

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

### Оглавление

1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ	2
1.1. ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОЕ И ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ	2
1.2. КИНЕТИКА НУКЛЕАЦИИ И РОСТА МЕТАЛЛА В ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ	3
1.3. РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ	5
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	9
2.1. ПРИБОРЫ И ОБОРУДОВАНИЕ	9
2.2. ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ	9
2.2.1. ИЗУЧЕНИЕ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕДИ	10
2.2.2. ПРЕПАРАТИВНОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ	16
3. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ	20
ЛИТЕРАТУРА	20

## 1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Кинетика некоторых типов электрохимических реакций рассмотрена в теоретическом введении к задаче «Кинетические закономерности процессов электрохимической коррозии». Ниже обсуждаются особенности электрохимических реакций, осложненных *образованием новой фазы* на поверхности электрода. Эти реакции широко используются в гальваностегии, гальванопластике, комбинированных технологиях микроэлектроники и обычно представляют собой электроосаждение металлов или сплавов<sup>1</sup>. При их протекании реализуется стадия образования кристаллических зародышей, в ходе электрохимического процесса может происходить перемещение частиц по поверхности электрода (*стадия поверхностной диффузии*) от центров, на которых протекает перенос электрона, до некоторых других, вблизи которых продукту реакции находиться энергетически наиболее выгодно.

При электроосаждении (электрокристаллизации) каких-либо фаз на поверхности электрода лимитирующими стадиями обычно являются перенос заряда или диффузия. Процессы электрохимического превращения реагента приводят к пересыщению приэлектродного слоя по продукту реакции, осаждению малых частиц этого продукта (зародышей новой фазы) на некоторые участки поверхности (*активные центры нуклеации*) и их последующему росту.

В задаче процессы электрокристаллизации изучаются на примере катодного осаждения металлов из растворов их солей. Для подготовки к выполнению задачи необходимо изучить теоретическое введение к задаче «Метод измерения электродвижущей силы (ЭДС)».

### 1.1. ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОЕ И ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ

Практическая реализация процессов электроосаждения происходит, как правило, в двухэлектродной конфигурации (в электролизерах, содержащих только катоды и аноды, в отсутствие электрода сравнения). При этом скорость роста толщины металлического покрытия регулируется плотностью тока, рассчитанной на геометрическую поверхность катода, *в гальваностатическом режиме*. Однако состав поверхности электрода, по крайней мере на начальных стадиях осаждения, изменяется. Во многих случаях рост металла сопровождается также изменением его истинной поверхности (фактора шероховатости, представляющего собой отношение истинной и геометрической поверхностей). Соответственно, изменяется и плотность тока  $i$  в расчете на истинную поверхность.

Управляющим фактором при электроосаждении является, потенциал электрода. Он определяет величину скорости процесса при заданном составе раствора на поверхности заданного состава. Катодная реакция восстановления ионов металла  $M^{z+}$  с образованием металла  $M$  становится термодинамически возможной при отклонении потенциала  $E$  от

---

<sup>1</sup> Наряду с осаждением металлов и сплавов могут быть реализованы как катодные, так и анодные процессы электрокристаллизации оксидных, сульфидных и других многокомпонентных фаз. Кроме реакций электроосаждения образование новой фазы происходит и при электрохимическом выделении газов (зарождение пузырьков газа).

равновесного значения. Последнее можно рассчитать по уравнению Нернста, см. в правой части уравнения (1.1):

$$E < E_p = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{M^{z+}} \quad (1.1)$$

Чем больше отклоняется потенциал от равновесного значения, тем выше скорость процесса и пересыщение приэлектродного слоя по малорастворимому продукту М. Условию постоянного пересыщения, определяющего закономерности нуклеации и роста металла, удовлетворяет осаждение при постоянном потенциале – **в потенциостатическом режиме**. Для реализации такого режима нужно проводить осаждение в трехэлектродной ячейке.

Если равновесный потенциал системы  $M^{z+}/M$  отрицательнее потенциала обратимого водородного электрода в том же водном растворе, то при любом потенциале катодное осаждение металла будет протекать параллельно с выделением водорода из воды. С этим связаны три осложнения, типичные для процессов гальваники. Во-первых, выход металла по току оказывается ниже 100%. Во-вторых, газовыделение на растущем металле влияет (обычно отрицательно) на морфологию покрытия. В-третьих, катодное выделение водорода сопровождается подщелачиванием приэлектродного слоя раствора, и многие акваионы  $M^{z+}$  подвергаются гидролизу. Побочными твердыми продуктами могут поэтому оказаться гидроксиды или оксигидроксиды металлов.

Для предотвращения последнего в растворы осаждения часто вводят в избытке комплексообразователи L. Для соответствующих редокс-систем  $(ML_n)^{p+}/M$  равновесный потенциал определяется не только стандартным потенциалом системы  $M^{z+}/M$ , но также и величиной константы устойчивости комплексов  $K$ , активностью лигандов  $a_L$  и стехиометрией комплекса (коэффициент  $n$ ). Соответственно, катодное осаждение металла становится возможным при еще более отрицательных потенциалах:

$$E < E_p = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{M^{z+}} - \frac{RT}{F} \ln K - \frac{RT}{F} \ln a_L^n \quad (1.2)$$

Комплексообразователи L по возможности подбирают таким образом, чтобы их адсорбция способствовала торможению побочного процесса выделения водорода.

Для многих комплексных соединений  $(ML_n)^{p+}$  константы устойчивости точно не известны, поэтому выбор потенциала осаждения проводят экспериментально в предварительных опытах: измеряют циклическую вольтамперограмму в растворе осаждения и выбирают потенциалы, отвечающие протеканию катодного тока.

## 1.2. КИНЕТИКА НУКЛЕАЦИИ И РОСТА МЕТАЛЛА В ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

При переключении потенциала электрода от значения положительнее равновесного потенциала системы  $M^{z+}/M$  или  $(ML_n)^{p+}/M$  к значению, удовлетворяющему условиям (1.1) или (1.2) соответственно, наблюдается протекание катодного тока. В некотором интервале времени  $t$  ток отвечает нестационарным процессам нуклеации (образования зародышей новой металлической фазы на поверхности подложки) и роста зародышей. В модельных

описаниях этого процесса обычно вводится параметр  $N$  – число активных центров нуклеации на единичной площади поверхности.

Понятие активного центра не предполагает в общем случае каких-либо определенных микроскопических особенностей, но лишь обозначает особые участки поверхности, по размерам сравнимые с параметром кристаллической решетки металла, на которых локализация атомов  $M$  энергетически более выгодна, чем на остальных участках. В реальных системах это могут быть, например, разнообразные точечные дефекты. Поскольку в потенциостатических условиях поддерживается постоянное пересыщение по  $M$ , в состав зародыша попадают все новые атомы. В отсутствие свободных активных центров им, как правило, оказывается энергетически выгоднее встраиваться в ранее образовавшийся зародыш (в кристаллическую решетку металла той же природы) – такая ситуация отвечает *мгновенной нуклеации*, для которой характерно, что все центры практически одновременно заполняются зародышами одинакового размера, а образующееся в дальнейшем вещество осаждается на первичные зародыши, обеспечивая их рост. Таким образом, в начальный момент времени «работает» лишь часть поверхности электрода. Постепенно поверхность увеличивается, что при постоянной скорости процесса (плотности тока лимитирующей стадии) приводит к росту наблюдаемого тока. При срастании зародышей рабочая поверхность уменьшается, поэтому на хроноамперограммах ( $I, t$ -зависимостях) возникает максимум тока, которому отвечают значения  $I_m$  и  $t_m$ . В современной литературе хроноамперограммы принято называть *транзиентами тока*.

