

Электрохимические методы получения наноразмерных объектов

Электроосаждение металлов, сплавов, сложных соединений. Кулонометрический мониторинг при электроосаждении.

Преимущества и ограничения.

Темплатируемое осаждение упорядоченных ансамблей наноразмерных объектов («наногальваника») и слоистых наноструктур.

tsir@elch.chem.msu.ru

Пересыщение → Образование зародыша (nucleus)

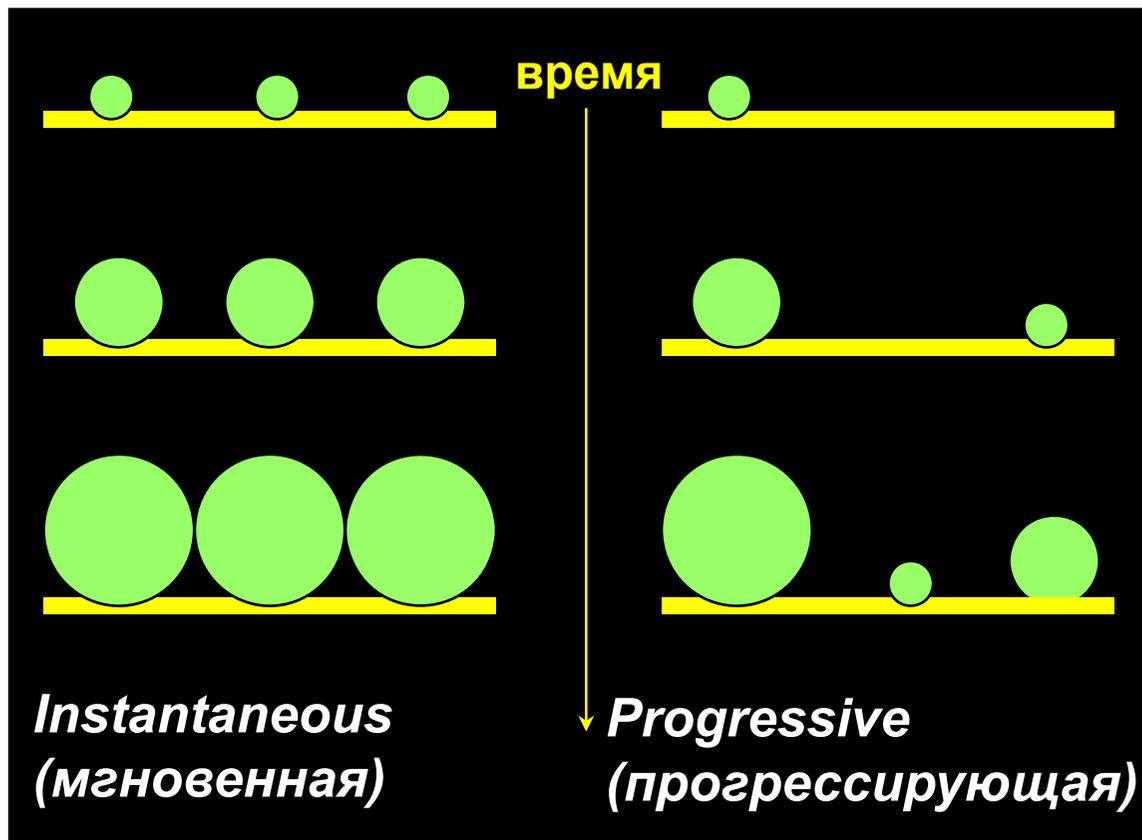
Активные центры

$$N = N_0 [1 - \exp(-At)]$$

$$I = nFkS(t)$$

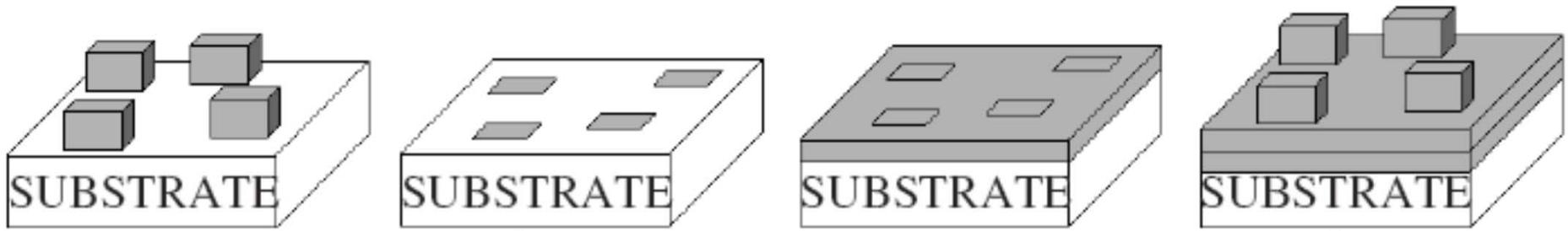
Перекрытие

$$I = \text{const} \cdot t^n \exp(-\text{const}' \cdot t^m)$$



На начальных стадиях - независимый рост отдельных зародышей (t^n).

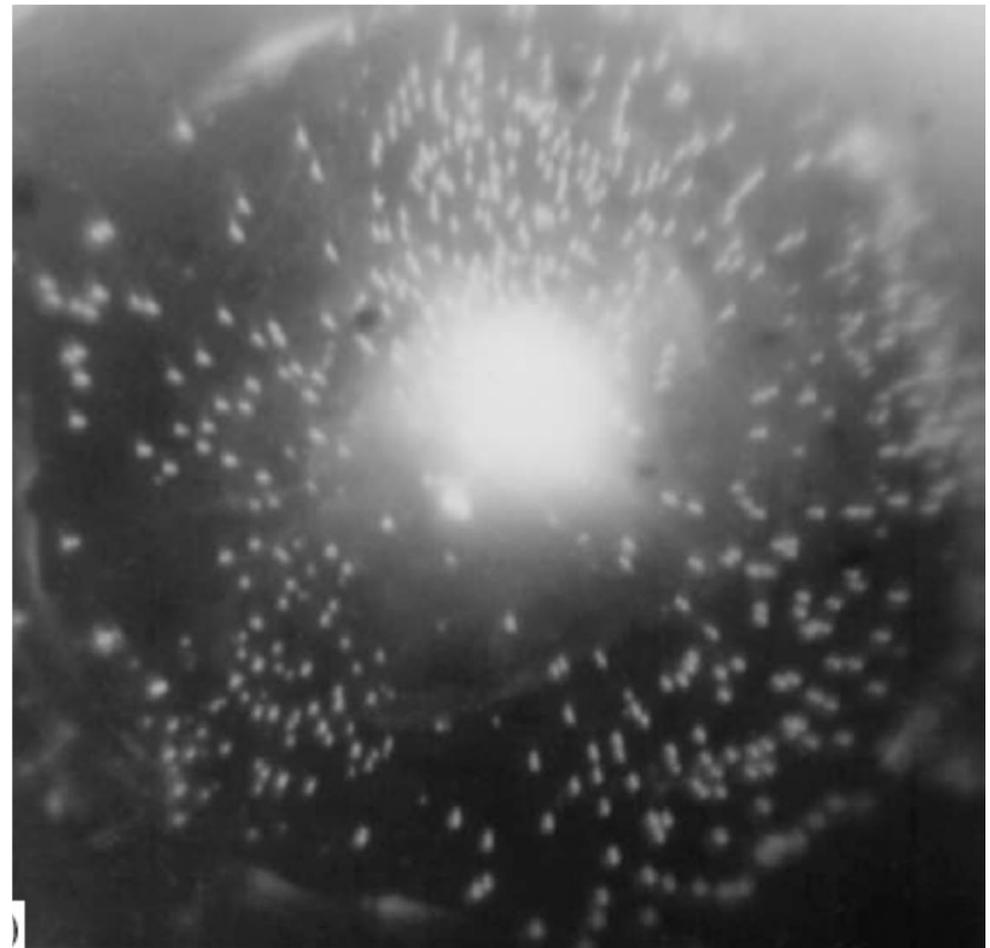
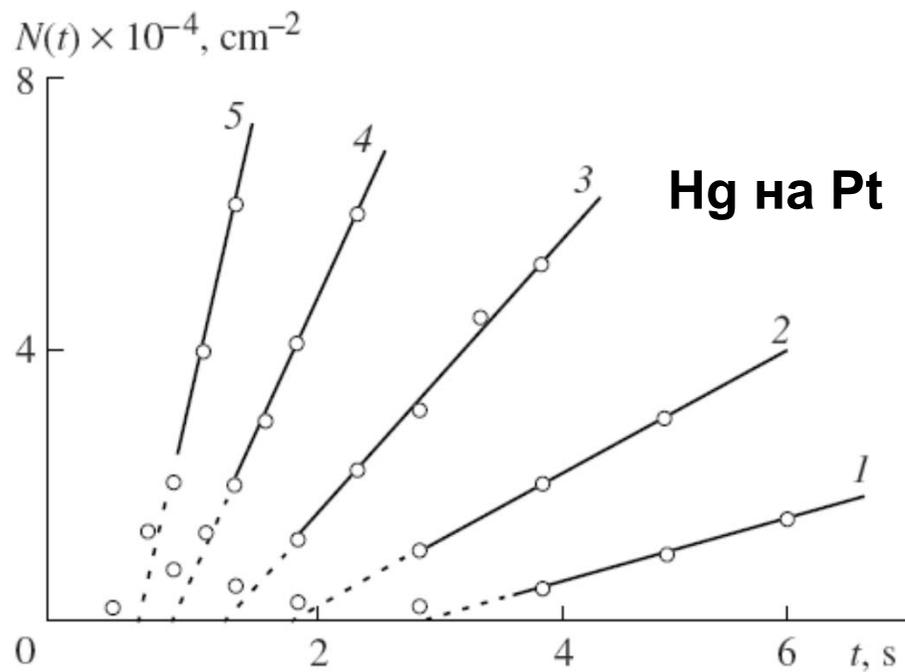
Затем - «перекрытие» (взаимное влияние зародышей, замедление роста).



