

На правах рукописи

КОСЕНКО Ирина Николаевна

УДК 541.135.6

СТАДИИ РАЗРЯДА И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ СЕРЕБРА И МЕДИ

02.00.05 — электрохимия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

3 44.334
Работа выполнена на кафедре физической химии и электрохимии
Днепропетровского государственного университета

Научные руководители - доктор химических наук,
профессор Лышкарев П.И.
кандидат химических наук,
доцент Трофименко В.В.

Официальные оппоненты - доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник
Гамбург Ю.Д.
кандидат химических наук,
доцент Стороженко В.Н.

Будущая организация - Киевский политехнический
институт

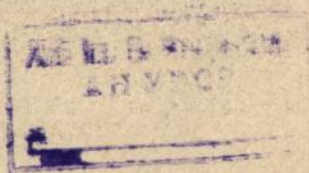
Защита состоится 18 ноября 1982 г. в 13.30 часов
на заседании специализированного Совета К.063.24.01 по присужде-
нию ученой степени кандидата химических наук в Днепропетровском
университете (320825, г. Днепропетровск-10, ГСП, пр. Гагарина, 72,
Днепропетровский госуниверситет, химический факультет, корпус
18, ауд. 204)

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
госуниверситета.

Автореферат разослан 16 ноября 1982 г..

Ученый секретарь
специализированного Совета,
к.х.н., доцент

Р.В.Малая



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Растущий интерес к теоретическим и экспериментальным исследованиям кинетики и механизма электроосаждения металлов определяется как внутренней логикой развития электрохимии металлов и физики твердого тела, так и насущными прикладными задачами функциональной гальванотехники, гидроэлектрометаллургии, катализа и иных наукоемких технологий. Особое место в процессах электроосаждения принадлежит стадиям разряда и кристаллизации, преимущественно определяющим субструктуру, физико-механические, коррозионные и другие свойства металлических осадков. Несмотря на это, экспериментальным исследованиям стадий разряда и кристаллизации посвящено весьма ограниченное число работ, а многие важные теоретические положения до сих пор не получили должного подтверждения или вовсе не подвергались опытной проверке. Такая ситуация во многом обусловлена принципиальными трудностями при идентификации стадий электрокристаллизации, прежде всего - осложняющим влиянием изменяющейся топографии и активности растущей поверхности и недостаточной разработкой методов разделения перенапряжений перехода, кристаллизации, реакции и диффузии.

Остается неизученной взаимосвязь процессов переноса электронов и различных стадий кристаллизации, нет работ, подтверждающих реализацию механизма замедленного встраивания адатомов (ад-ионов) в места роста, практически отсутствуют эксперименты по изучению влияния адсорбции добавок поверхностно-активных веществ на стадии кристаллизации, очень малочисленны данные о фазообразовании при развитии полислоистых осадков. Эти вопросы определили направление и задачи диссертационной работы.

Цель работы. Экспериментальное исследование стадий разряда и кристаллизации и их взаимосвязи в процессах стационарного и нестационарного электроосаждения серебра и меди.

Научная новизна. Впервые путем разделения перенапряжений на примерах электроосаждения серебра и меди исследована взаимосвязь стадий разряда и кристаллизации и установлен механизм замедленного включения ад-ионов металла в ступени роста осадка. Изучено влияние пересыщения и активности электрода на процесс переноса электронов. Показано, что псевдоравновесный характер токов обмена стадий разряда и кристаллизации вызван различным активирующим воздействием на электрод измерительных импульсов тока или потенциала.

Практическая ценность. Работа является этапом в экспериментальной проверке основ и развитии теории электрокристаллизации металлов. Исползованные методические особенности анализа стадий разряда и кристаллизации могут быть применены в практике электрохимических исследований процессов электроосаждения металлов. Полученные результаты важны для целенаправленной и обоснованной разработки новых процессов функциональной гальванотехники.

Апробация работы. Материалы диссертации представлены на 40-ом Совецании МЭО (Киото, Япония, 1989), докладывались на VII Всесоюзной конференции по электрохимии (Черновцы, 1988), VI Всесоюзной конференции молодых ученых по физической химии "Физхимия-90" (Москва, 1990), V Украинской республиканской конференции по электрохимии (Ужгород, 1990), IX Симпозиуме "Двойной слой и адсорбция на твердых электродах" (Гарту, 1991).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 121 странице машинописного текста, содержит 4 таблицы, 33 рисунка, библиографию из 131 наименования.

Объекты и методы исследования. Исследовались процессы электроосаждения серебра и меди из роданистого ($0,24 \text{ M AgSCN}$, $2,33 \text{ M KSCN}$) и сернокислого ($1,0 \text{ M CuSO}_4$, $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) растворов. Выбор этих систем обусловлен незначительным в случае серебра и умеренным для меди торможением стадии разряда, позволяющим с достаточной точностью и надежностью применить методы разделения перенапряжения перехода $\eta_{\text{П}}$ и кристаллизации $\eta_{\text{К}}$. Мелкокристаллическая структура выделяемых осадков серебра и меди обеспечивала хорошую воспроизводимость морфологических и термодинамических характеристик. Предполагалось, что значительная адсорбция роданидных ионов на серебре будет способствовать исключению роли поверхностной диффузии анионов и реализации механизма их замедленного включения в ступени роста. При электроосаждении меди более высокие значения $\eta_{\text{П}}$ позволяли проанализировать влияние пересыщения на стадию разряда.