Если на поверхности подложки имеется набор различных по природе активных центров (например, дефектов разного типа), то зарождение продолжается одновременно с ростом зародышей, возникших на наиболее активных центрах (*прогрессирующая нуклеация*). Для описания транзиентов тока существуют многочисленные модельные описания, основанные на совместном анализе зависимостей размера и числа зародышей от времени. Все эти описания учитывают, что ток в каждый момент времени пропорционален суммарной поверхности растущего металла, зависящей от  $N$ , размера и формы зародыша. Достигнутый в момент времени  $t$  размер, в свою очередь, определяется формой зародыша, величиной  $N$ , величиной пропущенного заряда (интеграла тока по времени), а также атомной массой и плотностью растущего металла. В случае прогрессирующей нуклеации решение задачи о зависимости тока от времени требует введения дополнительного модельного параметра – константы скорости нуклеации  $A$ , которая характеризует неоднородность активных центров. Кроме того, параметрами являются величины, определяющие скорость процесса генерации  $M$  при данном потенциале – в случае диффузионно контролируемого осаждения таковыми являются коэффициент диффузии и концентрация ионов металла в растворе.

Решение задачи о зависимости  $I$  от  $t$  позволяет получить выражения для так называемых приведенных (нормированных на  $I_m$  и  $t_m$ ) транзиентов, ход которых не зависит от потенциала осаждения. Примеры соответствующих выражений для двух частных случаев приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1. Модельные соотношения, используемые при анализе транзиентов тока для мгновенной и прогрессирующей нуклеации в случае трехмерных зародышей и осаждения с диффузионным контролем

Мгновенная нуклеация	Прогрессирующая нуклеация
$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = 1,9542 \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left[ -1,2564 \left(\frac{t}{t_m}\right) \right] \right\}^2$	$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = 1,2254 \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left[ -2,3367 \left(\frac{t}{t_m}\right)^2 \right] \right\}^2$
$t_m = \frac{1,2564}{N\pi kD}$	$t_m = \left( \frac{4,6733}{AN_\infty \pi k' D} \right)^{1/2}$
$I_m = 0,6382 zFDc(kN)^{1/2}$	$I_m = 0,4615 zFD^{3/4} c(k'AN_\infty)^{1/4}$
$I_m^2 t_m = 0,1629 (zFc)^2 D$	$I_m^2 t_m = 0,2598 (zFc)^2 D$
$k = \left( \frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{1/2}$	$k' = \frac{4}{3} \left( \frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{1/2}$

$t_m$  и  $I_m$  – время наступления [с] и плотность тока [А/см<sup>2</sup>] в максимуме транзиента,  $N$  – число активных центров поверхности,  $A$  – стационарная константа скорости нуклеации в расчете на один активный центр,  $N_\infty$  – общее число активных центров поверхности,  $D$  – коэффициент диффузии [см<sup>2</sup>/с],  $c$  – концентрация разряжающихся частиц [моль/см<sup>3</sup>],  $z$  – число переносимых электронов,  $F$  – число Фарадея [Кл/моль],  $M$  – молекулярная масса осаждающегося вещества [г/моль],  $\rho$  – плотность вещества [г/см<sup>3</sup>]

### 1.3. РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

Для идентификации и микроструктурной характеристики электроосажденных металлов широко применяется *рентгеновская дифрактометрия*. Этот метод достаточно универсален потому, что все кристаллы обладают упорядоченной, трехмерной периодической атомной структурой. Для рентгеновского излучения с длиной волны, по порядку величины соответствующей кратчайшим периодам, кристалл служит трехмерной дифракционной решеткой. Если поместить кристалл в пучок монохроматического рентгеновского излучения, это излучение будет рассеиваться лишь по дискретным направлениям в виде узких лучей–рефлексов; каждый такой рефлекс возникает при строго определенной ориентации кристалла в пучке.

Монохроматическое рентгеновское излучение, падающее на кристалл, будет отражаться, как от зеркала, от любой кристаллографической плоскости, на которой расположены атомы. Интенсивность луча, рассеянного одной атомной плоскостью, в рентгеновском диапазоне очень невелика: основная часть излучения проходит сквозь «зеркало». Но если параллельных атомных плоскостей много, расстояния между соседними плоскостями одинаковы и излучение монохроматическое – при определенных углах падения лучи, отраженные от соседних плоскостей, усиливают друг друга благодаря конструктивной интерференции (Рис. 1.1). Действие «отражательной» дифракционной решетки, составленной из атомных плоскостей монокристалла, описывает формула Брэгга-Вульфа:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda, \quad (1.3)$$

где  $\theta$  – половина угла его рассеяния на кристалле<sup>1</sup>, тройка целых чисел  $(hkl)$  – индексы Миллера, задающие ориентацию системы плоскостей относительно ребер элементарной ячейки кристалла,  $d_{hkl}$  – расстояние между параллельными плоскостями,  $n$  – целое число,  $\lambda$  – длина волны монохроматического рентгеновского излучения. Чаще всего в РФА используют характеристическую  $K\alpha$ -линию излучения медного анода с длиной волны  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ : такое излучение почти не поглощается в воздухе и хорошо рассеивается на кристаллах.

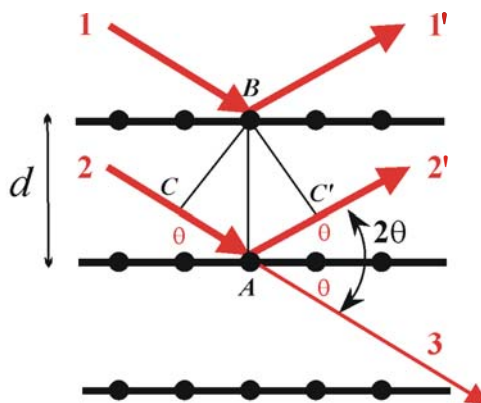


Рис. 1.1. Схематическое изображение рассеяния рентгеновского луча на плоскостях кристаллической решетки.

Из формулы Брэгга-Вульфа следует, что при скользящем угле падения  $\theta = \arcsin(\lambda/2d_{hkl})$  монохроматическое излучение с длиной волны  $\lambda$  отразится от системы параллельных атомных плоскостей  $d_{hkl}$  с усилением: возникнет *рентгеновский рефлекс*. По *дифракционной картине*, т.е. экспериментально измеренной зависимости интенсивности рефлексов, рассеянных кристаллическим образцом по всем направлениям в пространстве, можно определить (частично или полностью) *кристаллическую структуру* вещества. При этом из величин углов  $2\theta$ , образуемых рефлексами относительно направления пучка, рассчитывают параметры элементарной ячейки кристалла, расположение отражающих атомных плоскостей и межплоскостные расстояния. Это главные экспериментальные характеристики кристаллического вещества в методе *рентгенофазового анализа* (РФА).

Методом РФА исследуют поликристаллические образцы, состоящие из большого числа произвольно ориентированных мелких кристалликов (обычно с размерами в интервале  $\sim 1-10 \text{ мкм}$ ) либо, как в случае полимеров или соединений внедрения, из большого числа частично упорядоченных *доменов*. В этом случае набор отражений от всех систем атомных плоскостей в доменах можно зарегистрировать, изменяя единственную переменную: угол  $2\theta$ , образуемый падающим и рассеянным лучами.

Метод РФА не дает полной информации об атомной структуре кристалла: он позволяет определить лишь совокупность его межплоскостных расстояний – «паспорт» кристаллического вещества. Дифрактограмма поликристаллического образца содержит набор рефлексов на определенных углах рассеяния  $2\theta_i$ . Эти значения по формуле Брэгга-Вульфа (1.3) легко перевести в межплоскостные расстояния  $\{d_i\}$ , где  $i$  – номер рефлекса в списке. Процедуры, разработанные в рентгеновской кристаллографии, позволяют по набору межплоскостных расстояний установить тип кристаллической решетки, затем

<sup>1</sup> Угол рассеяния традиционно обозначают  $2\theta$ .

приписать каждому из рефлексов определенный индекс (h k l) и найти параметры элементарной ячейки (a, b, c,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) для исследуемого кристаллического вещества. Такая процедура называется *индицированием* рефлексов.

