

Электроосаждение и интеркаляция

Понятия и явления:

- пересыщение
- активный центр
- нуклеация и рост фазы
- вторичная нуклеация

Что можно осаждать? Все, т.е.

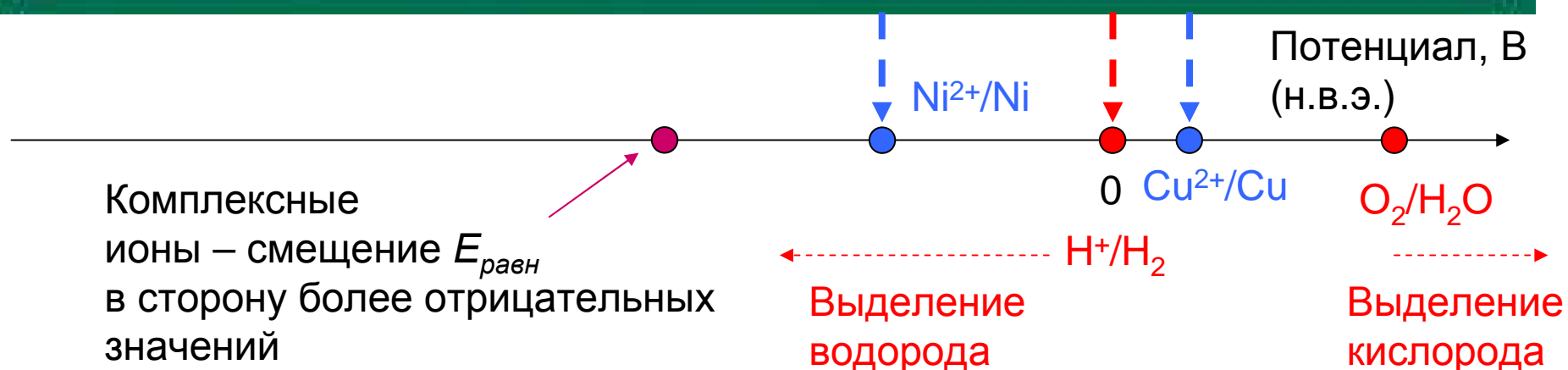
- металлы и сплавы
- полупроводники
- диэлектрики

Электрохимически интеркалируемые материалы

- для хранения водорода
- для электрохромных устройств и сенсоров
- для источников тока

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	-2,35	-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 (способность отдавать электроны) уменьшается, а окислительная способность их катионов (способность присоединить электроны) увеличивается в указанном ряду слева направо.