Исследования проведены путем разделения перенапряжения $\eta_{\text{П}}$ и $\eta_{\text{К}}$ с использованием импульсного гальваностатического метода Бокриса-Мила ("монослойная" электрокристаллизация серебра) и двухимпульсного потенциостатического метода Герилера-Тилера (процесс подпоследовательной кристаллизации серебра и меди). Во всех случаях учитывался вклад в общее перенапряжение η омической и диффузионной

составляющих. Перенапряжение, обусловленное замедленными химическими реакциями, отсутствовало. Кроме этого проводились хроновольтамперометрические, хронотензиометрические, рентгеноструктурные¹ и электронномикроскопические исследования. Растворы готовились из веществ, подвергнутых необходимой очистке. Ионы серебра вводились в роданидный электролит анодным растворением серебряной пластины марки "СА-99,99". Применялась продувка растворов азотом или аргоном. Кинетические исследования выполнены на торцевых микроэлектродах: платиновом, электролитически покрытом серебром ($s=0,002 \text{ см}^2$), и медном (срез проволоки чистотой 99,99%, $s=0,0078 \text{ см}^2$). Воспроизводимость измерений обеспечивалась постоянством соответствующей программы подготовки поверхности электрода. Все исследования, кроме специальных температурных, выполнены при 25°C. Измеренные и рассчитанные величины статистически обрабатывались.

1. СТАДИИ РАЗРЯДА И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ СЕРЕБРА ИЗ РОДАНИДНОГО РАСТВОРА

I. "Монослойное" осаждение

I.1. Кинетика и механизм

Электрокристаллизация серебра из роданидных растворов характеризуется высокой обратимостью процесса разряда и значительной адсорбцией компонентов электролита (Бек, Паутов, Лифшиц). Благодаря этим особенностям вероятной медленной стадией процесса заполнения монослоя может быть встраивание адатомов (адионов) в места роста. Проверка этого предположения имеет принципиальное значение, так как в литературе нет сведений об экспериментальном подтверждении такого механизма электрокристаллизации металла.

Параметры стадия разряда и кристаллизации определялись из гальваностатических кривых транзientа общего переапряжения η с использованием простой модели замедленной поверхностной диффузии адатомов Бокриса-Мала, предполагающей незначительное отклонение электрода от равновесия и не учитывающей зарядение двойного электрического слоя. Для этих условий из кинетического уравнения

$$i = i_0 \left[\exp(\alpha n F \eta / RT) - (c_t / c_0) \exp(-\beta n F \eta / RT) \right] \quad (I)$$

следует зависимость

¹ Рентгеноструктурные исследования выполнены доцентом кафедры металлофизики ДГУ Буровым Л.М.

$$\lg(\eta_{\infty} - \eta_t) = \lg \frac{\eta_{\infty}}{n^2 F^2 v_0} - \frac{v_0}{2.3c_0} \cdot t, \quad (2)$$

позволяющая определить токи обмена стадий разряда i_0 и кристаллизации nFv_0 , равновесную концентрацию адатомов c_0 , перенапряжения η_{Π} и η_K (рис. 1). Величины η_{∞} и $\eta_{K(\infty)}$ относятся не к стационарному состоянию, отвечающему току i , а к моменту t_{∞} равенства скоростей разряда и поверхностной диффузии. В работе предложен метод определения времени t_{∞} .

Зависимость величин i_0 , c_0 , Fv_0 от i (рис. 2) указывает на их псевдоравновесный характер, видимо, обусловленный участием в процессах обмена той части ступеней роста, которую активировал импульс тока. Линеаризация η_t -кривых в координатах уравнения (2) свидетельствует об активации ступеней в начальный период импульсов.

Сравнение токов i_0 и Fv_0 показывает значительное торможение стадии кристаллизации, которая, однако, вследствие антикатного характера зависимостей i_0 и c_0 от i не может быть объяснена на основе кинетической модели поверхностной диффузии, так как последняя предполагает непосредственное участие адатомов (адионов) в стадии разряда, а, значит, - пропорциональность величин c_0 и i_0 . Вся совокупность экспериментальных данных удовлетворительно объясняется, если предположить преимущественный разряд ионов серебра в область мест роста с последующей медленной стадией встраивания адатомов или адионов в ступени роста. В этом случае также возникает пересыщение, а величины i_0 и Fv_0 должны быть пропорциональны удельной длине ступеней L_s , что подтверждают зависимости на рис. 3 (при расчете значения L_s коэффициент поверхностной диффузии адатомов серебра принимали равным 10^{-8} см²/с).

