

4. Металлы

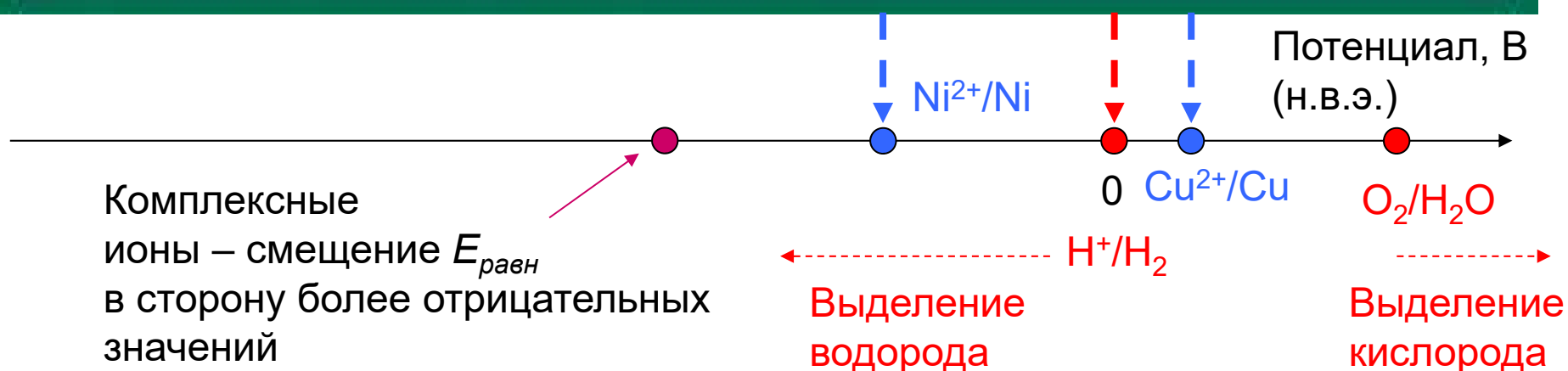
Электрокристаллизация металлов. Принципы выбора электролитов для осаждения гладких и матовых покрытий, морфология электролитических осадков, дендритный рост, фрактальные осадки. Типичные блескообразователи в контексте адсорбции органических соединений на электродах. Особенности осаждения из расплавов и ионных жидкостей.

Нуклеация при кинетическом, смешанном и диффузионном контроле. Хроноамперометрия и модели для ее интерпретации. Возможности независимого определения числа активных центров и создания искусственных активных центров.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Li	Cs	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H ₂	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
-3.04	-3.01	-2.92	-2.90	-2.87	-2.71	-2.36	-1.66	-0.76	-0.44	-0.28	-0.25	-0.14	-0.13	0	+0.34	+0.80	+0.85	+1.28	+1.50
Li ⁺	Cs ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	2H ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pt ²⁺	Au ³⁺

Восстановительная активность металлов (свойство отдавать электроны) уменьшается, а окислительная способность их катионов (свойство присоединять электроны) увеличивается в указанном ряду слева направо.



Комплексные ионы – смещение $E_{\text{равн}}$ в сторону более отрицательных значений

- параллельное выделение водорода (выход по току) ← pH

- устойчивость к катодному подщелачиванию

- интермедиаты (низкие степени окисления)

- высвобождающиеся лиганды

↑
гидроксо
комплексы!

↑
соотношение ПР гидроксида и
константы устойчивости комплекса

← буферная емкость

Стандартные потенциалы
ион металла/металл (н.в.э.)

Fe -0.037

Pb -0.1262

Sn -0.1375

$[\text{HSnO}_2]^-/\text{Sn}$ -0.909

In -0.14

Mo -0.200

$[\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{3-}/\text{Mo}$ + 0.082!

Ga -0.2

Ni -0.257

Co -0.28

Tl -0.336

In -0.3382

Cd -0.4030

$[\text{Cd}(\text{OH})_4]^{2-}/\text{Cd}$ -0.658

Fe -0.447

Ga -0.549

$[\text{GaOH}]^{2+}/\text{Ga}$ -0.498

Ta -0.6

Cr -0.744

Zn -0.7618

$[\text{ZnOH}]^+/\text{Zn}$ -0.497

Cr -0.913

Nb -1.099

V -1.175

$[\text{V}(\text{OH})_4]^{2+}/\text{V}$ -0.254

Mn -1.185

Ti -1.37

.....

Сам по себе «ряд напряжений» («ряд активности» не может использоваться для планирования электроосаждения.

Общая схема планирования:



(1) Равновесия в растворе
(speciation)

(2) То же для промежуточных
степеней окисления

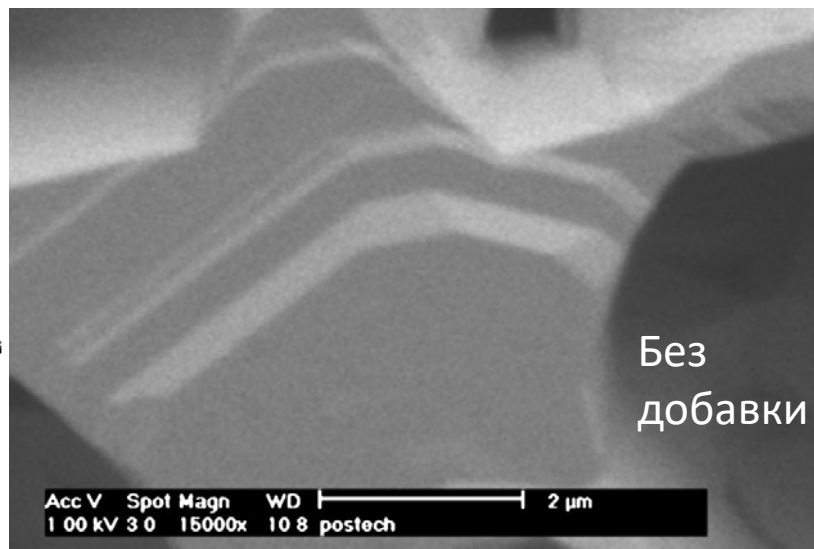
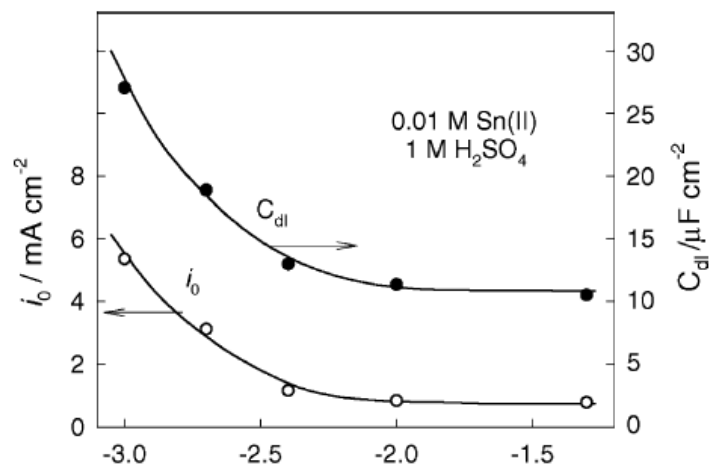
(3) Потенциалы

(4) Кинетика (парциальные
скорости)

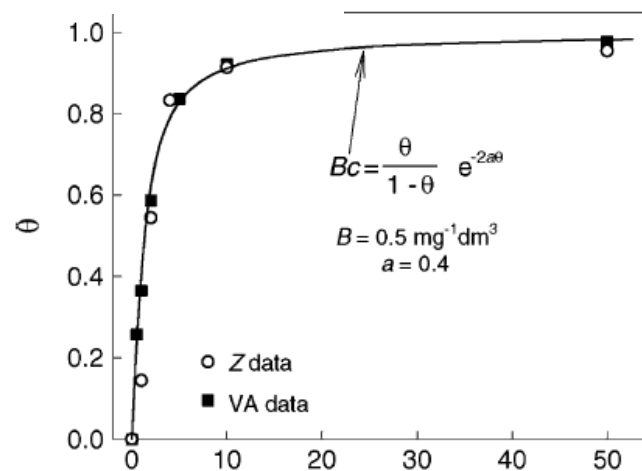
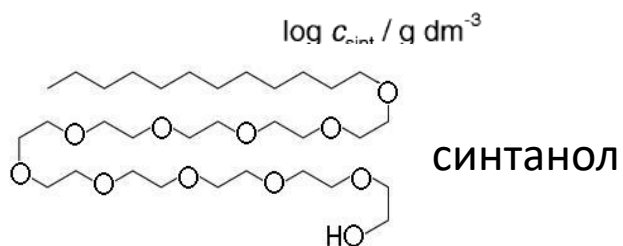
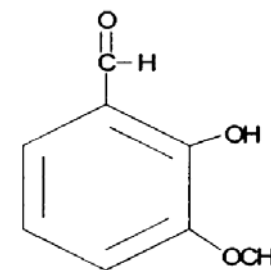
(5) Оценки необходимой
буферной емкости