Дифрактограмма смеси двух или нескольких поликристаллических веществ представляет собой наложение рефлексов от всех компонентов смеси. Минимальное обнаружимое методом РФА количество той или иной фазы в смеси зависит от природы объекта и обычно составляет не менее 2-3%. Вклады каждого компонента приблизительно пропорциональны рассеивающей способности данного вещества (для разных кристаллических соединений она может варьироваться на 2 – 3 порядка) и содержанию вещества в смеси. Для всех соединений, исследованных РФА, наборы межплоскостных расстояний  $\{d_i\}$  или  $\{d_{hkl}\}$  вместе с относительными интенсивностями соответствующих им рефлексов  $\{I_i\}$  либо  $\{I_{hkl}\}$  (в процентах от интенсивности самого сильного рефлекса данного вещества) содержатся в справочниках и в компьютерных банках данных. Это позволяет определить состав почти любого образца, если он состоит из известных кристаллических соединений. В последнее десятилетие дифрактограммы поликристаллического веществ и их смесей часто называют *дифракционными спектрами*.

Помимо межплоскостных расстояний и параметров элементарной ячейки кристаллического соединения, рентгенофазовый анализ дает информацию о размерах кристаллических частиц (или *областей когерентного рассеяния*, ОКР) и их взаимной ориентации в исследуемом образце. Из теории следует, что при рассеянии строго монохроматического рентгеновского излучения на идеальном кристалле, не содержащем дефектов, должны возникать бесконечно узкие рефлексы. Однако многие реальные объекты являются поликристаллическими, то есть включают множество кристаллов, тем или иным образом ориентированных друг относительно друга, а иногда включают сростки кристаллов. Таким образом, поликристаллические объекты включают ОКР конечных размеров (обычно лежащих в интервале 0,1 – 10 мкм), разделенных сеткой дефектов и дислокаций. Поэтому на дифрактограмме поликристаллического образца каждый рефлекс, кроме угла  $2\theta$  и относительной интенсивности («высоты»)  $I$ , характеризуется так называемой «полушириной»  $\Delta(2\theta)$  или, правильнее, шириной на половине высоты (full width at half maximum, FWHM) и интегральной интенсивностью: площадью под профилем пика выше средней линии фона (если соседние рефлексы не перекрываются). Существуют также инструментальные причины уширения рефлексов, которые учитывают, используя стандарты (обычно «приборное уширение» не превышает  $0,1-0,2^\circ$ ).

Если ОКР в образце достаточно малы, то полуширина рефлекса определяется в основном их размерами. Средний диаметр областей когерентного рассеяния, меньший 10–20 нм (диаметр нанокристаллита, размер домена в кристаллических полимерах и т.д.) приближенно оценивают по *формуле Шерера*

$$\Delta(2\theta) \approx 0,94 \cdot \lambda / [L \cdot \cos\theta], \quad (1.4)$$

где  $\lambda$  – длина волны монохроматического излучения (в Å),  $\Delta(2\theta)$  - полуширина рефлекса (в радианах),  $L$  – средняя толщина «стопки» отражающих плоскостей в ОКР,  $\theta$  - половина угла рассеяния. При более аккуратном анализе следует учитывать, что ОКР в разных кристаллографических направлениях различаются, то есть  $L$  зависит от индекса рефлекса

Если в образце, исследуемом методом РФА, области когерентного рассеяния расположены не совсем хаотически, а имеют предпочтительную ориентацию – на пути рентгеновских лучей в отражающем положении преимущественно будут находиться лишь некоторые плоскости из всего набора атомных плоскостей кристалла. Такие образцы называются *текстурированными*. На дифрактограмме текстурированного образца часть рефлексов усилена, а некоторые рефлексы настолько ослаблены, что могут сливаться с фоном. Так бывает, если форма кристаллов в порошковом образце позволяет им плотно укладываться («иголки», «пластинки» или «кубики»). Сильной текстурой отличается, например, искусственно приготовленная графитовая фольга: она состоит из плоских углеродных монослоев («графитовых сеток»), прижатых ван-дер-ваальсовыми силами к соседним сеткам, произвольно развернутым в плоскости слоя. Поэтому на дифрактограмме графитовой фольги наблюдается лишь несколько сильных рефлексов.

Почти всегда текстурированы поликристаллические пластинки металлов: монокристалльные домены в них приобретают преимущественную ориентацию из-за деформации при прокате или ковке. Если к металлической пластинке приложить внешнюю силу («нагрузить»), размеры и ориентация ОКР в ней могут измениться. При этом также изменяются и профили рефлексов на дифрактограмме нагруженной пластинки по сравнению с ненагруженной. Таким образом, рентгенофазовый анализ позволяет определить не только состав (кристаллического) образца, но и такие его характеристики, как степень упорядоченности, размеры ОКР, наличие текстуры, а при использовании специальных приставок – также установить и остаточные механические напряжения.

Электроосажденные металлы обычно получают в виде тонких пленок (~10 мкм), «полупрозрачных» для рентгеновского излучения. При их рентгенодифракционном исследовании вместе с рефлексами осажденной фазы могут регистрироваться и наиболее сильные рефлексы материала подложки (Рис. 1.2).

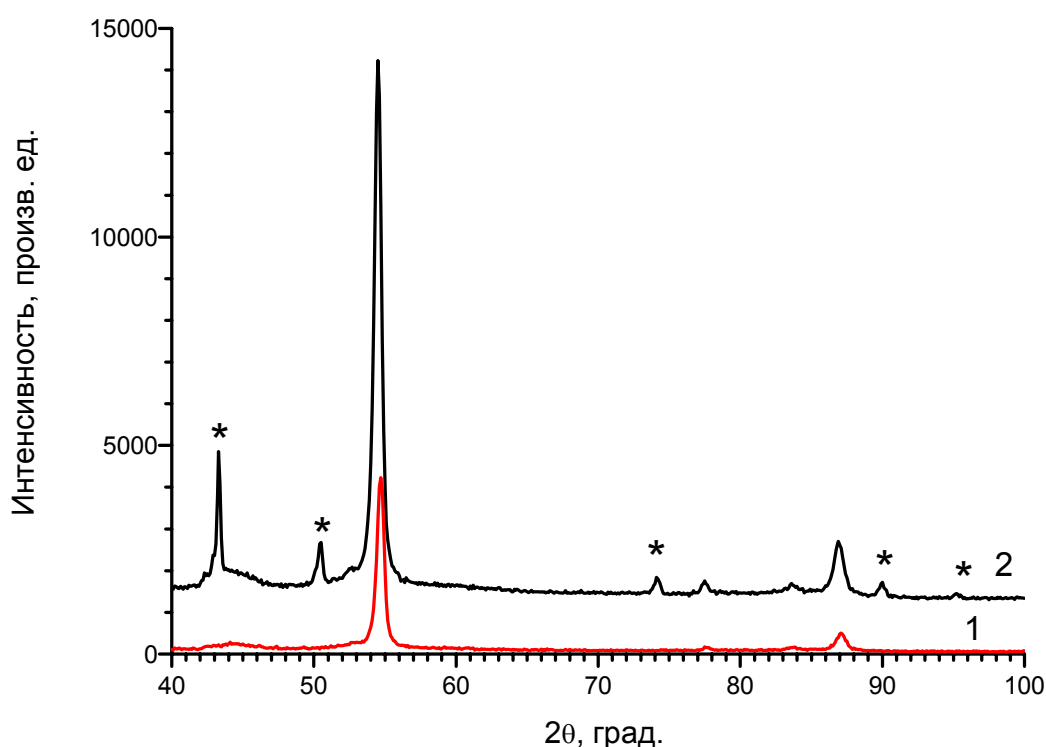


Рис. 1.2. Дифрактограмма чистого электрода из графитовой фольги (1) и такого же электрода с осажденным слоем меди (2). Рефлексы Си помечены звездочками.