В связи с изложенным можно прийти к заключению о противоречии сделанного вывода относительно механизма замедленного встраивания факту соответствия экспериментальных данных уравнению (2), которое по мнению Бокриса и Зиню, отражает рост осадка путем поверхностной диффузии. На самом деле использованная модель электрокристаллизации в равной мере относится и к случаю торможения стадии встраивания атомов в места роста, так как не содержит никаких специфических для процесса диффузии параметров, а величина v_0 может отражать скорость обмена любой кристаллизационной стадией.

Отсутствие заметного вклада поверхностной диффузии адатомов

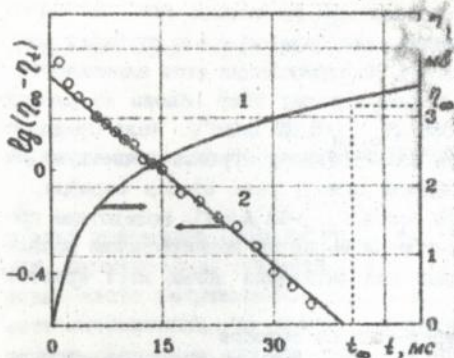


Рис. 1. Характерная η_t -зависимость и ее обработка по уравнению (2). $i = 2,5 \text{ мА/см}^2$

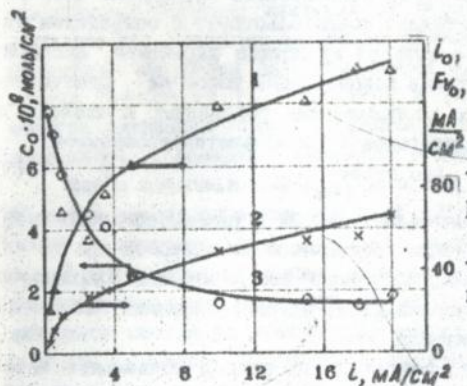


Рис. 2. Зависимость токов обмена стадий разряда (1), кристаллизации (2) и равновесной концентрации адсорбции (3) от плотности тока

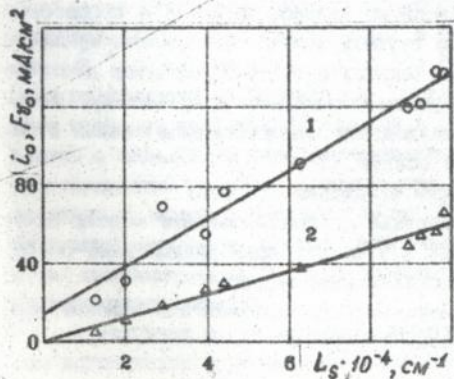


Рис. 3. Зависимость токов обмена стадий разряда (1) и кристаллизации (2) от удельной длины ступеней

в скорость электрокристаллизации серебра объясняется блокировкой этого процесса адсорбированными частицами SCN^- и AgSCN , вследствие чего стадия разряда локализуется возле ступеней роста (зависимость i_0 от γ , рис. 3). Экстраполяция этой зависимости к значению $\gamma = 0$ приводит к весьма низкому току обмена на плоских участках поверхности серебра ($i_{0, \text{ад}} < 0,02 \text{ A/cm}^2$). Если предположить, что в процессе обмена электронами у ступеней участвует поверхность, ограниченная шириной одного ряда атомов серебра, средний ток обмена у фронта роста $i_{0, \text{ад}} \sim 50 \text{ A/cm}^2$. Вследствие преимущественного разряда у ступеней вероятно возникновение локальных переосыщений, достаточных для активации новых мест кристаллизации.

1.2. Заряд аддионов серебра

Зависимость величины c_0 от равновесного потенциала электрода (концентрация ионов металла) свидетельствует о сохранении ад атомами части заряда, то есть об их ионном характере. Экспериментально установленная связь концентрации ионов Ag^+ , рассчитанной с учетом равновесного распределения роданидных комплексов в растворе, и концентрации адатомов c_0 описывается уравнением:

$$\lg c_0 = \gamma \lg c_{\text{Ag}^+} \quad (3)$$

Наклон зависимости (3) составляет $\gamma = 0,32$ и равен, согласно Герингеру, эффективной доле заряда, оставшейся на адатомах при их образовании. С точки зрения частичного внедрения адсорбированных частиц в двойной электрический слой, аддоны сохраняют 64% ионной связи с поверхностью электрода.

Таким образом, можно считать, что разряд роданидных ионов серебра протекает по двухстадийному механизму: примерно 65% заряда переносится при образовании аддионов и 35% - в процессе и замедленного встраивания в ступени роста. Эта кинетическая модель согласуется с теорией Бокриса о многоступенчатом частичном переносе электронов на восстанавливающиеся ионы металла в процессе образования чисто ковалентной (металлической) связи атомов с кристаллической решеткой осадка.

1.3. Энергия активации процесса

Температурные исследования с использованием модели Бокриса-Мела позволили дополнить и углубить приведенные выше обоснования механизма электрокристаллизации серебра.

