

УДК 544.654.2

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТОКА ОБМЕНА НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛА В НАНОПОРАХ ТЕМПЛАТА

© 2023 г. Д. А. Бограчев^{a, *, **, Т. Б. Кабанова^b, А. Д. Давыдов^{b, ***, ****}}

^a Университет Ариеля, Факультет естественных наук, Отделение химических наук, Ариель, Израиль

^b Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: daniilb@ariel.ac.il

**e-mail: bograchev@gmail.com

***e-mail: davydov@elchem.ac.ru

****e-mail: alexdavydov@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.11.2022 г.

После доработки 09.01.2023 г.

Принята к публикации 16.01.2023 г.

Процесс электроосаждения металла в нанопорах темплата типа пористого анодного оксида алюминия в условиях смешанной кинетики реакции осаждения металла исследован теоретически с помощью аналитического и численного методов. Исследование охватывает два основных периода такого процесса: нестационарный процесс установления диффузионного слоя в порах темплата и значительно более длительный процесс заполнения пор металлом. Исследовано влияние нелинейности концентрационной зависимости плотности тока обмена реакции электроосаждения металла на изменение во времени плотности тока при формировании диффузионного слоя и заполнении пор металлом.

Ключевые слова: электроосаждение металла, пористый темплат, уравнение Батлера–Фольмера, плотность тока обмена, уравнение Коттрелла

DOI: 10.31857/S0424857023090049, **EDN:** KXCVPQ

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

c_0 — начальная (объемная) концентрация электролита (10^{-3} моль/см³)

c_p — концентрация электролита на поверхности растущей нанопроволочки, моль/см³

c_s — концентрация электролита в устье поры, моль/см³

D — коэффициент диффузии (0.72×10^{-5} см²/с для катионов меди)

d — начальная длина пор (30 мкм)

F — число Фарадея (968485 Кл/моль)

i — средняя катодная плотность тока, А/см²

i_0 — плотность тока обмена реакции электроосаждения металла, А/см²

$i_{\max}$ — максимальная кинетическая плотность тока $i_{\max} = \frac{\varepsilon c_0 D z_+ F}{\delta_k}$.

$i_{\gamma=1}$ — средняя катодная плотность тока при условии $\gamma = 1$, А/см²

M — молярная масса осажденного металла (63 г/моль для меди)

R — универсальная газовая постоянная (8.314 Дж К⁻¹ моль⁻¹)

z_+ — заряд катиона (+2)

Греческие символы

α_a — анодный коэффициент переноса (0.5)

α_c — катодный коэффициент переноса (0.5)

γ — показатель степени в концентрационной зависимости плотности тока обмена

δ — толщина диффузионного приграничного слоя, 100 мкм

$\delta_k = \frac{DFz_+c_0}{i_0} \exp\left(\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right)$ — кинетическая длина (добавочная толщина диффузионного слоя, связанная с учетом кинетики реакции), мкм

η — катодное перенапряжение, В

ρ — плотность осажденного металла (8.96 г/см³ для меди)

ε — пористость темплата ($\varepsilon = n\pi r^2 = 0.07$, n — количество пор на квадратном сантиметре, r — радиус пор). Принятое значение пористости возможно для существующих темплатов из пористого анодного оксида алюминия.

1. ВВЕДЕНИЕ

Электроосаждение металлов в наноразмерных порах темплата, например пористого оксида алюминия или полимерной трековой мембраны (темплатное электроосаждение) используется при разработке миниатюрных устройств магнитной памяти, оптоэлектронных устройств, датчиков и катализаторов [1–4]. Поры в таких темплатах характеризуются наноразмерными диаметрами и микроразмерной длиной; длина пор на два-три порядка больше, чем их диаметр. При необходимости после растворения темплата можно получить металлические нанопроволочки, нанонити, которые имеют свои области применения. Первая работа по этой теме была опубликована в 1970 г. [5]. В дальнейшем это направление получило большое развитие [6].

Темплат представляет собой пленку пористого материала на металлической подложке, которая служит катодом в процессе заполнения пор металлом. Катионы металла диффундируют к катоду из объема раствора в электрохимической ячейке через свободные от осадка части пор и разряжаются на торцах, растущих в порах нанопроволочек. Диффузионный слой состоит из двух частей: части поры, заполненной электролитом (толщина этой части диффузионного слоя уменьшается по мере заполнения пор металлом), и внешнего диффузионного слоя, общего для всех пор, толщина которого контролируется гидродинамическими условиями.

Сейчас имеется довольно большое количество экспериментальных работ и ряд теоретических работ по выращиванию нанопроволочек в пористых темплатах и анализу влияния различных факторов на этот процесс, например [7–15].

В работе [16] были получены аналитические уравнения для расчета изменения тока со временем, времени, необходимого для заполнения пор при условии, что все поры заполняются одновременно.

В ряде экспериментальных работ, например [7, 8], было показано, что поры темплата заполняются неодновременно.

Были проведены измерения и расчеты хроноамперометрических зависимостей, времени, необходимого для заполнения пор, исследования влияния условий проведения процесса на неодновременность заполнения пор (когда одни поры заполнены металлом до устья, другие, например, только на одну треть длины поры). Так, в работе

[17] был учтен эффект неравномерного заполнения пор и получены численные решения задачи при различной начальной длине пор (или запаздывании начала процесса заполнения пор металлом) в зависимости от величины приложенного напряжения. При перенапряжениях катодной реакции выделения металла ниже некоторого критического значения начальные различия глубины пор сохраняются до окончания процесса, до того момента, когда первые поры будут заполнены. При перенапряжениях выше этого критического значения начальная разница по глубине пор резко увеличивается. Позже [18] было получено приближенное аналитическое решение задачи о неодновременном заполнении пор, которое обеспечивает практическую такую же точность расчетов, как численное решение.