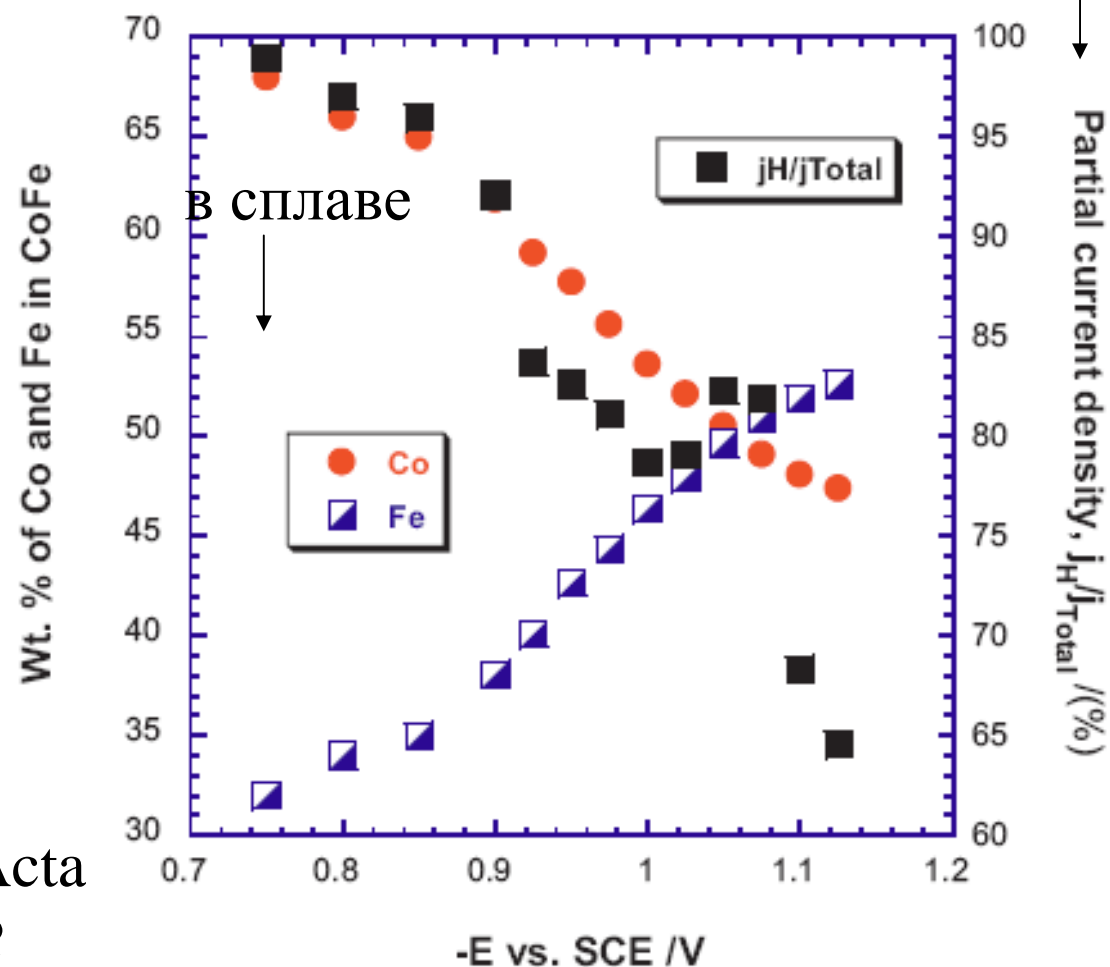
1. Электролиты на основе простых солей.
2. Электролиты на основе комплексных соединений.
3. Электролиты с блескообразующими добавками.

Электролиты на основе неводных растворителей
и низкотемпературных расплавов

Composition of the plating solution.

Compound/condition	Value
NH ₄ Cl	0.3 M
H ₃ BO ₃	0.4 M
Saccharin as Na-salt	0.004 M
CoSO ₄ ·7H ₂ O	0.05 M
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.0072–0.065 M
pH	2.3 ± 0.02
Temperature	23 ± 0.5 °C

Параллельный процесс:
выделение водорода



Electrochimica Acta
58 (2011) 25–32

пример

Пересыщение \rightarrow Образование зародыша (nucleus)

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c^*}{c_H}$$

Работа образования новой поверхности:

$$A = -\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4\pi r^3}{3V_M} RT \ln \frac{c^*}{c_H} \xrightarrow{d(\Delta G)/dr = 0} RT \ln \frac{c^*}{c_H} = \frac{2\sigma V_M}{r_3}$$

Формула Томсона

$$\ln I = \text{const} - \frac{k_1}{\eta^2} \xleftarrow{3D} r_3 = \frac{2\sigma V_M}{nF\eta}$$