Выполняемая задача включает контроль состава осажденного слоя методом РФА. На дифрактограмме электрода, покрытого слоем металла, обычно присутствуют наиболее сильные рефлексы металла и подложки. Эти рефлексы идентифицируют, рассчитывая по формуле Брэгга-Вульфа соответствующие межплоскостные расстояния  $d_i$  и сопоставляя их со справочными данными. При этом важно помнить, что измеренные расстояния хорошо совпадут с табличными лишь в том случае, если отражающий образец установлен точно в центре гониометра. Сдвиг образца на доли миллиметра приведет к смещению регистрируемого рефлекса по углу  $2\theta$  на  $0,1-0,2^\circ$ , что дает ошибку до  $0,02-0,04 \text{ \AA}$  в межплоскостных расстояниях, вычисленных по формуле (1.3).

Точное положение рефлексов в методе РФА обычно определяют, добавляя к исследуемому образцу стандартное кристаллическое вещество (кремний, корунд или некоторые другие соединения) и вводя поправку на разность наблюдаемых для его рефлексов углов  $2\theta$  с табличными. Если в исследуемых образцах слой осажденного металла достаточно тонок, роль стандарта могут выполнять рефлексы графита, для которых приведены табличные значения  $2\theta$  на  $K\alpha$ -линии меди (Приложение 2). Отклонение рефлексов графита от их табличных положений можно использовать как поправку к углам для рефлексов металла, лежащих в том же интервале  $2\theta$ . Заметим, однако, что графитовая фольга – не полностью упорядоченное кристаллическое вещество, и среднее расстояние между углеродными сетками в ее разных образцах обычно изменяется в пределах  $\sim 0,05 \text{ \AA}$ . Поэтому рассчитанные межплоскостные расстояния осажденного металла могут несколько расходиться с табличными. Измерив полуширину рефлексов металла и подставив ее значение в формулу Шерера (1.4), можно также оценить средний размер ОКР в электроосажденном слое.

## **2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

### **2.1. ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ**

Подготовка ячейки, ее подключение к потенциостату, запуск управляющей программы осуществляются в соответствии с указаниями, данными в главе 2.2 задачи «Кинетические закономерности процессов электрохимической коррозии».

Ячейку заполняют раствором, состав которого дан в соответствующем варианте задачи.

### **2.2. ПРИБОРЫ И ОБОРУДОВАНИЕ**

Схема экспериментальной установки для проведения электрохимических измерений, основные режимы работы специализированного программного обеспечения для управления потенциостатом, а также схематическое изображение электрохимической ячейки, используемой в практикуме по физической химии Химического факультета МГУ представлены в экспериментальной части задачи «Кинетические закономерности процессов электрохимической коррозии» (рис. 2.1- 2.3).

## 2.2.1. ИЗУЧЕНИЕ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕДИ

Готовят раствор состава:

Медь сернокислая пятиводная – 80 г/л

Калий пиродифосфорнокислый – 350 г/л

Кислота борная – 20 г/л


Для этого в одном стаканчике растворяют навеску пиродифосфата калия и борной кислоты, в другом – сернокислой меди. Затем раствор пиродифосфата медленно при постоянном перемешивании приливают к раствору сульфата меди. Заполняют ячейку приготовленным раствором.

Отрезают 6-7 пластинок пенографита шириной 5 мм и длиной 30-40 мм, обезжиривают их содой и промывают дистиллированной водой. Закрепляют одну из пластинок в держателе так, чтобы она была погружена в раствор на 5-10 мм.

Подключив потенциостат ИРС-Pro к ячейке, запускают управляющую программу ИРС-2000, иконка которой расположена на рабочем столе. Переводят управляющую программу в режим ручного управления, выбрав в меню пункт «Прибор»/«Панель управления», либо нажав на соответствующую кнопку на панели инструментов (рис.2.2, Гл. 2.1. задачи «Кинетические закономерности процессов электрохимической коррозии»). В появившемся на экране окне «Управление» (рис.2.4, Гл. 2.2.1. задачи «Кинетические закономерности процессов электрохимической коррозии») задают программу для измерения циклической вольтамперной кривой на электроде (в качестве стартового потенциала используют значение наблюдаемого стационарного потенциала).

### ***Установка программы и проведение измерений:***

1. Отменяют флажок для ИР-монитора.
2. Выбираете род работы прибора: «Потенциостат».
3. Устанавливают автоматический выбор пределов тока.
4. Вводят с учетом знака значение стационарного потенциала и нажимают кнопку ОК.
5. Переходят на закладку «Время».
6. Устанавливают интервал между точками: 200 мс и нажимают кнопку ОК.
7. Переходят на закладку «Развертка».
8. Задают начальное направление развертки потенциала в сторону увеличения (верхний из ниспадающего меню значок).
9. Задают скорость развертки потенциала, равную 25 мВ/с.
10. Нажимают на кнопку «Границы», чтобы настроить режим развертки потенциала. Для активации необходимых блоков окна используют кнопки «Далее» и «Назад» (рис.2.5, Гл. 2.2.1. задачи «Кинетические закономерности процессов электрохимической коррозии»).
11. Устанавливают в блоке «Критическое условие» значение катодного предела развертки потенциала –1000 мВ и выбирают знак «<=>».
12. В блоке «Действие по условию» устанавливают команду «Изменить направление развертки».
13. В качестве критического условия 2 устанавливают значение анодного предела развертки потенциала 1000 мВ и выбирают знак «>=>».

14. Поскольку в данной программе под циклом подразумевается развертка потенциала только в одном из направлений (в сторону катодных или анодных потенциалов), то для записи полного цикла вольтамперной кривой (от стационарного до стационарного потенциала) задаваемое число циклов должно быть не менее трех.
15. В общих настройках устанавливаются функции сброса кулонометра «При старте» и записи кривой «Начать при старте».
16. По окончании ввода настроек границ развертки нажимают кнопку «Применить».
17. Нажимают на диалоговой панели «Управление» кнопку включения ячейки (рис.2.6, Гл. 2.2.1. задачи «Кинетические закономерности процессов электрохимической коррозии»). При этом под ней загорается красная лампочка.
18. Включают развертку потенциала нажатием кнопки “ ОК” (на закладке «Развертка»). При этом рядом с ней начинает мигать желтая лампочка.
19. После измерения полного цикла вольтамперной кривой (от стационарного до стационарного потенциала) завершают запись, нажав на правую нижнюю кнопку панели «Управление».
20. Отключают ячейку и возвращают программатор в исходное состояние кнопкой «Сброс».
21. Выбирают команду меню «Файл/Сохранить как», находят (или создают) папку с именем, отвечающим дате измерений, вводят имя файла и щелкают курсором на кнопке «Сохранить».

Используя полученные вольтамперограммы, определяют интервал потенциалов, в котором следует проводить хроноамперометрические измерения. При этом используют следующий критерий: верхняя граница интервала отвечает плотности тока на вольтамперограмме 4-5 мА/см<sup>2</sup>, нижняя граница соответствует потенциалу начала осаждения меди.

Заменяют пластинку из пенографита. Закрывают окно «Управление» и переводят программу в режим автоматического измерения, выбрав в меню пункт «Прибор»/«Программатор». В появившемся окне «Программа» (рис. 2.1) задают программу измерений (Таблица 2.1).