Если представить медленную стадию встраивания аддионов серебра в ступени в виде формальной реакции

$$A_{\text{с ад}} + p \cdot \frac{A_{\text{с р}}}{c_{\text{р}}}, \quad (4)$$

то для нее можно записать выражение константы равновесия

$$K_{\text{р}} = \frac{p^{\text{с ад}}}{c_{\text{с ад}} \cdot c_{\text{р}}}, \quad (5)$$

и равновесной скорости кристаллизационного обмена

$$v_{\text{о}} = k_{\text{с ад}} \cdot c_{\text{с ад}} \cdot c_{\text{р}} = k_{\text{с р}} \cdot c_{\text{с р}} \quad (6)$$

В этих уравнениях символы $A_{\text{с ад}}$, $A_{\text{с р}}$ и p условно обозначает ад-ионы серебра возле ступеней роста, в местах встраивания и собственно места встраивания; $p^{\text{с ад}}$ и $c_{\text{р}}$ - концентрации адатомов и мест встраивания. На основе уравнений (5) и (6) классическим термодинамическим методом были получены для стадии встраивания в равновесных условиях значения теплового эффекта $\Delta H_{\text{о}}$, изменения энтропии $\Delta S_{\text{о}}$, энергии активации прямого $\Delta H_{\text{о}}^{\text{пр}}$ и обратного $\Delta H_{\text{о}}^{\text{обр}}$ процессов. Из серии поляризационных $\eta_{\text{к}}^{\text{и}}$ -зависимостей для различных температур ($\eta_{\text{к}}$ относится к моменту $t_{\text{о}}$) рассчитывалась энергия активации стадии встраивания в процессе роста монослоя серебра $\Delta H_{\text{о}}^{\text{пр}}$. Измерения выполнены в диапазоне температур 4+40°C.

Как и следовало ожидать, тепловой эффект стадии встраивания является экзотермическим ($\Delta H_{\text{о}} \approx -42$ кДж/моль). Его слабая зависимость от измерительного импульса i может быть объяснена в связи с соответствующей активацией поверхности электрода. Более важное значение имеет тот факт, что $\Delta H_{\text{о}}^{\text{пр}} \approx \Delta H_{\text{о}}$, то есть $\Delta H_{\text{о}}^{\text{обр}} \approx 0$ кДж/моль и начальное состояние реакции (3) совпадает с состоянием активированного комплекса. Отсутствие энергетического барьера на пути реакции встраивания может означать, что при равновесии обмен мест роста происходит непосредственно с адсорбированными на них ад-ионами. Этот вывод подтверждает и очень малое изменение энтропии ($\Delta S_{\text{о}}^{\text{пр}} \approx \Delta S_{\text{о}} \approx 21$ Дж·моль⁻¹·град⁻¹): степень упорядоченности системы практически не изменяется. Определенная энергетическая картина процесса встраивания ад-ионов в ступени принципиально согласуется с модельными термодинамическими расчетами стадий электрокристаллизации серебра, проведенными Колуэем и Бокрисом. В соответствии с этими расчетами, несмотря на очень низкую величину энтальпии активации, процесс встраивания ад-ионов в ступени является контролирующим в цепи возможных последовательных стадий электрокристаллизации.

В условиях роста монослоя наступает резкое торможение стадии встраивания и появляется значительный энергетический барьер

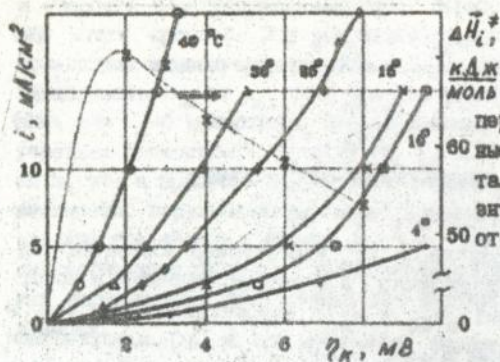


Рис. 4. Влияние температуры на поляризационные кривые стадии кристаллизации и зависимость энергии активации $\Delta \bar{H}_i^\ddagger$ от пересыщения

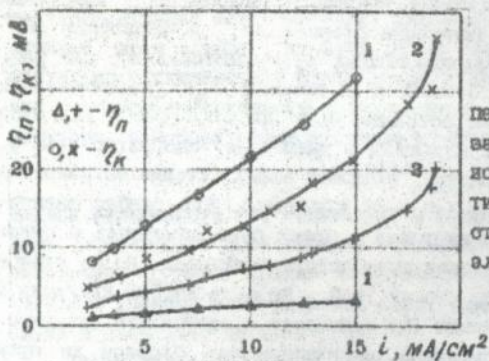


Рис. 5. Зависимость перенапряжения кристаллизации и перехода от плотности тока в гальваностатических (1) и потенциостатических (2) условиях электролиза