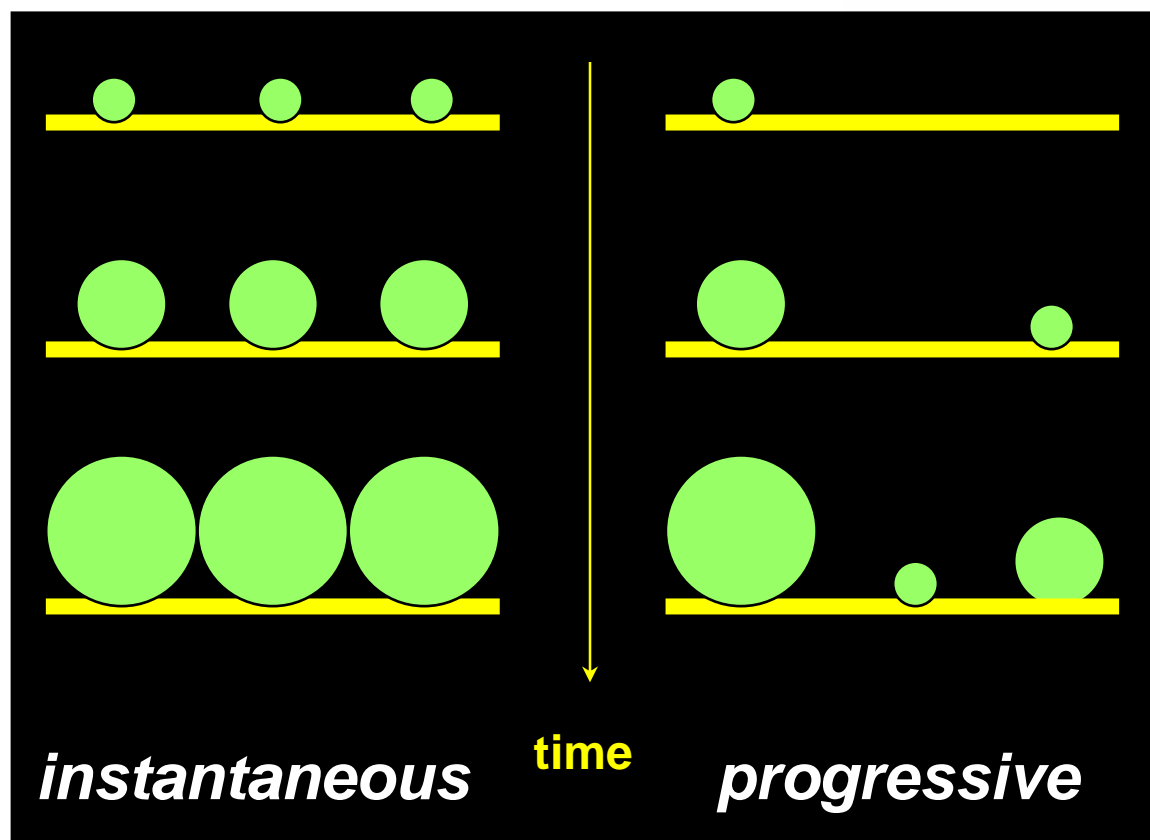
$$\ln I = \text{const}_1 - \frac{k_2}{\eta} \xleftarrow{2D}$$

