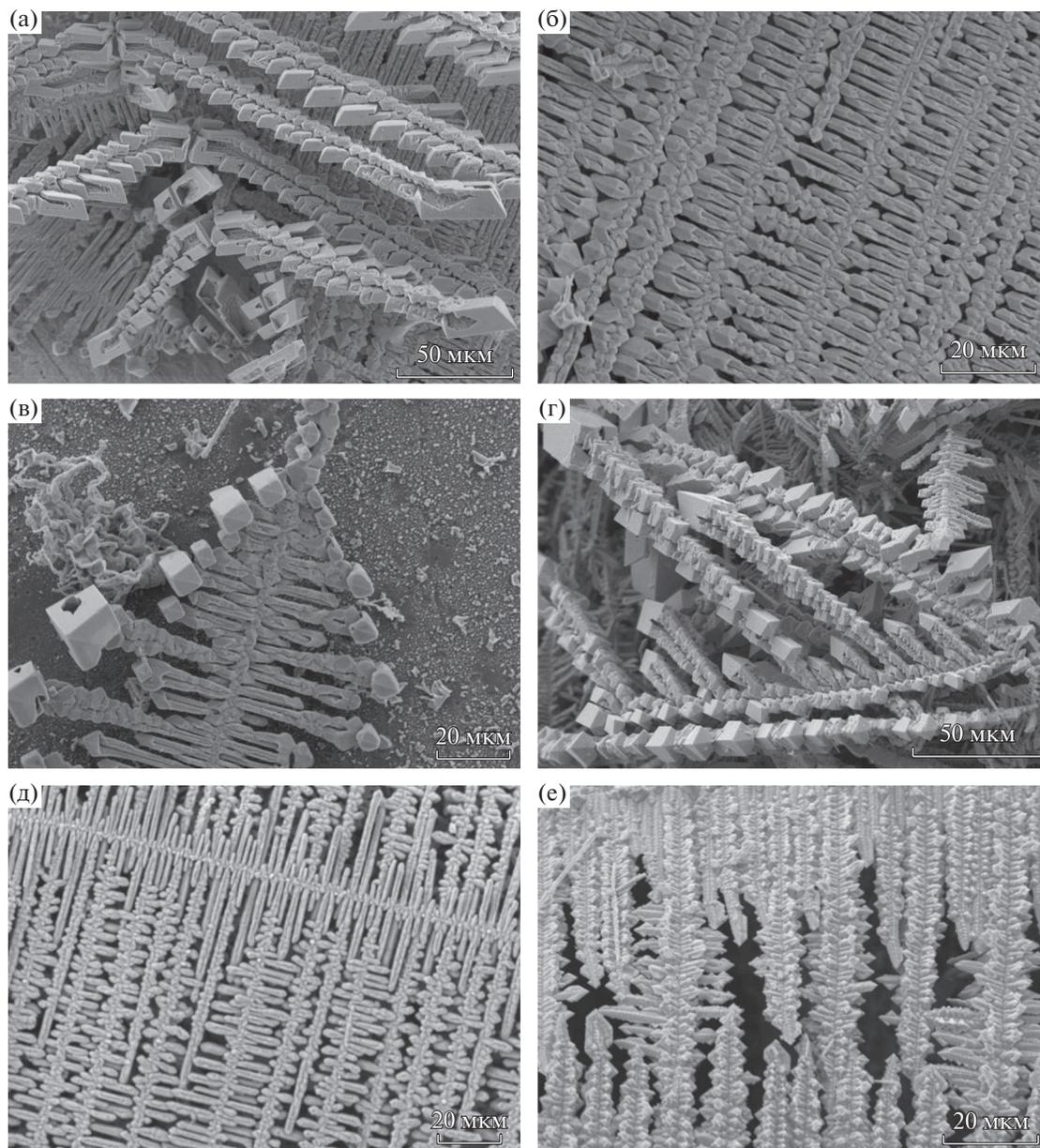
добную эволюцию граней на внутренней полости незаконченных правильных многогранников.

#### *Дендриты*

В этой серии экспериментов на первом этапе длительностью 1 мин плотность тока составляла  $600 \text{ А/м}^2$ . На втором этапе проводилось электроосаждение в квазиравновесных условиях при относительно малых значениях плотности тока  $1 \text{ А/м}^2$ , но в течение 4.5 ч. При исследовании морфологии полученного осадка с помощью скани-

рующего электронного микроскопа было выявлено наличие упорядоченного дендритного роста (рис. 3а). Электролитический осадок состоял из достаточно плотной дендритной сетки (рис. 3б), и в некоторых случаях рост дендритных веток заканчивался микрокристаллами в форме незаконченных правильных многогранников с полостью внутри (рис. 3в), которые обсуждались в предыдущем разделе.

Как известно, образование дендритов происходит в результате сильного прикатодного обеднения раствора по ионам осаждаемого металла.