Результаты экспериментальных работ позволили выявить факторы, управление которыми позволяет уменьшить неодновременность заполнения пор. Это снижение перенапряжения, например [8, 9], концентрации катионов осаждаемого металла [9, 10], снижение температуры вплоть до небольших отрицательных значений [11]; фактически эти методы направлены на уменьшение скорости электроосаждения металла.

В работе [19] проведен анализ зависимости тока обмена от температуры и на этом основании объяснен экспериментальный эффект достижение одновременности осаждения металла в разных порах за счет создания градиента температуры по длине пор [20].

Работы по анализу массопереноса в таких системах, главным образом, выявляли влияние условий проведения процесса на ход хроноамперометрической характеристики процесса и влияние перенапряжения на одновременность заполнения пор темплата. Работы проводились с учетом и без учета общего внешнего диффузионного слоя, в условиях предельного диффузионного тока и при учете уравнения электрохимической кинетики, при осаждении из бинарного электролита или при наличии избытка индифферентного электролита [12–15].

В процессах электроосаждения нанопроволочек в режиме постоянного потенциала или напряжения разными авторами выделяется несколько этапов, характеризующихся соответствующими участками зависимости тока от времени [1, 8, 13, 21, 22].

Среди других можно выделить два важных периода: период нестационарной диффузии, когда происходит снижение тока во времени из-за увеличения толщины диффузионного слоя (уравнение Коттрелла), и период заполнения пор металлом на всю длину нанопор. Длина поры значительно больше, чем ее радиус. Время образования диффузионного слоя на несколько порядков

меньше, чем время заполнения поры металлом. Это позволяет использовать квазистационарное одномерное приближение.

Краткий обзор работ по массопереносу в таких электрохимических системах дан в работе [23]. В работе [23] приведено уравнение для зависимости средней плотности тока i от времени t осаждения металла в нанопорах темплата, которое можно представить в таком виде:

$$i = - \frac{\varepsilon D z_+ F c_0}{\sqrt{(\varepsilon \delta + \delta_k + d)^2 - 2 D \frac{M c_0}{\rho} t}}. \quad (1)$$

В это уравнение входит параметр $\delta_k = \frac{D F z_+ c_0}{i_0} \exp\left(\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right)$, который наравне с толщиной диффузионного слоя отвечает за скорость осаждения нанопроволочек. Этот параметр мы успешно использовали в предыдущих работах при анализе процессов заполнения пор при темплатном синтезе нанопроволочек [17, 18, 23–25].

Уравнение (1) было получено в работе [23] при использовании уравнения для скорости реакции осаждения металла [26]:

$$i = -\varepsilon i_0 \left(\frac{c_p}{c_0}\right)^\gamma \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right), \quad (2)$$

при условии, что показатель степени $\gamma = 1$. Условие $\gamma = 1$ было использовано в наших предыдущих работах [17–19, 23–25].

В настоящей работе поставлена задача выяснить влияние зависимости плотности тока обмена от концентрации при $\gamma \neq 1$ на электроосаждение металла в течение обоих названных выше периодов. В связи с этим возникла задача анализа роли параметра δ_k в процессе заполнения пор металлом.

2. ЗАДАЧА ЗАПОЛНЕНИЯ ПОР МЕТАЛЛОМ

При постановке задачи был использован ряд упрощений. Не учитывался миграционный перенос катионов осаждающегося металла. Коэффициент диффузии этих катионов не зависит от концентрации раствора. Темплат имеет идеальную пористую структуру, характерную для пористого анодного оксида алюминия. Заполнение всех пор происходит одновременно и с одинаковой скоростью. Внешний диффузионный слой определяется гидродинамическими условиями вблизи темплата и имеет одинаковую толщину по всей поверхности темплата.

Квазистационарное осаждение металла в порах темплата можно описать системой уравнений:

$$i = \varepsilon i_0 \left(\frac{c_p}{c_0}\right)^\gamma \left(\exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right), \quad (3)$$

$$i = \frac{\varepsilon F z_+ (c_p - c_s)}{L} D, \quad (4)$$

$$i = \frac{F z_+ (c_s - c_0)}{\delta} D, \quad (5)$$

$$\frac{\partial L}{\partial t} = \frac{i}{\varepsilon F z_+} \frac{M}{\rho}, \quad (6)$$

где уравнение (3) – уравнение Батлера–Фольмера с учетом пористости ε и зависимости плотности тока обмена от концентрации, (4) – уравнение стационарной диффузии внутри поры длиной L , (5) – уравнение стационарной диффузии во внешнем диффузионном слое толщиной δ , (6) – уравнение, описывающее изменение глубины поры через закон Фарадея (ток при катодном осаждении принимается отрицательным, как следует из уравнения (3)).

Примем, что осаждение происходит в режиме, когда можно пренебречь анодной экспонентой в уравнении (3), а показатель степени $\gamma = 1$. Тогда приведенная система уравнений может быть решена с учетом начального условия:

$$L|_{t=0} = d. \quad (7)$$

С условием (7) решение для плотности тока имеет такой же вид как формула (1) при $\gamma = 1$.