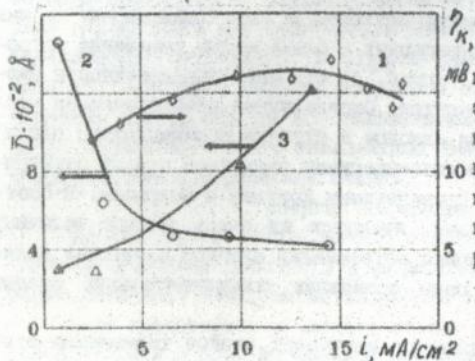


Рис. 6. Зависимость перенапряжения кристаллизации (1) и размеров блоков мозаики (2,3) от стационарной плотности тока потенциостатических импульсов. Кривые 1,2 - раствор с добавкой КJ, 3 - без добавки

ΔA_1^m (рис. 4). Такой эффект объясняется существенным изменением состава диффузионного и двойного слоя благодаря полному разряду роданидных ионов серебра. Снижение величины ΔA_1^m при увеличении η_K является дополнительным и независимым доказательством ионной природы частиц, участвующих в медленной стадии кристаллизации.

2. Стационарные условия

Исследования выполнены в гальваностатическом и потенциостатическом режимах электролиза. Использовались стационарные участки соответствующих η, t - и i, t -зависимостей. При разделении перенапряжения в гальваностатических условиях принимались значения η_{II} , определенные в описанных выше экспериментах "монослойной" электрокристаллизации. Основанием для этого послужил анализ влияния на η_{II} пересыщения и диффузионных ограничений в электролите, возникающих при стационарном осаждении, которое оказалось противоположным и практически скомпенсированным. В потенциостатических условиях электролиза определение величин η_{II} и η_K выполнено двухимпульсным методом Гершера-Тисера; необходимые при этом перенапряжения диффузии η_D рассчитывались по значению предельного тока $i_D = 24 \text{ mA/cm}^2$.

Как видно из рис. 5, возникающие при потенциостатическом электролизе перенапряжения η_K на 30-40% меньше, чем при гальваностатическом росте. Такое различие проявляется в морфологических особенностях осадков серебра: электронно-микроскопические снимки покрытия показали, что в потенциостатических условиях образуются более равновесные (правильно ограниченные) кристаллы серебра. По-видимому, при равной скорости кристаллизации развитие осадка в потенциостатическом режиме происходит с участием меньшего числа мест роста. В соответствии с этим находят данные о кинетике стадии разряда: потенциостатический электролиз протекает при значительно более высоких значениях η_{II} (рис. 5). Чувствительность стадии переноса электронов к числу мест роста указывает на вероятный механизм прямого разряда ионов серебра в этих областях осадка, что совпадает с выводом, сделанным при изучении "монослойной" электрокристаллизации серебра.

Вместе с этим, природа медленной стадии кристаллизации при развитии осадков серебра от начального этапа заполнения монослоя (встраивание адионов в места роста) до стационарного электроосаждения изменяется. Соответствующий анализ значений η_K в рамках классической теории фазообразования (скорость нуклеации принималась пропорциональной i) показал, что в обоих режимах элект-

ролиза контролируемой становится стадия образования двумерных зародышей серебра.

II. ВЛИЯНИЕ ИОДИД-ИОНОВ НА ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЮ СЕРЕБРА

Изучение влияния ионов I^- на электроосаждение серебра из роданидных растворов представляет интерес как для гальванотехники, так и в связи с теоретическими исследованиями влияния поверхностно-активных веществ на стадии кристаллизации.

В присутствии хорошо адсорбирующихся на серебре ионов I^- изложенный выше механизм замедленного включения в ступени адидионов при "монослойной" гальваностатической кристаллизации становится еще более вероятным. Адсорбция I^- не только препятствует поверхностной диффузии адидионов серебра, но вызывает дополнительное торможение стадия встраивания и разряда (пример приведен в таблице I).

Таблица I.

Влияние ионов I^- на параметры стадия разряда и кристаллизации серебра ($i = 0,25 \text{ MA/CM}^2$).

Состав электролита моль/л	η_{II} , мВ	η_{K} , мВ	i_0 , MA/CM ²	nFv_0 , MA/CM ²	$c_0 \cdot 10^3$, моль/CM ²	$L_s \cdot 10^{-4}$, CM ⁻¹
AgSCN-0,24 KSCN -2,33	0,4±0,3	1,4±0,1	21±14	4,7±0,4	7,8±0,9	1,25
AgSCN-0,24 KSCN -2,33 KI -2·10 ⁻⁴	3,7±0,2	5,9±0,2	1,8±0,2	1,1±0,2	1,5±0,3	1,37

Резкое уменьшение i_0 и рост η_{II} , вероятно, обусловлены возникновением в присутствии ионов I^- значительного дополнительного адсорбционного ψ' -потенциала, препятствующего разряду роданидных анионов серебра (по данным Бека, Паутова и Лифшица в разряде участвует ион $[Ag(SCN)_2]^-$).

