

На правах рукописи

ЛАРИНА Наталья Владимировна

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА
ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ФАЗ ПРИ ОСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛОВ НА
ИНДИФФЕРЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ**

**Специальность 02.00.04.-физическая химия
(химические науки)**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Тюмень - 2005

Работа выполнена на кафедре неорганической и физической химии
ГОУ ВПО Тюменского государственного университета

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор **Баканов Вячеслав Иванович**

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор **Жихарева Ирина Георгиевна**

доктор химических наук,
доцент **Пимнева Людмила Анатольевна**

Ведущая организация:

Уральский государственный
технический университет-УПИ, кафедра
технологии электрохимических
производств

Защита состоится «28» июня 2005 г. в 15.00 часов на заседании
диссертационного совета К 212.274.04 в Тюменском государственном
университете по адресу: 625003, г. Тюмень, ул. Перекопская, 15А, ауд. 118А.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ТюмГУ.

Автореферат разослан «__» мая 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук,
доцент

Т.П. Котова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Электроосаждение металлов является одним из эффективных методов получения покрытий с заданными свойствами.

В электрохимических процессах реализуются размерные эффекты различной природы. Наиболее выражены данные эффекты для нано- и ультрадисперсных частиц. В последние годы возрос интерес к размерным эффектам, поскольку процессы, протекающие в таких системах, лежат в основе технологий получения тонких, беспористых токонесущих, магнитных и защитных слоев.

Процесс формирования ультрадисперсных частиц начинается с образования зародышей металлов, после чего начинается рост новой фазы.

Изучение механизма образования зародышей новой фазы имеет большое теоретическое и прикладное значение, т.к. именно на начальных стадиях закладываются многие свойства гальванических покрытий и нанодисперсных материалов.

В настоящее время имеется тенденция вытеснения индивидуальных металлов их сплавами, имеющими более широкий спектр свойств.

Электрохимическое выделение двух и более элементов, сопряжено не только с взаимодействием каждого компонента образующейся системы, но и с возможными их взаимодействиями друг с другом при построении общей кристаллической решетки с образованием твердых растворов, интерметаллических (и.м.с.) и химических (х.с.) соединений, о чем свидетельствуют исследования в области гальванических сплавов.

Сложность обусловлена тем, что даже для простых случаев, когда на катоде разряжаются ионы одного вида, механизм восстановления ионов не выявлен до конца. Тем более трудно выяснить механизм разряда при совместном восстановлении нескольких ионов различного вида.

Поскольку структура и физико-химические свойства покрытий в значительной степени определяются особенностями начальных стадий электрокристаллизации, т.е. образованием кристаллических зародышей и их последующим ростом вплоть до формирования сплошного осадка, возникает необходимость более детального исследования данных процессов и их моделирование.

Цели работы:

- разработать модель формирования тонкодисперсных осадков металлов в потенциостатических условиях;
- исследовать механизм образования и роста осадков в гальваностатических условиях;
- изучить взаимодействия элементов в тонкодисперсных бинарных системах.

Научная новизна.

- На основании изучения закономерностей образования и роста тонкодисперсных металлических осадков на поверхности индифферентного электрода и их морфологии дано описание потенциостатической модели формирования тонкодисперсного осадка. Дан расчет размеров и числа зародышей, найдено соответствие с микроскопическими наблюдениями.
- Впервые предложена гальваностатическая модель образования и роста тонкодисперсного осадка на поверхности электрода. Показано, что определяющим фактором является соотношение между значениями поверхностной энергии осадка, подложки и межфазной поверхностной энергии на границе ультрадисперсная среда/подложка. Показано, что при гальваностатическом осаждении металлов на индифферентную подложку E-t кривые характеризуются минимумом на начальном участке. Приведены расчеты размеров и числа зародышей в точке минимума на E-t кривой, дана оценка поверхностной энергии зародышей V_i и A_g .

- На основании изучения закономерностей роста тонкодисперсных осадков металлов в условиях инверсионной вольтамперометрии и метода I-t кривых показано, что формирование «островковых» пленок происходит по механизму сплошных пленок. В этих условиях подвижность атомов металла на поверхности электрода достаточна для образования равновесных фаз в виде «островков».
- Методом инверсионной вольтамперометрии исследовано формирование тонкодисперсных осадков Ag-Cu, Ag-Bi, Ag-Co, Zn-Ni, Zn-Co.

Практическая значимость.

Полученные в работе результаты вносят определенный вклад в изучение кинетики и механизма образования и роста ультрадисперсных осадков при электроосаждении металлов и сплавов и дают возможность целенаправленного получения покрытий с заданными свойствами.

Выражения для расчета размеров и числа зародышей могут найти применение в практике электроосаждения металлов.

Результаты работы дают также возможность планировать аналитический эксперимент при совместном осаждении металлов на твердых электродах.

На защиту выносятся:

1. Потенциостатическая модель формирования тонкодисперсных осадков металлов и их соединений на поверхности индифферентного электрода. Результаты расчета размеров и числа зародышей.
2. Гальваностатическая модель образования и роста тонкодисперсных осадков металлов на поверхности индифферентного электрода.
3. Способы расчета радиуса зародышей и их числа из гальваностатических кривых.
4. Рассмотрение закономерностей взаимодействия в системах, исходя из инверсионных вольтамперных измерений.

5. Уравнения гальваностатических кривых для диффузионных процессов осаждения металлов в виде тонкодисперсной фазы.
6. Анализ влияния поверхностного натяжения на рост изолированных зародышей в гальваностатических условиях.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на международной конференции «Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности» (Москва, 4-8 июня 2001 г.); на международной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 14-19 сентября 2003г.); на научно-практической конференции «Теория и практика электрохимических технологий» (Екатеринбург, 22-25 октября, 2003 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 2 статьи и 4 тезиса в материалах Международных и региональных научных конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав и списка литературы. Работа изложена на 192 страницах, включая 76 рисунков и 23 таблицы. Список литературы насчитывает 212 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе представлен литературный обзор, посвященный начальным стадиям электроосаждения металлов и сплавов. Рассмотрены механизм осаждения металлов; кинетические закономерности совместного осаждения металлов; закономерности электрохимического образования и поведения бинарных систем на твердых электродах, а также модельные представления электроосаждения металлов и сплавов. На основании литературных данных делается вывод о необходимости изучения начальных стадий электроосаждения металлов и сплавов и их моделирования.

Во второй главе описаны методики проведения эксперимента и приготовление растворов. Электрохимические исследования проводили гальваностатическим, потенциостатическим методами и методом инверсионной вольтамперометрии. Исследования выполнены на потенциостате ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8 в комплекте с электронным самописцем «Графит – 2». В работе использовалась трехэлектродная ячейка. Рабочий электрод – стеклоуглеродный; электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный ЭВЛ-1мч; вспомогательный – платиновая пластинка 2×1 см.

Преимуществом электрода из стеклоуглерода является: 1. изотропность подложки и ее нетекстурированность, что позволяет получать мелкокристаллический осадок металла; 2. металл осаждается на поверхность стеклоуглерода равномерно, что позволяет моделировать процесс формирования осадка.

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

В третьей главе исследованы взаимодействия металлов в тонкодисперсных бинарных системах: Ag-Cu, Ag-Bi, Ag-Co, Zn-Ni, Zn-Co методом инверсионной вольтамперометрии. Концентрация одного из металлов в растворе поддерживалась постоянной, концентрация другого металла изменялась.