Запишем уравнение для плотности тока i осаждения металла как функции глубины пор L :

$$i = - \frac{\varepsilon D z_+ F c_0}{\varepsilon \delta + L + \delta_k \left(1 + i \frac{\varepsilon \delta + L}{\varepsilon D z_+ F c_0}\right)^{1-\gamma}}. \quad (8)$$

Вывод формулы (8) приведен в Приложении.

Формулу (8) можно использовать для анализа эксперимента по осаждению в нанопоры, если находить зависимость L от времени, пользуясь экспериментальными данными для плотности тока и законом Фарадея (6). Для получения зависимостей плотности тока от времени систему (3)–(6) с начальным условием (7) необходимо решать, используя численные методы.

Численное решение проводилось в пакете Matlab с помощью скрипта, использующего функцию `ode15i`, решающую систему неявных обыкновенных дифференциальных уравнений с применением формулы обратного дифференцирования [27]. Зависимости плотности тока от времени для разных γ и разной кинетической длины δ_k приведены на рис. 1. Пунктирными линиями показано точное решение уравнения (1), сплош-

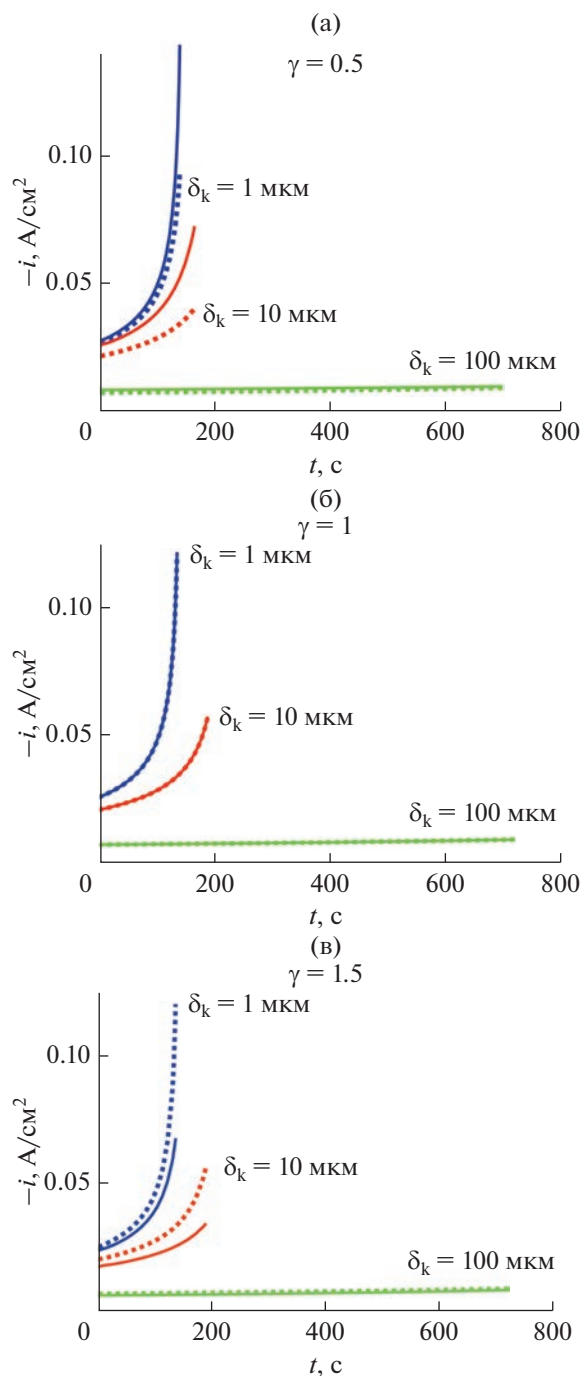


Рис. 1. Зависимости плотности тока от времени для разной кинетической длины и разных γ : (а) $\gamma = 0.5$, (б) $\gamma = 1$ и (в) $\gamma = 1.5$. Пунктирные линии – точное решение уравнения (1), сплошные линии – численное решение системы уравнений (3)–(6).

ными линиями – численное решение системы уравнений (3)–(6). Численные значения параметров задачи указаны в Списке обозначений.

Плотность тока увеличивается во времени из-за уменьшения толщины диффузионного слоя по

мере роста проволок и их приближения к поверхности темплата.

При больших δ_k увеличение плотности тока очень медленное. Это может быть связано, в первую очередь, со случаями очень малых плотностей токов обмена (см. уравнение (1) и формулу для δ_k). Плотности тока обмена для разных металлов и условий могут различаться на много порядков.

При малых (1 мкм) и больших (100 мкм) δ_k , результаты решения по формуле (1) и численного решения уравнений системы (3)–(6) различаются мало, но при средних (10 мкм) значениях δ_k это различие существенно. Например, при $\gamma = 0.5$ и $\delta_k = 10$ мкм при $t = 200$ с, результат численного расчета превышает результат расчета по формуле (1) больше, чем в 1.5 раза.

На всех приведенных рисунках при $t = 0$ плотности тока больше нуля. Это связано с тем, что за нулевое время взят момент времени установления стационарного режима процесса осаждения металла. Использование квазистационарного одномерного приближения возможно потому, что время образования диффузионного слоя на несколько порядков меньше, чем время заполнения пор металлом.

Заканчивали расчет, когда нанопроволочки при своем росте достигали устья поры.

На рис. 2 приведены зависимости плотности тока осаждения металла от времени для разных γ и разной кинетической длины δ_k .