Активные центры

$$N = N_0 [1 - \exp(-At)] \longrightarrow I = nFkS(t).$$

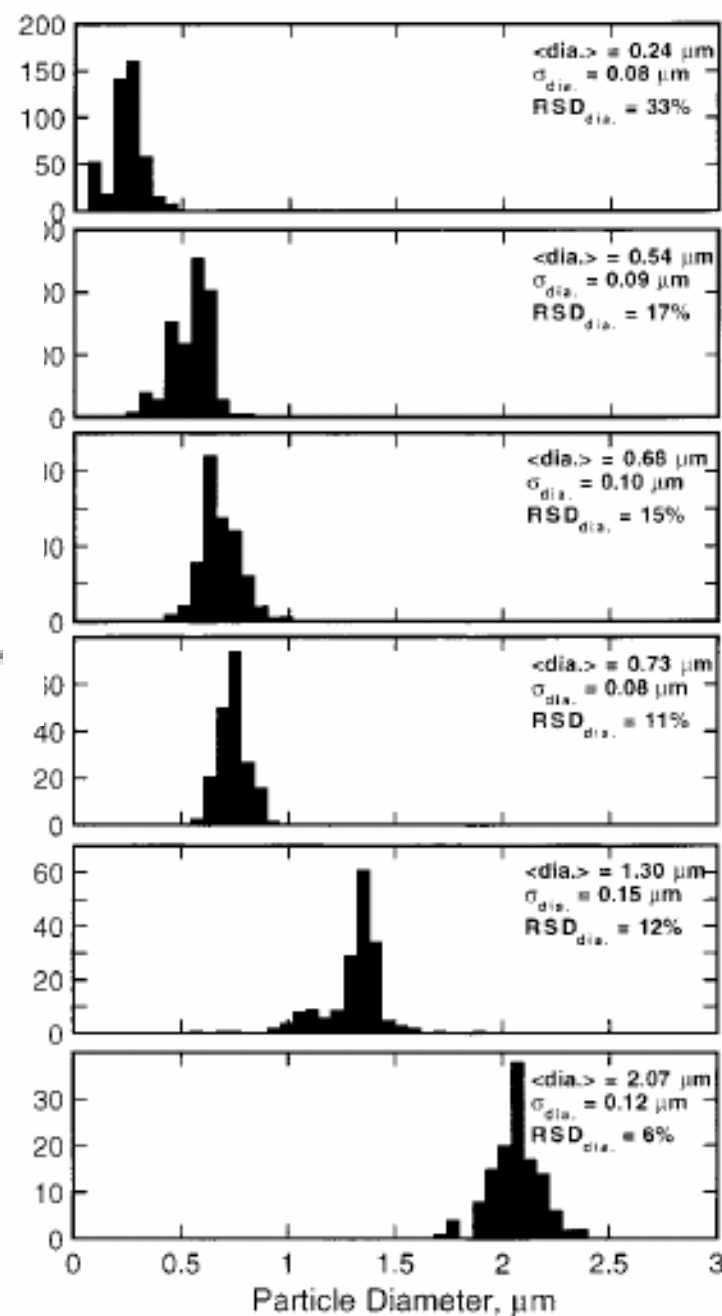
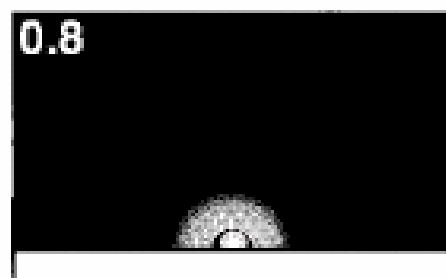
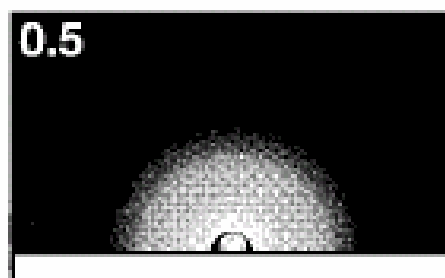
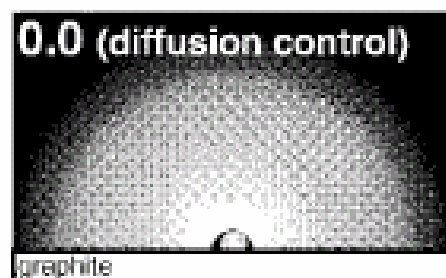
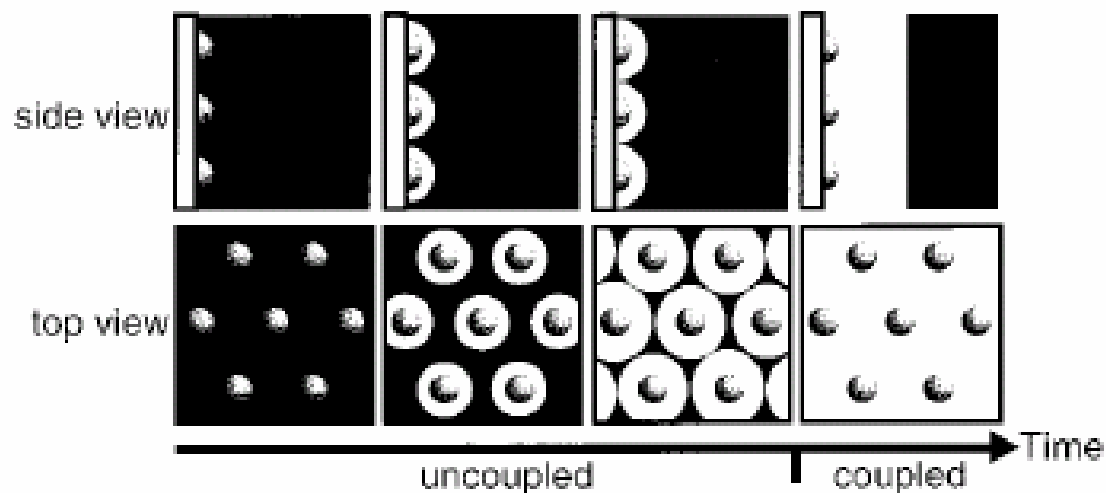
Перекрытие

$$I = \text{const} \cdot t^n \exp(-\text{const}' \cdot t^m)$$



$M(t)$ – по закону
Фарадея

Контроль размера частиц (прямой независимый метод)