Для изучения взаимодействий в системе медь-серебро в раствор вводили ионы серебра и регистрировали анодные поляризационные кривые (рис.1), концентрация ионов меди поддерживалась постоянной $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. При концентрации серебра $1,7 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ происходит разветвление пика, появляется дополнительный пик при потенциале положительнее первого (основного пика меди). Если первый пик соответствует растворению меди с поверхности стеклоуглеродного электрода, то второй (промежуточный) пик соответствует растворению меди с поверхности электрода, модифицированной атомами серебра. В этом случае связь с подложкой упрочняется, и второй пик наблюдается при более положительных потенциалах, чем первый. По мере

увеличения концентрации серебра, второй пик возрастает, а первый уменьшается. По количеству электричества под пиками можно сделать выводы о формировании бинарного осадка Cu-Ag. Растворимость серебра в меди составляет 7%. При $C(\text{Ag}^+)/C(\text{Cu}^{2+})=1/1$ первый пик практически исчезает, появляется третий пик, при потенциале отрицательнее потенциала, соответствующего растворению серебра. Можно предположить, что данный пик обусловлен растворением бинарной системы Ag-Cu.

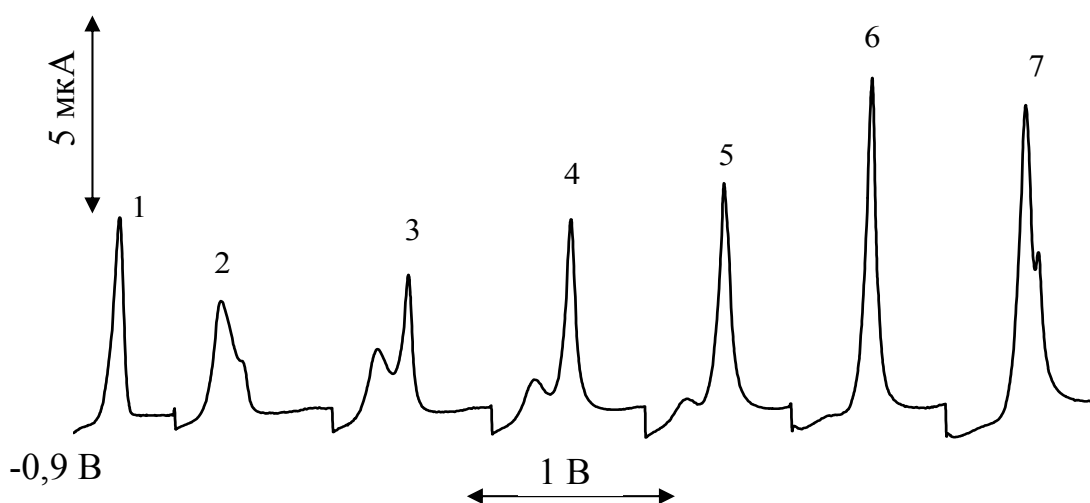


Рис.1. Инверсионные вольтамперные кривые растворения тонкодисперсной системы Cu-Ag, полученной при совместном осаждении металлов из раствора роданида калия $C(\text{Cu}^{2+})=2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³
 $C(\text{Ag}^+), \text{M}: 1)0; 2)1,7 \cdot 10^{-5}; 3)3,3 \cdot 10^{-5}; 4)5,0 \cdot 10^{-5}; 5)6,7 \cdot 10^{-5}; 6)1,0 \cdot 10^{-4}; 7)2,0 \cdot 10^{-4}$.

Если изучать инверсионные вольтамперные кривые растворения серебра при увеличении концентрации меди в растворе, добавление в раствор даже небольших концентраций меди, приводит к увеличению токов пиков серебра и сдвигу потенциала растворения серебра на 0,03 В в менее положительную область, т.е. происходит образование бинарной системы Ag-Cu. При $C(\text{Cu}^{2+})/C(\text{Ag}^+)=1/2$ наблюдается появление второго промежуточного пика, ток которого возрастает, при увеличении концентрации меди в растворе.

Таким образом, при совместном осаждении серебра и меди, происходит формирование двух фаз типа твердого раствора: 1) на основе меди; 2) на основе серебра.

Методика исследований взаимодействий в тонкодисперсных системах висмут- серебро, серебро-висмут ничем не отличалась от вышеописанной. На рисунке 2 представлены инверсионные вольтамперные кривые. При введении в раствор, содержащий ионы висмута, малых концентраций серебра происходит рост токов растворения висмута, т.к. серебро, осаждаясь на стеклоуглерод, создает дополнительные центры кристаллизации для висмута. При дальнейшем добавлении серебра появляется промежуточный пик при потенциале, положительнее основного пика висмута (первого) и пик, соответствующий растворению серебра. По мере увеличения концентрации серебра первый пик уменьшается, промежуточный пик и пик, соответствующий растворению серебра возрастают. Можно сделать вывод, что образуется бинарная структура типа твердого раствора Bi-Ag , который распадается на Bi и Ag , и регистрируются 3 пика: 1 пик-висмут, 2 пик-висмут из твердого раствора, 3 пик-серебро.

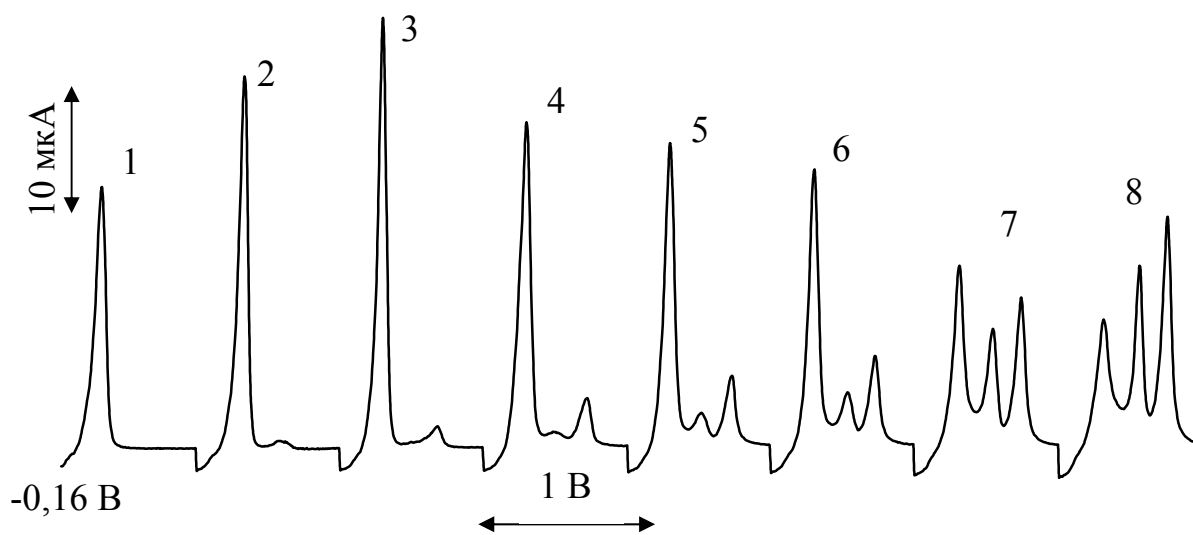


Рис.2. Инверсионные вольтамперные кривые растворения тонкодисперсной системы Bi-Ag , полученной при совместном осаждении металлов из азотнокислого раствора $C(\text{Bi}^{3+})=4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; $C(\text{Ag}^+), \text{M}$: 1)0; 2) $1,3 \cdot 10^{-5}$; 3) $5,0 \cdot 10^{-5}$; 4) $1,0 \cdot 10^{-5}$; 5) $1,5 \cdot 10^{-4}$; 6) $2,0 \cdot 10^{-4}$; 7) $3,0 \cdot 10^{-4}$; 8) $4,0 \cdot 10^{-4}$.