Нуклеация – на инородной подложке или на слое адатомов



Пример «прогрессирующей» нуклеации:



Зависимость от потенциала E

Замедлена стадия
переноса электрона

Замедлена стадия
подвода реагента

$$E = a + b \log i$$

$$i = i_{dif}(c_{local})$$

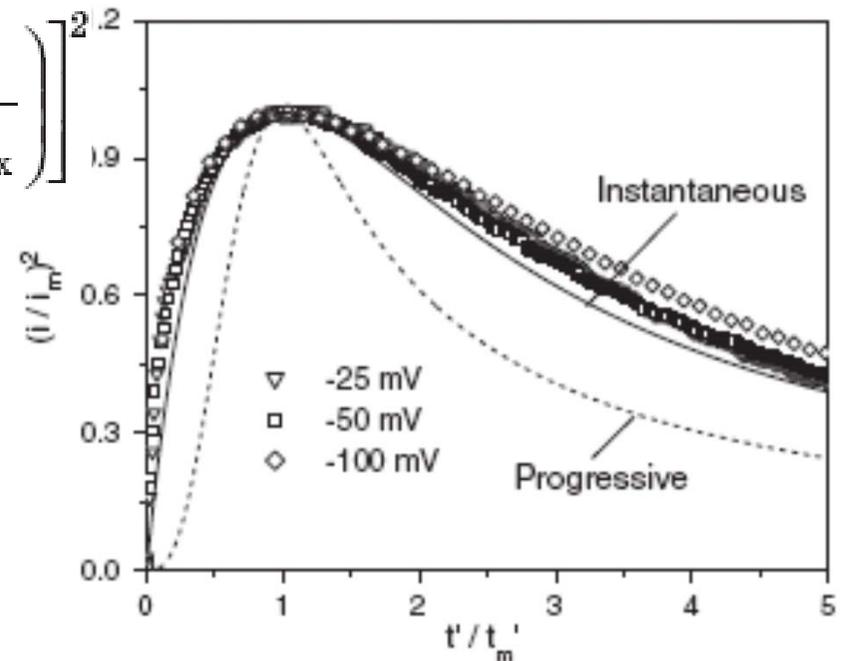
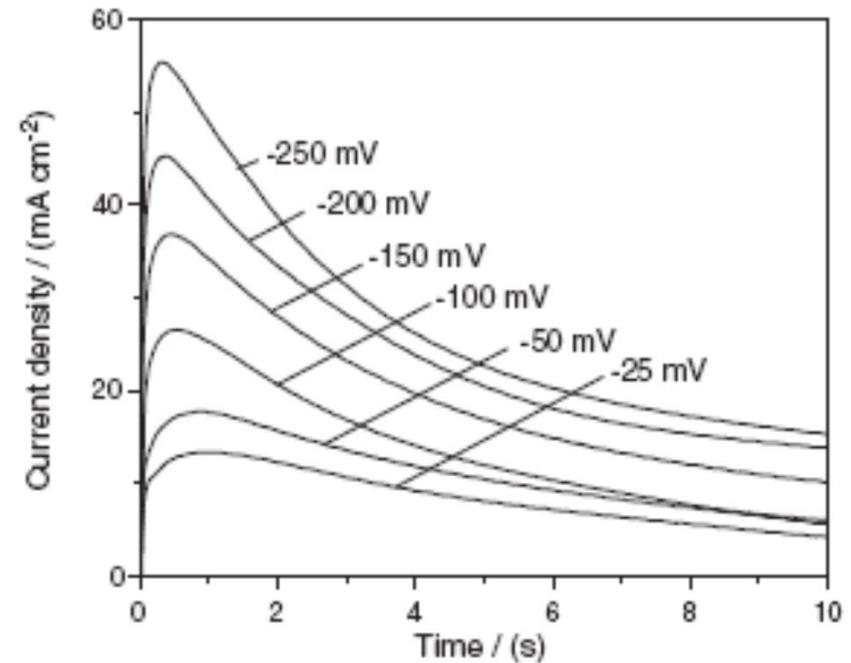
↑
Скорость процесса
(плотность тока)

$$i = I/S$$

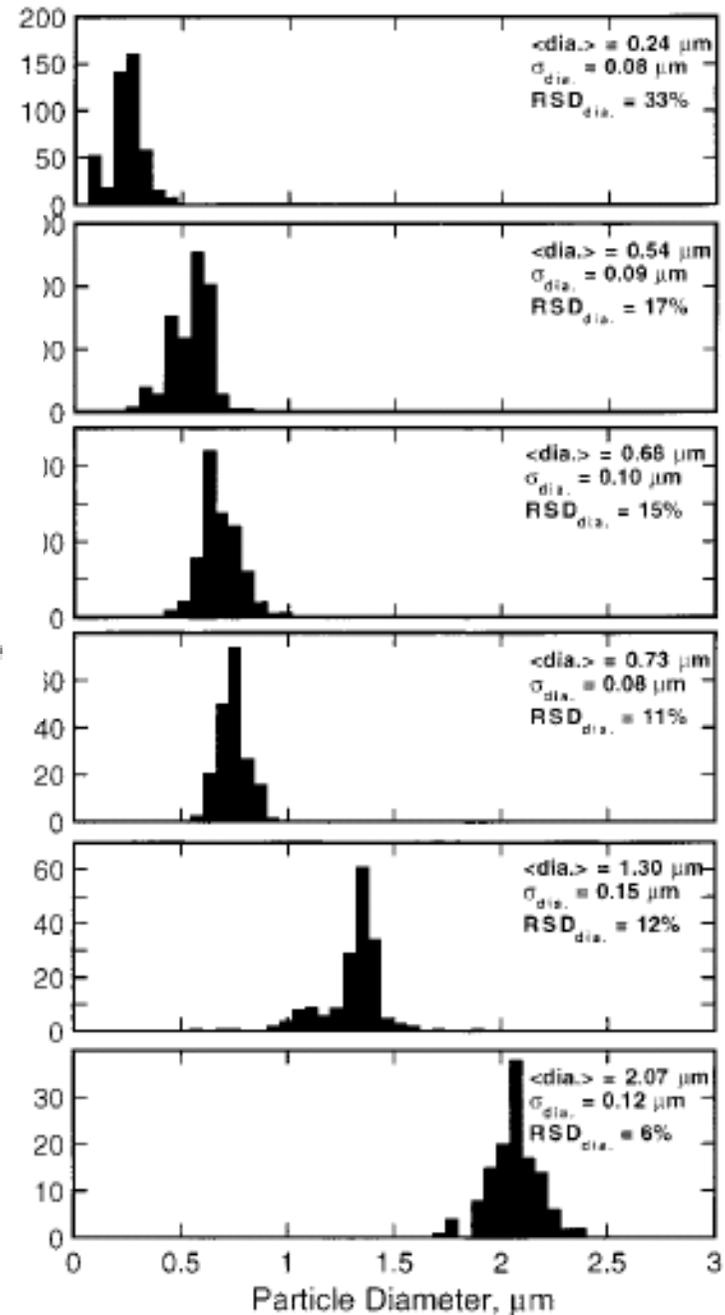
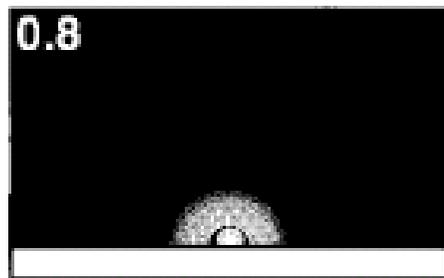
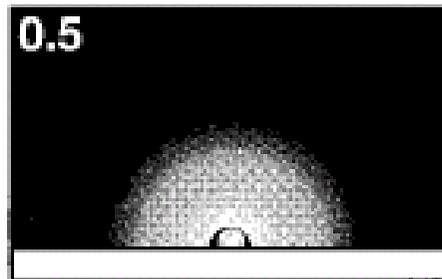
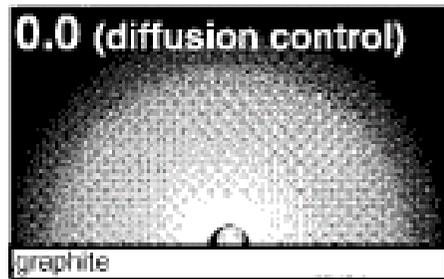
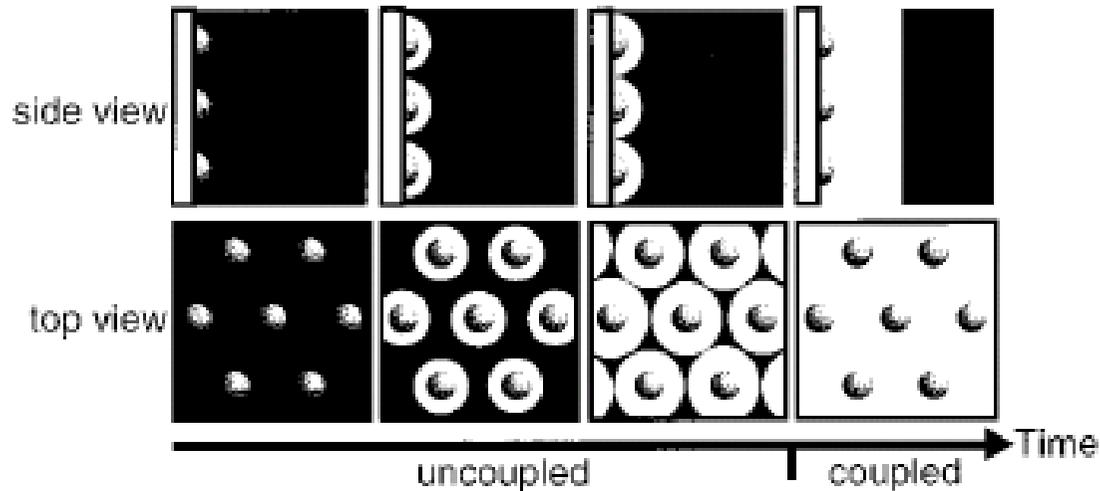
$$\left(\frac{I}{I_{max}}\right)^2 = 1,9542 \frac{t_{max}}{t} \cdot \left[1 - \exp\left(-1,2564 \frac{t}{t_{max}}\right)\right]^2$$