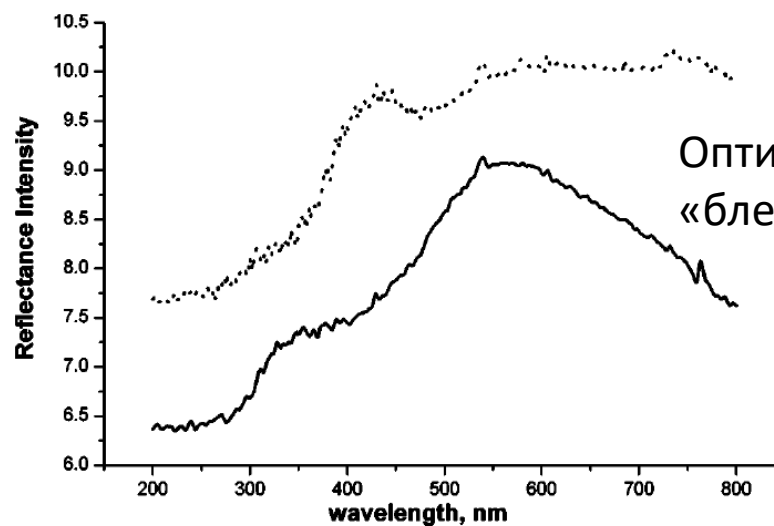
Органические добавки



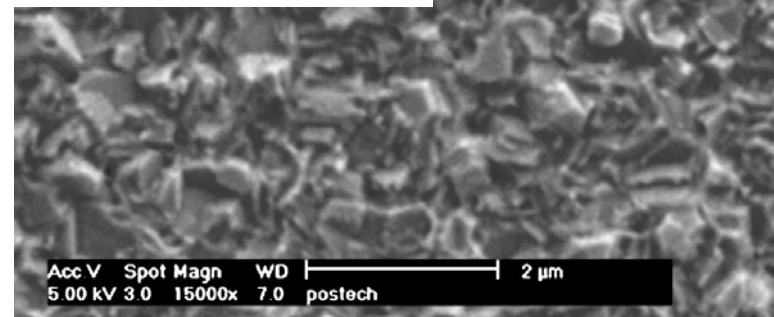
ванилин



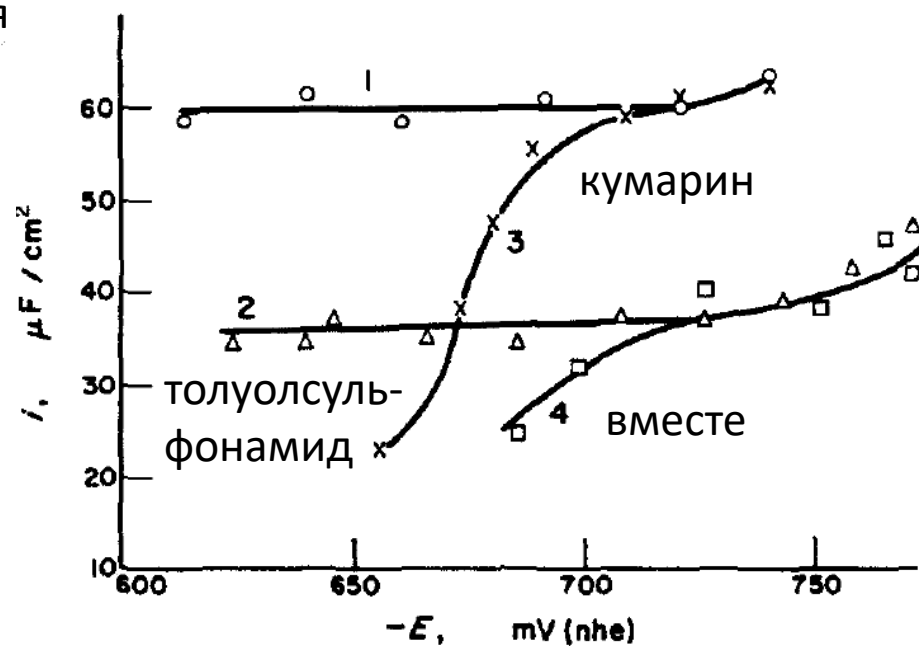
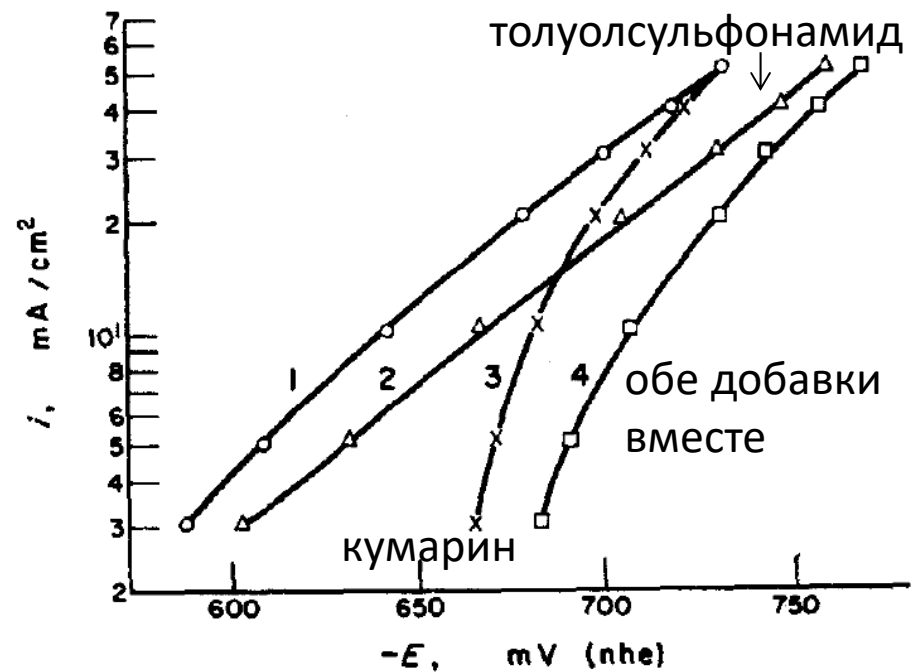
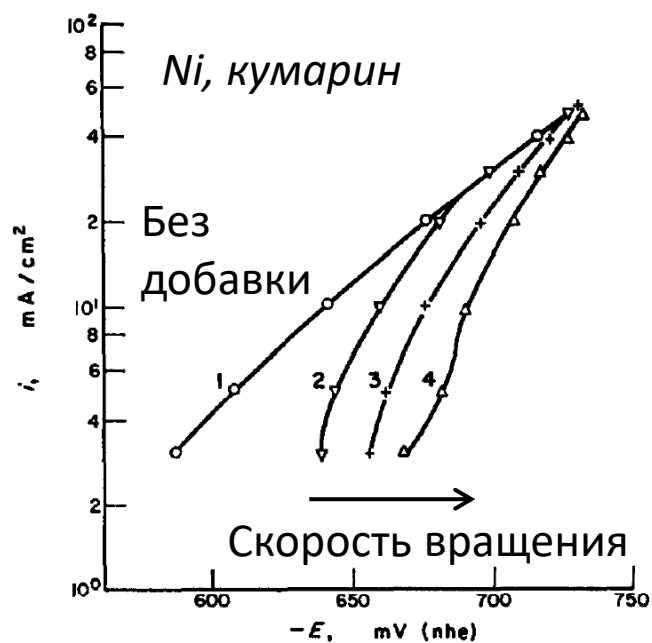
Electrochim. Acta $c_{\text{sint}} / \text{mg dm}^{-3}$
50 (2005) 2879



Оптический контроль «блескообразования»



J. Electrochem.
Soc. 151(2004)
C850



Ag, цианидный электролит

Зависимость среднеквадратичных деформаций $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ в направлениях [111] и [200], размеров когерентных блоков D_{eff} в этих же направлениях и вероятности дефектов упаковки двойникового типа β на 1000 плоскостей кристаллической решетки от концентрации этнлксантата калня

$C, \text{ мг/л}$	$\langle \epsilon_{50\text{A}}^2 \rangle_{111}^{1/2}$	$\epsilon \langle \epsilon_{150\text{A}}^2 \rangle_{111}^{1/2}$	$\langle \epsilon_{50\text{A}}^2 \rangle_{200}^{1/2}$	$\langle \epsilon_{150\text{A}}^2 \rangle_{200}^{1/2}$	$D_{eff. A}^{111}$	$D_{eff. A}^{200}$	β
0,00	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	560	260	0,001
0,34	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	250	140	0,011
0,84	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	340	180	0,005
1,9	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \cdot 10^{-3}$	$1,75 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	150	85	0,015
3,5	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$1,75 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	170	—	—

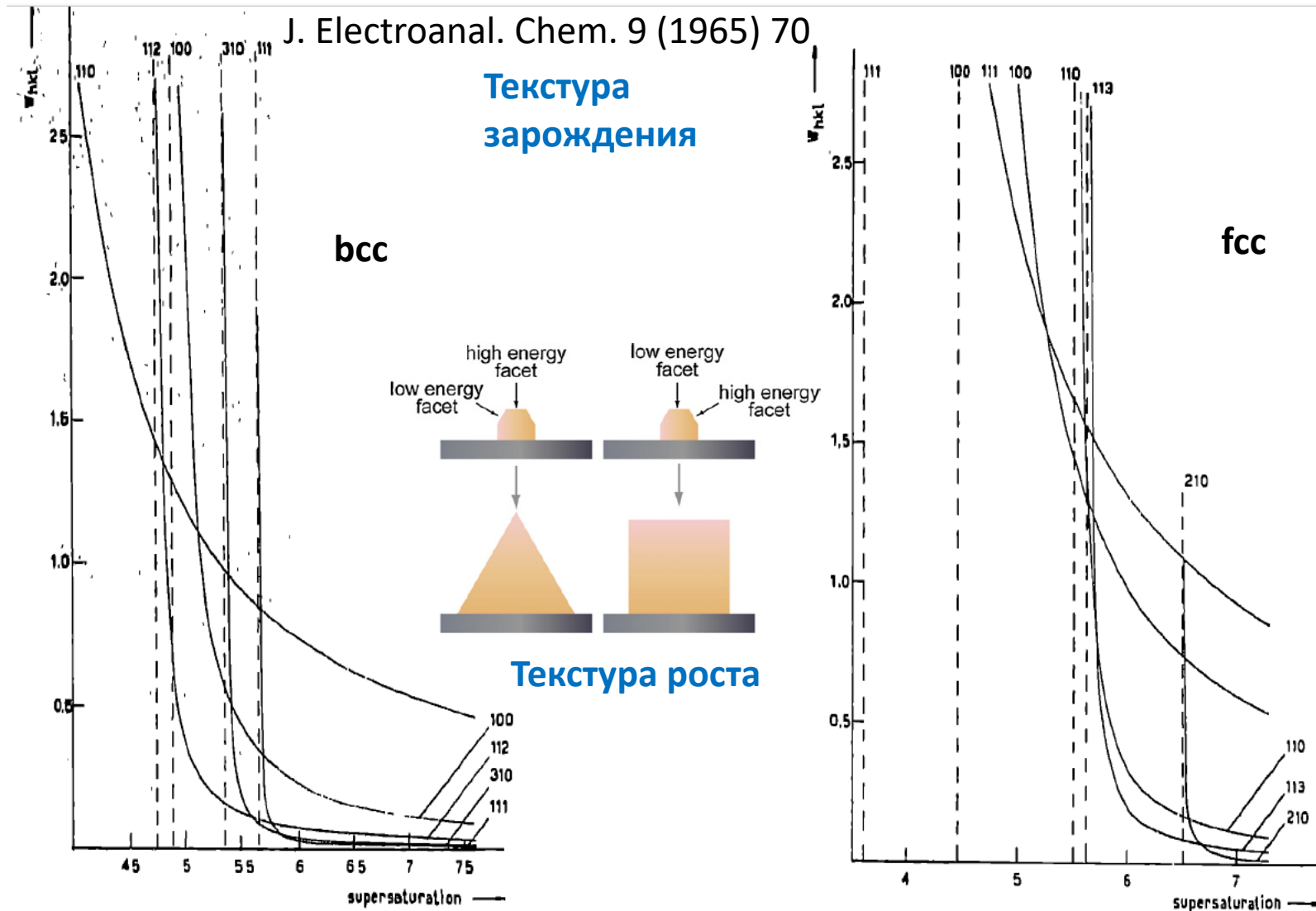
Зависимость содержания включений в осадке никеля от концентрации добавок в электролите
Ni, электролит Уоттса

Концентрация добавки в растворе, ммол/л	0,01	0,1	1,0
Плотность включений в никелевом осадке, в расчете на 1 см ³	$9 \cdot 10^{17}$	$2,3 \cdot 10^{18}$	$4,2 \cdot 10^{18}$