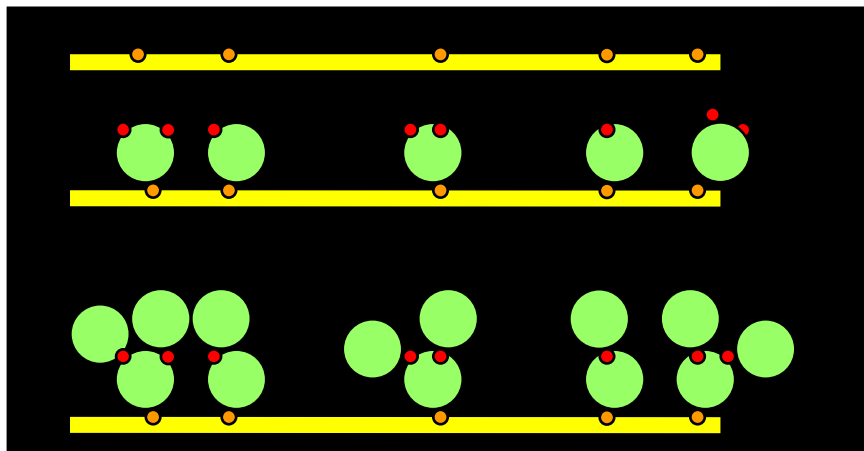
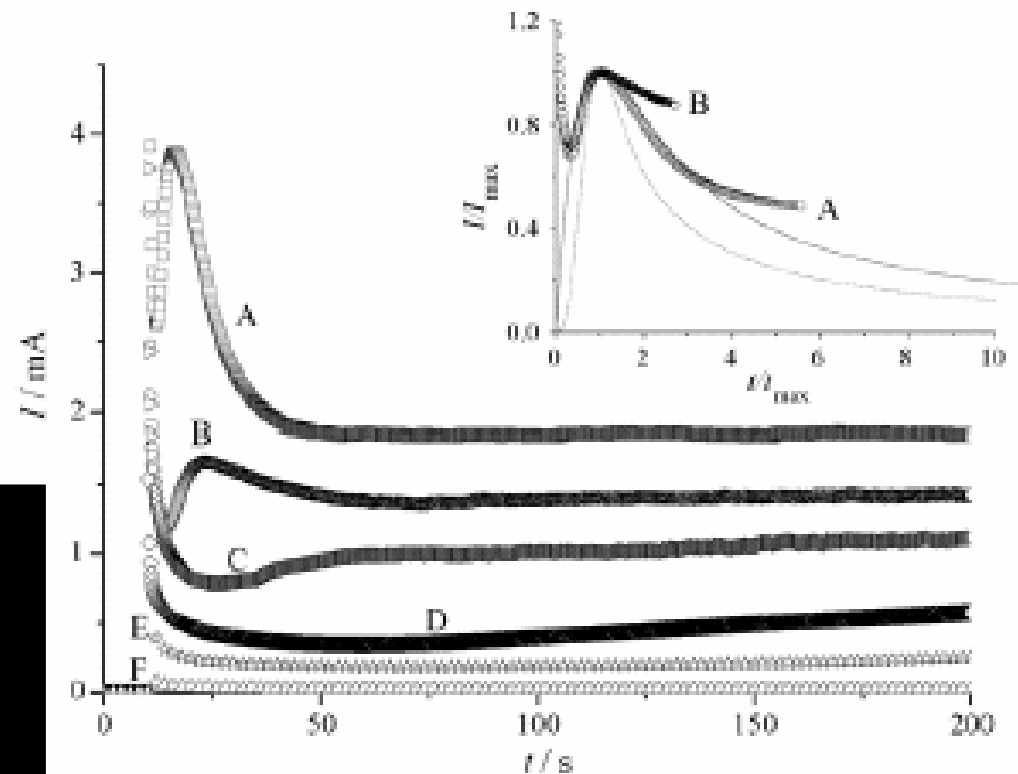
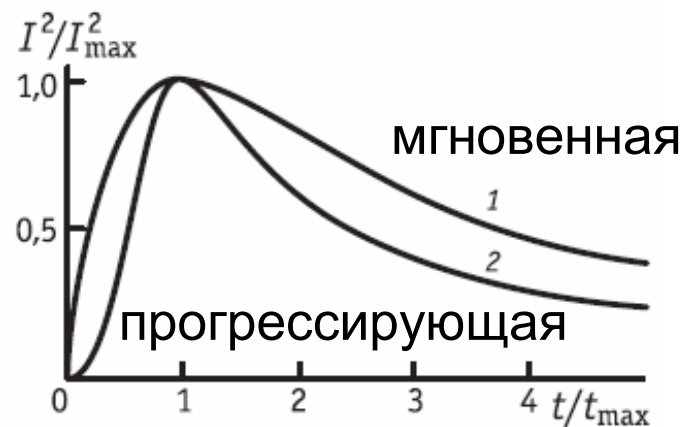