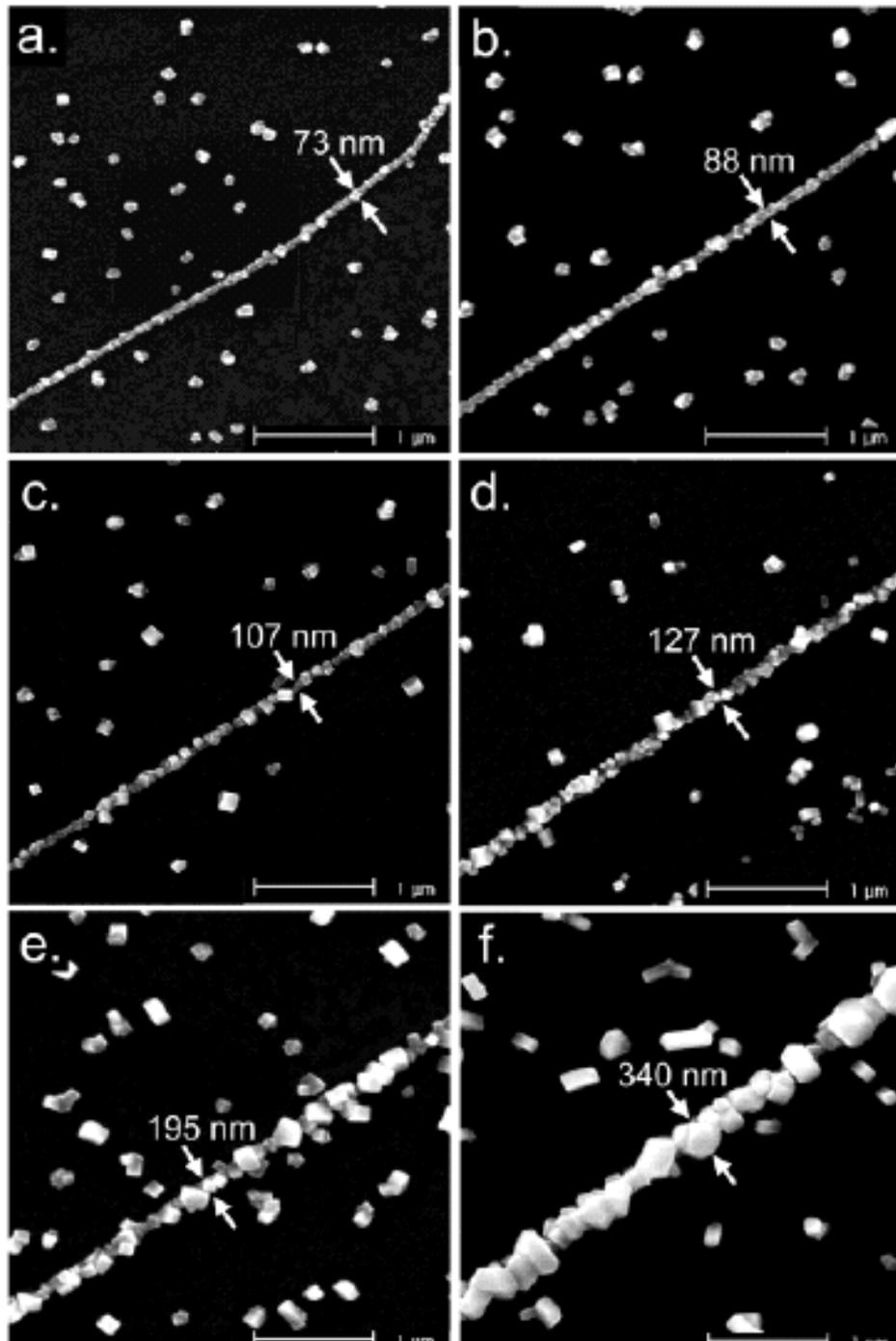
Вид приведенного транзientа
зависит от

- природы медленной стадии
- геометрии зародыша
- геометрии роста

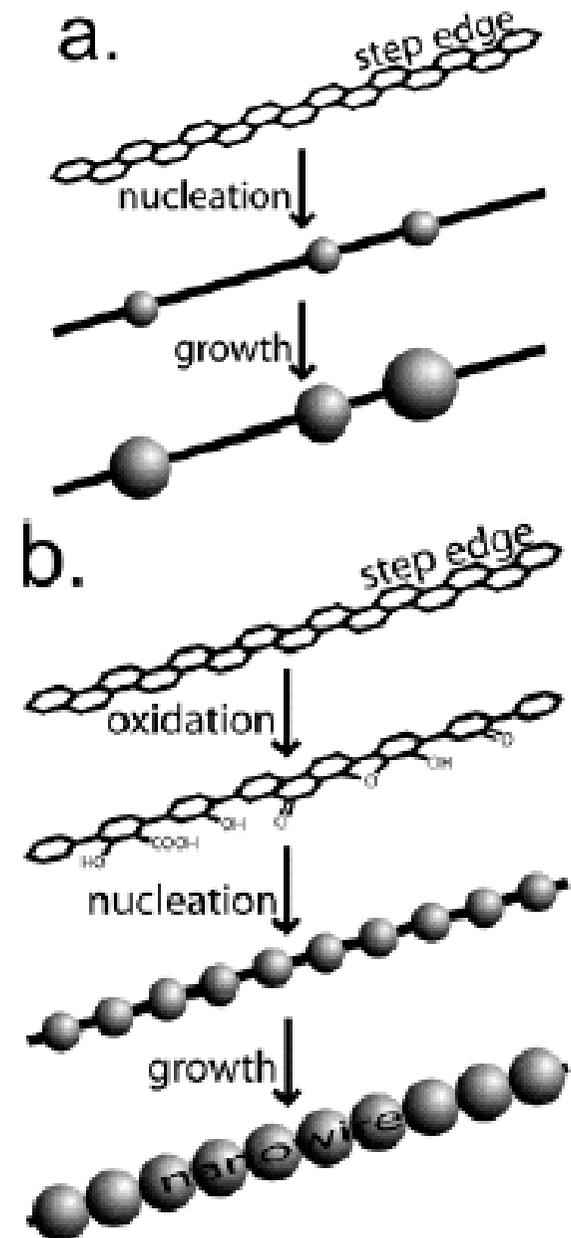


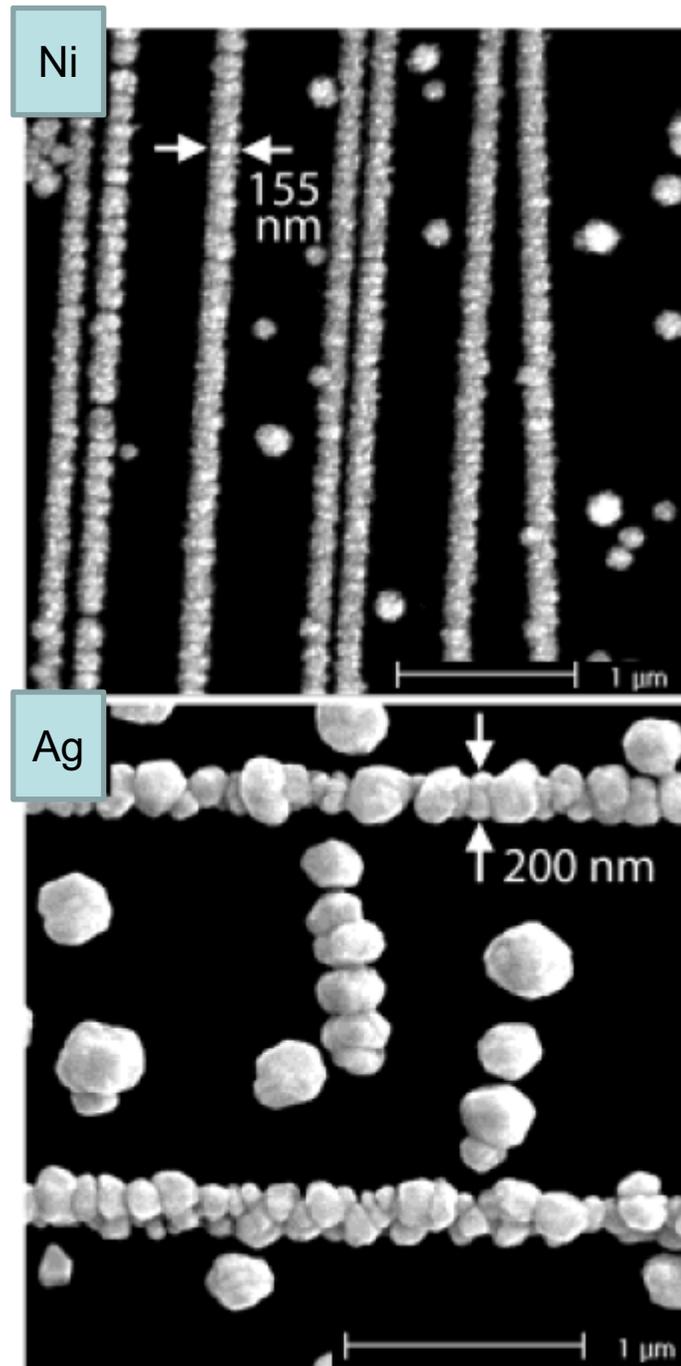
Контроль размера частиц



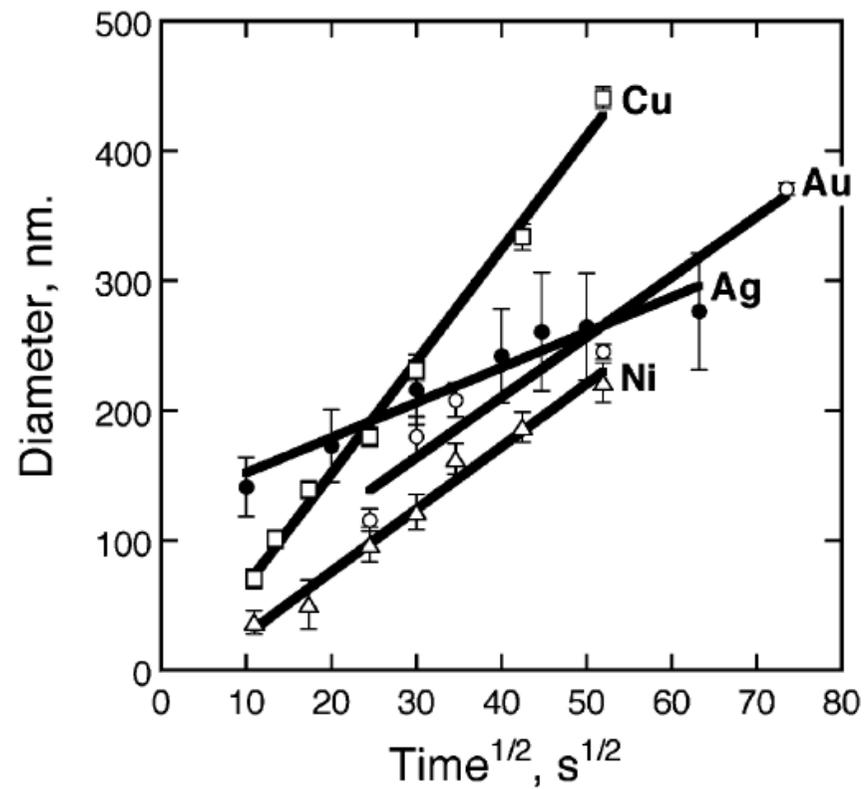


«Step decoration»