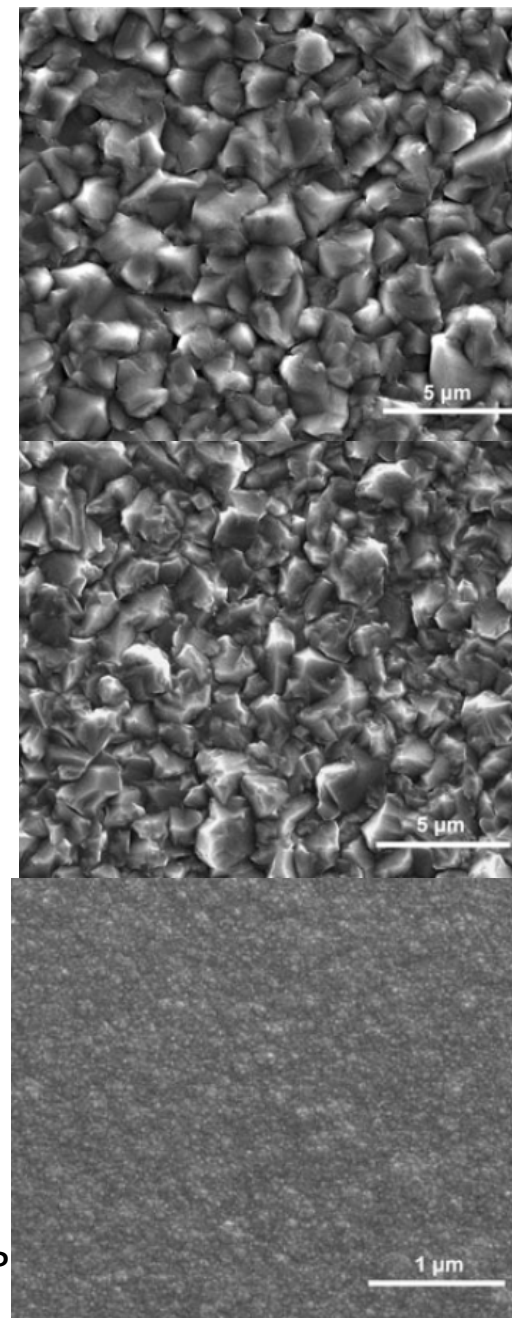
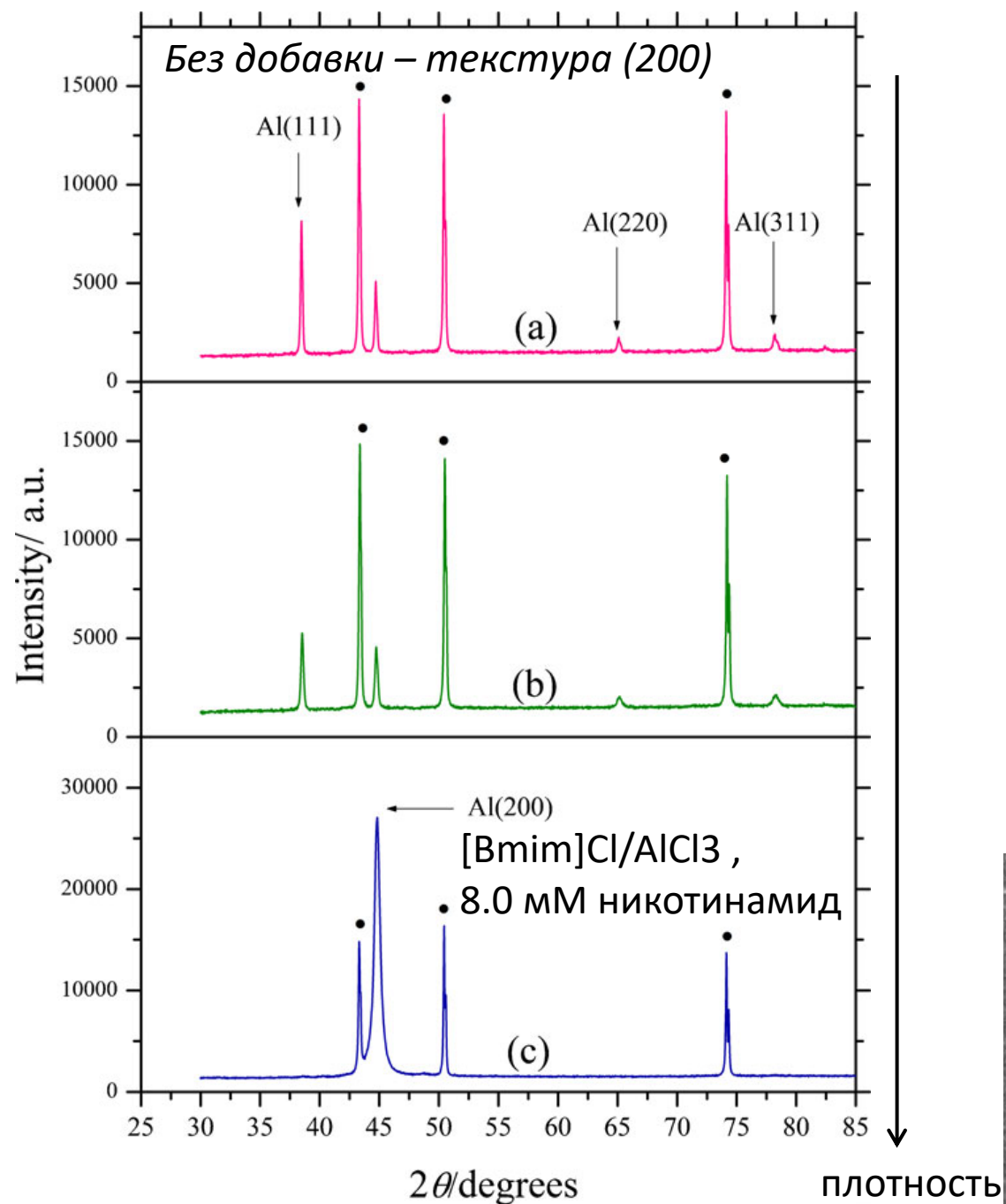
Преимущественная ориентация – оценки для ориентации двумерного зародыша на инертной подложке

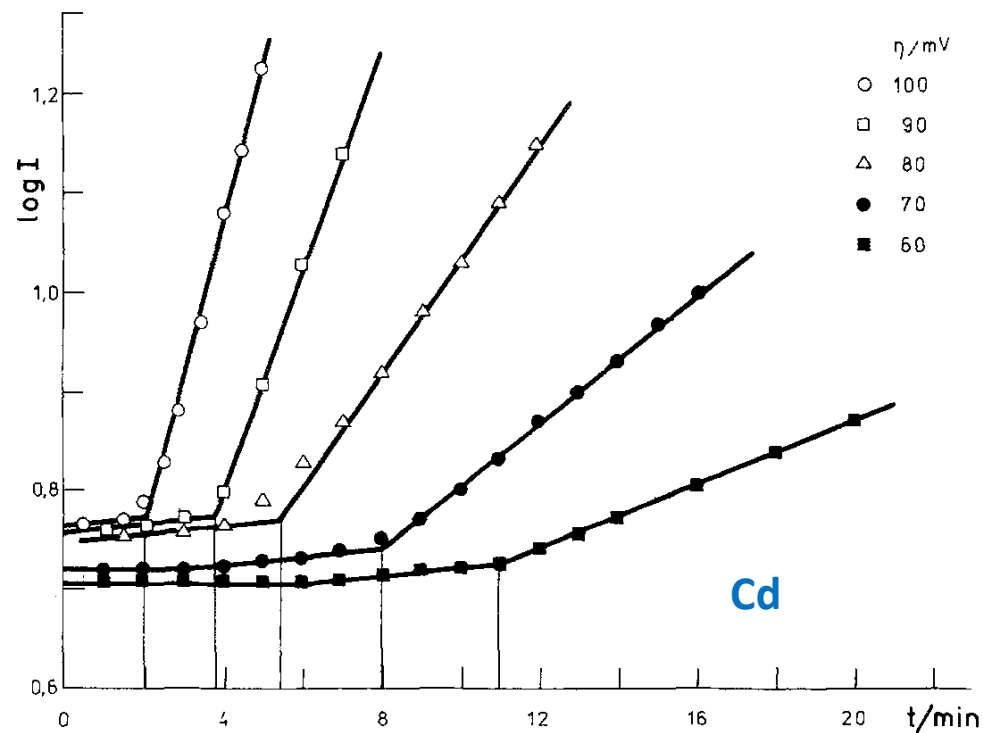
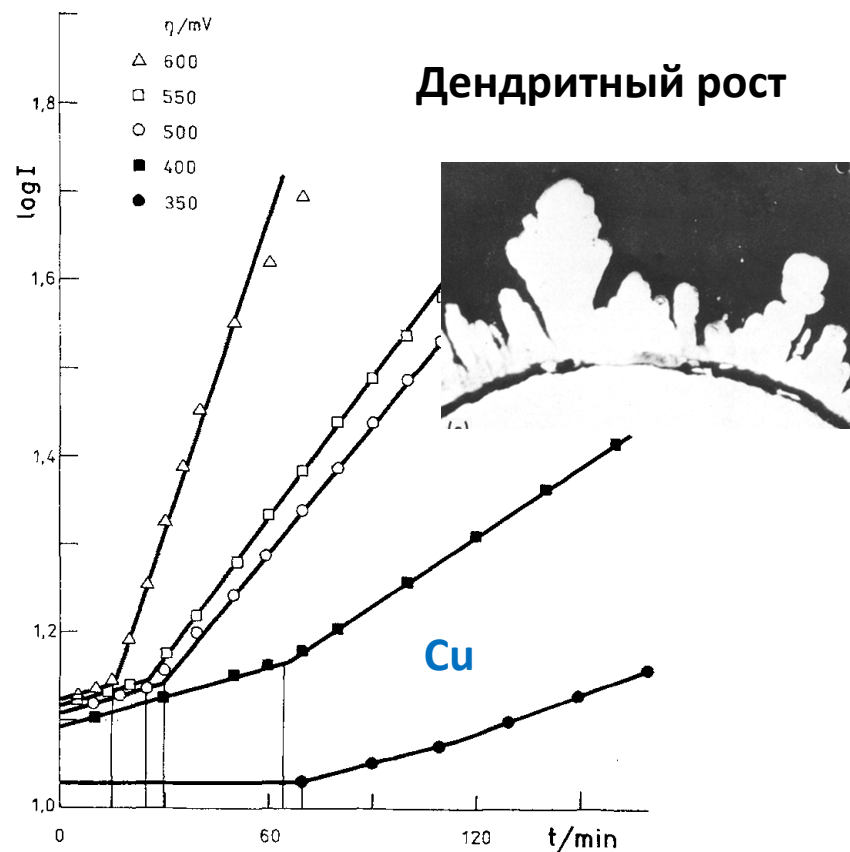
Другие факторы:

- согласование решеток подложки и осадка
- селективная адсорбция компонентов раствора