Результаты рис. 2 показывают, как γ влияет на скорость заполнения пор (на плотность тока осаждения металла) при разных δ_k . При наименьшем использованном значении $\delta_k = 0.01$ мкм величина γ практически не влияет на плотность тока электроосаждения металла в порах темплата. При $\delta_k = 1$ мкм и $t = 165$ с: плотность тока при $\gamma = 1$ примерно равна 0.08 А/см², при $\gamma = 0.6$ и 0.2 в 1.4 раза больше. При $\delta_k = 10$ мкм и $t = 165$ с: плотность тока при $\gamma = 1$ равна примерно 0.03 А/см², при $\gamma = 0.6$ в 1.4 раза больше и при $\gamma = 0.2$ в 2 раза больше. При $\delta_k = 100$ мкм и $t = 800$ с: плотность тока при $\gamma = 1$ равна примерно 7.3×10^{-3} А/см², при $\gamma = 0.6$ примерно на 5% больше и при $\gamma = 0.2$ примерно на 10% больше. При $\gamma > 1$ плотность тока снижается. Таким образом, существуют кинетические длины, при которых зависимость от γ наиболее сильно выражена.

Важным параметром при анализе темплатного осаждения является кинетическая длина $\delta_k = \frac{DF_{z+c_0}}{i_0} \exp\left(\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right)$ (добавочная толщина диффузионного слоя с учетом кинетики реакции). Величина δ_k может меняться в чрезвычайно

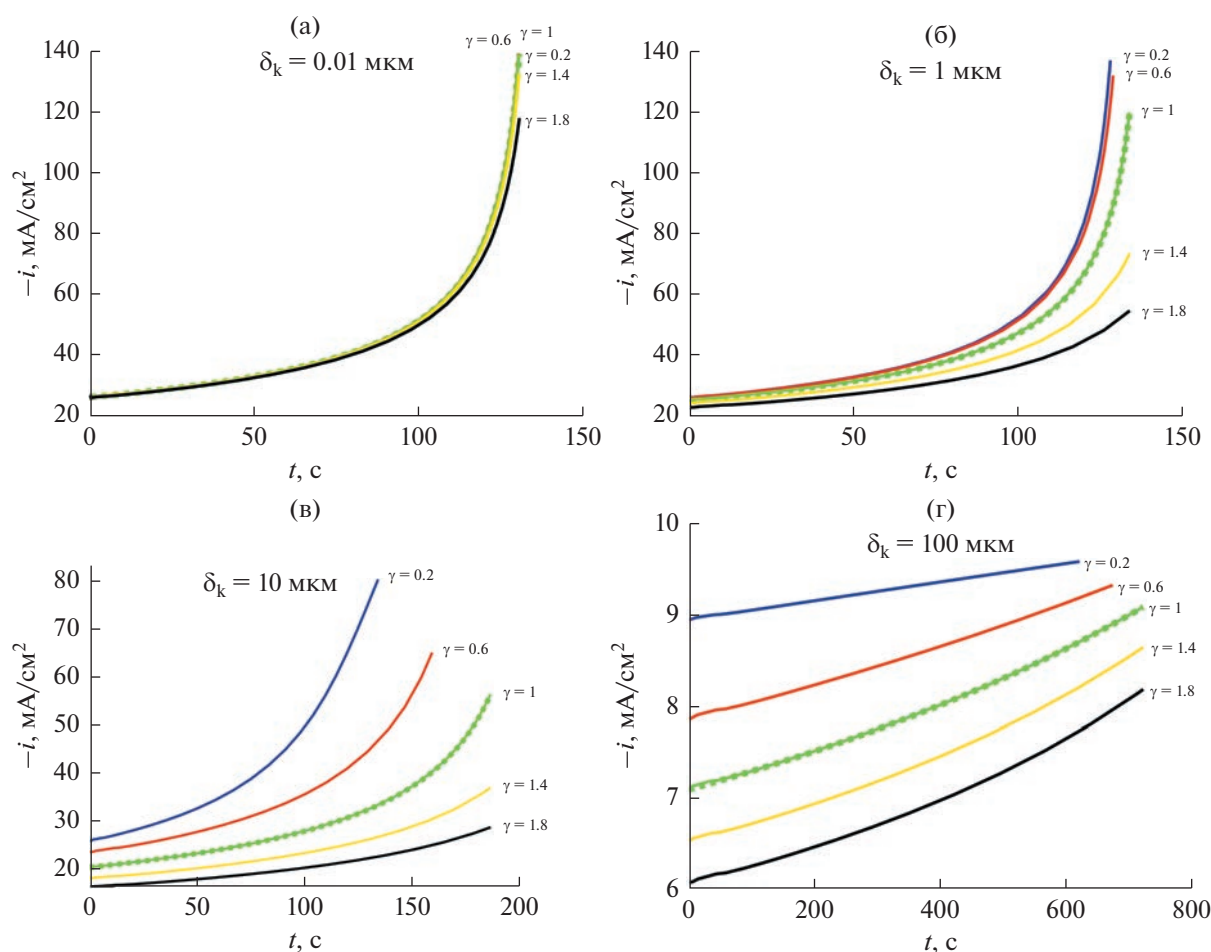


Рис. 2. Зависимости плотности тока осаждения металла от времени для разных γ и разной кинетической длины δ_k : (а) $\delta_k = 0.01$ мкм, (б) $\delta_k = 1$ мкм, (в) $\delta_k = 10$ мкм и (г) $\delta_k = 100$ мкм. Сплошные линии – численное решение системы уравнений (3)–(6). Пунктирные линии – точное решение уравнения (1) (для $\gamma = 1$ совпадает с численным решением).