Исследование взаимодействий в системе кобальт-серебро показало, что образуется бинарная система типа пересыщенного твердого раствора. На инверсионных вольтамперных кривых регистрируются 3 пика: 1- соответствует растворению чистого кобальта, 2 пик – растворению кобальта из твердого раствора и 3 пик – растворению серебра (рис.3).

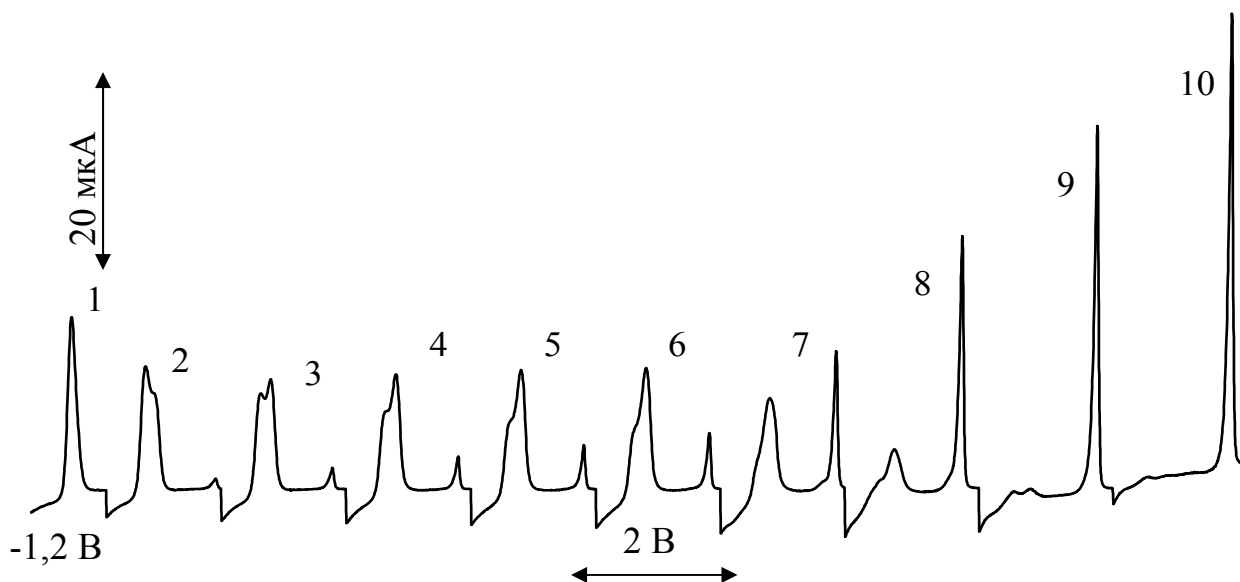


Рис.3. Инверсионные вольтамперные кривые растворения тонкодисперсной системы Co-Ag, полученной при совместном осаждении металлов из раствора сульфата калия $C(\text{Co}^{2+})=8,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³
 $C(\text{Ag}^+), \text{M}$: 1) 0; 2) $1,0 \cdot 10^{-5}$; 3) $4,0 \cdot 10^{-5}$; 4) $6,0 \cdot 10^{-5}$; 5) $8,0 \cdot 10^{-5}$; 6) $1,0 \cdot 10^{-4}$; 7) $2,0 \cdot 10^{-4}$; 8) $4,0 \cdot 10^{-4}$; 9) $6,0 \cdot 10^{-4}$; 10) $8,0 \cdot 10^{-4}$.

Для установления закономерностей взаимодействия осажденных металлов в системе Zn-Ni, в раствор, с постоянной концентрацией Zn(II), добавляли ионы никеля. При соотношении никеля к цинку 1:6 на поляризационной кривой появляются 2 промежуточных пика, затем появляется третий пик. Увеличение концентрации никеля в растворе приводит к уменьшению и в дальнейшем к исчезновению пиков растворения цинка, и росту второго и третьего пиков, что объясняется взаимодействием между металлами в бинарной электроосажденной системе Zn-Ni.

Таким образом, в результате данного исследования установлено, что при электроосаждении цинка и никеля образуются новые фазы типа твердого раствора с различным содержанием компонентов. Потенциалы пиков, соответствующие растворению фаз Zn-Ni: $E_1 = -0,94$ В; $E_2 = -0,74$ В; $E_3 = -0,49$ В.

Изучение вольтамперных кривых растворения Zn-Co показали, что при совместном осаждении цинка и кобальта на инверсионных вольтамперограммах регистрируются два промежуточных пика, соответствующих новым фазам типа твердого раствора.

Четвертая глава посвящена исследованию морфологии поверхности осадков.

Микрофотографии поверхности стеклоуглеродного электрода показывают, что осаждение даже больших количеств осадка Ag (≈ 1200 мкКл при емкости слоя ≈ 20 мкКл) не приводит к образованию сплошного покрытия (рис.4).

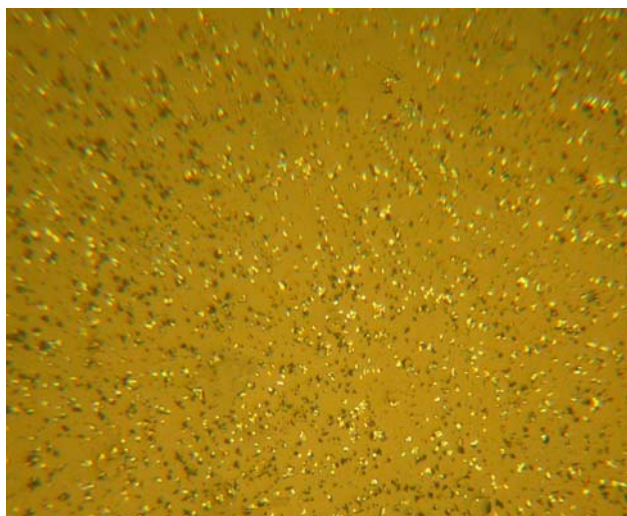
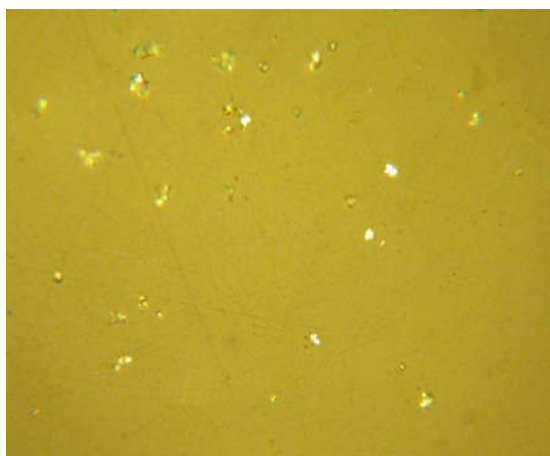


Рис.4. Микрофотография поверхности осадка Ag (общий план)

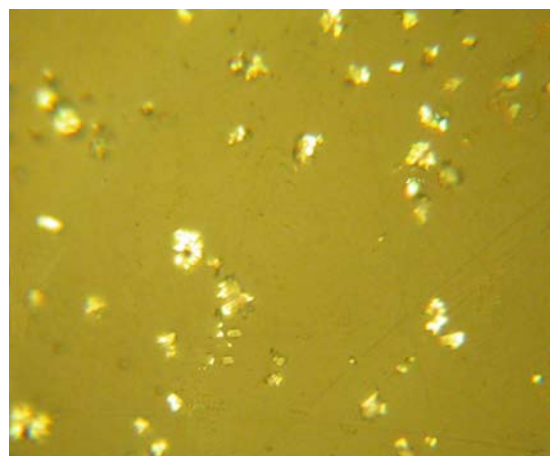
$$E_0 = +0,3\text{В}, C(\text{Ag}^+) = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Возникшие кристаллические зародыши при электролизе разрастаются со временем. В начальный период электрокристаллизации, когда локальная плотность тока велика, скорость зарождения превышает скорость их роста. Микрокристаллы объединяются, в основном, путем срастания. Наряду с микрокристаллами неопределенной формы, наблюдается довольно много плоских

четко ограненных кристаллов, параллельных поверхности электрода, что свидетельствует о реализации послойного (двумерного) роста кристаллитов (рис.5).