Таблица 2.1. Программа измерения хроноамперограмм

Степень	Потенциал, мВ	Продолжительность, с
1	600	5
1a	<i>потенциал осаждения</i>	180
2	300	150
2a	300	150

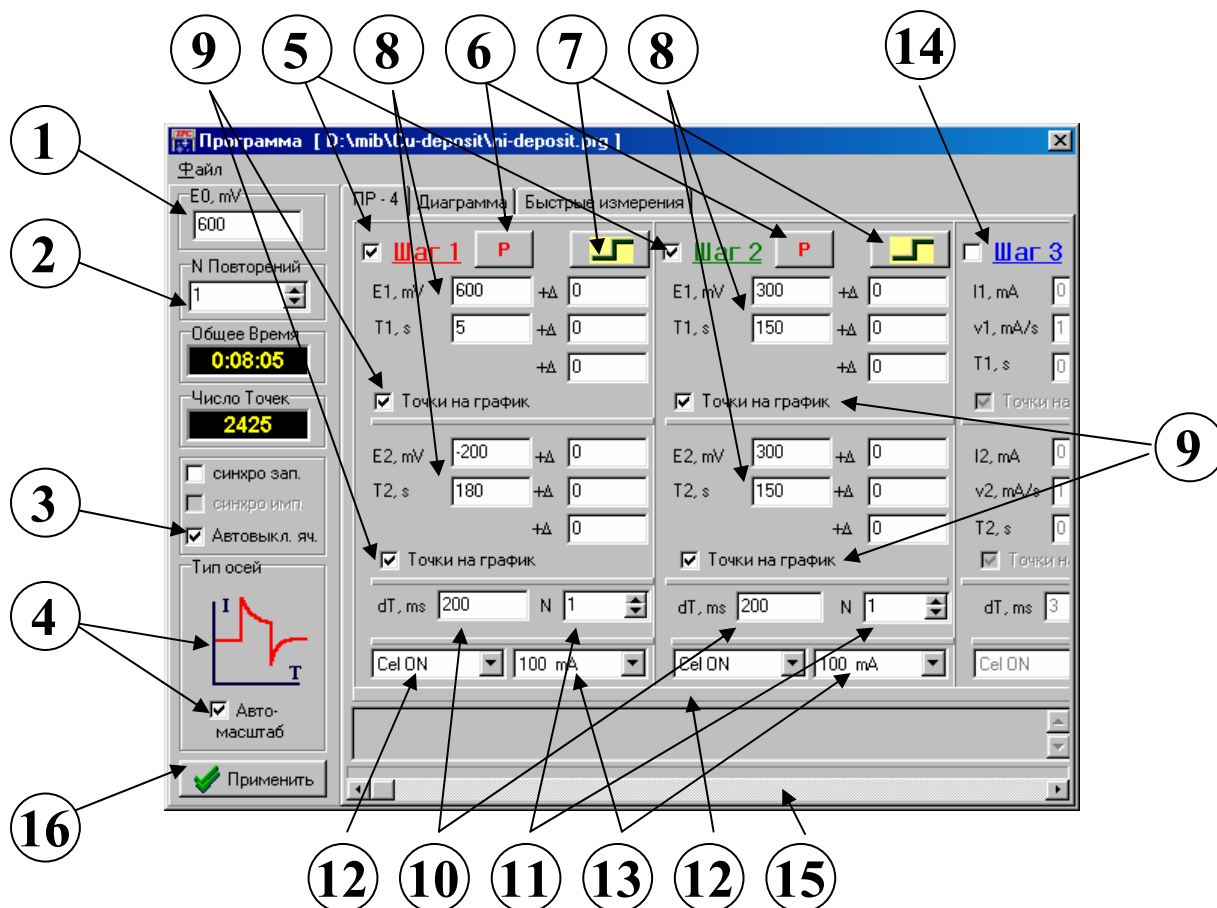




Рис. 2.1. Процедура установки программы измерений в автоматическом режиме управления прибором

### ***Установка программы и проведение измерений:***

1. Устанавливают начальный потенциал, равным потенциалу первого шага измерений.
2. Задают число повторений, равным 1.
3. Разрешают автоматическое выключение ячейки после окончания измерений.
4. Путем последовательного нажатия на изображение графика кривой, выбирают регистрацию зависимости тока от времени, и включают автомасштабирование осей.
5. Включают первый и второй шаг программы.
6. Устанавливают потенциостатический режим работы прибора для каждого шага («Р»).
7. Выбирают режим ступенчатого изменения потенциала.
8. Задают потенциал и время выдержки для каждой ступени программы, согласно табл.2.1.
9. Включают регистрацию данных для каждой ступени программы.
10. Устанавливают интервал между точками при регистрации кривой 200 мс (для каждого шага).
11. Число повторений каждого шага должно быть установлено в 1.
12. Задают режим включения ячейки в ходе измерения первого и второго шагов программы.
13. Устанавливают диапазон тока, равный 100 мА.
14. Проверяют, чтобы шаги 3 и 4 в программе были выключены.
15. Для того, чтобы увидеть параметры третьего и четвертого шага, используют полосу прокрутки.

16. После окончания ввода программы, нажимают кнопку «Применить».
17. На предложение управляющей программы сохранить программу измерений на диск соглашаются, и записывают ее в ту же директорию, что и сами данные. Это позволяет не вводить перед измерением каждой кривой программу заново от начала и до конца.
18. После сообщения «Программа готова к старту» нажатием кнопки  на панели управления запускают измерения (рис. 2.2).
19. В ходе выполнения нажатием на ту же кнопку (которая приобретает вид ) программа может быть преждевременно остановлена
20. По окончании измерений выбирают команду меню «Файл / Сохранить как», находят (или создают) папку с именем, отвечающим дате измерений, вводят имя файла и щелкают курсором на кнопке «Сохранить».

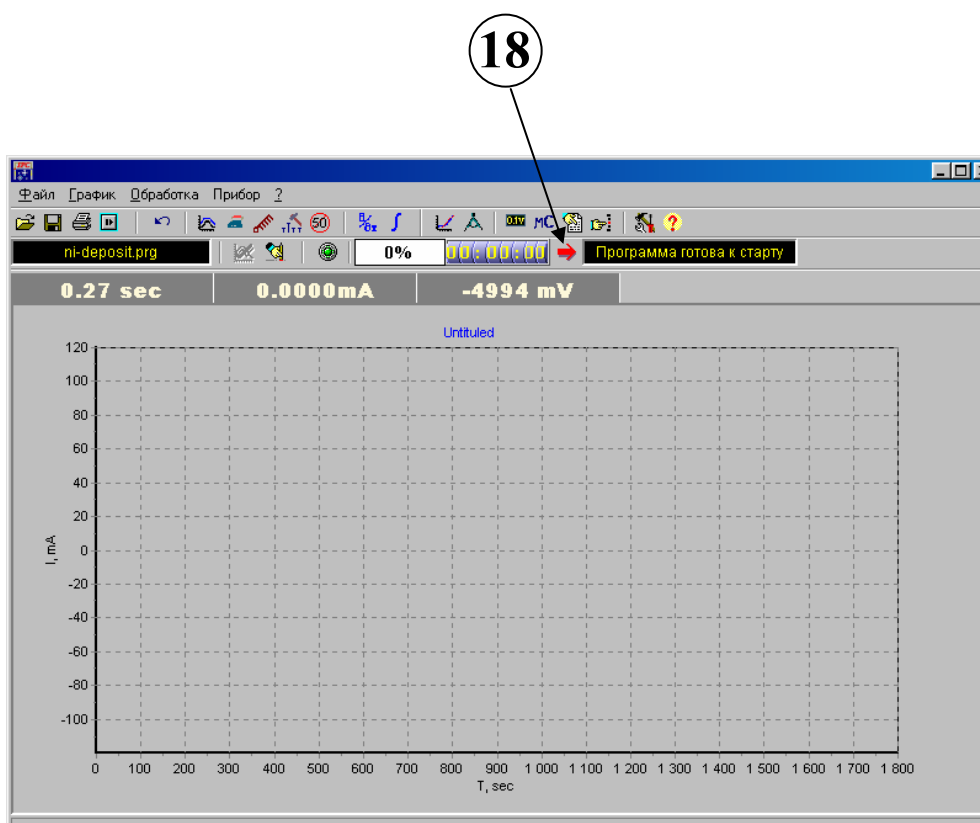


Рис. 2.2. Запуск измерений в автоматическом режиме.

Для выбранного интервала потенциалов через 50 мВ регистрируют хроноамперограммы осаждения меди, **заменяя каждый раз электрод на новый**. Для каждого электрода записывают площадь поверхности. Для одного из потенциалов, лежащих вблизи середины выбранного интервала, регистрируют три последовательные хроноамперограммы **без замены электрода**. Записывают визуальные наблюдения.