широких пределах для разных систем и условий осаждения, так как предэкспоненциальный множитель обратно пропорционален плотности тока обмена, которая может изменяться в зависимости от металла на несколько порядков. Для металлов группы железа плотности тока обмена могут иметь порядки 10^{-9} – 10^{-7} А/см², а для таких металлов как медь, кадмий, цинк – порядки 10^{-5} – 10^{-3} А/см².

Для оценочных расчетов влияния перенапряжения примем коэффициент диффузии катионов металлов 0.6×10^{-5} см²/с, начальную (объемную) концентрацию растворов соли металла 10^{-3} моль/см³, коэффициент переноса реакции разряда катионов металла $\alpha = 0.5$, температуру 298 К и два варианта значений плотности тока обмена $i_0 = 10^{-8}$ и $i_0 = 10^{-3}$ А/см².

Расчет кинетической длины для металлов двух типов как функции перенапряжения показал значительную роль перенапряжения в процессе заполнения пор металлом (рис. 3).

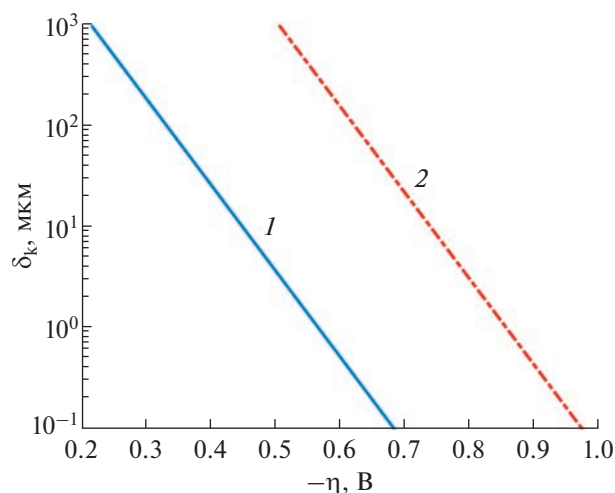


Рис. 3. Кинетические длины для металлов двух типов: $i_0 = 10^{-8}$ А/см² (1) и $i_0 = 10^{-3}$ А/см² (2).

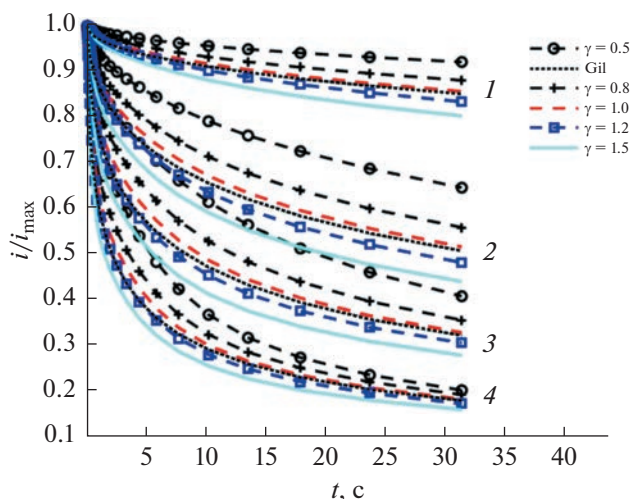


Рис. 4. Зависимости безразмерной плотности тока от времени для разных значений γ и кинетической длины δ_k , мкм: 50 (1); 100 (2); 200 (3); и 1000 (4). Беспористый электрод. Аналитическое решение уравнения (12) показано пунктирными линиями и обозначено Gil. (Плотность тока нормирована на максимальную кинетическую плотность тока $i_{\max}$).

3. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА НА ПЛОТНОСТЬ ТОКА ОБМЕНА В ПЕРИОД УСТАНОВЛЕНИЯ ТОЛЩИНЫ ДИФФУЗИОННОГО СЛОЯ

3.1. Обобщенная задача Коттрелла

Перед тем как перейти к анализу влияния величины γ нестационарного электроосаждения металла в нанопорах темплата рассмотрим более общую задачу: анализ отклонений от уравнения Коттрелла на гладком электроде при $\gamma \neq 1$.

Одномерную задачу нестационарной диффузии с начальным и граничным условиями можно записать следующим образом:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (9)$$

$$c|_{t=0} = c_0, \quad (10)$$

$$D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{Dc}{\delta_k} \left(\frac{c}{c_0} \right)^{\gamma-1}. \quad (11)$$

Если γ равно единице, то решение системы (9)–(11) согласно Гилеади имеет вид [28]:

$$i = -\frac{z_+ F D c_0}{\delta_k} \exp\left(\frac{Dt}{\delta_k^2}\right) \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{Dt}}{\delta_k}\right)\right). \quad (12)$$

Решение Гилеади является обобщением решения Коттрелла для задачи нестационарной диффузии для случая, когда режим протекания реакции является не диффузионным, а смешанным.

При $\gamma = 1$ решение задачи строго переходит в решение Коттрелла, когда δ_k стремится к нулю или время t стремится к бесконечности.

3.2. Численное решение обобщенной задачи Коттрелла. Беспористый электрод

Численное решение проводилось в пакете Matlab с помощью скрипта, использующего функцию `ode`, решающую систему параболических уравнений в частных производных с помощью метода линий MOL [29].

На рис. 1 и 2 показано влияние γ и δ_k на зависимость плотности тока от времени в период заполнения пор металлом.