Наклоны на начальных участках I,t-кривых (current transients)

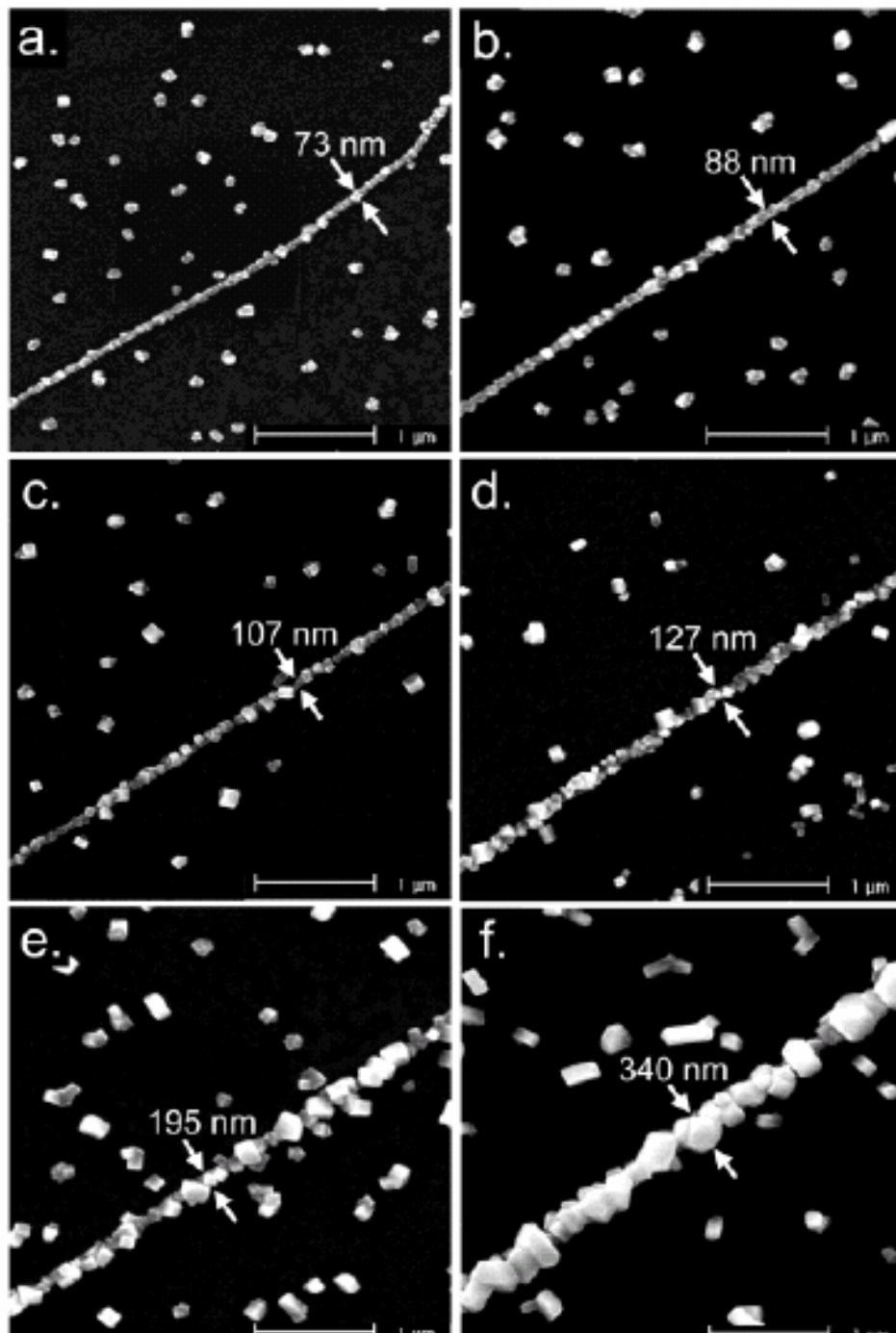
n	Контроль	Геометрия зародыша (роста)	Характер нуклеации
0	Диффузионный	$2D$	Мгновенная
1/2	Диффузионный	$3D$	Мгновенная
1	Кинетический	$2D$	Мгновенная
1	Кинетический	$1D$	Прогрессирующая
1	Диффузионный	$2D$	Прогрессирующая
3/2	Диффузионный	$3D$	Прогрессирующая
2	Кинетический	$3D$	Мгновенная
2	Кинетический	$2D$	Прогрессирующая
3	Кинетический	$3D$	Прогрессирующая