$t_3=2c$, $r_3=8,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ $N_3=1,8 \cdot 10^5 / \text{см}^2$



$t_3=20c$ $r_3=2,0 \cdot 10^{-4} \text{ см}$ $N_3=3,5 \cdot 10^5 / \text{см}^2$

Рис.5. Микрофотографии поверхности осадков Ag.

При таком механизме активная поверхность роста осадка меньше, чем в случае радиально растущей поверхности, а скорость латерального роста выше нормального – работает периметр кристалла. Очевидно, что модели роста полусферических островков, могут лишь приближенно описывать реальные системы.

Пятая глава посвящена разработке потенциостатической модели формирования тонкодисперсных осадков при электроосаждении металлов. Были приняты следующие допущения: на поверхности электрода образуются зародыши по своей форме, близкой к полусферической, зародышеобразование протекает по закону случая, перенос вещества к поверхности зародыша является медленной стадией. Ввиду большого избытка индифферентного электролита строение двойного электрического слоя не изменяется. По мере роста зародышей происходит поглощение потенциальных центров зародышеобразования, перекрывание диффузионных зон с дальнейшим увеличением степени покрытия поверхности электрода.

В качестве конкретного объекта для построения модели были выбраны процессы осаждения: серебра из трилонатного, глицинового, роданидного и нитратного электролитов; висмута из нитратного; меди из роданидного электролитов и цинка из раствора хлорида аммония. I-t кривые имеют

характерный вид. На начальном участке происходит образование зародышей и их рост, в результате чего ток начинает возрастать и на кривых появляется максимум. Наличие максимума свидетельствует о перекрывании диффузионных зон при росте зародышей, хотя расстояния между зародышами намного больше их размеров. Затем основную роль начинают играть диффузионные ограничения, и происходит снижение токов. При достаточно отрицательных потенциалах величина токов перестает зависеть от потенциала, нисходящие участки кривых сливаются, поверхность осадка приближается к постоянной величине, не зависящей от времени.

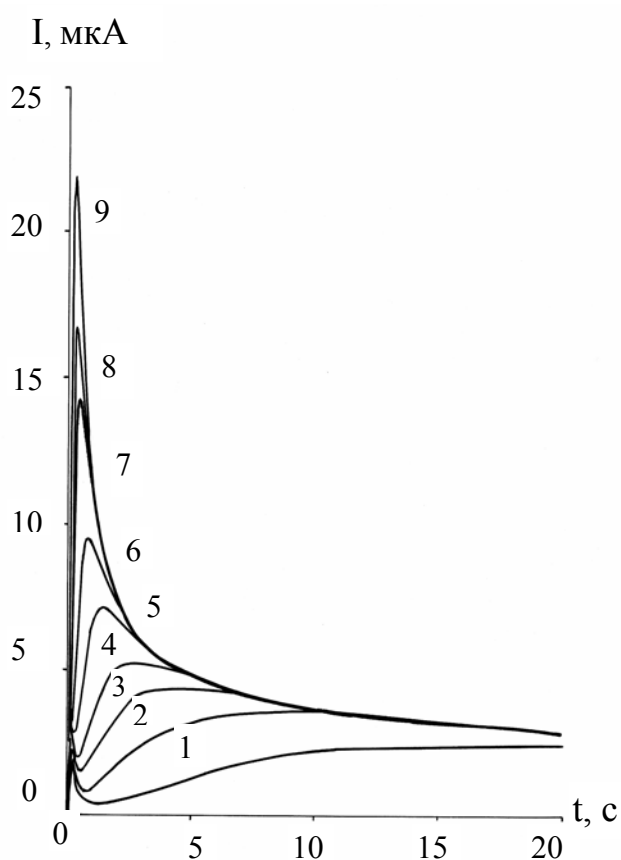


Рис.6. Потенциостатические кривые осаждения серебра из азотнокислого раствора при различных значениях потенциала E , В: 1)0,30; 2)0,26; 3)0,24; 4)0,23; 5)0,22; 6)0,21; 7)0,20; 8)0,18; 9)0,12. $C(\text{Ag}^+)=1,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

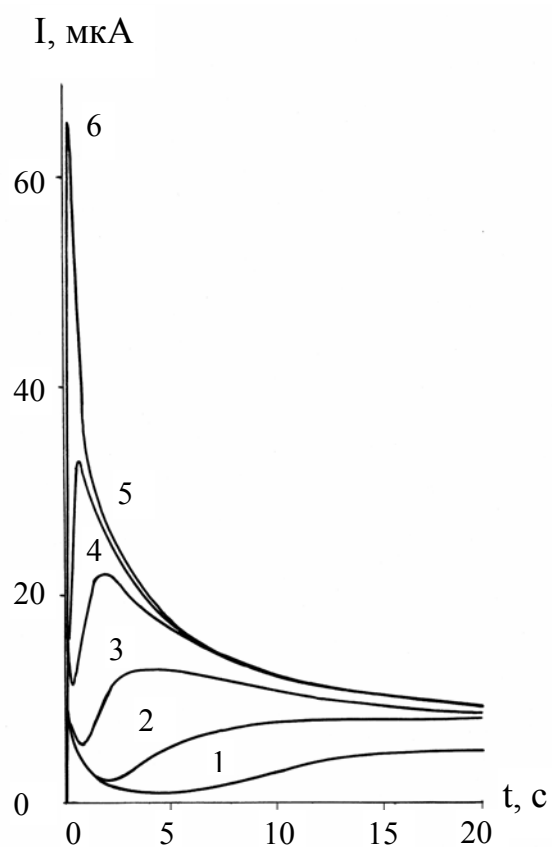


Рис.7. Потенциостатические кривые осаждения цинка из раствора хлорида аммония при различных значениях потенциала E , В: 1)-1,160; 2)-1,165; 3)-1,170; 4)-1,180; 5)-1,190; 6)-1,240. $C(\text{Zn}^{2+})=2,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

Уравнение I-t кривой может быть получено из основного кинетического уравнения перехода для межфазной границы осадок / электролит:

$$I(t) = i_{op} S_p(t) \left[\frac{C^s}{C^o} \frac{M^{z+}}{M^{z+}} \exp\left[\frac{\alpha z F}{RT} (\eta - \eta_\phi)\right] - \exp\left[\frac{\beta z F}{RT} (\eta - \eta_\phi)\right] \right], \quad (1)$$

где i_{op} - плотность тока обмена на границе осадок/электролит;

$S_p(t)$ - площадь реакционной поверхности осадок/раствор.