На рис. 4 показано влияние величин γ и δ_k на спад во времени безразмерной плотности тока как результат численного решения системы (9)–(11) (сплошные линии) и аналитического решения уравнения (12) (пунктирные линии) в период формирования диффузионного слоя.

При $\gamma = 1$ результаты численного и аналитического решений совпадают.

Численное решение задачи при $\gamma < 1$ дает большие значения плотности тока по сравнению с аналитическим, причем тем большие, чем меньше δ_k . Влияние γ меньше при малых δ_k .

3.3. Общая задача Коттрелла для пористого темплата

Уравнение диффузии при наличии пористого темплата толщиной d можно записать:

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} = \varepsilon D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (13)$$

В глубине раствора выполняется уравнение (9) и уравнения непрерывности потоков и концентраций на границе темплат–электролит имеют вид:

$$c|_{x=d-0} = c|_{x=d+0}, \quad (14)$$

$$D\varepsilon \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=d-0} = D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=d+0}. \quad (15)$$

На границе темплат–электрод выполняется условие:

$$\varepsilon D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{\varepsilon D c}{\delta_k} \left(\frac{c}{c_0} \right)^{\gamma-1}, \quad (16)$$

а плотность тока (по модулю) выражается через поток (15):

$$i = -\varepsilon z_+ F D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0}. \quad (17)$$

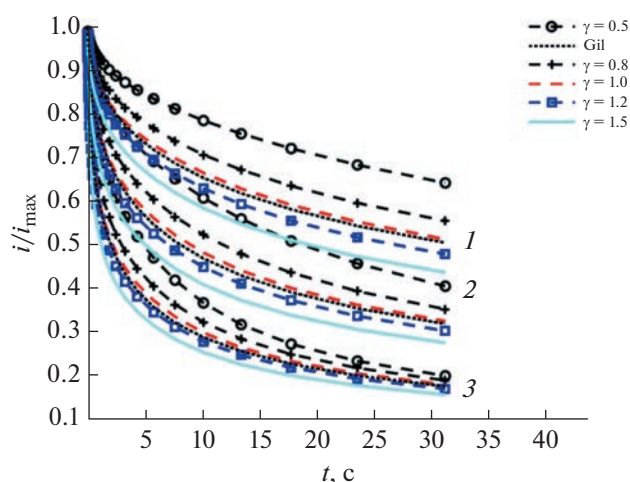


Рис. 5. Зависимости безразмерной плотности тока от времени для разных значений γ и кинетической длины δ_k , мкм: 10 (1); 50 (2); 200 (3) для темплата толщиной $d = 30$ мкм и пористостью $\varepsilon = 0.07$. (Плотность тока нормирована на максимальную кинетическую плотность тока $i_{\max}$).

Как показано в работе [30], при $\gamma = 1$, в условиях стационарной диффузии внутри тонкого пористого слоя в подобной системе существует аналитическое решение, совпадающее по форме с решением Гилеади:

$$i = -\frac{\varepsilon z_+ F D c_0}{d + \delta_k} \exp\left(-\frac{\varepsilon^2 D t}{(d + \delta_k)^2}\right) \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\varepsilon \sqrt{D t}}{d + \delta_k}\right)\right). \quad (18)$$

3.4. Численное решение обобщенной задачи Коттрелла для пористого темплата

На рис. 5 показано влияние величин γ и δ_k на спад во времени безразмерной плотности тока как результат численного решения системы (13)–(18) (сплошные линии) и аналитического решения уравнения (18) (пунктирные линии).

Как видно из рис. 5, влияние показателя степени γ на плотность тока осаждения металла сильно зависит от значения кинетической длины δ_k . При малых и больших значениях δ_k влияние γ ослабевает. При среднем значении $\delta_k = 50$ мкм и $t = 30$ с безразмерная плотность тока при $\gamma = 0.5$ примерно в 1.3 раза больше, чем при $\gamma = 1$. При $\gamma = 1.5$ разница меньше.

На рис. 6 построена зависимость отклонения плотности тока от рассчитанной для $\gamma = 1$ от кинетической длины δ_k в различные моменты времени.

Максимальное отклонение плотности тока от рассчитанной для $\gamma = 1$ достигается при δ_k 10–12 мкм и при $\gamma = 0.5$ составляет примерно 1.25. При увеличении δ_k , как и при самых малых δ_k , от-

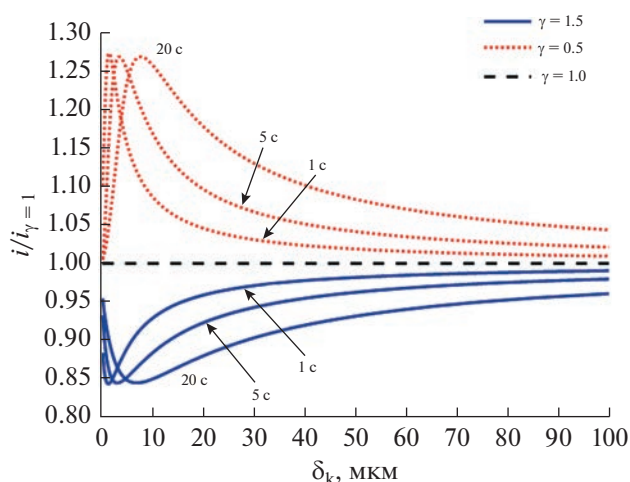


Рис. 6. Безразмерные значения плотности токов в разные моменты времени как функции кинетической длины δ_k для $\gamma = 0.5$ и $\gamma = 1.5$. (Плотность тока нормирована на значение плотности тока при $\gamma = 1$).