В стационарном потенциостатическом режиме электроосаждения добавка I^- ($2 \cdot 10^{-4} \text{ M KI}$) также ингибирует процессы переноса электрона и кристаллизации. Совпадение коэффициентов переноса для чистого и содержащего добавку KI растворов ($\alpha = 0,50 \pm 0,01$) свидетельствует о неизменности механизма разряда и подтверждает высказанное предположение о механизме тормозящего действия иодид-ионов.

Протекание стадия кристаллизации в присутствии добавки KI

носит сложный характер. Общий эффект заключается в повышении η_k относительно чистого раствора в области $i < 12 \text{ мА/см}^2$ и стабилизации пересыщения в остальном исследованном диапазоне i (рис. 8). В отличие от этого, в чистом растворе при $i > 12 \text{ мА/см}^2$ пересыщение резко нарастает (рис. 5). Предполагается, что такой эффект является результатом значительного отличия в характере адсорбции ионов J^- и SCN^- (или частиц A_2SCN), определяющего также и особенности структуры и морфологии осадков серебра.

Особенности адсорбции ионов J^- и их влияния на кристаллизацию проявляется при изучении тонкой структуры осадков серебра. Наиболее сильно это сказывается на зависимости размеров блоков мозаики \bar{b} от i (рис. 6).

Увеличение размеров блоков при росте i представляется необычным: как правило, повышение скорости кристаллизации вызывает рост дефектности решетки и соответствующее уменьшение \bar{b} . Наблюдаемая зависимость может быть следствием кинетики адсорбции SCN^- или A_2SCN : при низких i адсорбция успевает максимально блокировать образование и рост зародков, тогда как при увеличении i ограничения в скорости адсорбционного процесса оказываются все в большей мере, что вызывает ослабление ингибирующего действия и увеличение \bar{b} .

В отличие от этого, в присутствии ионов J^- наблюдается обратная зависимость (рис. 6). По-видимому, скорость адсорбции J^- намного больше скорости кристаллизации во всем диапазоне i . Поэтому в условиях примерно постоянного по составу двойного слоя (узкий диапазон потенциалов) определяющее на \bar{b} влияние оказывает плотность тока, в результате чего и наблюдается "обычная" зависимость \bar{b} от i . На более высокую скорость адсорбции J^- на серебре по сравнению с ионами SCN^- указывают японские исследователи Судзукэ и Аоай.

III. СТАДИИ РАЗРЯДА И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ МЕДИ ИЗ СЕРНОКИСЛОГО РАСТВОРА

Хотя стадии разряда и кристаллизации электроосаждения меди из сернокислых растворов изучались неоднократно, анализ этой системы на основе разделения пересыщений с учетом взаимного влияния процессов кристаллизации переноса электронов проведен в настоящее исследование впервые.

Исследование выполнено двухимпульсным потенциостатическим методом Гершера-Тшера, который позволяет без привлечения дополнительных предположений разделять переувражения. В зависимости от

длительности первого импульса E_1 электрокристаллизация протекает в стационарных или нестационарных условиях.

1. Механизм электрокристаллизации

На начальном нестационарном этапе развития осадка меди всегда происходит рост величины η_K и снижение i . Независимо от заданного потенциала E_1 (20-200 мВ) ток и пересыщение стабилизируются после осаднения слоя меди толщиной 0,7-0,8 мкм. Предполагается, что нестационарность электрокристаллизации обусловлена переходом от условий эпитакичного действия высокоактивной подложки к определенному влиянию на растущий осадок факторов электролиза. Отклонения в структуре исходной поверхности катода, возникающие при ее подготовке, приводят к различной динамике изменений i и η_K .

Изменения величин i и η_K во времени свидетельствуют об уменьшении активной для роста поверхности и переносе кристаллизации в условиях возрастающего пересыщения на менее активные ее участки. В результате этого процесса и изменяющихся во времени диффузных ограничений в электролите происходит перераспределение слагаемых потенциала E_1 , в частности, уменьшение величины η_{II} .

В рамках модели линейной замедленной поверхностной диффузии (Мэл, Бокрис, Дюпич, Энио) были рассчитаны значения v_0 , глубины проникновения поверхностной диффузии λ_0 и средние расстояния между ступенями $2x_0$. Как и ожидалось, в результате уменьшения во времени числа активных ступеней расстояние между ними увеличивалось, и, несмотря на рост η_K , падал градиент концентрации анионов. Последнее создавало предпосылки для достижения условий фазообразования. В начале процесса электролиза ($t < \tau$) плотность активных ступеней была велика и, вероятнее всего, реализовался механизм прямого разряда в места роста.

2. Влияние пересыщения на стадии разряда.