**Рис. 3.** Формирование структур типа “дендриты” при двухэтапном электроосаждении олова в гальваностатическом режиме с различными на этапах плотностью тока и временем: (а–в) первый этап  $600 \text{ A/m}^2$ , 60 с и второй этап  $1 \text{ A/m}^2$ , 4,5 ч; (г) первый этап  $2000 \text{ A/m}^2$ , 40 с и второй этап  $0,5 \text{ A/m}^2$ , 1 ч; (д) первый этап  $2000 \text{ A/m}^2$ , 40 с и второй этап  $1 \text{ A/m}^2$ , 1 ч; (е) первый этап  $5000 \text{ A/m}^2$ , 20 с и второй этап  $1 \text{ A/m}^2$ , 1 ч.

Это может быть обеспечено высокими значениями плотности тока, приводящими к предельному потоку адатомов, встраивающихся в кристаллическую решетку. В таких условиях электроосаждения градиент концентрации адатомов перед фронтом кристаллизации достаточно велик (концентрационное пересыщение), и процесс роста кристалла является сильно неравновесным. В этом случае образование огранки, отвечающей минимуму свободной энергии микрокристалла, невозможно. При выбранных технологических

параметрах будет иметь место так называемый кинетический фазовый переход, сопровождающийся скачкообразным изменением свойств и симметрии получаемых объектов [19].

В процессе дальнейшего проведения экспериментов было выявлено, что каждый из выбранных этапов электроосаждения с высокой и низкой плотностью тока отвечает за эволюцию морфологического многообразия. Так, в частности, было установлено, что увеличение плотности то-

ка до 2000 А/м<sup>2</sup> на первом этапе и снижение плотности тока до 0.5 А/м<sup>2</sup> на втором этапе приводит к увеличению количества микрокристаллов в форме незаконченных правильных многогранников с полостью внутри, упорядоченно заполняющих каждую дендритную ветку (рис. 3г). В свою очередь, сохранение плотности тока в 1 А/м<sup>2</sup> на втором этапе электроосаждения и увеличение плотности тока на первом этапе от 2000 А/м<sup>2</sup> (рис. 3д) до 5000 А/м<sup>2</sup> (рис. 3е), приводит к увеличению размера отдельных лепестков классической дендритной структуры.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, варьируя технологические параметры процесса электроосаждения, нам удалось получить микрокристаллы олова с существенно различной морфологией. Представленные экспериментальные данные по зависимости выявляемых морфологических типов от технологических параметров очень хорошо воспроизводятся и позволяют однозначно определить технологию их получения. Некоторые из полученных морфологических типов обладают высоким потенциалом для практического применения в силу уникальных свойств олова, рассмотренных во введении к данной работе. Например, одномерные ленточные структуры олова являются перспективными для литиевых и натриевых аккумуляторов благодаря двум факторам одновременно. Во-первых, высокой теоретической емкости олова, а во-вторых, одномерные материалы улучшают механическую стабильность и кинетику электрохимической реакции и переноса заряда в электроде [19]. Ограниченные кристаллы с полостью внутри и дендриты обладают высокой удельной поверхностью и являются хорошими кандидатами в катализаторы химических реакций.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность за помощь в подготовке Фролову И.М.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-72-10112).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гамбург, Ю.Д. *Гальванические покрытия. Справочник по применению*, М.: Техносфера, 2006, С. 128.

[Gamburg, Yu.D., *Electroplated coatings. Application guide* (in Russian), Moscow: Technosphaera, 2006, p. 128.]