ношение плотностей тока стремится к единице. Все эти результаты показывают, что заметное отклонение от уравнения Гилеади из-за нелинейной зависимости плотности тока обмена от концентрации не будет наблюдаться только при больших и малых перенапряжениях, т.е. в случаях кинетического или диффузионного режима.

Приведенные здесь результаты показывают влияние отклонения γ от единицы на плотность тока осаждения металла и, соответственно, на скорость заполнения пор темплата.

4. ВЫВОДЫ

Для двух основных стадий заполнения металлом нанопор темплата – стадии установления диффузионного слоя в порах (нестационарная диффузия) и стадии заполнения пор металлом – проведен анализ влияния на скорость заполнения пор нелинейности концентрационной зависимости плотности тока обмена реакции электроосаждения металла.

Аналитический расчет скорости осаждения металла в порах проведен с использованием уравнения для скорости электрохимической реакции в режиме смешанной кинетики при линейной концентрационной зависимости плотности тока обмена ($\gamma = 1$). Численное решение полученной в результате моделирования системы уравнений для скорости заполнения пор получено для нескольких значений γ от 0.2 до 1.8 (рис. 2). Показано, что при изменении γ в этих пределах плотность тока отличается от значения при $\gamma = 1$ в пределах трех раз (при 150 с и $\delta_k = 50$ мкм). Для $\gamma = 1$

результаты аналитического и численного решений совпадают.

Проанализировано влияние концентрации раствора на плотность тока обмена в период установления диффузионного слоя. Скорость снижения плотности тока во времени рассчитана по уравнению Гилеади для режима смешанной кинетики ($\gamma = 1$), модифицированному с учетом пористости системы. Численное решение полученной моделированием системы уравнений получено для γ от 0.5 до 1.5. При среднем значении параметра $\delta_k = 50$ мкм и $t = 30$ с, $\varepsilon = 0.07$ безразмерная плотность тока при $\gamma = 0.5$ примерно в 1.3 раза больше, чем при $\gamma = 1$; при $\gamma = 1.5$ безразмерная плотность тока приблизительно в 1.25 раз меньше, чем при $\gamma = 1$. При больших и малых δ_k разница меньше.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Вывод уравнения электроосаждения металла в нанопоры темплата в квазистационарном приближении

Параметр, контролирующий отношение между характерным временем диффузии и временем осаждения, равен $c_0 M / \rho$ [24]. Это отношение мало для большинства водных растворов, поэтому всегда можно считать, что осаждение происходит в стационарном диффузионном режиме, кроме сравнительно короткого начального периода времени установления стационарного профиля концентрации.

Следуя работам [16, 23], выведем уравнение в квазистационарном приближении. Запишем законы Фика для внешнего диффузионного слоя и диффузионного слоя внутри поры:

$$i = -\frac{c_0 - c_s}{\delta} D z_+ F, \quad (A1)$$

$$i = -\varepsilon \frac{c_s - c_p}{L} D z_+ F, \quad (A2)$$

где c_s — концентрация на поверхности темплата, c_p — концентрация на дне пор. Пористость ε в уравнении (A2) введена для согласования плотности тока внутри пор и во внешнем диффузионном слое.

Уравнения (A1) и (A2) позволяют выразить концентрацию на дне пор c_p , исключив концентрацию на поверхности темплата c_s . Для этого умножим уравнение (A1) на $\delta / (D z_+ F)$, а уравнение (A2) на $L / \varepsilon (D z_+ F)$ и сложим их. В результате получаем:

$$c_p = c_0 + i \frac{\varepsilon \delta + L}{\varepsilon D z_+ F}. \quad (A3)$$

Предполагая, что кинетика реакции электроосаждения описывается уравнением Тафеля, уравнение для плотности тока осаждения металла можно записать с учетом концентрации на дне поры и пористости ε :

$$i = -\varepsilon i_0 \left(\frac{c_p}{c_0} \right)^\gamma e^{-\frac{\alpha_c F \eta}{RT}}. \quad (A4)$$

Вводя кинетическую длину $\delta_k = \frac{D F z_+ c_0}{i_0} \exp\left(\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right)$, можно переписать уравнение (A3) в виде, аналогичном (A1) и (A2):

$$i = -\varepsilon \frac{c_p}{\delta_k} \left(\frac{c_p}{c_0} \right)^{\gamma-1} z_+ F D. \quad (A5)$$

Концентрации c_p и c_s можно исключить из (A1) с помощью (A2) и (A3):

$$i = -\varepsilon \frac{c_0 D z_+ F}{L + \varepsilon \delta_D + \delta_k \left(1 + i \frac{\varepsilon \delta + L}{c_0 \varepsilon D z_+ F} \right)^{1-\gamma}}. \quad (A6)$$

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Whitney, T.M., Jiang, J.S., Searson, P.C., and Chien, C.L., Fabrication and magnetic properties of arrays of metallic nanowires, *Science*, 1993, vol. 261, p. 1316.
2. Banerjee, S., Dan, A., and Chakravorty, D., Review synthesis of conducting nanowires, *J. Mater. Sci.*, 2002, vol. 37, p. 4261.
3. Li, Y., Qian, F., Xiang, J., and Lieber, C.M., Nanowire electronic and optoelectronic devices, *Mater. Today*, 2006, vol. 9, p. 18.
4. Давыдов, А.Д., Волгин, В.М. Темплатное электроосаждение металлов (Обзор). *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 905. [Davydov, A.D. and Volgin, V.M., Template electrodeposition of metals. Review, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 806.]
5. Possin, G.E., A method for forming very small diameter wires, *Rev. Sci. Instrum.*, 1970, vol. 41, p. 772.
6. Lee, W. and Park, S.-J., Porous anodic aluminum oxide: Anodization and templated synthesis of functional nanostructures, *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, p. 7487.
7. Proenca, M.P., Sousa, C.T., Ventura, J., Vazquez, M., and Araujo, J.P., Ni growth inside ordered arrays of alumina nanopores: enhancing the deposition rate, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 72, p. 215.