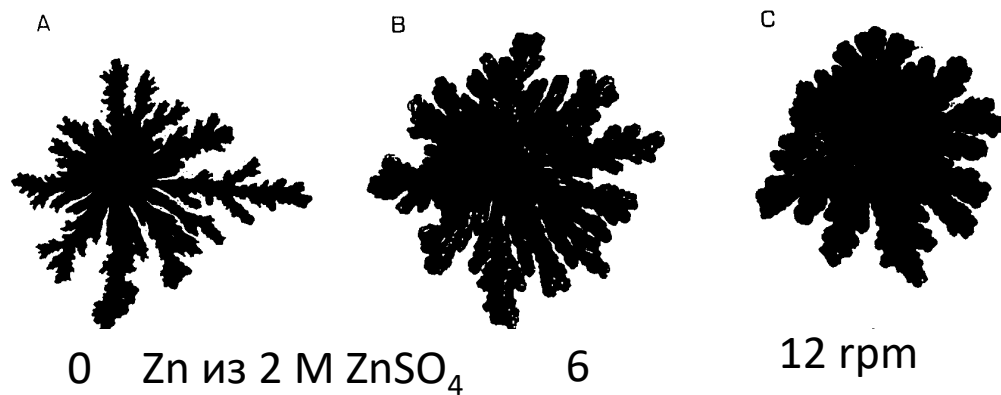


Текстура роста

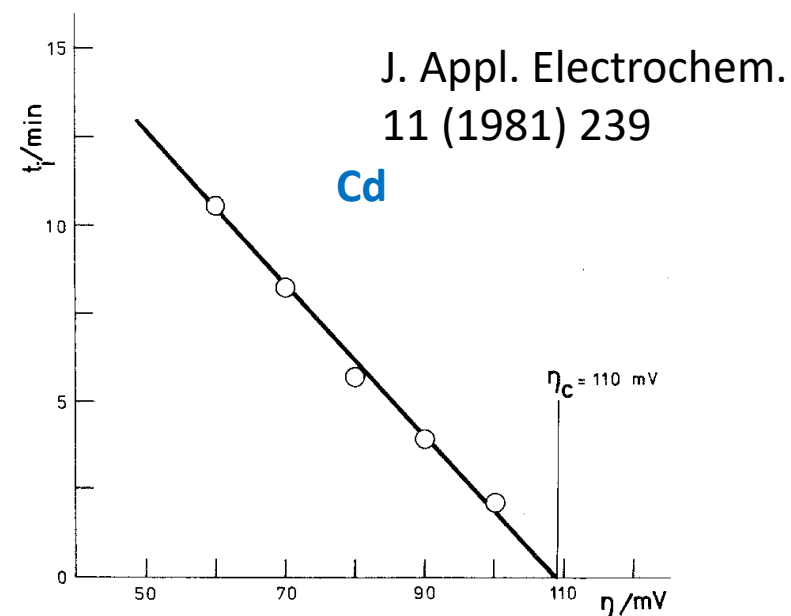




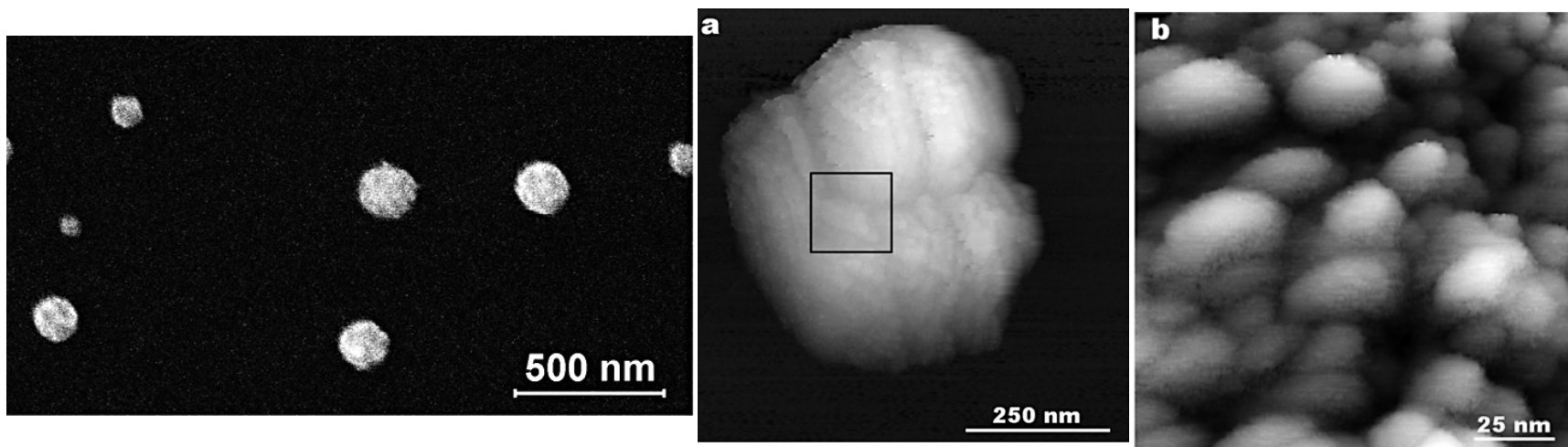
«Фрактальные» осадки»



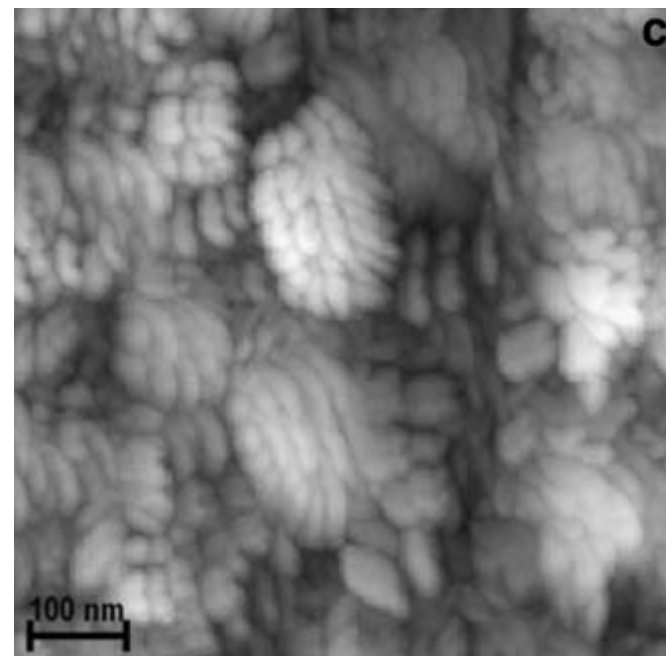
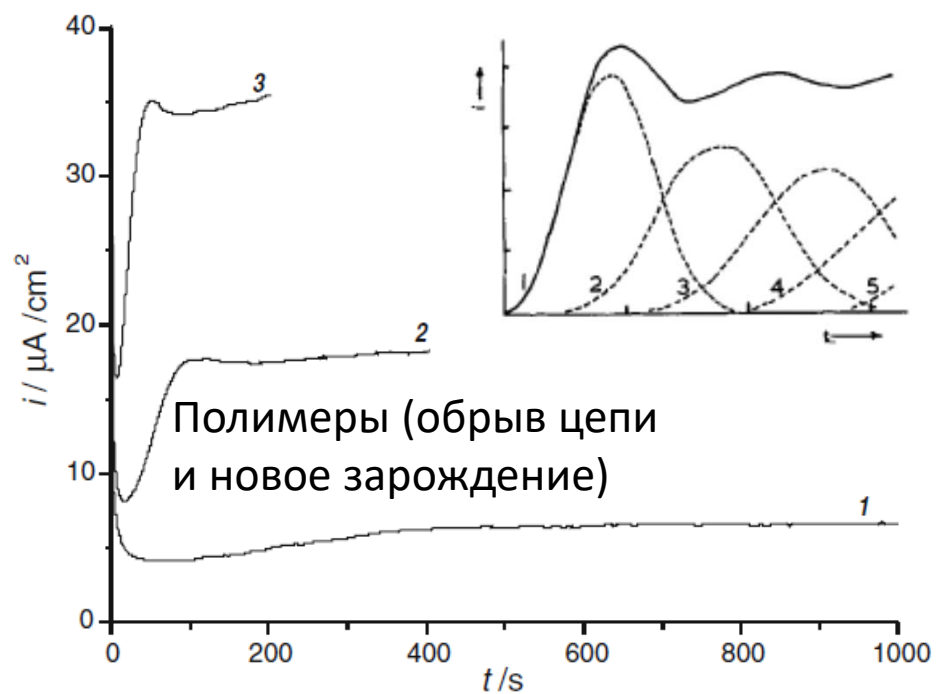
Chaos, Solitons & Fractals 6 (1995) 287

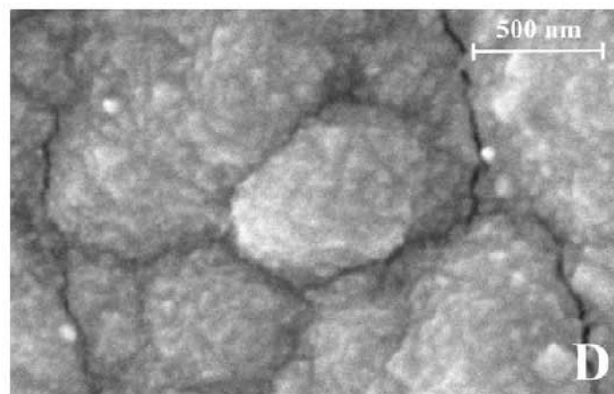
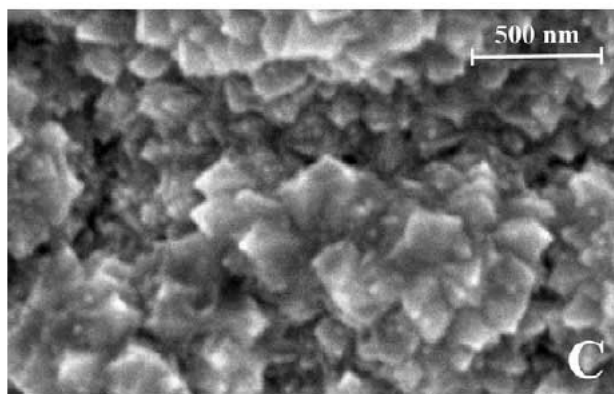
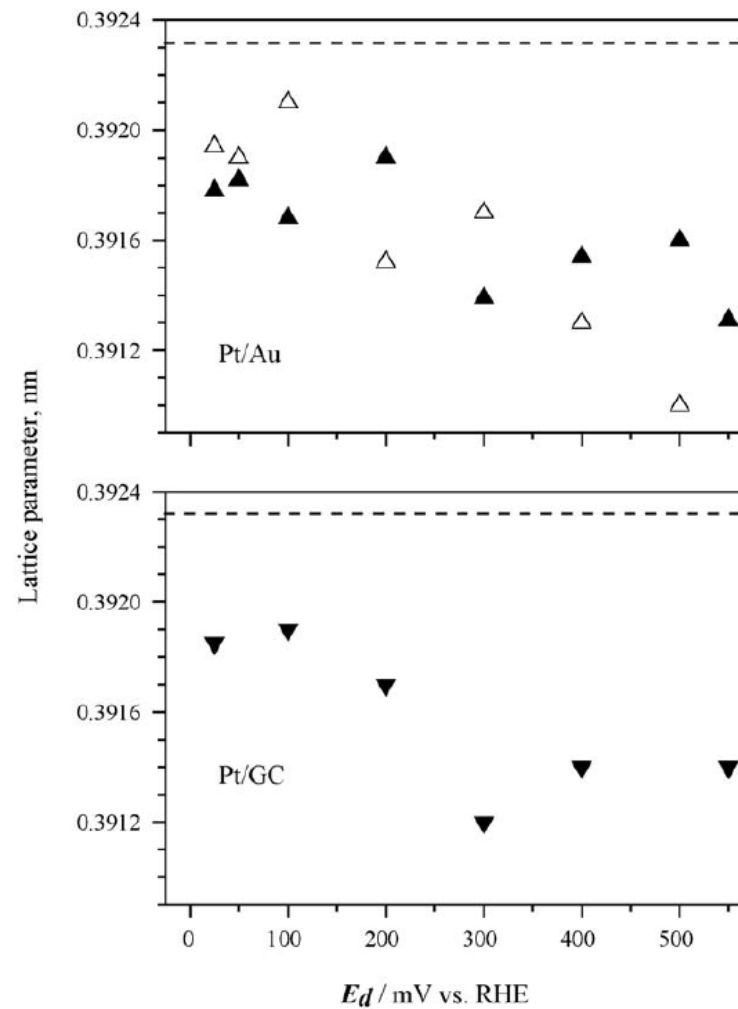
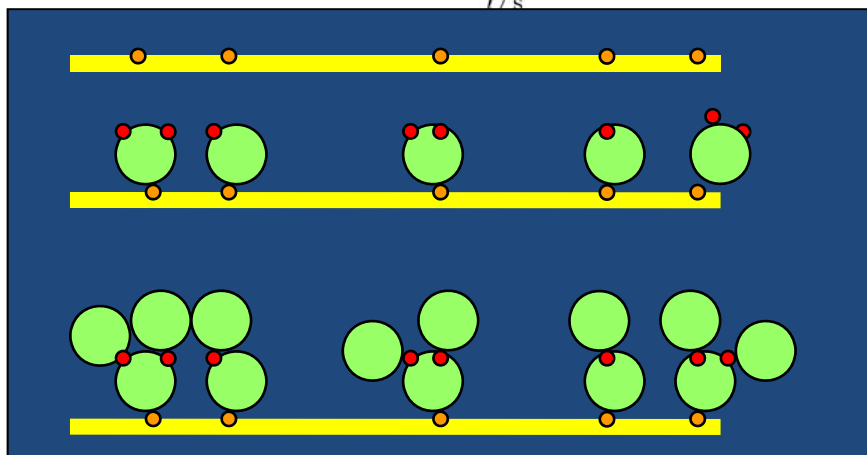
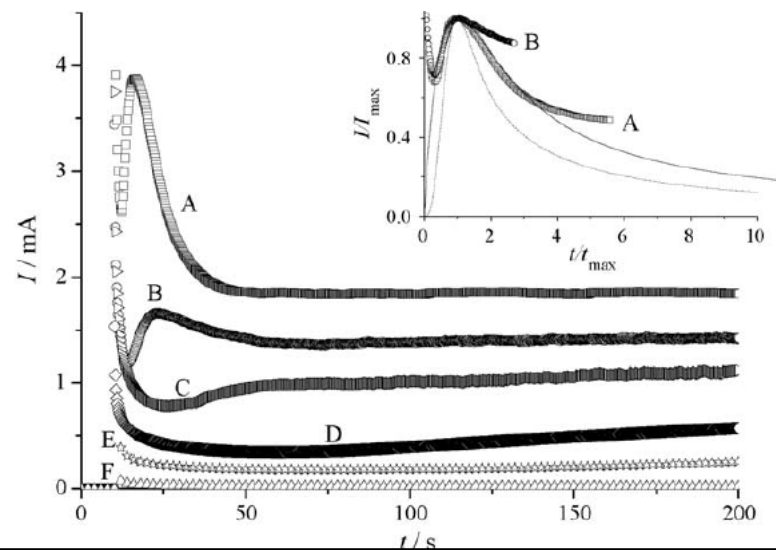