Импульсное зарождение и доращивание

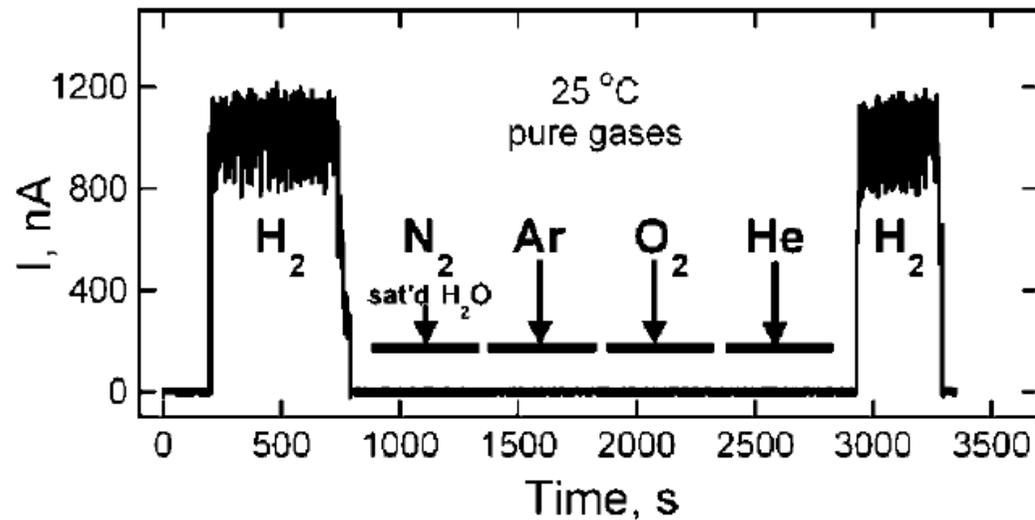
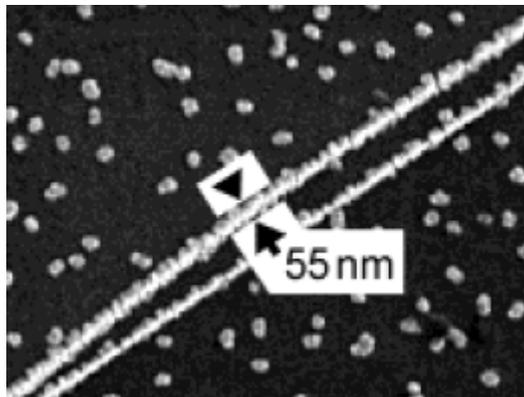
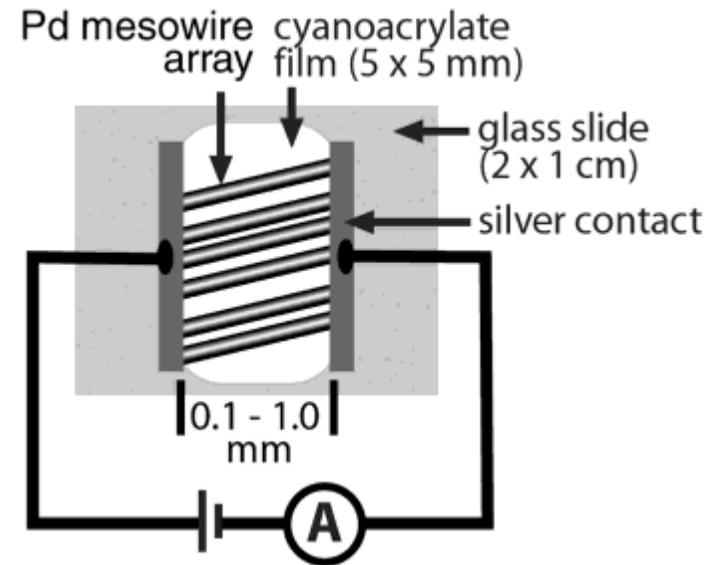
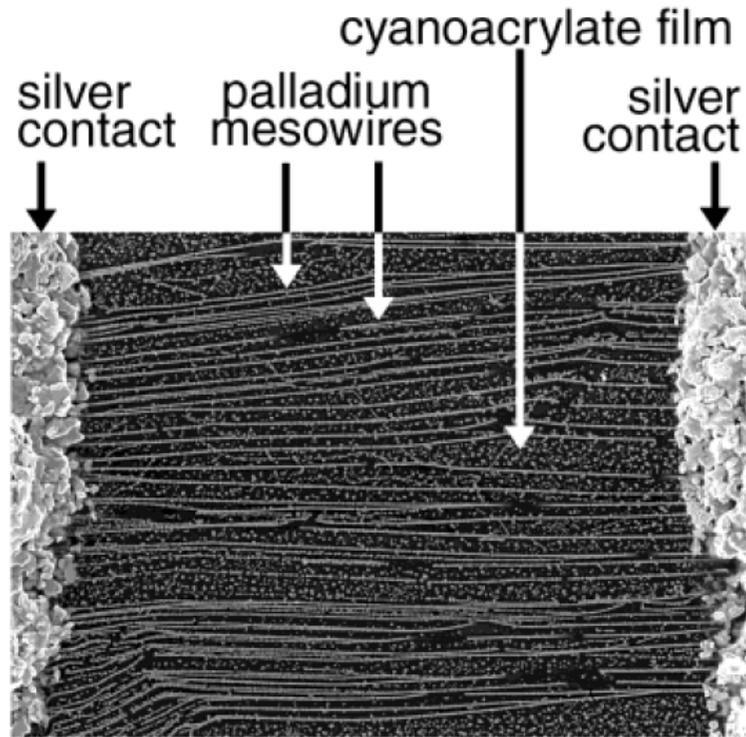


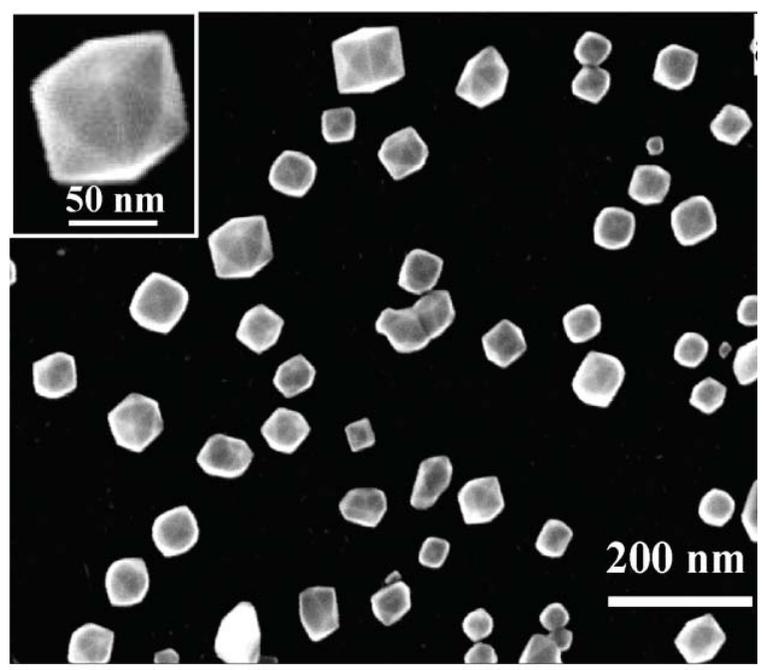
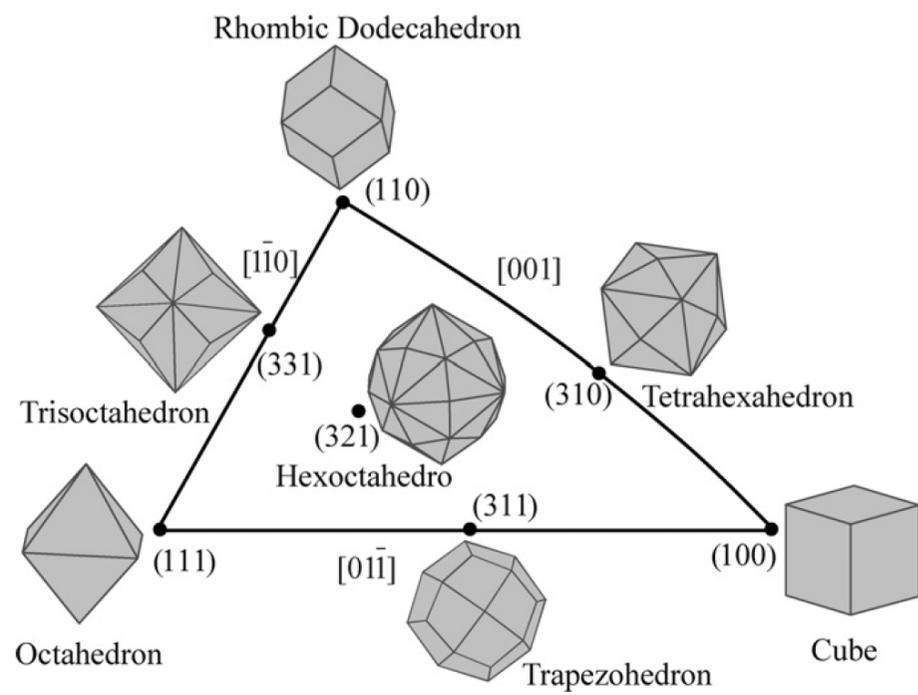
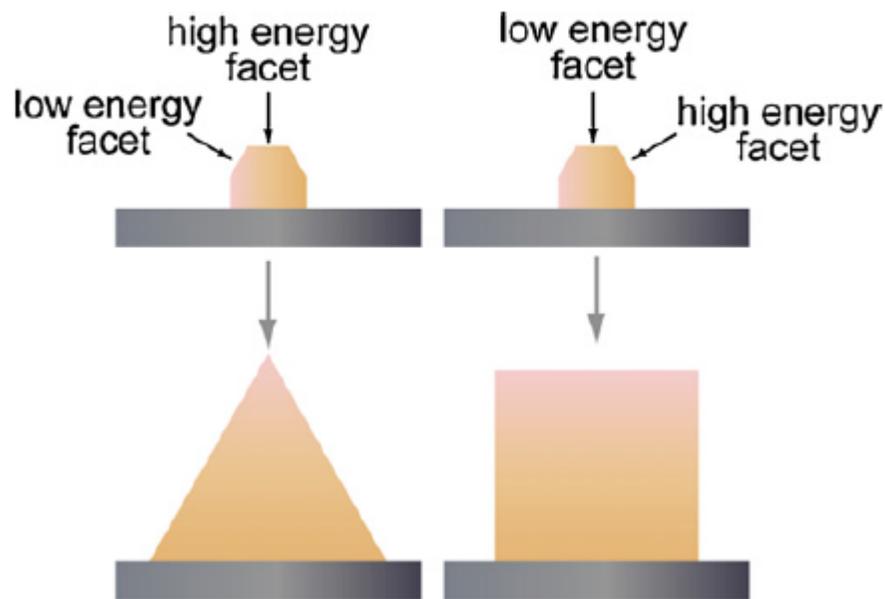
$$r(t) = \sqrt{\frac{2i_{\text{dep}}t_{\text{dep}}V_m}{\pi nFl}}$$