2. Marshall, K.P., Walker, M., Walton, R.I., and Hatton, R.A., Enhanced stability and efficiency in hole-transport-layer-free CsSnI<sub>3</sub> perovskite photovoltaics, *Nature Energy*, 2016, vol. 1, p. 16178.
3. Shum, K. and Tsatskina, A., Solar cells: Stabilizing tin-based perovskites, *Nature Energy*, 2016, vol. 1, p. 16188.
4. Tianhao, W., Xiao, L., Xin, H., Yanbo, W., Xiangyue, M., Takeshi, N., Xudong, Y., and Liyuan, H., Efficient and stable tin-based perovskite solar cells by introducing π-conjugated Lewis base, *Sci. China Chem.*, 2020, vol. 63, no. 1, p.107.
5. Parthibavarman, M., Sathishkumar, S., Prabhakaran, S., Jayashree, M., and BoopathiRaja, R., High visible light-driven photocatalytic activity of large surface area Cu doped SnO<sub>2</sub> nanorods synthesized by novel one-step microwave irradiation method, *J. Iranian Chem. Soc.*, 2018, vol. 15, p 2789.
6. Na, Q., Kaiqiang, J., Rui, C., Jinhua, X., Ruowen, L., Zhaohui, L., and Ling, W., SnS<sub>2</sub> nanoplates/SnO<sub>2</sub> nanotubes composites as efficient visible light-driven photocatalysts for Cr(VI) reduction, *Research on Chem. Intermediates*, 2017, vol. 43, p. 5217.
7. Zhang, Y.C., Yao, L., Zhang, G., Dionysiou, D.D., Li, J., and Du, X., One-step hydrothermal synthesis of high-performance visible-light-driven SnS<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> nanoheterojunction photocatalyst for the reduction of aqueous Cr(VI), *Appl. Catal. B: Environmental*, 2014, vol. 144, p. 730.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.006>
8. Li, Q., Rao, X., Sheng, J., Xu, J., Yi, J., Liu, Y., and Zhang J., Energy storage through CO<sub>2</sub> electroreduction: A brief review of advanced Sn-based electrocatalysts and electrodes, *J. CO<sub>2</sub> Utilization*, 2018, vol. 27, p. 48.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.07.004>
9. Zheng, Y., Zhou, T., Zhang, C., Mao, J., Liu, H., and Guo, Z., Boosted Charge Transfer in SnS/SnO<sub>2</sub> Heterostructures: Toward High Rate Capability for Sodium-Ion Batteries, *Angewandte Chemie—International Edition*, 2016, vol. 55(10), p. 3408.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201510978>
10. Wu, N., Jia, T., Shi, Y.-R., Yang, Y.-J., Li, T.H., Li, F., and Wang, Z., High-performance Sn-based metal-organic frameworks anode materials synthesized by flexible and controllable methods for lithium-ion batteries, *Ionics*, 2019.  
<https://doi.org/10.1007/s11581-019-03392-9>
11. Janish, M.T., Mackay, D.T., Liu, Y., Jungjohann, K.L., Carter, C.B., and Norton, M.G., TEM in situ lithiation of tin nanoneedles for battery applications, *J. Materials Sci.*, 2015, vol. 51(1), p. 589.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-015-9318-0>
12. Masteghin, M.G., Bertinotti, R.C., and Orlandi, M.O., Coalescence growth mechanism of inserted tin dioxide belts in polycrystalline SnO<sub>2</sub>-based ceramics, *Mater. Characterization*, 2018, vol. 142, p. 289.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.05.027>
13. Masteghin, M.G., Varela, J.A., and Orlandi, M.O., Controlling the breakdown electric field in SnO<sub>2</sub> based

- varistors by the insertion of SnO<sub>2</sub> nanobelts, *J. Europ. Ceramic Soc.*, 2017, vol. 37(4), p. 1535. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.12.018>
14. Гамбург, Ю.Д. *Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов*. М.: Янус-К, 1997. 389 с. [Gamburg, Yu.D., *Electrochemical crystallization of metals and alloys* (in Russian), M.: Yanus-K, 1997. 389 p.]
  15. Ясников, И.С., Гамбург, Ю.Д., Прохоров, П.Э. Особенности морфологии микрокристаллов серебра, полученных методом электроосаждения в потенциостатическом режиме из аммиачных растворов. *Электрохимия*. 2010. Т. 46. С. 556. [Yasnikov, I.S., Gamburg, Yu.D., and Prokhorov, P.E., Peculiarities of Morphology of Silver Microcrystals Electroplated under Potentiostatic Conditions from Ammonium Solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 2010, vol. 46, p. 524.]
  16. Ясников, И.С., Денисова, Д.А. Формоизменение габитуса микрокристаллов меди электролитического происхождения при ингибировании роста низкоэнергетичных граней. *Письма в ЖЭТФ*. 2012. Т. 95. С. 270. [Yasnikov, I.S. and Denisova, D.A., Transformation of the Habitus of Electrolytic Copper Microcrystals with Inhibition of the Growth of Low-Energy Facets, *JETP Letters*, 2012, vol. 95, p. 246.]
  17. Ясников, И.С., Денисова, Д.А. Некоторые особенности эволюции микрокристаллов меди электролитического происхождения при ингибировании роста низкоэнергетичных граней. *Физика твёрдого тела*. 2013. Т. 55. С. 585. [Yasnikov, I.S. and Denisova, D.A., Specific Features of the Evolution of Electrolytic Copper Microcrystals with Inhibition of the Growth of Low-Energy Facets, *Phys. Solid State*, 2013, vol. 55, p. 642.]
  18. Галенко, П.К., Журавлев, В.А. *Физика дендритов*. М.: Софт-Москва. 1993. 181 с. [Galenko, P.K., and Zhuravlev, V.A., *Physics of Dendrites*, London, Singapore: World Sci., 1994.]
  19. Hu, P., Dorogov, M., Xin, Y., and Aifantis, K.E., Transforming single-crystal CuO/Cu<sub>2</sub>O nanorods into nano-polycrystalline Cu/Cu<sub>2</sub>O through lithiation, *ChemElectroChem*, 2019, vol. 6(12), p. 3139. <https://doi.org/10.1002/celec.201900564>