Вторичная нуклеация – возможная причина структурных несовершенств



Платиновые металлы из хлоридных электролитов – торможение первичного роста высвобождающимся хлоридом

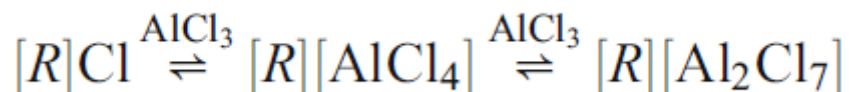




Компрессия решетки
в плотных сростках

Осаждение из неводных растворов и ионных жидкостей

1. Al-галогенидные – гидролиз, остальное более-менее хорошо.



Ionic liquids	Density/ (g/cm ³)	Viscosity/ cP	Conductivity/ (mS/cm ^b)	EW ^a / V
---------------	----------------------------------	------------------	--	------------------------

2. Air- and water-stable ILs

BMI-BF ₄	1.20	180	3.50	4.2
BMP-NTf ₂	1.41	85.0	2.20	4.6
P ₂₂₂₅ -NTf ₂	1.32	88.0	1.73	6.2
Me ₃ NBu-NTf ₂	1.41	116	1.40	4.5

3. Choline based DESs

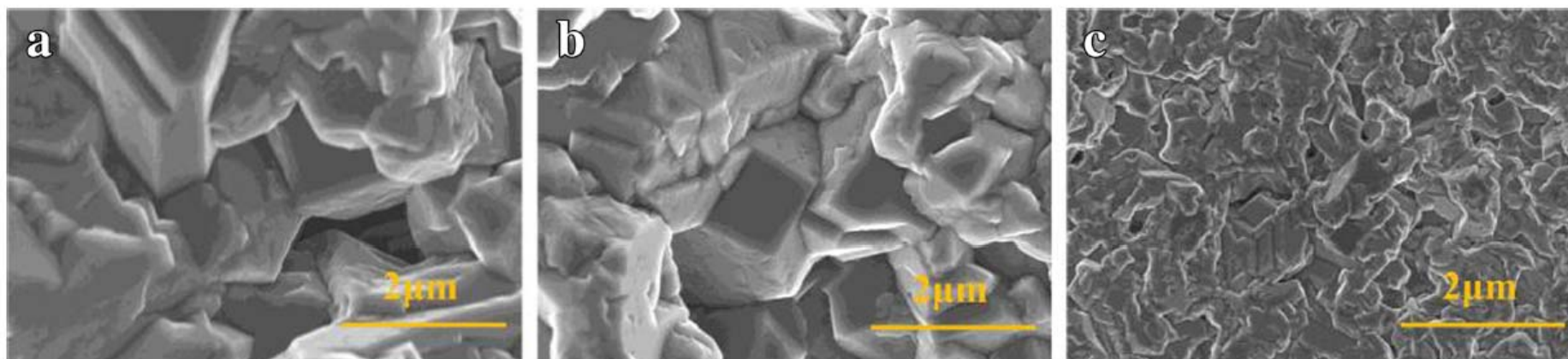
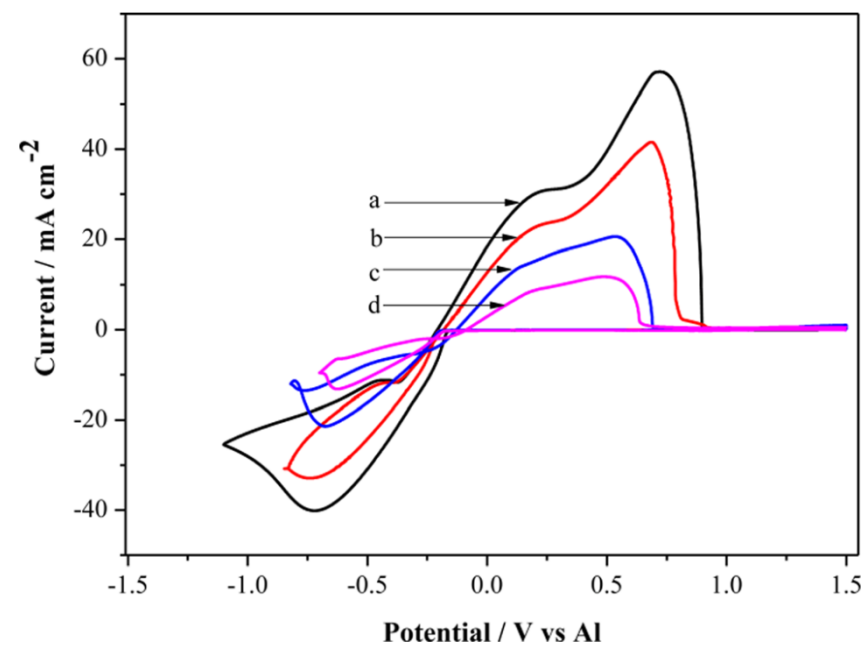
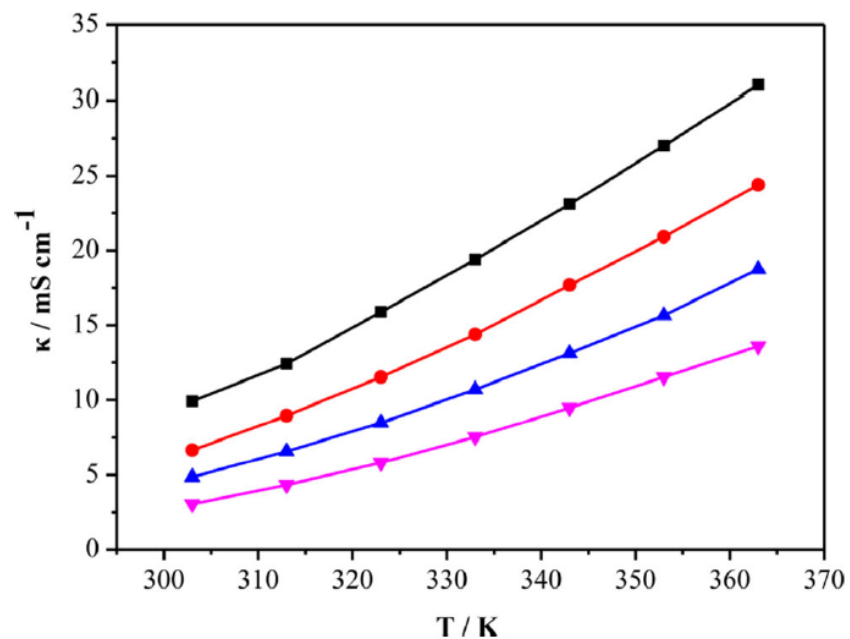
ChCl-Urea	1.19	620	0.12	2.5 ^b
ChCl-EG	1.11	93.0	2.00	2.5 ^b
Ch-NTf ₂	1.50	95.5	3.31	>4.0 ^c
(Ch,P ₂₂₂₅)-NTf ₂	1.33	—	2.33	>4.0 ^c



В.А. Плотников
(1873-1947)

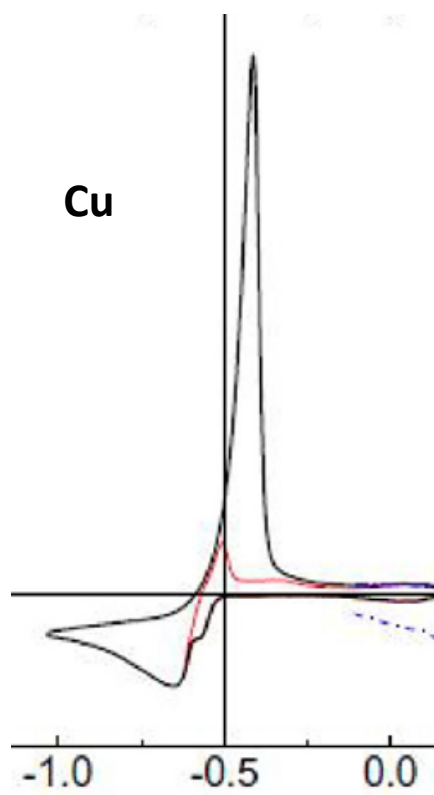
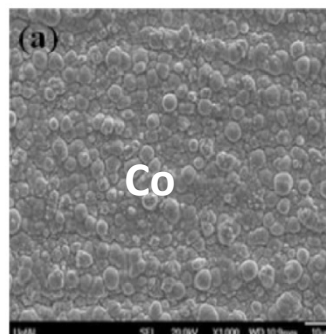
Al из AlBr₃ в EtBr,
ЖРФХО 3 (**1902!**) 466

Al-галогенидные – разные органические катионы



«Deep eutectic solvents»

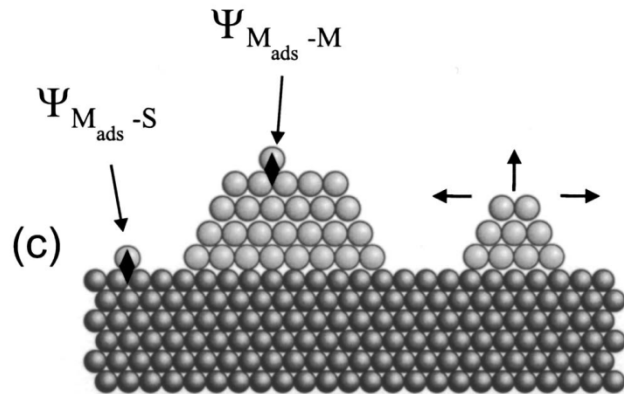
Type	Formula	Terms
I	$\text{Cat}^+\text{X}^- z\text{MCl}_x^-$	M: Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In
II	$\text{Cat}^+\text{X}^- z\text{MCl}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$	M: Cr, Co, Cu, Ni, Fe
III	$\text{Cat}^+\text{X}^- z\text{RZ}$	Z: CONH_2 , COOH , OH
IV	$\text{MCl}_x + \text{RZ} = \text{MCl}_{x-1}^+ \cdot \text{RZ} + \text{MCl}_{x+1}^-$	M: Al, Zn; Z: CONH_2 , OH



