

П.С. Шлепаков, И.В. Уваров, В.В. Наумов
(ЯФ ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, г. Ярославль)
В.Б. Световой
(ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина, г. Москва)

ДЕГРАДАЦИЯ ЭЛЕКТРОДОВ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ ПЕРЕМЕННОЙ ПОЛЯРНОСТИ

Введение

Все большую популярность в мире приобретают микрофлюидные системы, такие как «лаборатории на чипе» и устройства прецизионной доставки лекарств [1]. Этим системам необходим компактный и энергоэффективный актюатор, который толкал бы жидкость по каналам. Хорошим кандидатом является актюатор с электрохимическим принципом действия. Основной его частью служит камера с двумя электродами, заполненная электролитом и закрытая эластичной мембраной (рисунок **Ошибка! Источник ссылки не найден.**).

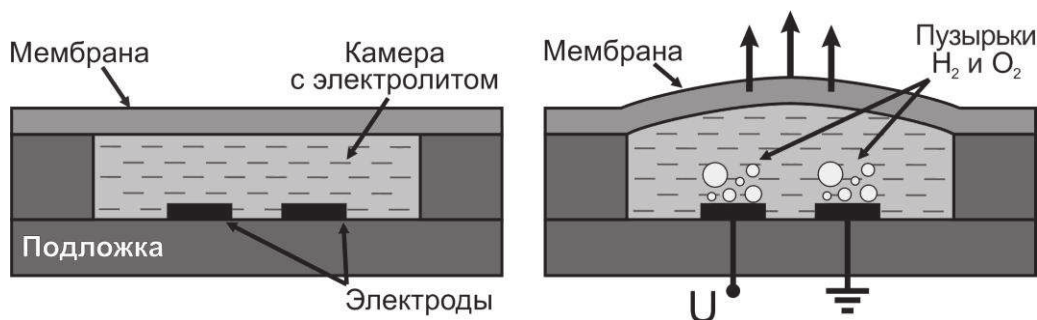


Рисунок 1 – Устройство и принцип действия электрохимического актюатора

К электродам прикладывается постоянное напряжение, происходит электролиз воды. В камере образуются пузырьки водорода и кислорода, которые толкают мембрану вверх. Главным недостатком такого устройства является медленная работа, обусловленная низкой скоростью рекомбинации газа. Использование импульсов напряжения переменной полярности с частотой порядка 100 кГц вместо постоянного сигнала позволяет на несколько порядков сократить время исчезновения газа [2]. Однако, высокая плотность тока ($\sim 100 \text{ А/см}^2$) приводит к быстрой деградации электродов и ухудшению производительности устройства. Задачей данной работы являлся выбор материала электродов, имеющего наивысшую устойчивость к износу и обеспечивающего наилучшие рабочие характеристики актюатора.

Материалы и методы эксперимента

Электроды изготавливались на кремниевой подложке, покрытой слоем SiO_2 толщиной 0,9 мкм. По форме они представляли собой круг и кольцо внешним диаметром 350 мкм (рисунок 2а). Электроды имели толщину 500-600 нм и состояли из слоев различных материалов. Верхний слой был наиболее подвержен износу и назывался рабочим слоем. Было исследовано несколько рабочих материалов, представленных в таблице 1.

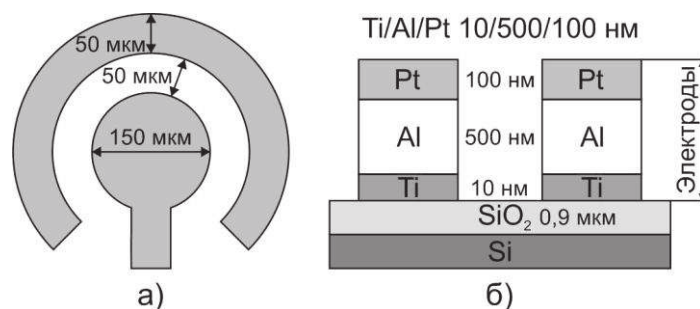


Рисунок 2 – Электроды актюатора: а) вид сверху; б) условное изображение сечения на примере трехслойной структуры Ti/Al/Pt

Таблица 1 – Структура слоев материала электродов

Материал рабочего слоя	Структура слоев
Ta	Ti/Al/Ta 10/500/100 нм
Cu	Ti/Cu 10/500 нм
Ti	Ti/Al/Ti 10/500/100 нм
Pt	Ti/Al/Pt 10/500/100 нм
Ni	Ni 500 нм

Тестирование электродов проводилось вне камеры актюатора. Образец с электродами помещался на дно чашки Петри, заполненной молярным раствором Na_2SO_4 в дистиллированной воде. Внешний электрод заземлялся, а на внутренний подавались прямоугольные импульсы напряжения переменной полярности частотой 500 кГц. Жидкость над электродами насыщалась нанопузырьками водорода и кислорода, что выражалось в изменении ее показателя преломления. При достаточно большой амплитуде импульсов U_{th} концентрация пузырьков вблизи электродов достигала критического значения. Они сливались в микропузырь, взрывающийся с отчетливым звуком.