J. Phys. Chem. B 106 (2002) 11407-11411⁷

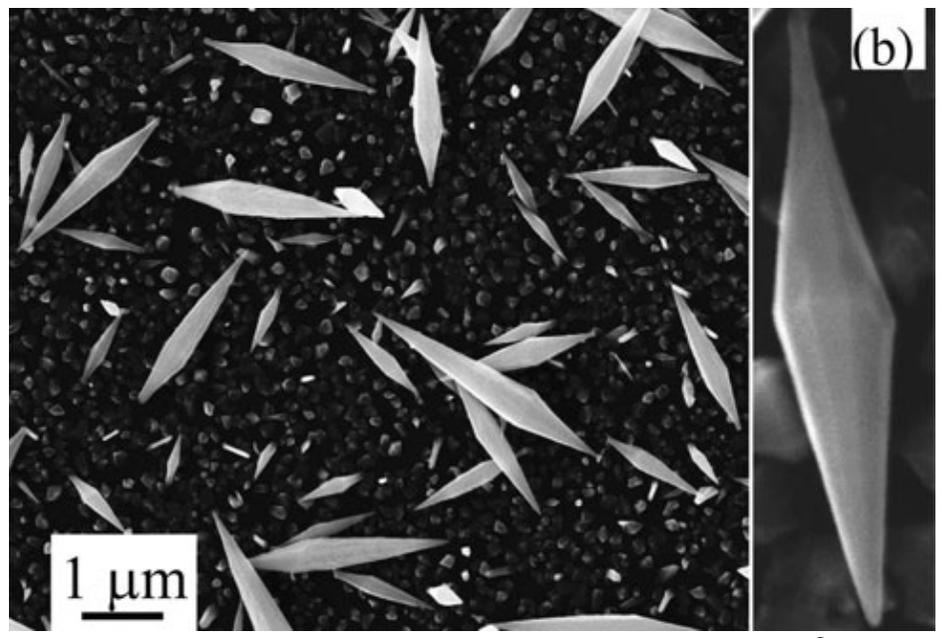
Приложение – водородный сенсор

Anal. Chem. 74 (2002) 1546-1553



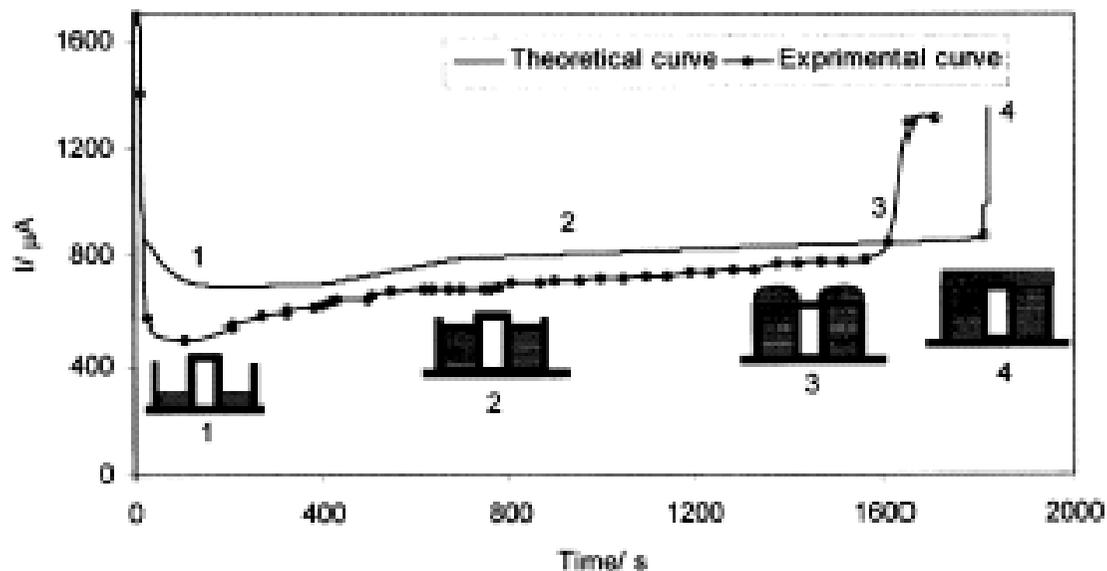
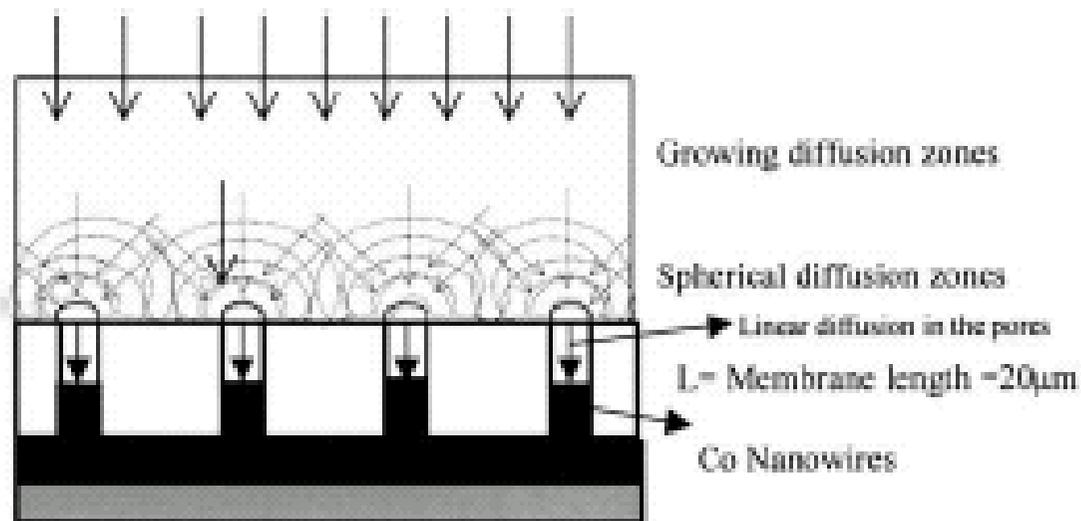


Pd, JACS 132 (2010) 7580–7581



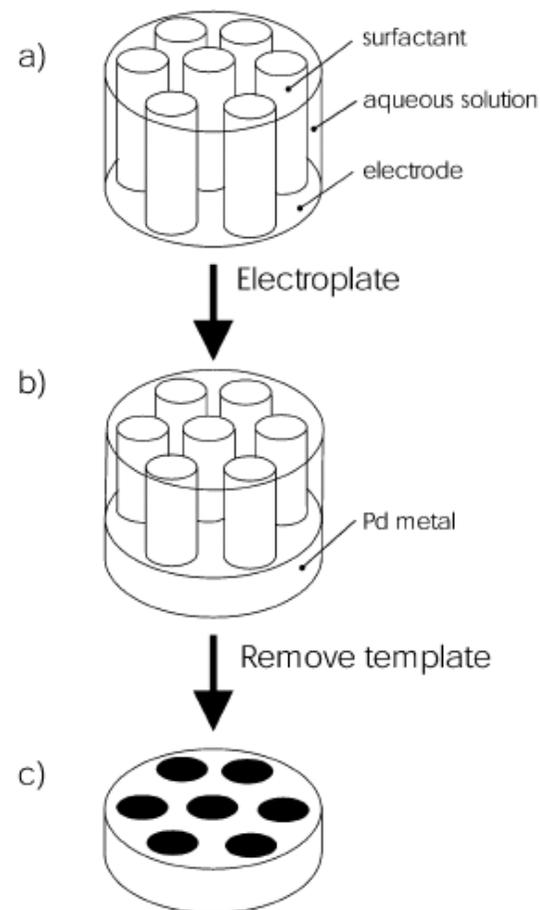
Pd, Chem. Commun. (2009) 1502

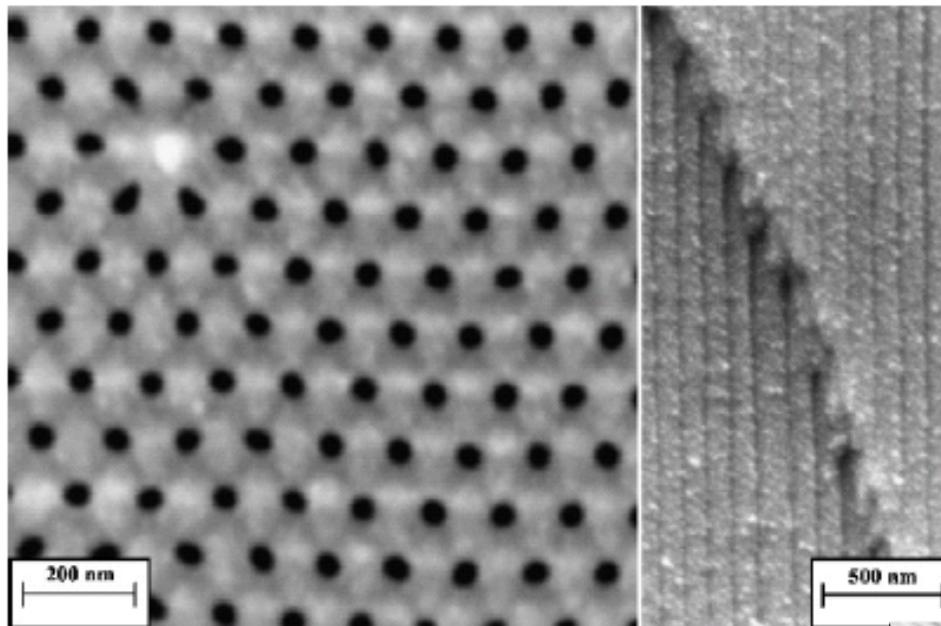
Темплатное осаждение



Матрицы:

- твердые неорганические
- полимерные
- жидкие кристаллы

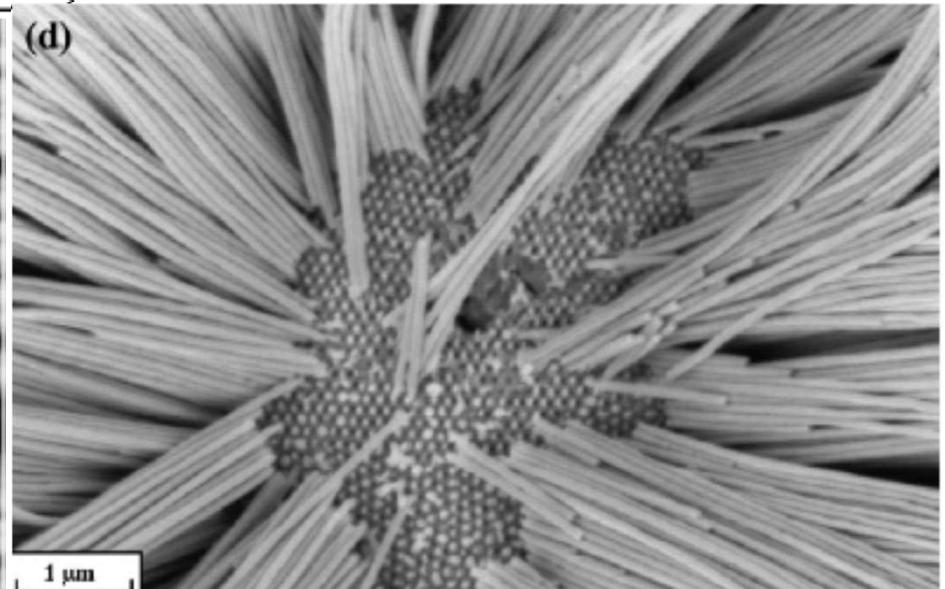




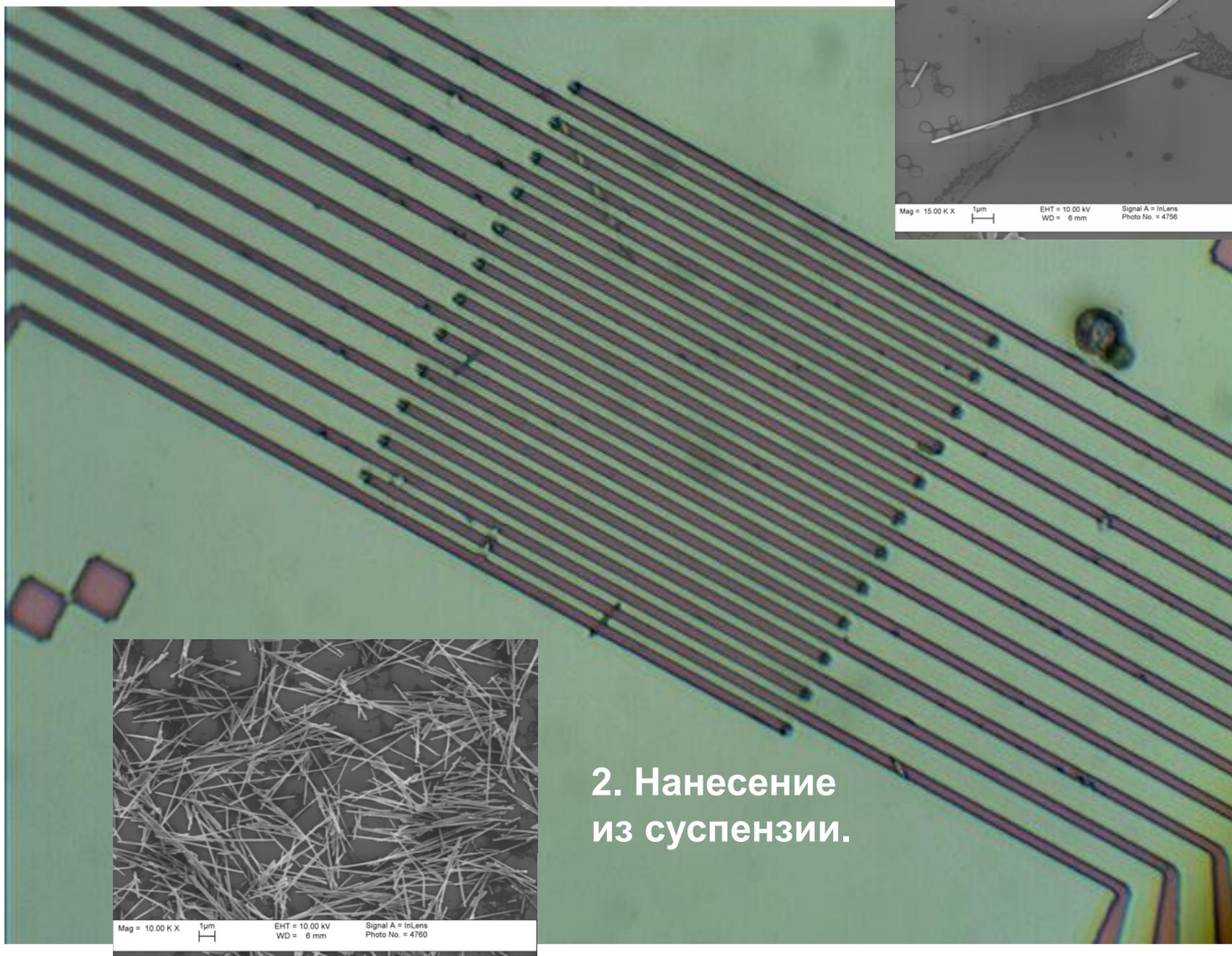
«Анодный» оксид алюминия

Поры 15 – 150 нм

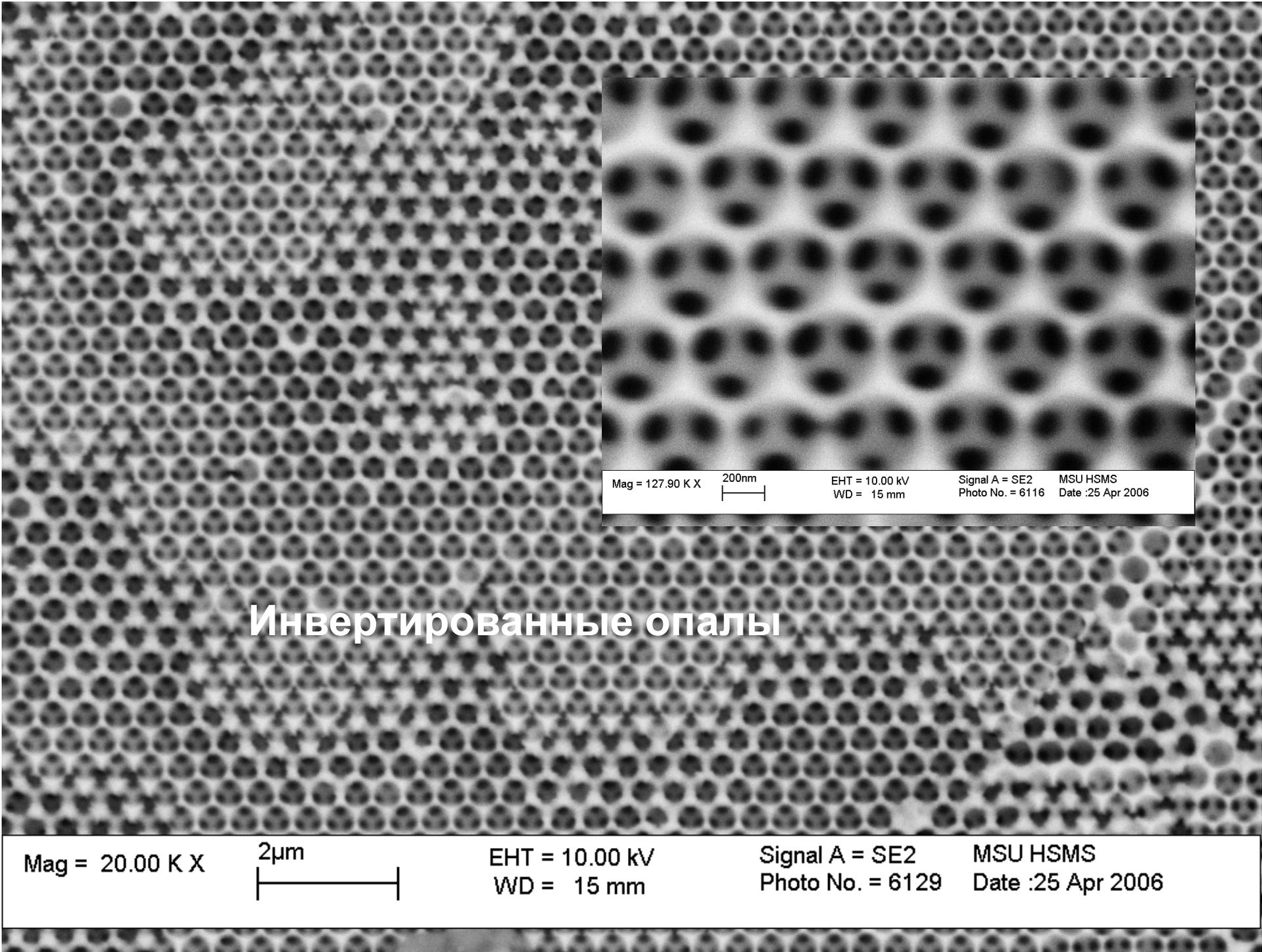
Толщины – до 100 -200 мкм



Затем – литография (контактные площадки).

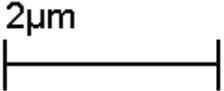


2. Нанесение
из суспензии.