1. По уравнению Нернста с использованием доступной справочной информации оценивают величину равновесного потенциала для системы медь/ ионы меди в пиррофосфатном электролите. Расчеты выполняют в предположении, что коэффициенты активности всех частиц равны единице ( $\gamma = 1$ ).

2. Численно интегрируют катодную и анодную части зарегистрированной вольтамперограммы (приблизительная форма вольтамперограммы представлена на рис. 2.3) и определяют таким образом затраты заряда на осаждение и растворение меди.

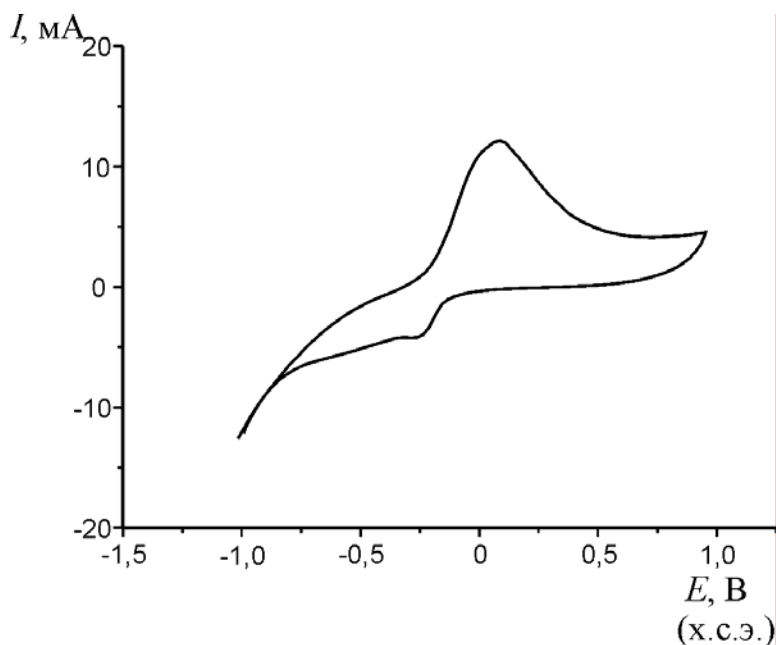


Рис. 2.3. Типичная форма вольтамперограммы зарегистрированной на электроде из пенографита в пирофосфатном растворе меднения.

3. Строят транзисты осаждения на одном графике, приняв за точку отсчета оси времени момент переключения потенциала в область потенциала осаждения (ожидаемая форма кривых представлена на рис. 2.4).

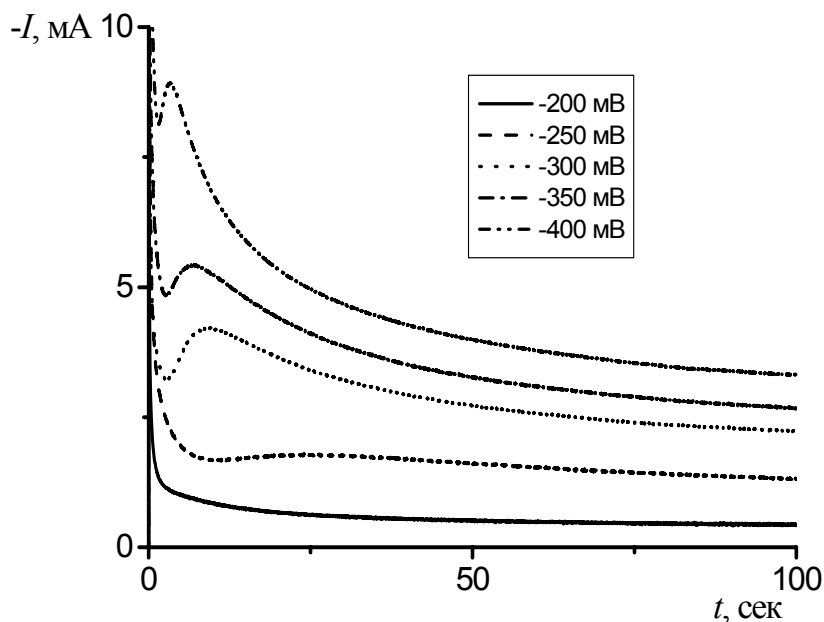


Рис. 2.4. Типичная форма транзистов осаждения меди на электроде из пенографита при различных потенциалах.

2.4. Численно интегрируют зарегистрированные хронопотенциограммы, определяя таким образом затраты заряда на осаждение меди, и оценивают выход металла по току. Полученные результаты суммируют в Таблице 2.2

Таблица 2.2 Форма представления результатов работы

Потенциал, $E$ , В	Площадь электрода, $S$ , см <sup>2</sup>	Заряд на осаждение, $Q_1$ , Кл	Заряд на растворение, $Q_2$ , Кл	Выход по току, %	Толщина покрытия, мкм	Ток в максимуме, $I_m$ , мА	Время в максимуме, $t_m$ , с <sup>1</sup>	Величина $\left(\frac{I_m}{S}\right)^2 t_m$	Коэффициент диффузии $D$ , см <sup>2</sup> /с	Величина $N$ или $AN_\infty$

5. Строят транзистенты тока в приведенных координатах  $(I/I_m)^2$ ,  $t/t_m$ , наносят на график теоретические зависимости для мгновенной и прогрессирующей нуклеации (табл. 1.1) в условиях диффузионного контроля процесса и определяют, какой тип нуклеации характерен для процесса осаждения меди на пенографите. Типичные формы транзистентов тока в приведенных координатах представлены на рис. 2.5.

Используя модельные соотношения, приведенные в табл. 1.1, оценивают коэффициент диффузии реакционных частиц  $D$  и число активных центров  $N$  (для мгновенной) или скорость роста числа активных центров  $AN_\infty$  (для прогрессирующей нуклеации) для каждого измеренного транзистента. Оценивают среднее значение и доверительный интервал для полученных величин. Заносят полученные результаты в таблицу 2.2.

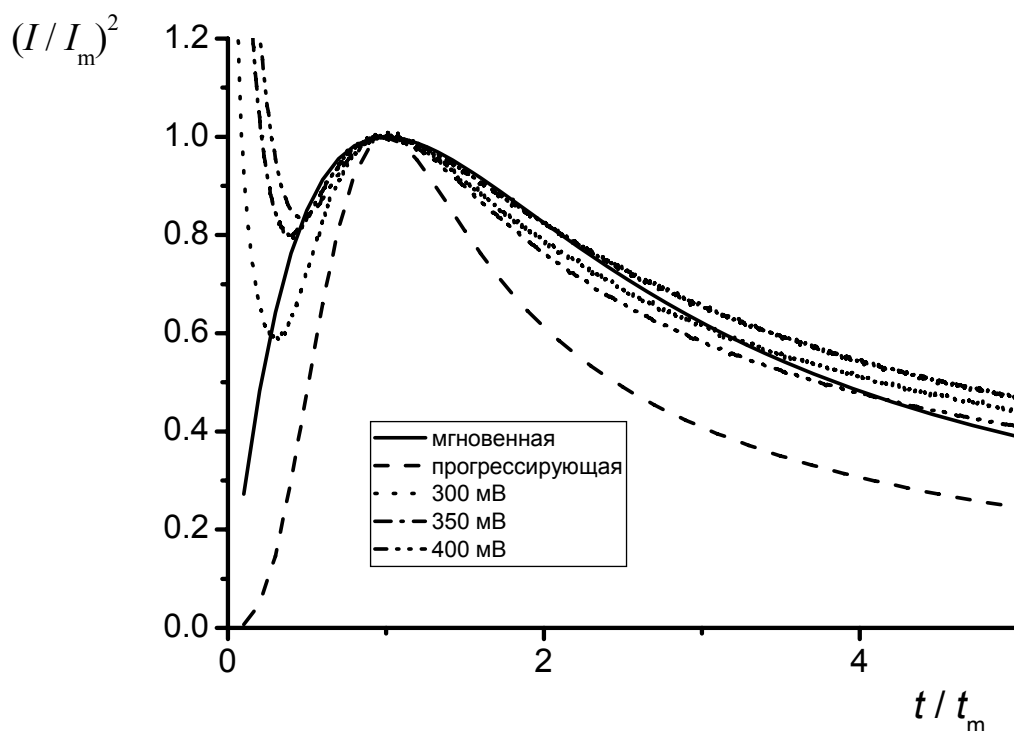


Рис. 2.5. Типичная форма транзистентов осаждения меди на пенографит в приведенных координатах.