8. Napolskii, K.S., Roslyakov, I.V., Eliseev, A.A., Petukhov, D.I., Lukashin, A.V., Chen, S.-F., Liu, C.-P., and Tsirlina, G.A., Tuning the microstructure and functional properties of metal nanowire arrays via deposition potential, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 2378.
9. Schwanbeck, H. and Schmidt, U., Preparation and characterization of magnetic nanostructures using filtration membranes, *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 45, p. 4389.
10. Fedorov, F.S., Dunne, P., Gebert, A., and Uhlemann, M., Influence of Cu^{2+} ion concentration on the uniform electrochemical growth of copper nanowires in ordered alumina template, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. D568.
11. Shin, S., Kong, B.H., Kim, B.S., Kim, K.M., Cho, H.K., and Cho, H.H., Over 95% of large-scale length uniformity in template-assisted electrodeposited nanowires by subzero-temperature electrodeposition, *Nanoscale Res. Lett.*, 2011, vol. 6, p. 467.
12. Valizadeh, S., George, J.M., Leisner, P., and Hultman, L., Electrochemical deposition of Co nanowire arrays: quantitative consideration of concentration profiles, *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 47, p. 865.
13. Schuchert, I.U., Toimil Molares, M.E., Dobrev, D., Vetter, J., Neumann, R., and Martin, M., Electrochemical copper deposition in etched ion track membranes. Experimental results and a qualitative kinetic model, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, p. C189.
14. Philippe, L., Kacem, N., and Michler, J., Electrochemical deposition of metals inside high aspect ratio nanoelectrode array: analytical current expression and multidimensional kinetic model for cobalt nanostructure synthesis, *J. Phys. Chem. C*, 2007, vol. 111, p. 5229.
15. Lopes, M.C., de Oliveira, C.P., and Pereira, E.C., Computational modeling of the template-assisted deposition of nanowires, *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, p. 4359.
16. Bograchev, D.A., Volgin, V.M., and Davydov, A.D., Simple model of mass transfer in template synthesis of metal ordered nanowire arrays, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 96, p. 1.
17. Bograchev, D.A., Volgin, V.M., and Davydov, A.D., Simulation of inhomogeneous pores filling in template electrodeposition of ordered metal nanowire arrays, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 112, p. 279.
18. Бограчев, Д.А., Волгин, В.М., Давыдов, А.Д. Моделирование электроосаждения металла в порах анодного оксида алюминия. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 907. [Bograchev, D.A., Volgin, V.M., and Davydov, A.D., Modeling of metal electrodeposition in the pores of anodic aluminum oxide, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 799.]
19. Bograchev, D.A. and Davydov, A.D., Effect of applied temperature gradient on instability of template-assisted metal electrodeposition, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 296, p. 1049.
20. Shin, S., Al-Housseiny, T.T., Kim, B.S., Cho, H.H., and Stone, H.A., The race of nanowires: morphological instabilities and a control strategy, *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, p. 4395.
21. Konishi, Y., Motoyama, M., Matsushima, H., Fukunaka, Y., Ishii, R., and Ito, Y., Electrodeposition of Cu nanowire arrays with a template, *J. Electroanal. Chem.*, 2003, vol. 559, p. 149.
22. Blanco, S., Vargas, R., Mostany, J., Borrás, C., and Scharifker, B.R., Modeling the growth of nanowire arrays in porous membrane templates, *J. Electrochem. Soc.*, 2014, vol. 161, p. E3341.
23. Bograchev, D.A. and Davydov, A.D., The role of common outer diffusion layer in the metal electrodeposition into template nanopores, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 367, p. 137405.
24. Bograchev, D.A., Volgin, V.M., and Davydov, A.D., Mass transfer during metal electrodeposition into the pores of anodic aluminum oxide from a binary electrolyte under the potentiostatic and galvanostatic conditions, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 207, p. 247.
25. Bograchev, D.A. and Davydov, A.D., The shape of end-face surface of a wire growing in a template nanopore, *J. Electroanal. Chem.*, 2021, vol. 900, p. 115709.
26. Newman, J. and Thomas-Alyea, K.E., *Electrochemical Systems*, 2004.
27. Shampine, L.F., Solving $0 = F(t, y(t), y'(t))$ in matlab, *J. Numer. Math.*, 2002, vol. 10, p. 291.
28. Gileadi, E., Kirowa-Eisner, E., and Penciner, J., *Interfacial Electrochemistry: An Experimental Approach*, New York: Addison-Wesley, Advanced Book Program, 1975.
29. Skeel, R.D. and Berzins, M., A method for the spatial discretization of parabolic equations in one space variable, *SIAM J. Sci. Stat. Comput.*, 1990, vol. 11, p. 1.
30. Bograchev, D., Influence of diffusion through a porous film under electrode surface in chronoamperometry problems, *Defect Diffus. Forum, Trans. Tech. Publ.*, 2021, vol. 413, p. 84.