Инвертированные опалы

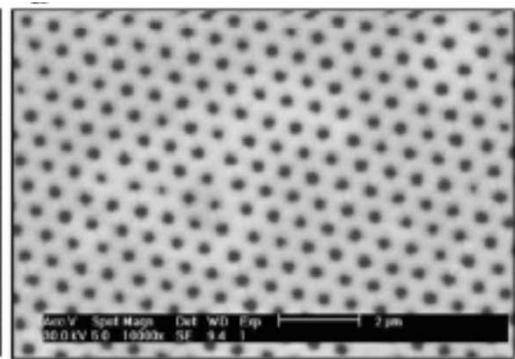
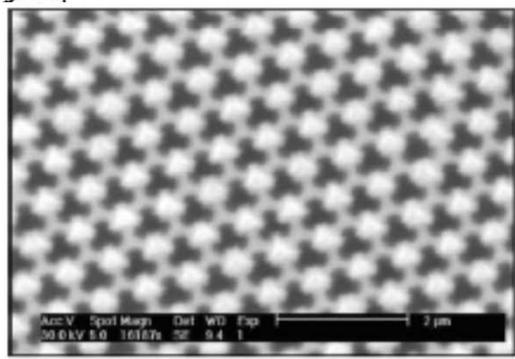
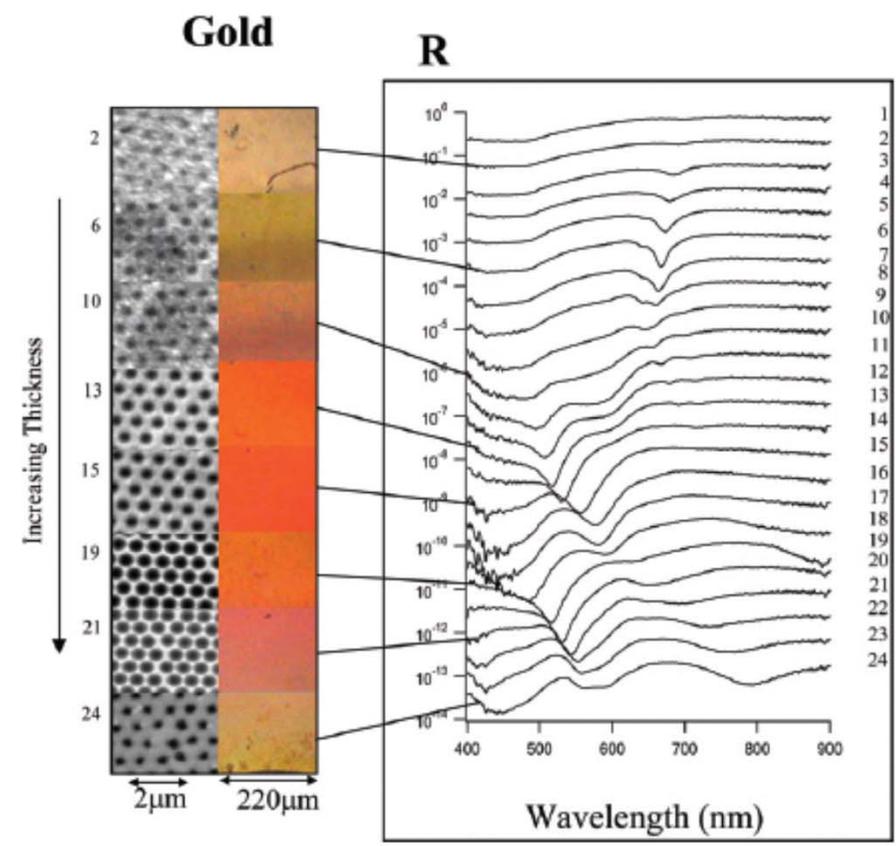
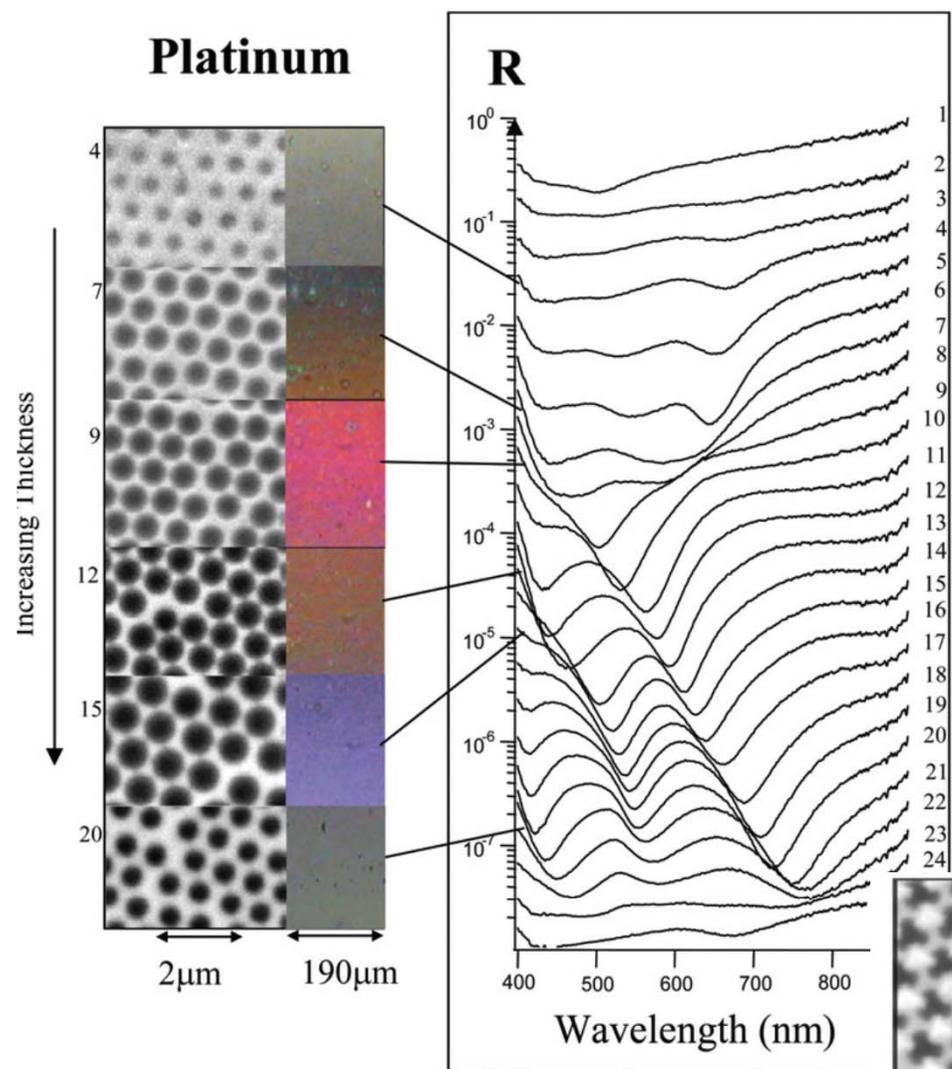
Mag = 20.00 K X



EHT = 10.00 kV
WD = 15 mm

Signal A = SE2
Photo No. = 6129

MSU HSMS
Date :25 Apr 2006



Faraday Discuss. 125 (2004) 117

Осаждение бинарных и многокомпонентных фаз

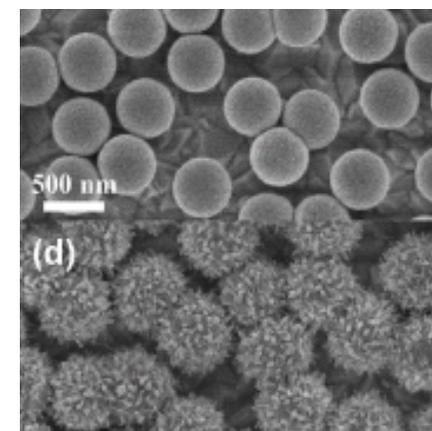
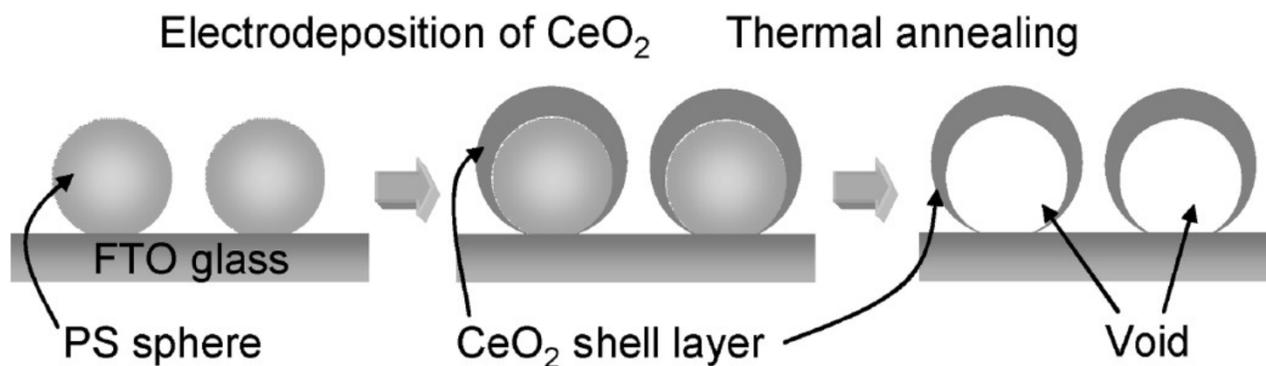