Для диффузионных процессов уравнение (1) переходит в уравнение

$$I(t) = \frac{zFS_p(t) C^0_{M^{z+}} D^{1/2}_{M^{z+}} (1 - e^{\frac{zF}{RT}\eta})}{\sqrt{\pi t}}. \quad (2)$$

Из уравнения (2) нетрудно рассчитать величину площади реакционной поверхности.

В общем случае при разработке модели исходили из экспоненциального закона зародышеобразования:

$$\frac{dN}{dt} = k_1 N_0 e^{-k_1 t}, \quad (3)$$

где k_1 -константа скорости зародышеобразования, N -число зародышей в момент времени t , N_0 -общее число потенциальных центров зародышеобразования.

Принимая во внимание уравнение (3), выразим площадь поверхности осадок/раствор в виде функции $S_p(t)$. После подстановки в уравнение (2), получим:

$$I(t) = \frac{zFS_m C^0_{M^{z+}} D^{1/2}_{M^{z+}}}{\sqrt{\pi t}} (1 - \exp\left\{b \left[t - \frac{1 - e^{-k_1 t}}{k_1} \right]\right\}), \quad (4)$$

где b - постоянная.

Из уравнения (4) можно вывести законы мгновенного зародышеобразования, когда величина поверхности выражается формулой (5), и прогрессирующего (линейного) зародышеобразования (6):

$$S_p(t) = S_m(1 - e^{-bt}), \quad (5)$$

$$S_p(t) = S_m(1 - e^{-b'k_1 t^2}). \quad (6)$$

Для проведения сопоставления экспериментальных и теоретически рассчитанных потенциостатических кривых, первоначально необходимо было установить тип зародышеобразования.

По экспериментальным зависимостям, имеющим линейный характер в координатах $\ln(1 - \frac{I\sqrt{t}}{(I\sqrt{t})_{\max}})$ от t или $\ln(1 - \frac{I\sqrt{t}}{(I\sqrt{t})_{\max}})$ от t^2 можно различить мгновенную и прогрессирующую нуклеацию.

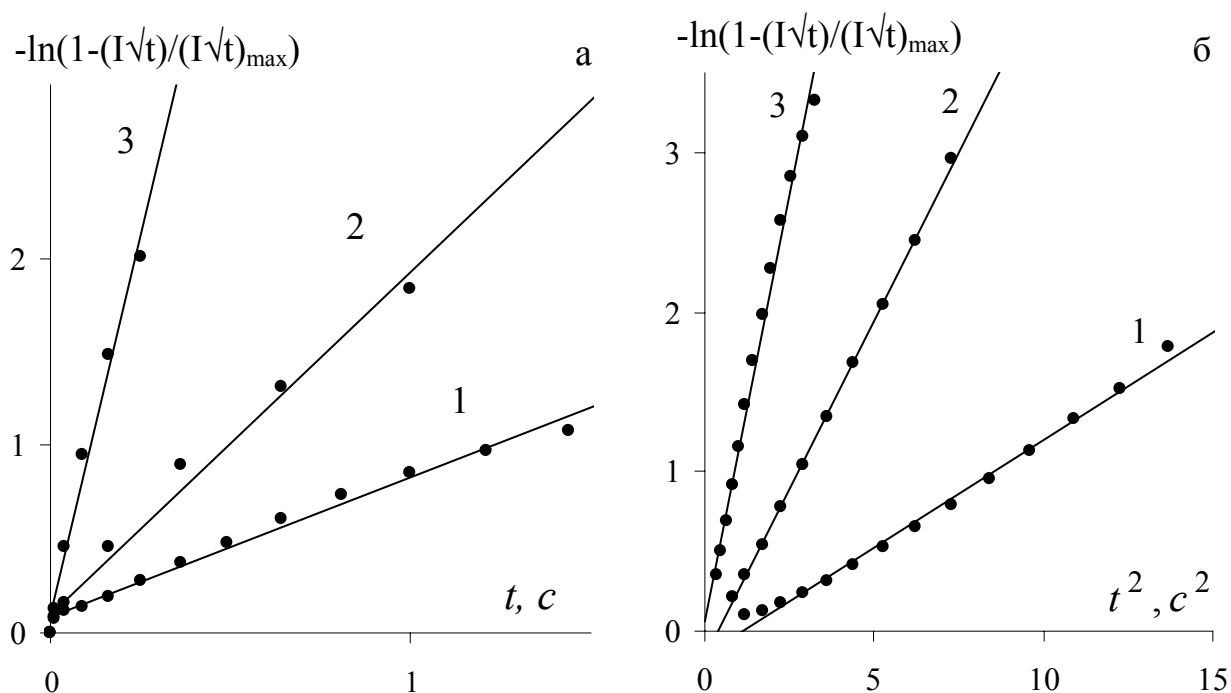


Рис.8. Полулогарифмические зависимости, рассчитанные из I-t кривых осаждения: а) серебра; б) висмута из раствора нитрата калия на СУ-электроде при различных потенциалах E, В:

а) 1. 0,26; 2. 0,24; 3. 0,21; б) 1. -0,15; 2. -0,16; 3. -0,18.

Было установлено, что при осаждении серебра из раствора нитрата калия реализуется мгновенное зародышеобразование, а в остальных случаях - прогрессирующее.

Затем полученную экспериментальную зависимость I-t сравнивали с

теоретической, рассчитанной с использованием уравнений (5) и (6).