Помимо названных факторов на механизм и кинетику кристаллизации меди большое влияние оказывает плотность тока. Соответствующие исследования выполнялись на осадках меди после достижения ими толщины 1 мкм, которой отвечали стационарные значения i , η_K , η_{II} и морфология роста, соответствующая условиям электролиза. Со поставление величин η_{II} и η_K (рис. 7) показывает, что с ростом i вклад η_K в общее торможение понижается; при $\eta > 80$ мВ происходит смена контролирующей стадии и определяющее влияние на скорость кристаллизации все в большей мере оказывает разряд. Однако, при этом сохраняется высокое пересыщение и торможение стадии крио-

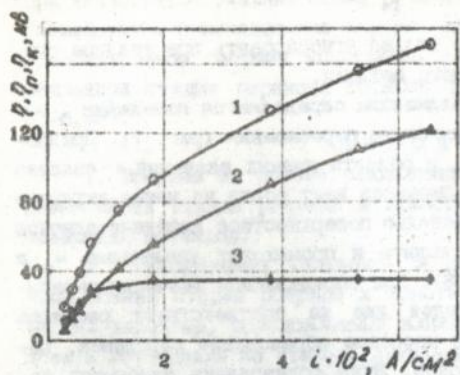


Рис. 7. Зависимости перенапряжения суммарного (1), перехода (2) и кристаллизации (3) от стационарной плотности тока потенциостатических импульсов

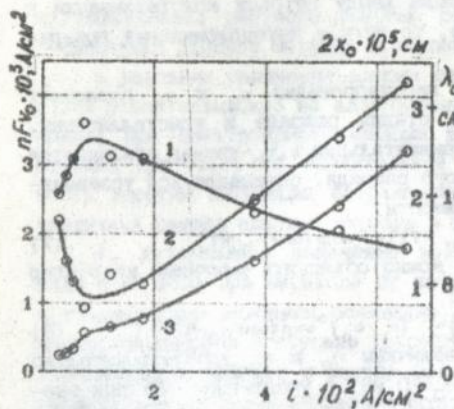


Рис. 8. Зависимости расстояния между ступенями роста (1), равновесной скорости (2) и глубины проникновения поверхностной диффузии (3) от стационарной плотности тока потенциостатических импульсов

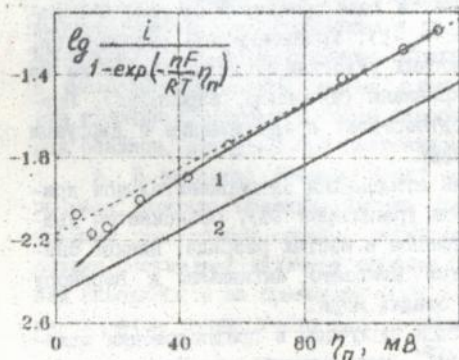


Рис. 9. Кинетические кривые стадии разряда, рассчитанные по уравнениям: 1 - (8), 2 - (7). Точки соответствуют кривой 2 на рис. 7.

таллизации ни в коем случае нельзя игнорировать при анализе суб-структуры и свойств осаждаемого металла.

Кинетика стадий кристаллизации определяется явлениями, вызывающими изменение и стабилизацию пересыщения (рис. 7). Предполагается, что увеличение η_K в области низких значений i связано с указанным выше процессом переноса мест роста на менее активные ступени. В соответствии с моделью поверхностной диффузии адионов в этом случае должно происходить и происходит увеличение κ_0 и снижение величины v_0 (рис. 8). При определенном значении пересыщения число активных ступеней уже не соответствует растущей плотности тока и начинается массовое образование зародышей, которые являются стоками адионов. Этап образования зародышей сопряжен с уменьшением расстояния между центрами кристаллизации и увеличением v_0 и λ_0 (рис. 8), то есть с интенсификацией поверхностной диффузии.

Возможность разделения перенапряжения η_{II} и η_K позволяет проанализировать взаимосвязь стадий разряда и кристаллизации. Как следует из рис. 9, экспериментальная i, η_{II} -кривая отклоняется от закономерностей замедленного разряда, описываемых уравнением (нарушение линейной зависимости)

$$i / [1 - \exp(-nF\eta_{II}/RT)] = i_0 \exp(\alpha nF\eta_{II}/RT) \quad (7)$$

Установленное несоответствие можно объяснить влиянием на стадию разряда пересыщения (Феттер):

$$i / [1 - \exp(-nF\eta_{II}/RT)] = i_0 (c_1/c_0)^{\alpha} \exp(\alpha nF\eta_{II}/RT) \quad (8)$$

При этом экспериментальные величины η_{II} и η_K удовлетворительно согласуются (за исключением $\eta_{II} < 20$ мВ) с уравнением (8) при значениях $n=2$, $\alpha=0,24$, $i_0=3,3$ мА/см². Таким образом, в пересыщенной системе стадия разряда ускоряется (для сравнения на рис. 9 показана та же зависимость при $c_1/c_0=1$). Уравнение (8) выполняется, если разряд происходит на плоских участках поверхности, а не на элементах с малым радиусом кривизны (например, зародышах). Поэтому полученный результат подтверждает предположение о диффузии адионов меди к местам нуклеации.