Alloy	DES	Substrate
Ni-Cu	ChCl/ethylene glycol	Copper foil
Co-Cr	ChCl/ethylene glycol	Mild steel sheets
Ni-Co-Sn	ChCl/urea	Copper foil
Ni-Mo and Co-Mo	ChCl/urea	Copper foil
Ni-Sn	ChCl/ethylene glycol and ChCl/maleic acid	Copper foil and mild steel sheets
Zn-Co	ChCl/urea	Copper foil
Ni-Zn	ChCl/urea	Copper foil
Cu-In	ChCl/urea	Molybdenum sheets
Cu-Sn	ChCl/urea	Platinum sheets

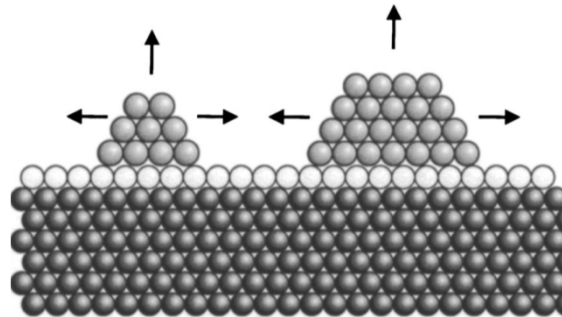
Адато́мы не образуются

Нуклеация на инородной поверхности (Volmer-Weber)

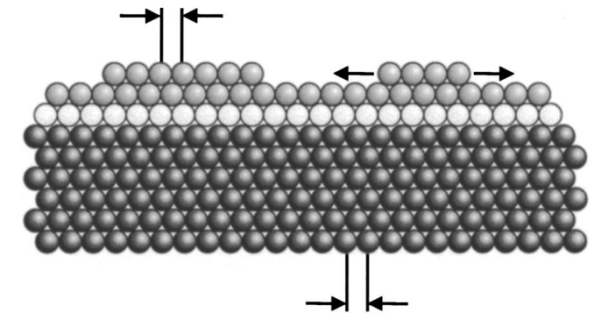


Адато́мы образуются

Нуклеация на слое адатомов (Stranski-Krastanov)



Послойный рост (Franck-van der Merwe)



Задача о независимом росте единичного зародыша
- начальный участок I, t – кривой (транзиента)

2-мерный рост:

$$I = 2zF\pi Mhk^2 t \rho$$

3-мерный рост:

$$I = 2zF\pi M^2 k^3 t^2 \rho^2$$

Мгновенная нуклеация, кинетический контроль. Полный ток на электроде умножением на **число центров N** .

Прогрессирующая нуклеация, при постоянстве вероятности зарождения:

$$N = N_0(1 - \exp(-At))$$

M. Fleischmann, H.R. Thirsk, Adv. Electrochem. And Electrochem. Eng. 3 (1963)

Зависимость от потенциала E

Замедлена стадия
переноса электрона

Замедлена стадия
подвода реагента

$$E = a + b \log i$$

$$i = i_{dif}(c_{local})$$

Скорость процесса
(плотность тока)

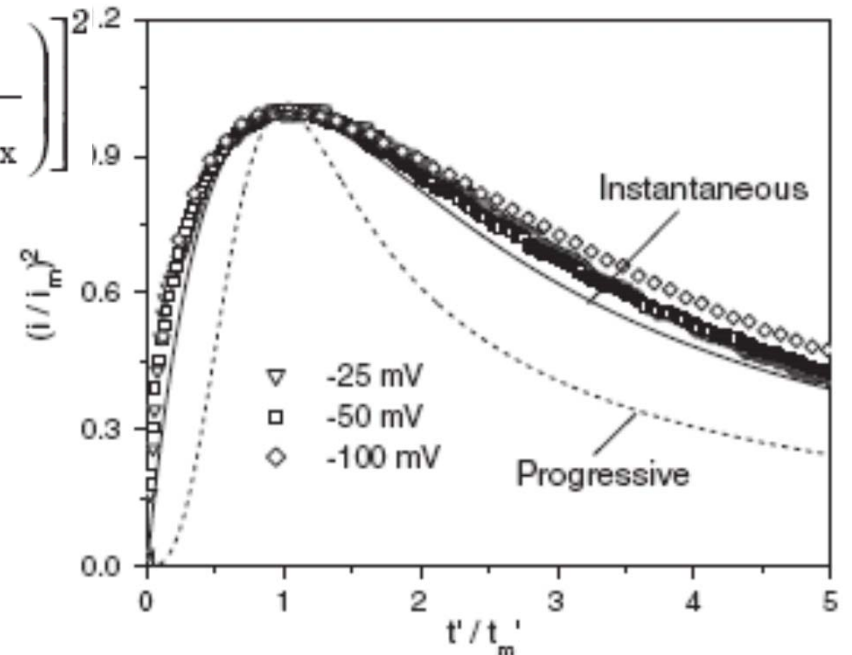
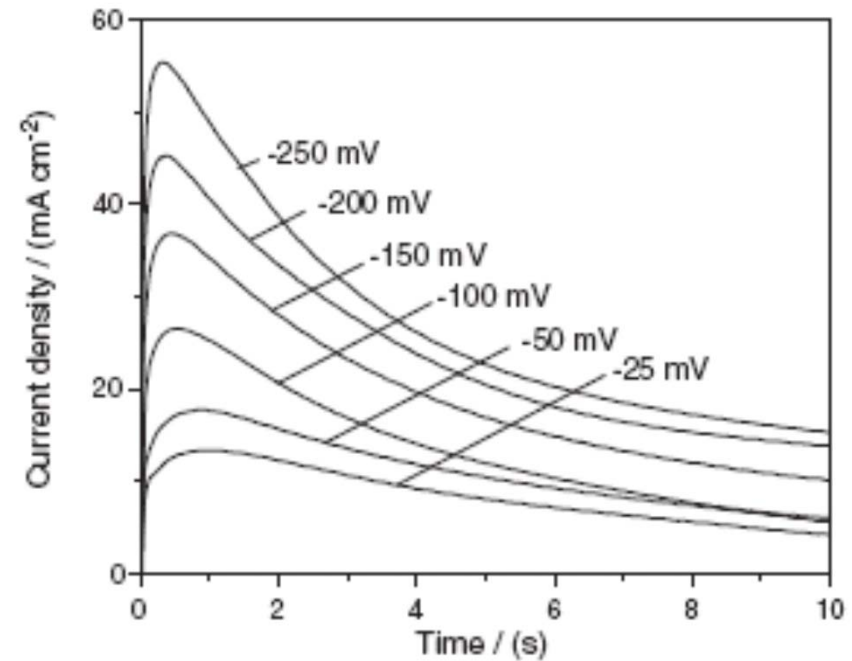
$$i = I/S$$

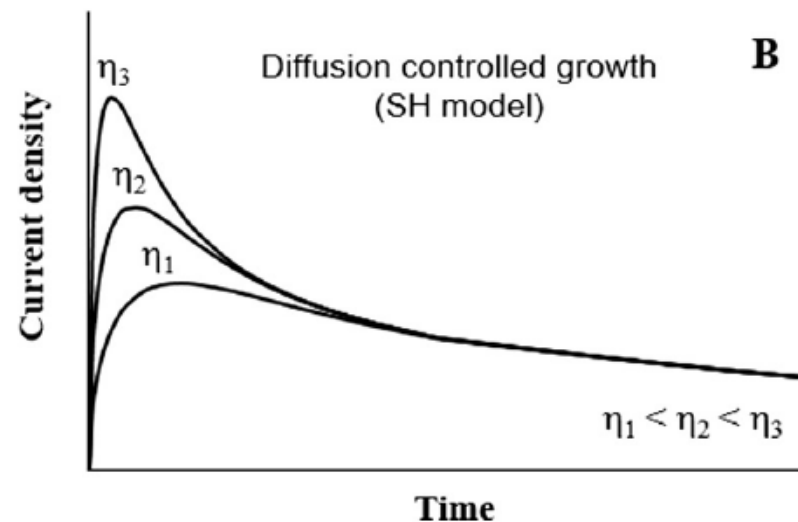
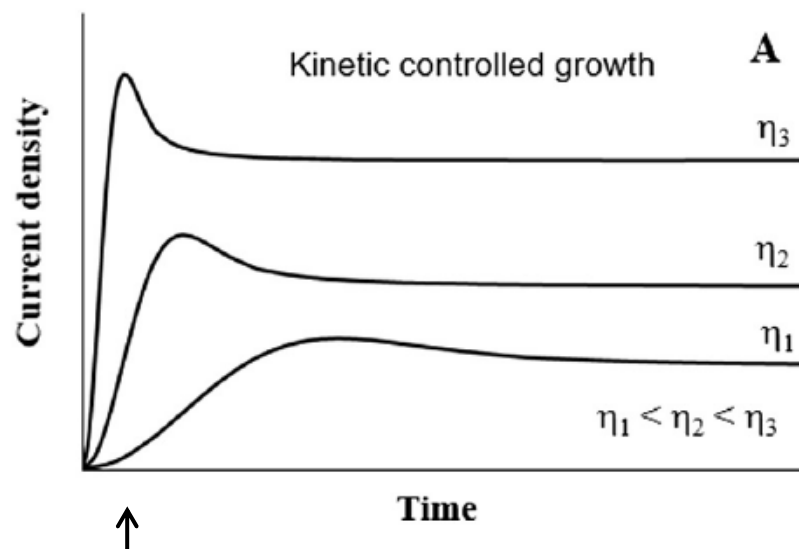
$$\left(\frac{I}{I_{\max}}\right)^2 = 1,9542 \frac{t_{\max}}{t} \cdot \left[1 - \exp\left(-1,2564 \frac{t}{t_{\max}}\right)\right]^{2.2}$$

Конкретный вид приведенного транзientа
зависит от

- природы медленной стадии
- геометрии зародыша
- геометрии роста

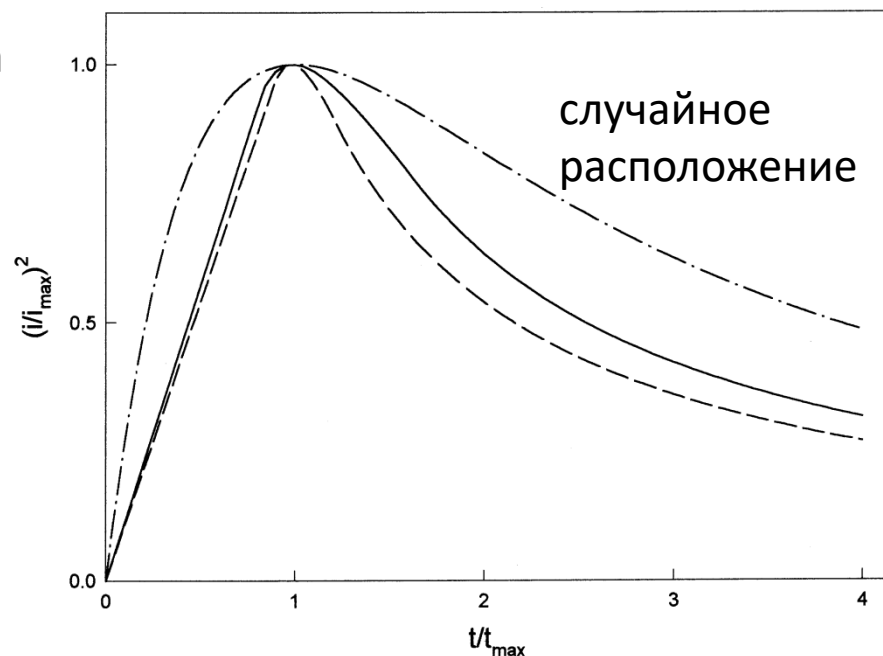
+ всегда надо проверять условие на абсолютные величины $t_{\max}$ и $I_{\max}$