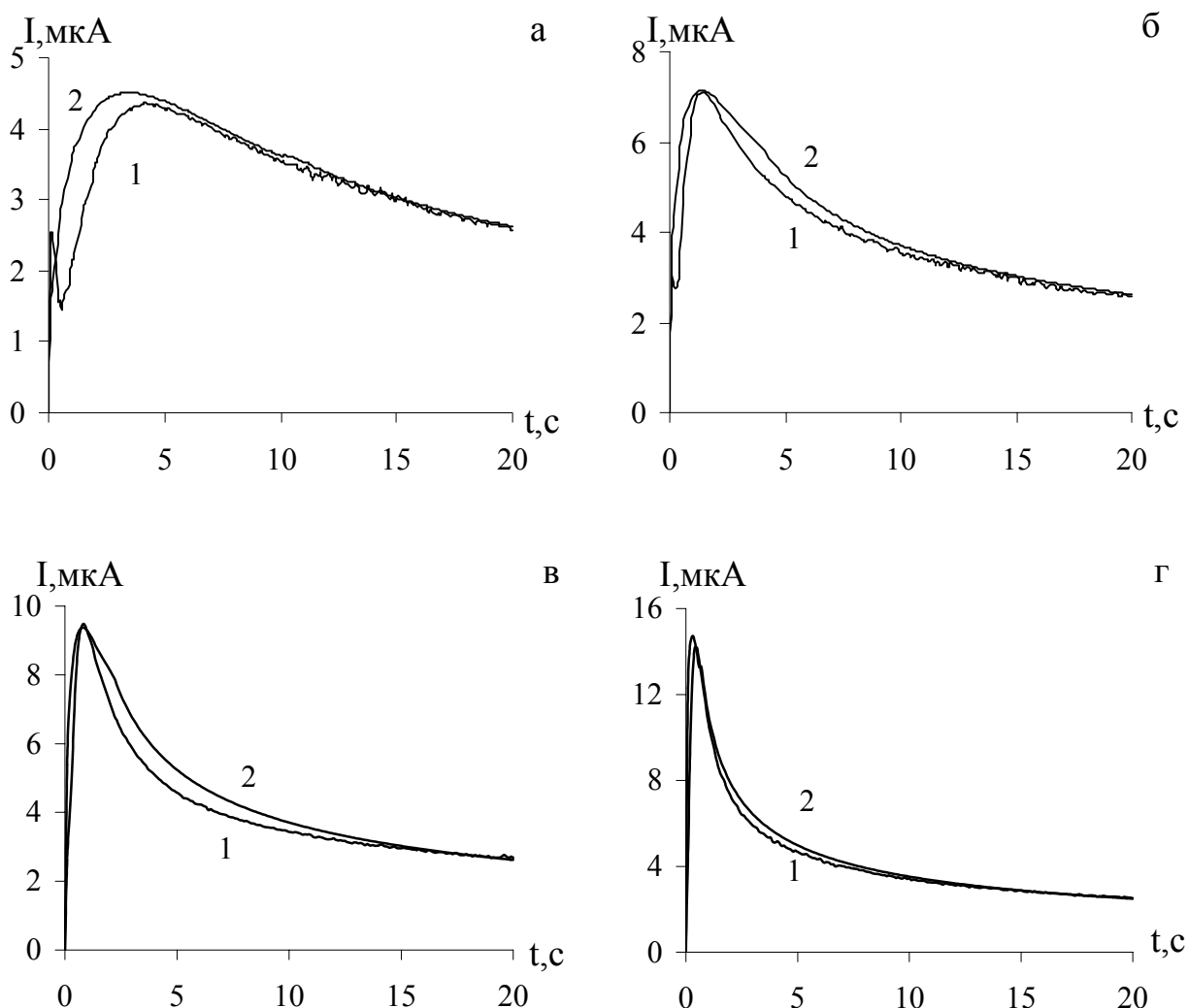


Рис 9. Сравнение экспериментальных и теоретически рассчитанных I-t кривых осаждения серебра из азотнокислого раствора при различных потенциалах E , В: а) 0,24; б) 0,23; в) 0,21; г) 0,20; кр.1 - экспериментальная; кр.2 - рассчитана с использованием выражения (5).

Из рис. 9 видно, что экспериментальные и теоретически рассчитанные I-t кривые практически совпадают. Это говорит о высокой чувствительности модели.

Далее с использованием выражений 7 и 8 или 9 и 10 были рассчитаны размеры и количество зародышей (таблица 1). Данные расчеты достаточно хорошо согласуются с расчетами, полученными при микроскопических иссле-

дованиях морфологии осадков изучаемых металлов.

I. Мгновенное зародышеобразование

$$\text{Число зародышей } N_0 = \frac{b}{\pi \left(8\pi C_{M^{z+}}^0 V_m \right)^{1/2} D_{M^{z+}}} \quad (7)$$

$$\text{Радиус зародышей } r_m = \frac{0,4 \left(C_{M^{z+}}^0 V_m \right)^{1/4}}{\sqrt{N_0}} \quad (8)$$

II. Прогрессирующее зародышеобразование

$$\text{Число зародышей } N_0 = \frac{0,2898(zFS_p C_{M^{z+}}^0 (1 - e^{-\frac{zF}{RT}\eta}))^2}{\left(8\pi C_{M^{z+}}^0 V_m \right)^{1/2} (I_m t_m)^2} \quad (9)$$

$$\text{Радиус зародышей } r_m = \frac{0,667 \left(C_{M^{z+}}^0 V_m \right)^{1/4}}{\sqrt{N_0}} \quad (10)$$

Таблица 1

Размеры и число зародышей металлов, осажденных на СУ электроде

	фон	E, В	N, /см ²	r, см
Ag ⁺	1M KCNS	-0,44	2,7·10 ⁶	2,7·10 ⁻⁵
Ag ⁺	0,1M KNO ₃	0,23	3,5·10 ⁵	3,8·10 ⁻⁵
Cu ²⁺	1M KCNS	-0,69	3,7·10 ⁶	2,3·10 ⁻⁵
Bi ³⁺	0,1M KNO ₃	-0,16	1,2·10 ⁶	9,3·10 ⁻⁵
Zn ²⁺	1M NH ₄ Cl	-1,33	1,8·10 ⁶	2,1·10 ⁻⁴
Микрофотографии				
Ag ⁺	1M KCNS	-0,30	2,0·10 ⁶	2,5·10 ⁻⁴
Ag ⁺	0,1M KNO ₃	0,30	3,5·10 ⁵	2,0·10 ⁻⁴
Cu ²⁺	1M KCNS	-0,40	3,0·10 ⁷	2,5·10 ⁻⁵
Bi ³⁺	0,1M KNO ₃	-0,10	1,8·10 ⁶	1,0·10 ⁻⁴

При анализе потенциостатических кривых при совместном осаждении металлов, замечено, что максимум на кривых становится более четко выражен, происходит увеличение токов (общий катодный ток равен сумме катодных токов восстановления металлов). Но по своему виду I-t кривые при совместном осаждении металлов ничем не отличаются от I-t кривых осаждения чистых металлов (рис.10).

Следовательно, трактовка закономерностей формирования бинарных осадков будет такая же, как и для формирования осадков чистых металлов. Поэтому, все вышеприведенные уравнения справедливы и для случая образования бинарного осадка при совместном осаждении двух металлов.

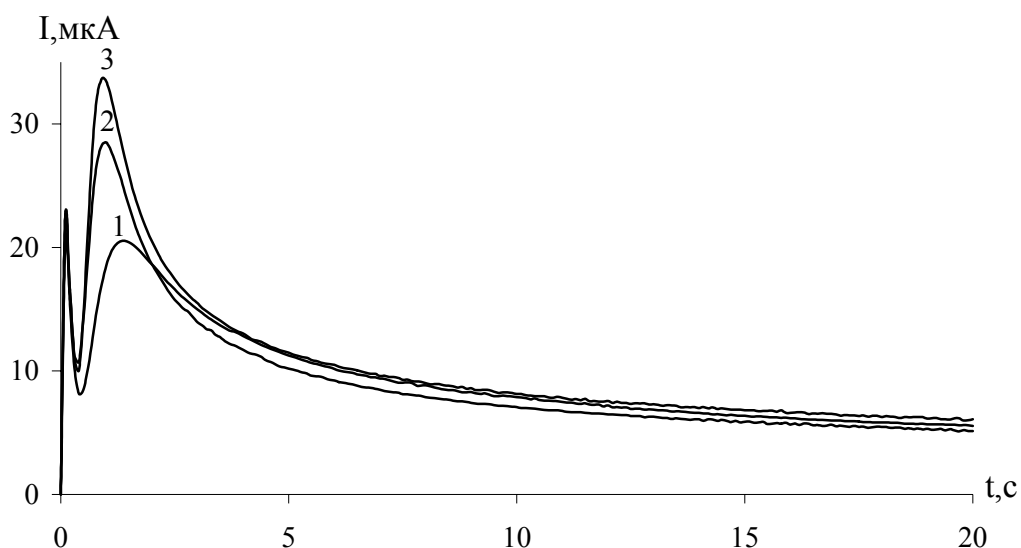


Рис.10. Потенциостатические кривые совместного осаждения висмута(1) и серебра из раствора нитрата калия в соотношениях 10/1(2), 1/1(3) при $E=-0,18\text{В}$ $C(\text{Bi}^{3+})=1,0\cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

В шестой главе рассмотрено формирование тонкодисперсных металлических осадков в гальваностатических условиях.