Возникающие при $\eta_{II} < 20$ мВ отклонения экспериментальной кривой от зависимости, задаваемой уравнением (8), объясняются увеличением энергии адсорбции адионов в местах разряда: низкие значения i вполне обеспечиваются наиболее активными к переносу электронов местами растущего осадка меди.

Приведенные результаты были получены в предположении одновременного переноса на ион Cu^{2+} двух электронов. Использование

при аналогичном анализе более реальной модели стадийного разряда (замедленное присоединение первого электрона) также подтверждает предполагаемое теорией ускоряющее влияние пересыщения (для замедленной стадии переноса первого электрона $i_{01} = 0,85 \text{ mA/cm}^2$ и $\alpha_1 = 0,48$).

ВЫВОДЫ

1. Впервые на основе разделения перенапряжения исследована взаимосвязь стадий разряда и кристаллизации процессов электроосаждения металлов.

2. Определяемые гальван- и потенциостатическим методами токи обмена стадий разряда и кристаллизации имеют псевдоравновесный характер, обусловленный влиянием измерительных импульсов тока и потенциала на степень активации поверхности электрода.

3. При изучении "монослойной" электрокристаллизации серебра из роданидного раствора впервые обнаружена замедленная стадия встраивания адидонов металла в ступени роста.

В условиях равновесия адидоны серебра встраиваются в ступени роста безактивационно из адсорбционных положений на местах включения; при электрокристаллизации монослой включения адидонов в ступени протекает со значительной энергией активации. Зависимость энергии активации встраивания от потенциала указывает на частичный заряд адидонов серебра в процессе включения в ступени.

4. Установлено изменение механизма электрокристаллизации меди и серебра при переходе от начального нестационарного этапа к стационарным условиям осаждения. При этом замедленная стадия включения адидонов в ступени (серебро) или замедленная поверхностная диффузия адидонов к местам роста (медь) сменяется контролирующим кинетику кристаллизации процессом фазообразования.

5. При равной скорости стационарного роста осадков серебра перенапряжение кристаллизации в гальваностатических условиях на 30-40% выше, а перенапряжение перехода в несколько раз ниже, чем в потенциостатическом режиме электролиза. Предполагается, что эти отличия обусловлены более совершенной морфологией и структурой осадков, растущих при постоянном потенциале.

6. В условиях "монослойной" электрокристаллизации серебра процесс разряда преимущественно локализован у ступеней роста. Средний ток обмена стадии переноса электрона у фронта роста осадка составляет величину порядка 50 A/cm^2 , а на плоских участках поверхности не превышает $0,02 \text{ A/cm}^2$. Перенос электронов осуществляется путем частичного разряда ионов и адидонов серебра.



Роданидные ионы серебра, перехода в состояние адсорбированных, в среднем сохраняют треть своего заряда.

7. На примере электрокристаллизации меди путем разделения перенапряжений подтверждено предполагаемое теорией влияние пересыщения на стадию разряда.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Трофименко В.В., Косенко И.Н., Коваленко В.С., Житник В.П. Перенапряжение кристаллизации в процессах роста осадков меди // VII Всесоюз. конф. по электрохимии: Тез. докл. - Черновцы, 1988. - С.221-222.

2. Трофименко В.В., Косенко И.Н., Житник В.П., Коваленко В.С., Ложкарев Ю.М. Пересыщение в процессе роста электролитических осадков меди // Электрохимия. - 1990. - Т.26, №4. - С.387-394.

3. Kosenko I.N., Trofimenko V.V., Loshkaryov Yu.M. Electrocrystallization of silver from thiocyanate solution // 40th ISE Meeting, Kyoto, Japan, 17-22 Sept. 1989: Ext. abstr. - Kyoto, 1989. - v.2. - P.1284-1285.

4. Косенко И.Н., Трофименко В.В., Ложкарев Ю.М. Стадии разряда и кристаллизации из роданидного раствора. "Монослойное" осаждение // Электрохимия. - 1991. - Т.27, №1. - С.43-49.

5. Косенко И.Н., Трофименко В.В., Ложкарев Ю.М. Стадии разряда и кристаллизации электроосаждения серебра из роданидного раствора в стационарных условиях // Электрохимия. - 1991. - Т.27, №8. - С.728-731.

6. Косенко И.Н. Особенности электрокристаллизации серебра из роданидного раствора // VI Всесоюз. конф. молодых ученых по физ. химии "Физхимия-90": Тез. докл. - М., 1990. - С.40.

7. Косенко И.Н., Трофименко В.В., Ложкарев Ю.М. Элементарные акты "монослойное" электрокристаллизации серебра из роданидного раствора // V Укр. респ. конф. по электрохимии: Тез. докл. - Ужгород, 1990. - Вып.1. - С.42-43.

8. Kosenko I.N., Trofimenko V.V. Kinetics and mechanism of monolayer silver electrodeposition from rhodanide solution // Double layer and adsorption at solid electrodes. IXth Symposium: Ext. abstr. - Tartu, 1991. - P.74-78.

Косенко

467393

AB 25.750

37