<sup>1</sup> Время в максимуме определяется относительно момента установления потенциала осаждения (ступень 2).

## 2.2.2. ПРЕПАРАТИВНОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Готовят один из растворов для осаждения (указанный преподавателем):

Состав 1	Состав 2
Медь серноокислая пятиводная – 200 г/л Кислота серная – 60 г/л	Никель серноокислый – 200 г/л Никель хлористый – 18 г/л Кислота борная – 35 г/л

Собирают ячейку и заполняют ее приготовленным раствором. Если осаждение проводится на пенографите, отрезают 4-5 пластинок материала шириной 5 мм и длиной 30-40 мм, взвешивают, обезжиривают их содой и промывают дистиллированной водой. Закрепляют одну из пластинок в держателе так, чтобы она была погружена на 5-10 мм в раствор. Записывают стационарный потенциал электрода в растворе.

Если в качестве подложки используется металлический электрод (гвоздь), то после его взвешивания и обезжиривания перед погружением в раствор проведут обработку металла в течение нескольких минут в растворе следующего состава: кислота соляная – 150 г/л, уротропин – 45 г/л.

В режиме ручного управления в соответствии со схемой, описанной в Гл. 2.2.1, регистрируют циклическую вольтамперограмму при скорости развертки 25 мВ/с от стационарного потенциала в сторону более отрицательных значений потенциала до потенциала –200 мВ или –1300 мВ (в случае осаждения меди и никеля соответственно). В качестве «Критического условия 2» устанавливают значение анодного предела развертки потенциала 750 мВ.

Используя полученную вольтамперограмму, определяют потенциал, при котором далее будут проводить потенциостатическое осаждение. Средняя плотность тока осаждения при этом потенциале должна составлять около 10 мА/см<sup>2</sup>.

Переводят программу в режим автоматического измерения и задают программу измерений (табл. 2.3), состоящую из одной ступени потенциала, продолжительностью 30 мин. Подробное описание процедуры задания программы и проведения измерений в автоматическом режиме приведено в Гл. 2.2.1.

Предварительно взвешенную, обезжиренную и промытую дистиллированной водой подложку закрепляют в ячейке и регистрируют хроноамперограмму. **Не забывают сохранить измеренную кривую на диске!** Извлекают электрод из ячейки, тщательно промывают дистиллированной водой и высушивают. С помощью штангенциркуля определяют геометрические размеры рабочей поверхности электрода и рассчитывают ее площадь. Вновь взвешивают электрод и определяют массу осадка.

Таблица 2.3. Программа измерений хроноамперограмм в ходе препаративного осаждения

Ступень	Потенциал, мВ	Продолжительность, с
1	<i>потенциал осаждения</i>	900
1а	<i>потенциал осаждения</i>	900



Добавляют в раствор 5 мл 1%-ного раствора 2,4-нафталиндисульфокислоты и повторяют на новых электродах процесс измерения вольтамперной кривой и процесс осаждения. Записывают визуальные наблюдения.

**Не забывают тщательно взвесить электроды до и после завершения процесса осаждения и определить площадь их рабочей поверхности!**

1. На одном графике представляют циклические вольтамперограммы, измеренные в чистом растворе меднения (никелирования) (приблизительная форма вольтамперограмм представлена на рис. 2.6 и 2.7 соответственно), а также в присутствии добавки 2,4-нафталиндисульфокислоты.

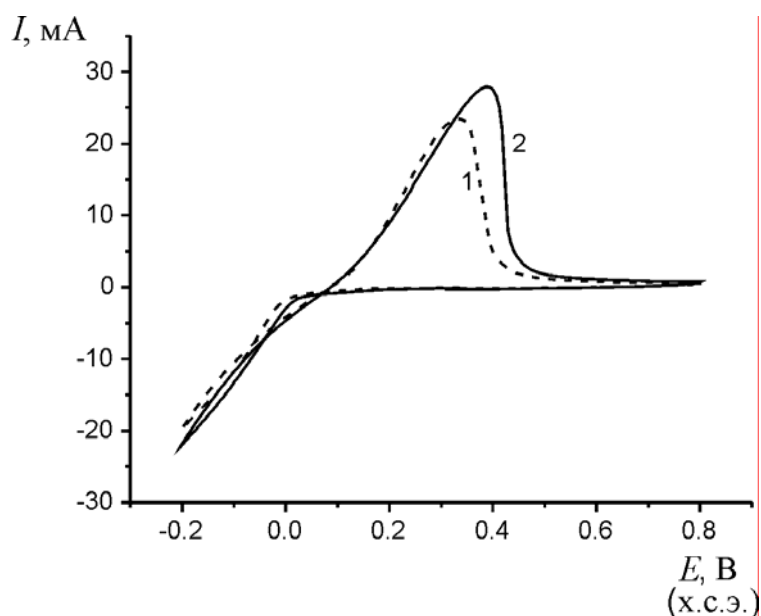


Рис. 2.6. Типичная форма вольтамперограммы осаждения меди на пенографит в сернокислом растворе меднения (1- исходный раствор и 2 - с добавкой 2,4-нафталиндисульфокислоты).

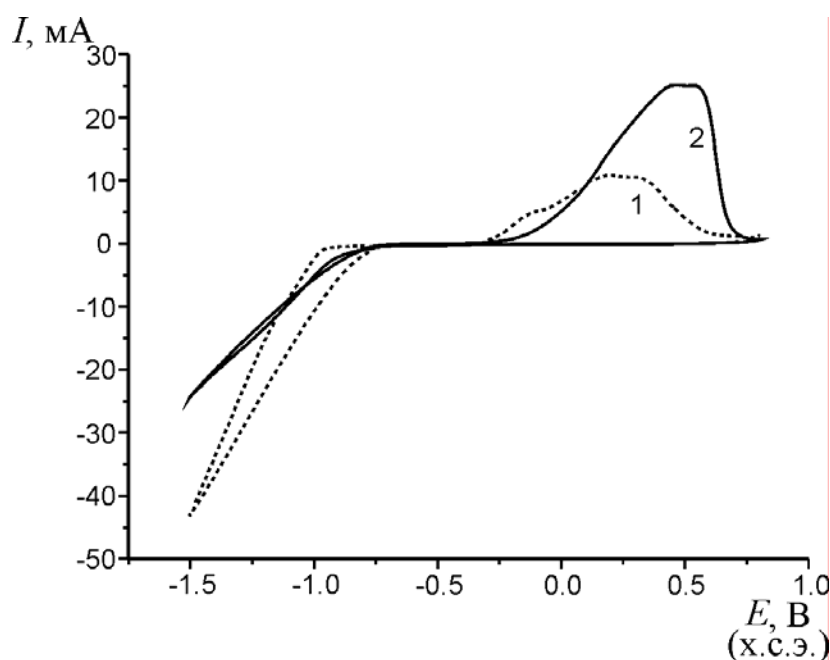


Рис. 2.7. Типичная форма вольтамперограммы осаждения никеля на пенографит в растворе никелирования (1- исходный раствор и 2 - с добавкой 2,4-нафталиндисульфокислоты).

2. Численно интегрируют участки катодного и анодного хода зарегистрированной вольтамперограммы и оценивают заряды, пошедшие на электроосаждение и растворение металла.