Электроосаждение металлов в режиме одиночных импульсов позволяет получать более равномерные и мелкокристаллические осадки металлов. При выборе оптимальных условий электролиза исходят из того, что высокая плотность тока обеспечивает достаточное перенапряжение электрода и, как

следствие, большое число зародышей кристаллизации. С ростом длительности импульса происходит обеднение раствора по ионам металлов и структура осадков при этом ухудшается. Для получения осадков с заданной структурой необходимо знать закономерности, связывающие число возникающих зародышей с параметрами электролиза.

Электроосаждение на чужеродной подложке начинается с заряжения двойного электрического слоя, на которое расходуется часть подведенного электричества. После образования зародыша большая доля тока идет на его рост. В разбавленных растворах или растворах умеренной концентрации скорость разряда ионов ограничивается диффузией, что в свою очередь влияет на скорость роста зародышей. Особенностью металлических осадков, полученных электроосаждением из водных растворов, является их дисперсность. Размер критического зародыша зависит от пересыщения, в наших условиях - фазового перенапряжения:

$$\eta_{\phi} = \frac{2\sigma V_m}{zF r_k}. \quad (11)$$

Описанная схема возникновения и роста зародышей осложняется тем, что образующиеся крупные кристаллики растут благодаря коалесценции мелких зародышей. По мере роста зародышей величина η_{ϕ} быстро уменьшается.

Анализ гальваностатических кривых осаждения металлов в общем случае показывает, что изменение перенапряжения во времени может быть описано известными уравнениями. Учитывая перекрывание зародышей по Колмогорову - Аврами, получим:

$$|\eta| = \eta_{\phi} + \frac{RT}{\alpha z F} \left[\ln \frac{I_0 S_m}{I_F S_0} + \ln \left(1 - e^{-b_1 x^{2/3}} \right) + \ln \left(1 - x^{1/2} \right) \right], \quad (12)$$

где $x=t/\tau$, b_1 -безразмерный параметр, учитывающий число и форму зародышей.

Очень часто рост тонкодисперсной фазы при электроосаждении металлов определяется диффузией, что характерно для обратимых процессов.

В литературе известно уравнение E-t кривой, описывающее рост изолированных зародышей:

$$I = 2\pi z F S D_0 N_0 r_0 C_0^0 \left[1 - e^{\frac{zF}{RT}(\eta - \eta_\phi)} \right]. \quad (13)$$

Рост зародышей сопровождается перекрыванием диффузионных зон. Перекрывание влияет на величину реакционной поверхности осадок/раствор.

Запишем уравнение гальваностатической кривой с учетом (13) в виде:

$$1 = \frac{\tau^{1/2}}{t^{1/2}} \left[1 - e^{\frac{zF}{RT}(\eta - \eta_\phi)} \right] \left(1 - e^{-b_1 t^{5/6}} \right), \quad (14)$$

где $b_1 = 4\pi^{1/2} D_0^{1/2} a_1 N_0$.

Переходное время наблюдается, когда $\eta \rightarrow -\infty$.

Исследуя уравнение (14), нетрудно показать, что на кривой имеется минимум, значение которого находим из условия $d\eta/dt=0$.

Появление минимума на E-t кривой обусловлено двумя причинами: изменением поверхностного натяжения зародышей при малых t (параметр a_1) и перекрыванием диффузионных зон (параметр b_1).

На рис. 11 представлена серия E-t кривых, рассчитанных при различных параметрах a_1 и b_1 для условий влияния поверхностного натяжения и перекрывания диффузионных зон. Видно, что увеличение параметра b_1 приводит к тому, что переходное время достигается быстрее, в то же время параметр a_1 никакого влияния не оказывает на τ , но при этом происходит смещение E-t кривой по оси потенциалов, т.е. увеличивается поляризации электрода.

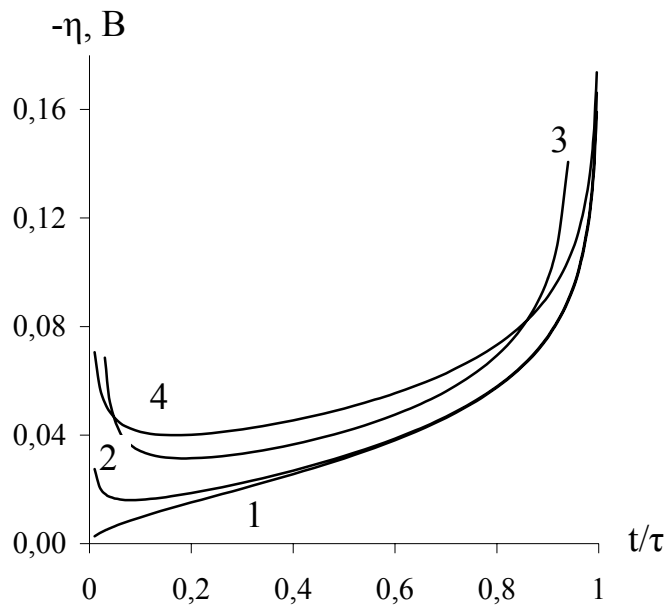


Рис. 11. Гальваностатические кривые, рассчитанные по уравнению (14) при различных значениях b_1 : 1. $a_1=0, \theta=1$; 2. $a_1=0, b_1=1$;
3. $a_1=0, b_1=2$ 4. $a_1=0,025, \theta=1$.

$$(\theta = 1 - e^{-b_1 t^{5/6}})$$

Расчеты показывают, что в точке минимума величина $b_1 t^{5/6} = 0,9474$ и не зависит от поляризации электрода и переходного времени. Видно также, что вблизи точки минимума потенциал практически остается постоянным. Это свидетельствует в пользу правильности принятых предположений при выводе уравнения (14).

Уравнение E-t кривой, описывающее диффузионный рост дисперсного осадка в случае прогрессирующего зародышеобразования будет иметь вид:

$$1 = \frac{\tau^{1/2}}{t^{1/2}} \left[1 - e^{\frac{zF}{RT}(\eta - \eta_\phi)} \right] \left(1 - e^{-b_1' t^{3/2}} \right), \quad (15)$$

где b_1' зависит от числа зародышей на электроде.

В отличие от мгновенного зародышеобразования величина $b_1' t_{\min}^{3/2}$ равна 1,9038, что позволяет различить эти два вида нуклеации.

Изучены гальваностатические кривые осаждения серебра, меди, висмута и цинка. Все кривые на начальном участке имеют пики фазового перенапряжения.

Установлено, что в изученных интервалах плотностей тока наблюдается постоянство произведения $It^{1/2}$. Постоянство $It^{1/2}$ указывает на то, что плотность тока при ультрамалых количествах осадка определяется величиной реакционной поверхности электрод/осадок, которая в данном случае совпадает с площадью поверхности электрода.

Прямолинейность графиков в координатах $\eta - \ln(1 - \sqrt{t}/\sqrt{\tau})$ (рис. 12, 13) свидетельствует о том, что по истечении определенного промежутка времени величина реакционной поверхности осадка практически остается постоянной. Видно, что на начальном участке кривой проявляется фазовое перенапряжение.