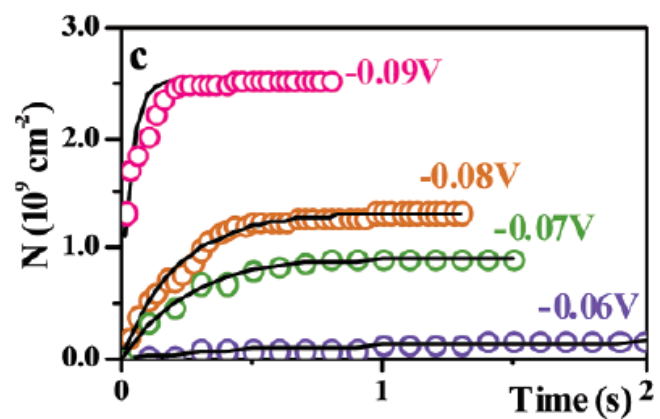
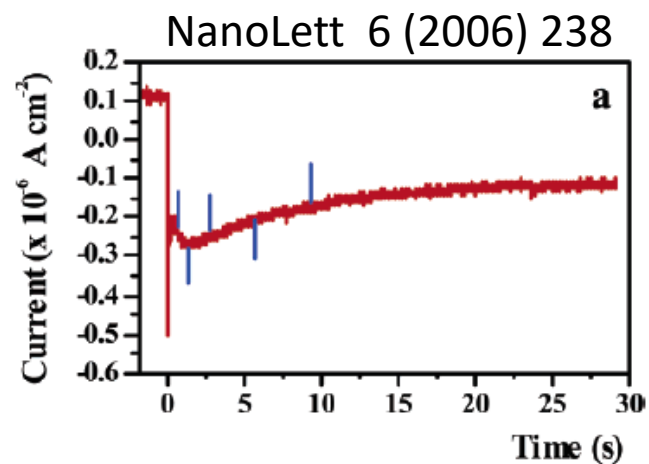
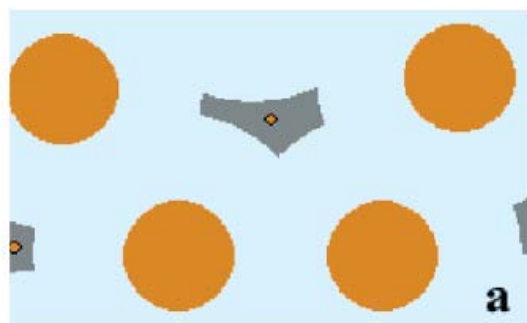
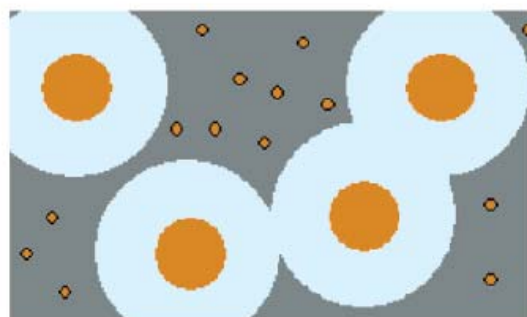
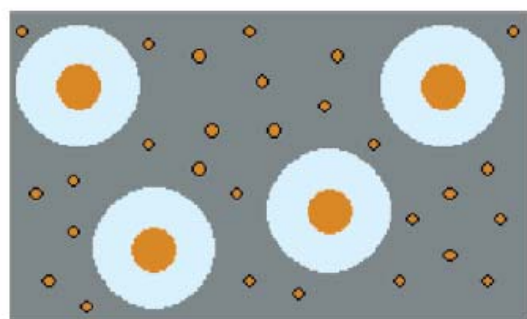
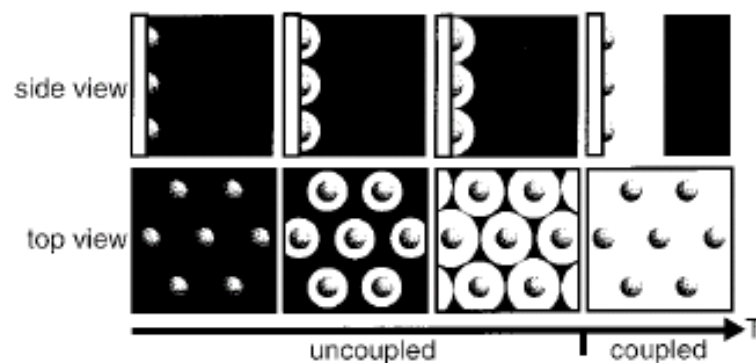




J. Electroanal. Chem. 818 (2018) 265 ! – здесь исправлены опечатки, которые затрудняли использование модели Исаева-Барабошкина для кинетического контроля.

J. Electroanal. Chem. 458 (1998) 253 –
- здесь рассмотрены варианты упорядоченного расположения центров (квадратная и гексагональная решетки)

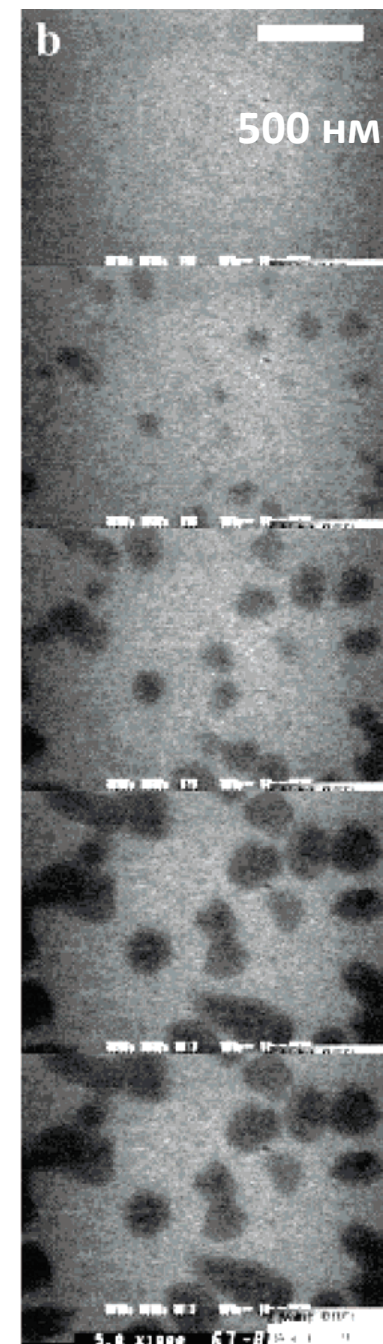




Прямая визуализация ставит под сомнение

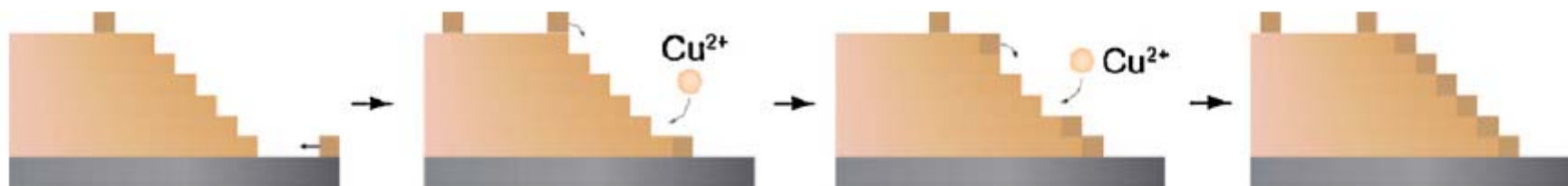
- случайное распределение центров,
- постоянство вероятности зарождения

TEM!

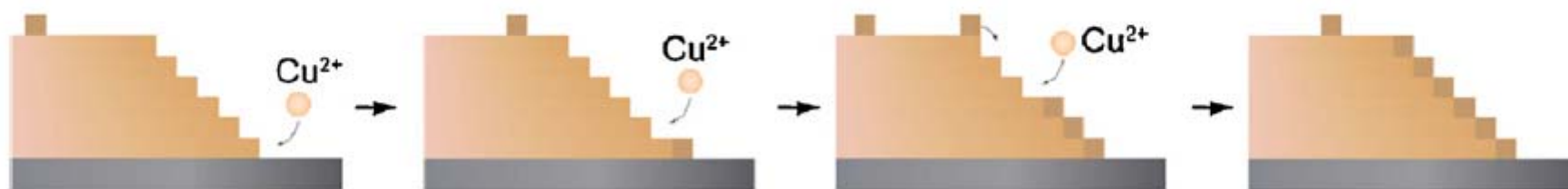


Дополнительная стадия – **поверхностная диффузия**

Electrochim. Acta 55 (2010) 4086



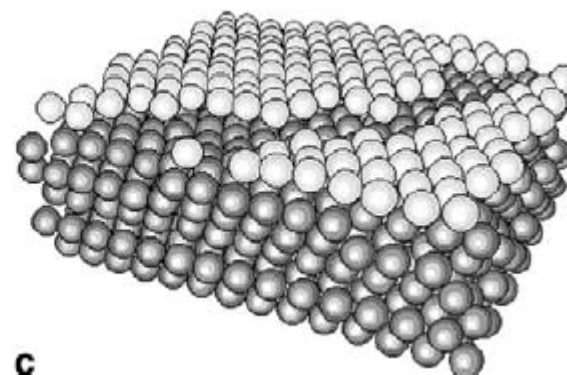
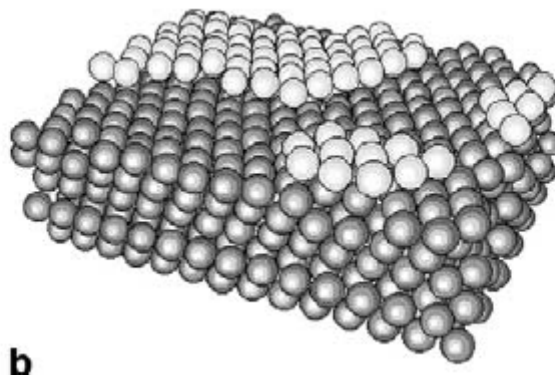
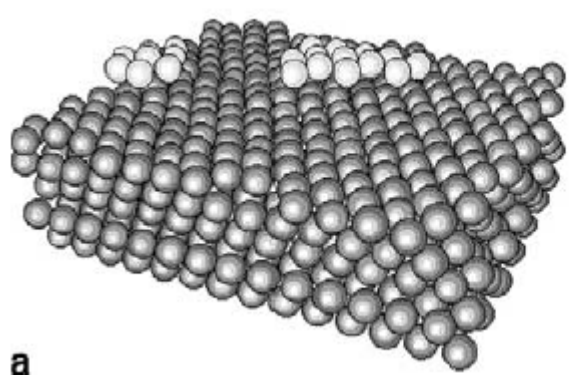
(a) rate limiting attachment of adatoms on substrate to island perimeter by surface diffusion ($r \propto t^{1/2}$)