3. Строят транзисты осаждения металла из чистого раствора меднения (никелирования) и в присутствии добавки 2,4-нафталиндисульфокислоты на одном графике (ожидаемая форма кривых представлена на рис. 2.8).

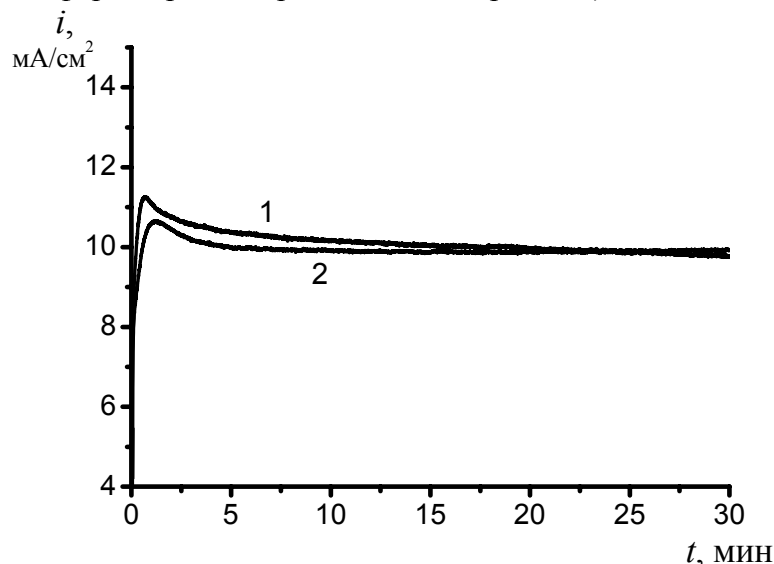


Рис. 2.8. Типичная форма транзиста осаждения меди на пенографит из сернокислого электролита (1 – исходный раствор; 2 – раствор с добавкой 2,4-нафталиндисульфокислоты)

4. Численно интегрируют зарегистрированные хронопотенциограммы, определяя таким образом заряд, пропущенный при осаждении меди (никеля), и оценивают выход металла по току, а также толщину покрытия ( $\rho_{Cu} = 8,92$ ,  $\rho_{Ni} = 8.91$  г/см<sup>3</sup>). Полученные результаты суммируют в таблице 2.4.

Таблица 2.4. **Форма представления результатов работы**

Состав раствора: ...

Потенциал, $E$ , В	Площадь электрода, $S$ , см <sup>2</sup>	Масса электрода до осаждения, г	Масса электрода после осаждения, г	Прирост массы, г	Пропущенный заряд, Кл	Выход по току, %	Толщина покрытия, мкм

5. Если на начальном участке транзиста тока наблюдается выраженный максимум, перестраивают кривые в приведенных координатах  $(I/I_m)^2$ ,  $t/t_m$ , и наносят на график теоретические зависимости для мгновенной и прогрессирующей нуклеации (табл. 1.1) в условиях диффузионного контроля процесса. Типичные формы транзистов тока в приведенных координатах представлены на рис. 2.5.

6. Используя соотношения, приведенные в табл. 1.1, оценивают коэффициент диффузии реакционных частиц  $D$  и число активных центров  $N$  (для мгновенной) или скорость роста числа активных центров  $AN_{\infty}$  (для прогрессирующей нуклеации) для растворов до и после введения нафталиндисульфокислоты. Полученные результаты суммируют в табл. 2.5.

Таблица 2.5. Оценки величин  $D$ , а также модельных параметров  $N$  или  $AN_{\infty}$

Состав раствора	Ток в максимуме, $I_m, \text{мА}$	Время в максимуме, $t_m, \text{с}$	Коэффициент диффузии $D, \text{см}^2/\text{с}$	Величина $N$ или $AN_{\infty}$

7. Полученные на пенографите осадки металла передают на рентгенографическое исследование. Для этого подготавливают образцы, следуя инструкциям преподавателя.

Обработку и анализ дифракционных данных в современной порошковой рентгенографии обычно выполняют с использованием специализированных комплексов программ (STOE WinXPow, Oxford Crystallographica Search-Match и др.), использующих банк порошковых дифрактограмм PDF-2. Так как состав осадка для полученных образцов заранее известен, то строят дифрактограммы и определяют на них положения рефлексов с помощью обычных графических программ (Microcal Origin или Microsoft Excel), а линии на них относят к известным фазам по справочным данным приведенным в Приложении 2. Таким образом, для идентификации осадка на графитовом электроде строят рентгенограмму, полученную с образца, найденные углы  $\theta$  пересчитывают в межплоскостные расстояния  $d$  по уравнению Брэгга-Вульфа (1.3) и по справочным данным находят рефлексы осаждаемого металла. Представляют результаты анализа в форме таблицы 2.6. Типичная рентгенограмма металлического осадка на графитовом электроде показана на рис. 2.9.

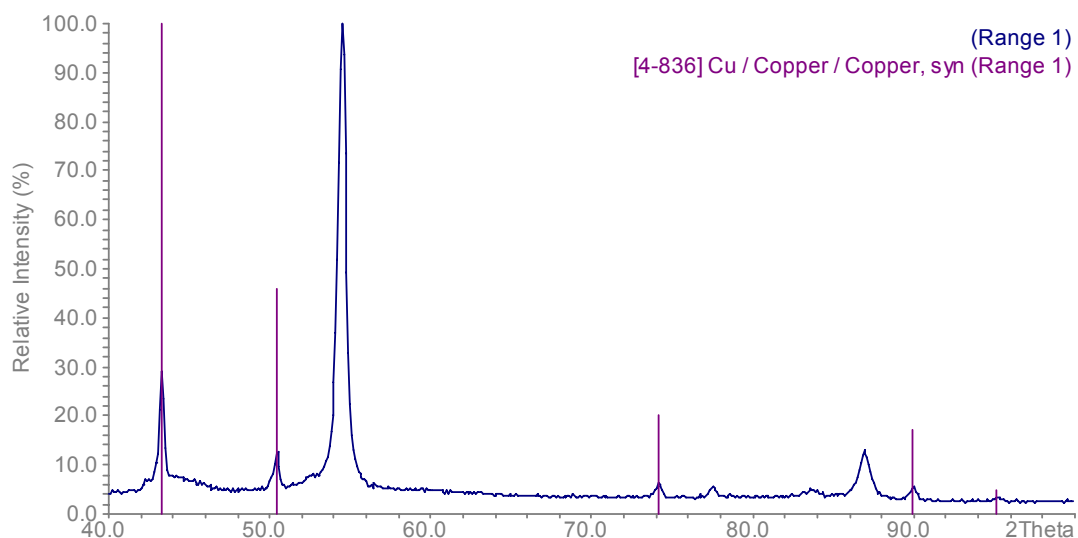


Рис. 2.9. Типичная форма рентгенограммы образца пенографита после электроосаждения меди. Наиболее сильные рефлексы металла показаны штриховыми линиями.

Таблица 2.6. Результаты анализа рентгенограмм исследуемых образцов  
(CuK $\alpha$ - излучение,  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ )

№	$2\theta$ , град	$d$ , $\text{\AA}$	I, %	Отнесение пика

### 3. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

После выполнения экспериментальной части работы нужно произвести обработку полученных данных, получить требуемые величины, и сдать задачи преподавателю.

Отчет о работе должен содержать:

- название работы, дату выполнения, цели работы;
- краткое описание выполненных задач с указанием всех уравнений реакций, протекающих в системе;
- все измеренные циклические вольтамперограммы, представленные на одном графике; оценки заряда пошедшего на электроосаждение и растворение металла;
- транзисты осаждения, представленные на одном графике, а также на отдельном графике транзисты, построенные в приведенных координатах;
- результаты обработки экспериментальных данных в виде таблиц.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. **Электрохимия**. М.: Химия, КолосС, 2006, С. 612-625.
2. Антропов Л.И. **Теоретическая электрохимия**. М.: Высшая школа, 1984, С. 328-344.