Анализ транзиентов тока в приведенных координатах
(один из многочисленных примеров)

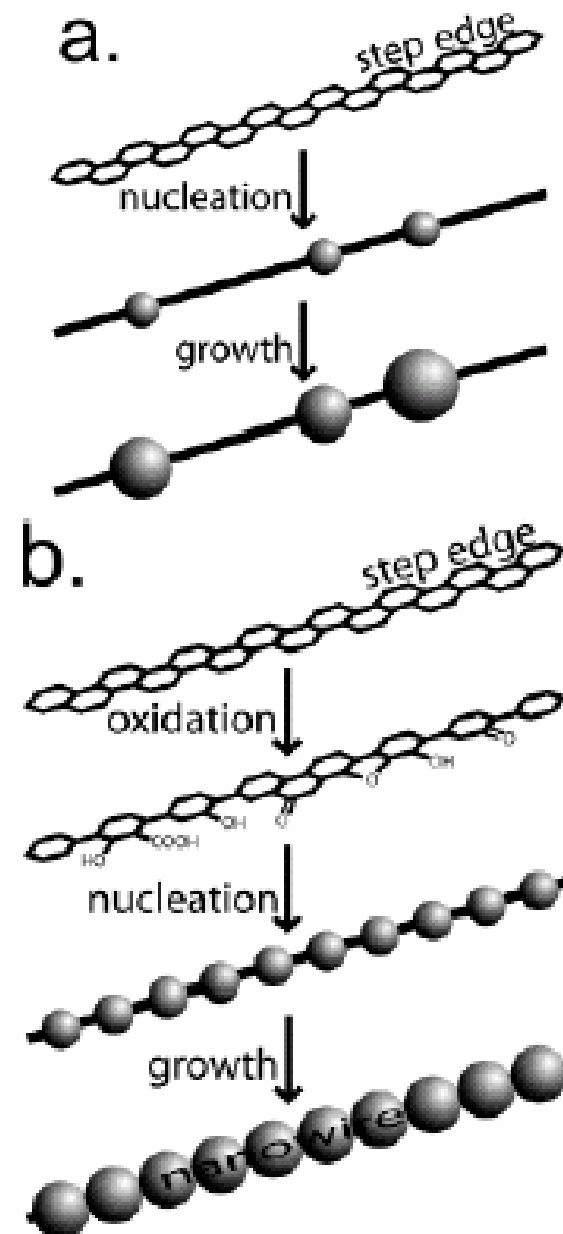
$$\left(\frac{I}{I_{\max}}\right)^2 = 1,9542 \frac{t_{\max}}{t} \cdot \left[1 - \exp\left(-1,2564 \frac{t}{t_{\max}}\right)\right]^2$$



вторичная нуклеация
(рост дендритов)



«Step decoration»

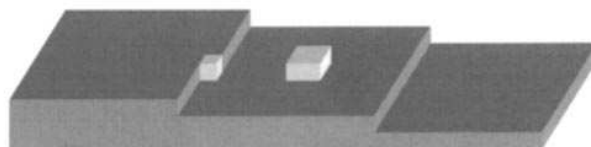


Electrode Potential E

Bare stepped
substrate



E_{0D} system
Decoration of
point defects by
0D Systems



E_{1D} system
Decoration of
monatomic steps
by 1D Systems



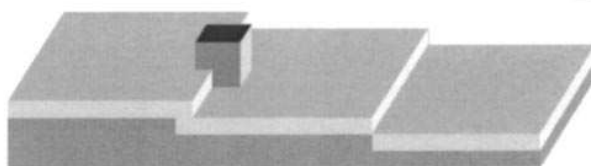
Formation of
expanded gas-
like 2D Systems