Катодная
электрокристаллизация

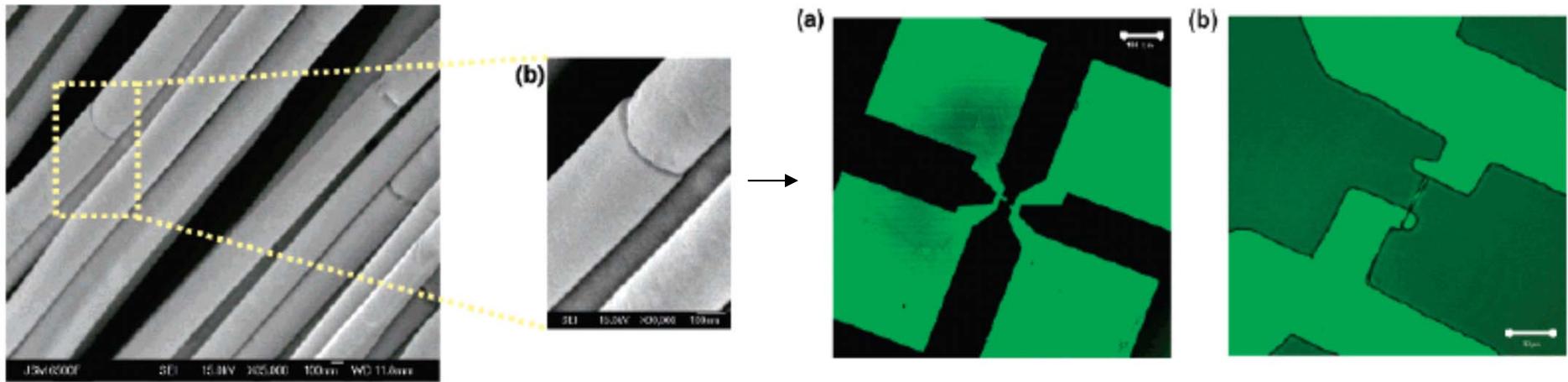


Анодная электро-
кристаллизация

Различие растворимостей окисленной и восстановленной форм

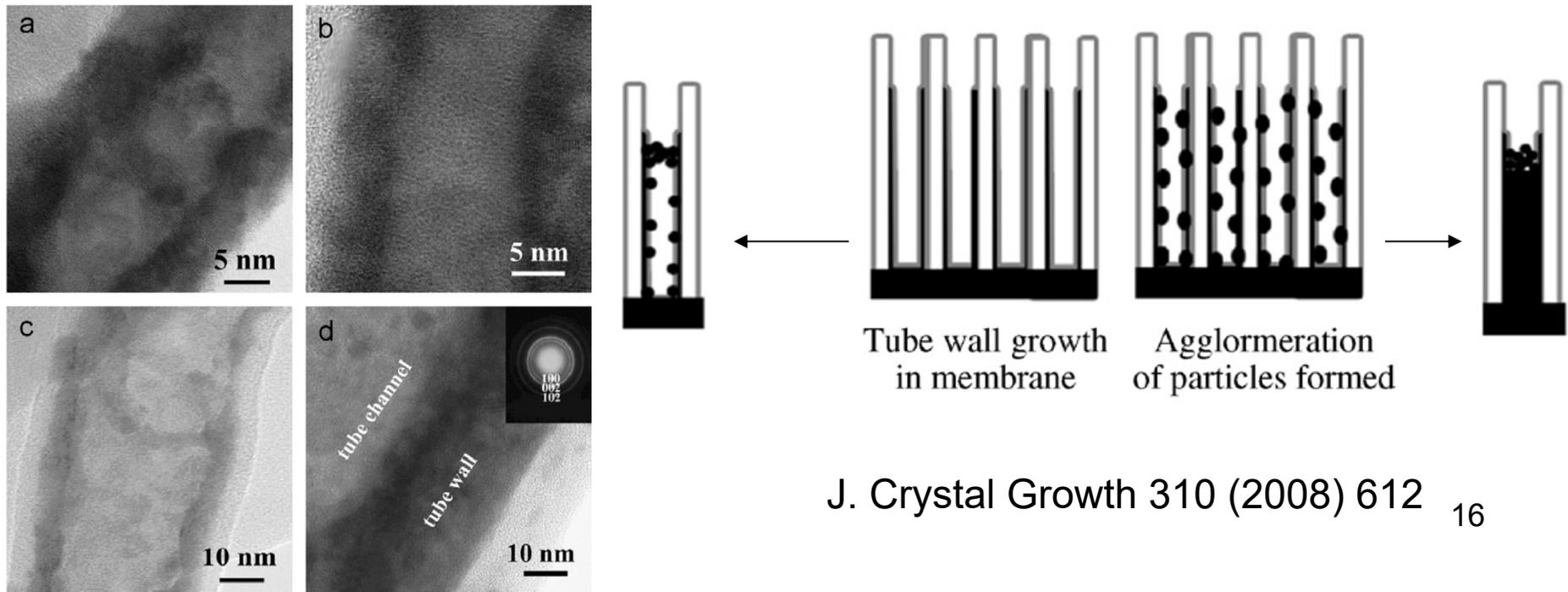


Золото в оксидно-алюминиевых матрицах



Anal. Chem. 78 (2006) 951

CdS в трековых мембранах

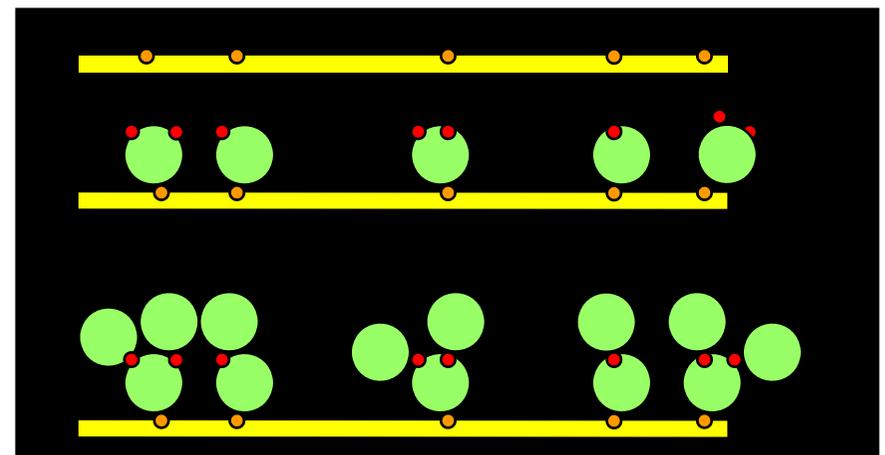
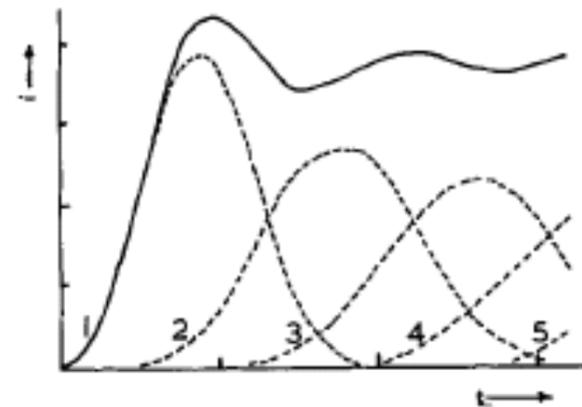
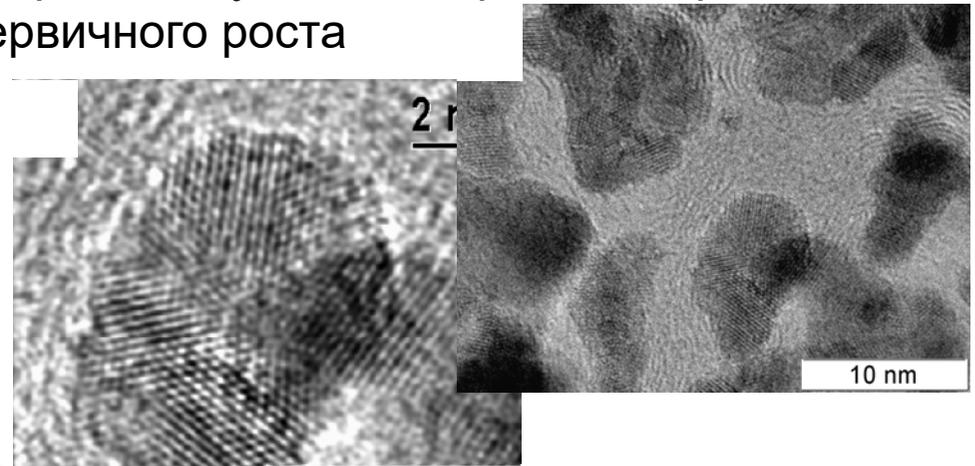
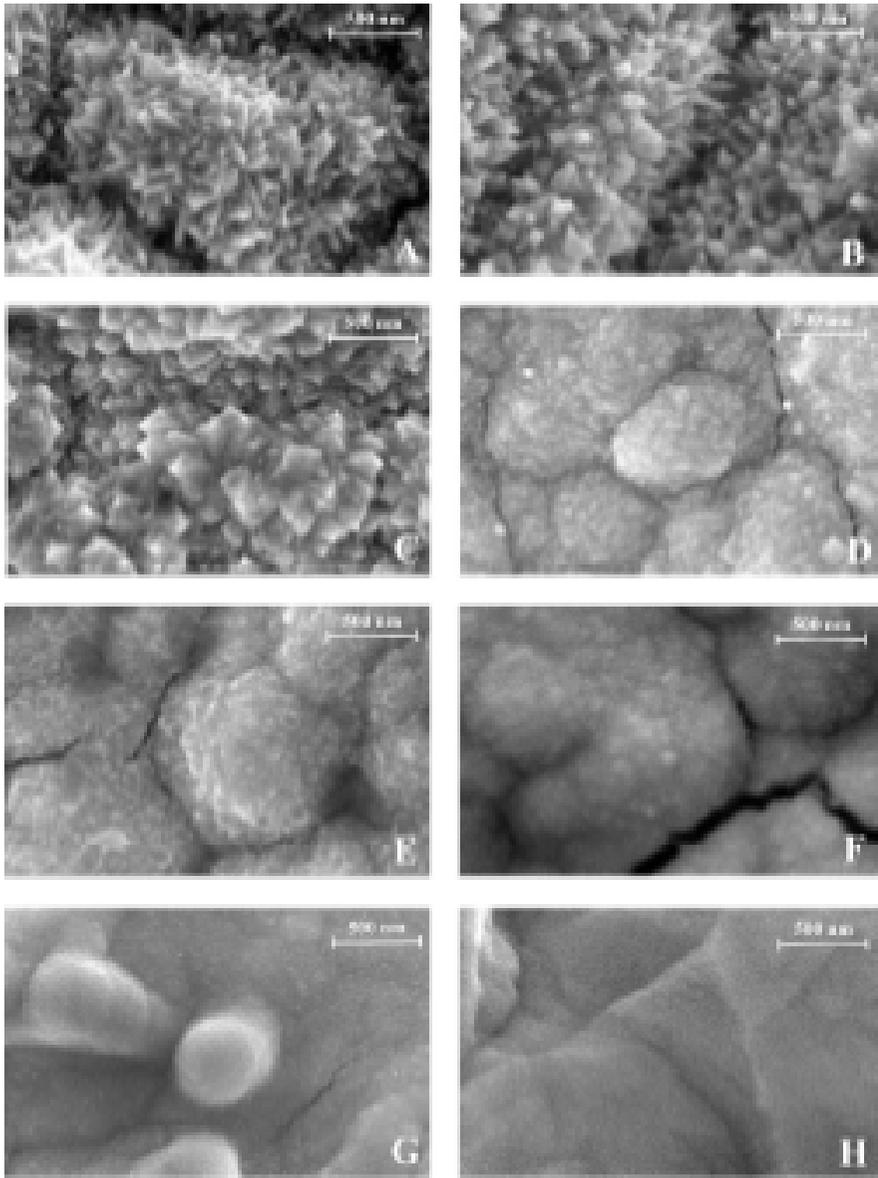


J. Crystal Growth 310 (2008) 612 16

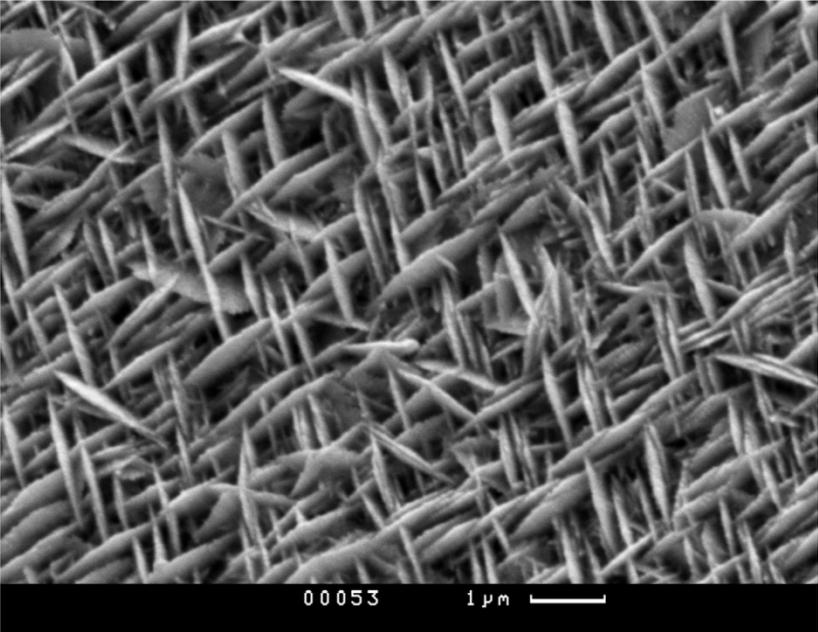
Электродиспергирование

Вторичная нуклеация при ингибировании
первичного роста

E



Квазиплатирование: палладий - полиэтиленгликоль



5 nm