Первый эксперимент проводился в режиме $U < U_{th}$. Импульсы прикладывались к электродам непрерывно в течение 30 минут. Их амплитуда составляла 8 В. Ток, протекающий через электроды,

регистрировался с помощью осциллографа. По осциллограммам рассчитывалось среднее значение модуля тока I_{av} .

Второй эксперимент проводился в режиме взрывов. Серия из 250 000 импульсов амплитудой $U = U_{th}$ прикладывалась к электродам каждые 2 секунды. Вследствие деградации электродов амплитуду импульсов приходилось со временем повышать. Эксперимент длился до тех пор, пока электроды не разрушались или U_{th} не достигало 17 В.

Результаты

Изменение среднего значения тока со временем в ходе электрохимического процесса показано на рисунке 3. Для электродов из Ni зависимость не показана, поскольку они разрушились в течение первых 5 секунд. Медные электроды сильно потемнели, титан и тантал изменили цвет незначительно. Электроды с рабочим слоем из платины сильно потемнели и частично разрушились.

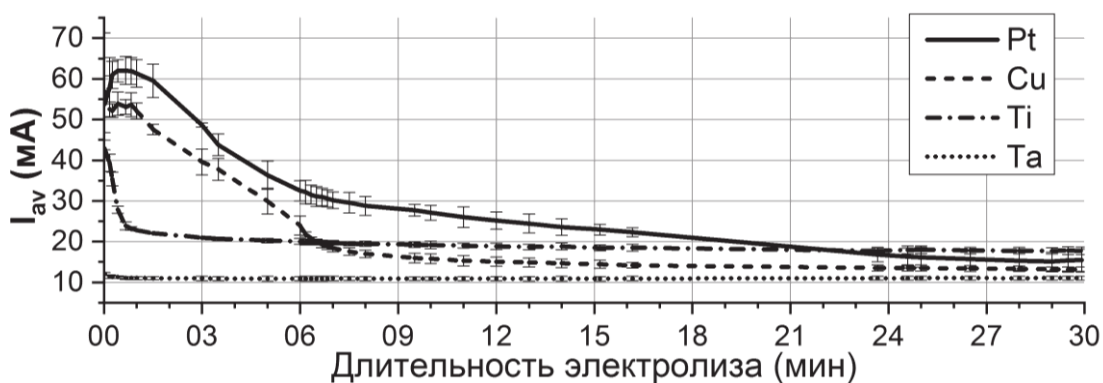


Рисунок 3 - Зависимость среднего значения тока от времени

В начале процесса наибольшее значение I_{av} (50-60 мА) продемонстрировали электроды из Pt и Cu. Наименьший средний ток (12 мА) наблюдался у Ta электродов. Однако, эти значения сохранялись лишь в течение 5-30 секунд. Далее ток падал, выходя на насыщение. Медленнее всего спад происходил у Pt электродов. На титане I_{av} уменьшался всего за 40 с. Однако спустя 30 мин титановые электроды проводили больший ток, чем электроды из других материалов.

Таким образом, в первом эксперименте наилучшие результаты показали Ti, Cu и Pt. Образцы с электродами из этих материалов были протестированы во взрывном режиме. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты теста при $U=U_{th}$

Материал рабочего слоя электродов	Cu	Ti	Pt
U_{th} начальное, В	9,5	11,6	11
U_{th} максимальное, В	12,5	17	11
Длительность работы, мин:сек	3:21	12:06	0:56
Средняя скорость возрастания U_{th} , В/мин	0,9	0,45	U_{th} не изменялось

Медные электроды имели наименьшее пороговое напряжение (9,5 В), необходимое для производства взрывов. Но образцы быстро окислялись: на 4-й минуте теста ток падал до нуля и взрывы прекращались. Титановые электроды начинали создавать взрывы при напряжении 11,6 В и продолжали работать до $U_{th}=17$ В. При этом разрушение электродов наблюдалось лишь в местах повышенной плотности тока [3] и, в целом, было незначительным. Платиновые электроды были способны работать во взрывном режиме не более минуты, поскольку платина интенсивно удалялась с их поверхности.

Заключение

В режиме без взрывов электроды из платины и меди продемонстрировали наибольший ток. Эти материалы позволяли эффективно производить газ в первые минуты электролиза. Однако ток падал со временем, и в режиме насыщения наибольший ток проводили уже титановые электроды. В режиме взрывов платиновые электроды разрушались менее чем за минуту. Медные электроды окислялись за 3,5 мин и прекращали проводить ток. Титановые электроды показали лучший результат. Они выдерживали около 12 мин и разрушались незначительно. Таким образом, наилучшим материалом электродов для быстрого электрохимического актюатора является титан.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-79-10038.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Cobo A., Sheybani R., Meng E. MEMS: enabled drug delivery systems // *Advanced healthcare materials*. 2015. V. 4. №. 7. PP. 969-982.
- 2 Uvarov I. V., Lokhanin M. V., Postnikov A. V., Melenev A. E., Svetovoy V. B. Electrochemical membrane microactuator with a millisecond response time // *Sensor Actuat. B: Chem.* 2018. V. 260. PP. 12-20.
- 3 Shlepakov P. S., Uvarov, I. V., Naumov, V. V., Mazaletskiy, L. A., Svetovoy, V. B. Degradation of Titanium Electrodes in the Alternating Polarity Electrolysis // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2019. V. 14. PP. 5211-5225.