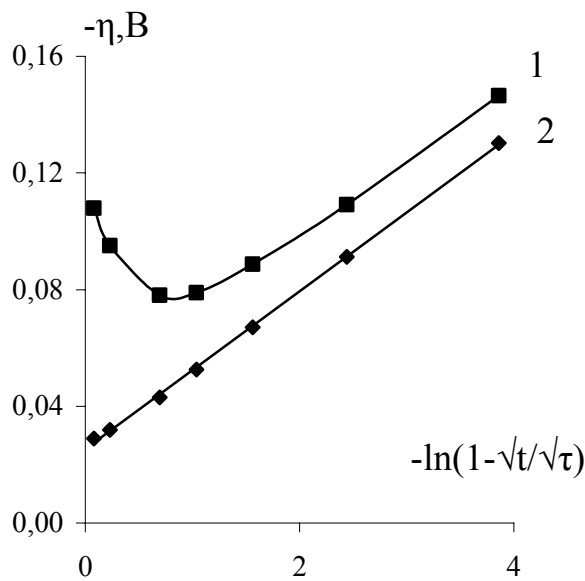


Рис. 12. Полулогарифмические зависимости, рассчитанные из E-t кривых осаждения висмута;
кр.1.: на СУ поверхности;
кр.2: на осажденной поверхности;
I=30 мкА.

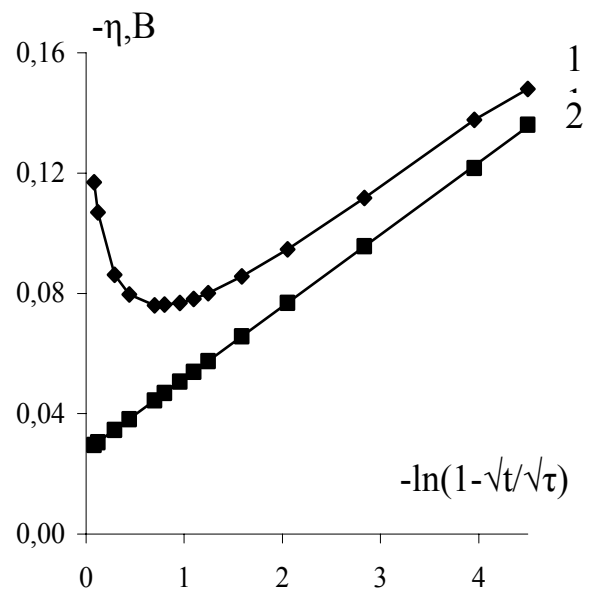


Рис. 13. Полулогарифмические зависимости, рассчитанные из E-t кривых осаждения цинка;
кр.1: на СУ поверхности;
кр.2: на осажденной поверхности;
I=13 мкА.

Для других систем (Ag, Cu) зависимости $\eta - \ln(1 - \sqrt{t}/\sqrt{\tau})$ аналогичны.

Гальваностатические кривые совместного осаждения металлов дают возможность судить о формировании тонкодисперсной системы. На рис. 14 показаны E-t кривые совместного осаждения серебра и меди.

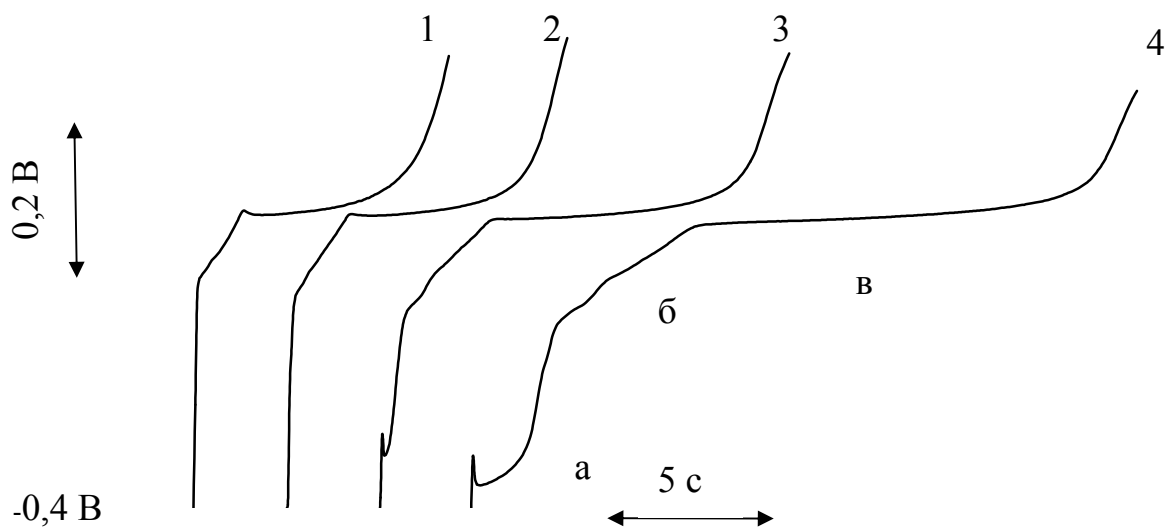


Рис. 14. Гальваностатические кривые осаждения меди в присутствии серебра
 $C(\text{Cu}^{2+})=2,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $C(\text{Ag}^+) \cdot 10^{-3} \text{ M}$: 1.0; 2. 0,33; 3. 0,67; 4. 1,0; $I=14 \mu\text{A}$.

При добавлении серебра к меди, сначала осаждается серебро (а), затем происходит образование бинарного соединения (б) и совместное осаждение серебра и меди (в). О совместном осаждении серебра и меди свидетельствует увеличение переходного времени.

ВЫВОДЫ

1. Предложена потенциостатическая модель формирования металлических тонкодисперсных осадков. Проведено сопоставление результатов модельных расчетов с экспериментальными данными.
2. Используя модельные представления, установлено, что при осаждении серебра из трилонатного, глицинового, роданидного электролитов и при осаждении висмута, меди и цинка реализуется прогрессирующее зародышеобразование, а при осаждении серебра из раствора нитрата калия – мгновенное и рост токов на начальных участках $I-t$ кривых обусловлен образованием новых зародышей по мере протекания процессов.
3. Рассмотрены теоретические вопросы формирования тонкодисперсных осадков в условиях гальваностатического метода. Дано обоснование гальваностатической модели образования и роста тонкодисперсных осадков.
4. Проведены микроскопические исследования поверхности осадков серебра и меди из раствора роданида калия и серебра и висмута из раствора нитрата калия. Рассчитаны радиусы зародышей и число зародышей.
5. Предложены уравнения для расчета радиуса зародышей и их количества из потенциостатических и гальваностатических кривых. Найдено соответствие теоретических расчетов с микроскопическими наблюдениями.
6. Методом инверсионной вольтамперометрии изучены взаимодействия в тонкодисперсных бинарных системах Ag-Cu, Ag-Bi, Ag-Co, Zn-Ni, Zn-Co. Показано, что:
 - в системе серебро-медь образуются две фазы типа твердого раствора;
 - в системах висмут-серебро и кобальт-серебро происходит образование новой фазы типа пересыщенного твердого раствора;
 - в системах цинк-никель и цинк-кобальт образуются новые фазы типа твердого раствора с различным содержанием компонентов.

Образование новых фаз при совместном осаждении металлов подтверждено гальваностатическим и потенциостатическим методами.

По материалам диссертации имеются следующие публикации:

1. Bakanov V.I., Larina N.V. Mathematical model of the surface of electrodeposited metals. // *Electrochemistry and surface technology: Abstracts Intern. conference.* - Moscow, 4-8 June 2001. – p.147.
2. 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.
3. Баканов В.И., Ларина Н.В. Кинетика формирования слоистых наноструктур Ag-Cu на стеклоуглероде. // *«Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии».* Тез. докладов междунардн. научной конф. - Кисловодск, 14-19 сентября 2003. – С. 234-235.
4. Баканов В.И., Ларина Н.В. Модель электрохимического формирования металлических наносистем. // *«Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии».* Тез. докладов междунардн. научной конф. - Кисловодск, 14-19 сентября 2003. – С. 233-234.
5. 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.
6. 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.