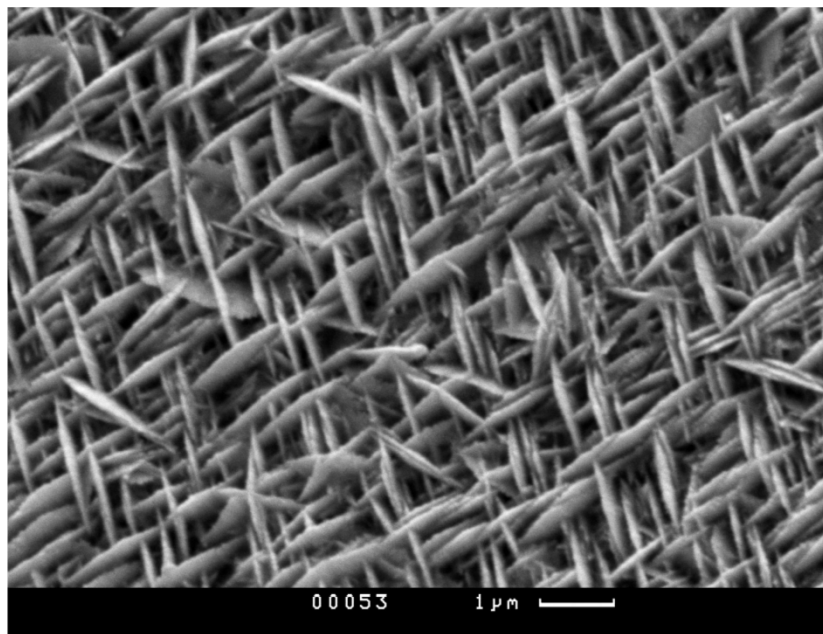
(b) rate limiting direct attachment to island perimeter ($r \propto t^1$)

Chem. Physics 320 (2006) 149

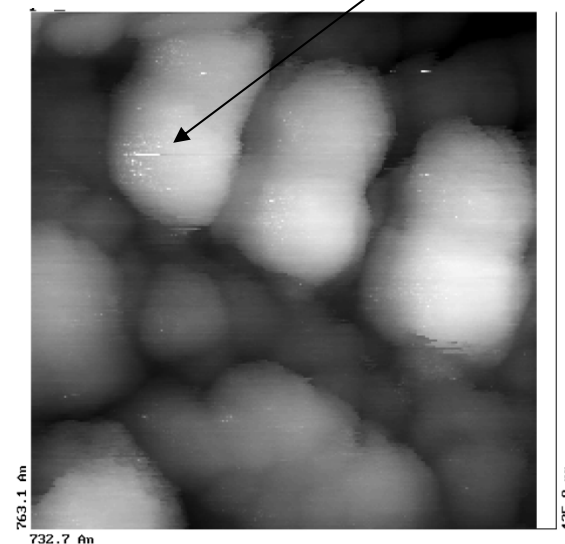
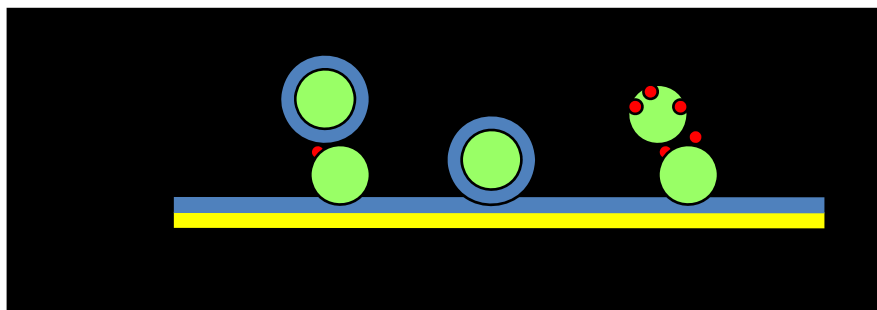
Актуальный инструмент – **молекулярная динамика**



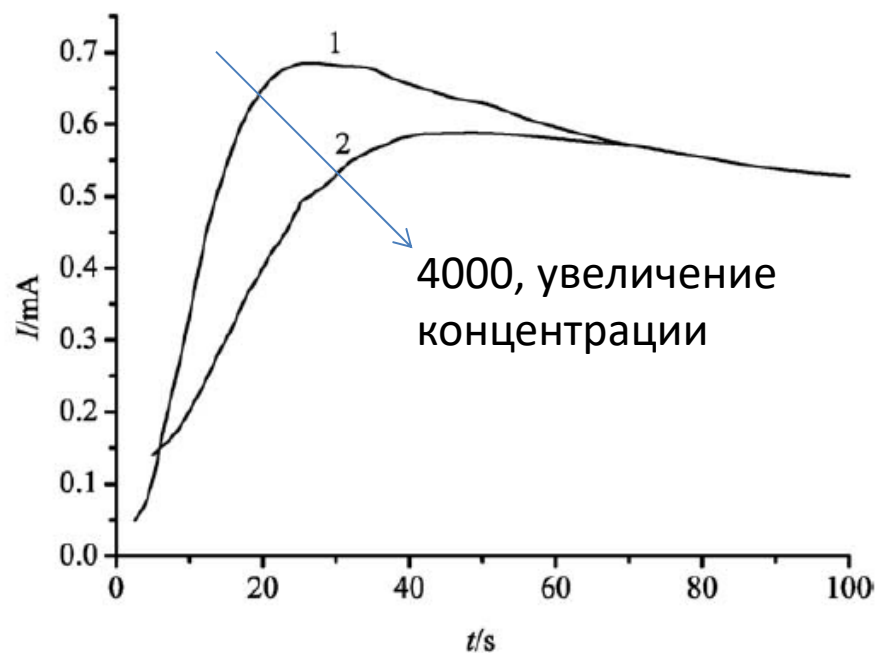
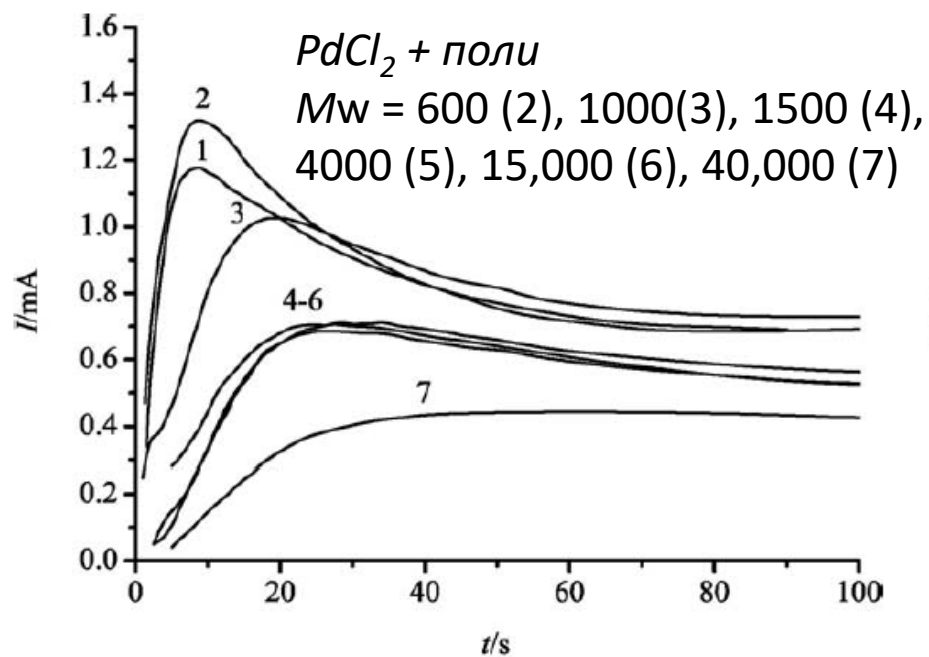
Квазitemплатирование: палладий - полиэтиленгликоль



5 nm



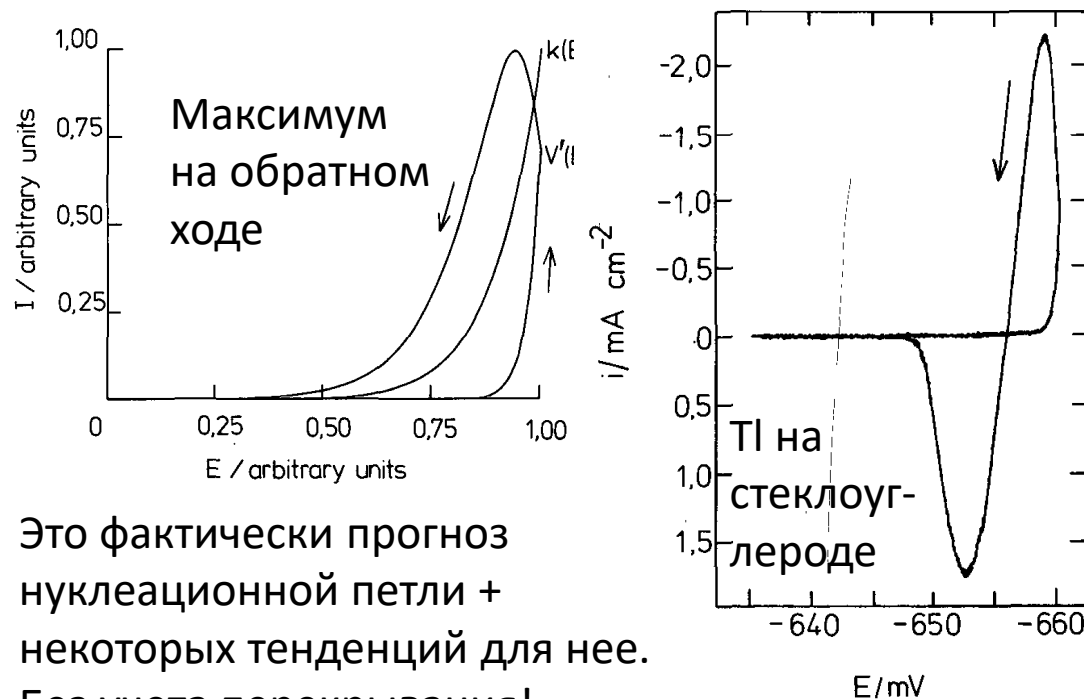
20



	мгновенная прогрессирующая		мгновенная прогрессирующая		
PEG M_w	$10^6 D_{ins} (cm^2 s^{-1})$	$10^6 D_{pr} (cm^2 s^{-1})$	$10^{-5} N (cm^{-2})$	$10^{-5} N_s (cm^{-2})$	$10^6 I_m^2 t_m (A^2 s)$
No PEG	7.2	4.5	1.7	4.5	12.5
600	8.9	5.6	1.5	3.8	15.3
1000	12.2	7.7	0.46	1.2	21.1
	8.7	5.5	0.87	2.2	15
1500	8.0	5.0	0.52	1.3	13.8
4000	7.5	4.7	0.55	1.4	12.9
4000 ^a	10.1	6.3	0.23	0.6	17.4
15000	8.5	5.3	0.47	1.2	14.6
40000	6.1	3.8	0.34	0.9	10.54

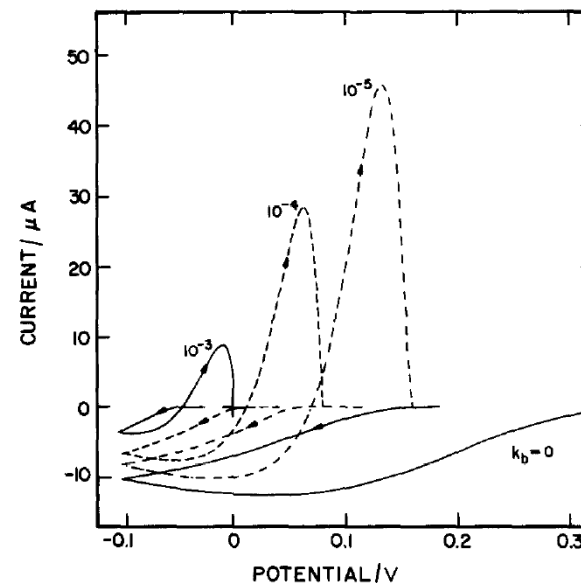
PS О нуклеации и росте в режиме развертки

J. Electroanal. Chem. 159 (1983) 267



Это фактически прогноз нуклеационной петли + некоторых тенденций для нее. Без учета перекрывания!

J. Electroanal. Chem. 243 (1988) 57



Численное моделирование для диффузионного и смешанного режимов.