E_{2D} system
Formation of
condensed 2D
Systems



E_{3D} system
Formation of
3D Systems



«дофазовое»
осаждение
(underpotential
deposition, UPD)

Фазовое осаждение

Осаждение соединений



Катодная
электрокристаллизация



Анодная электро-
кристаллизация

Различие растворимостей окисленной и восстановленной форм



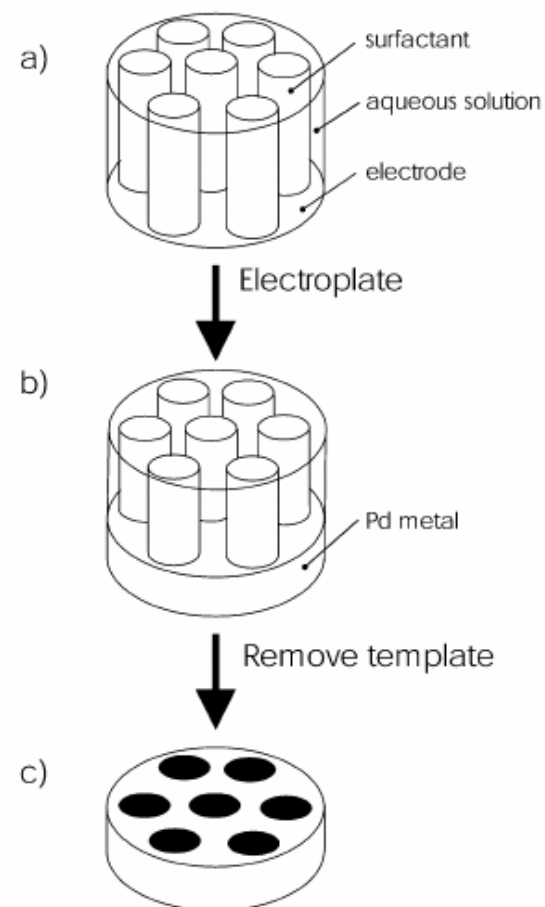
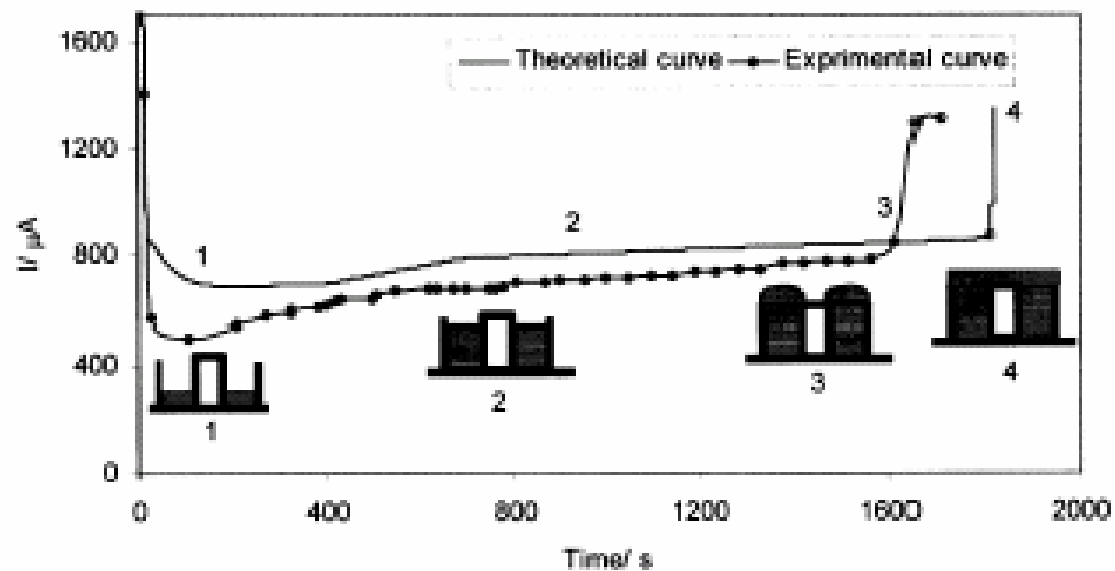
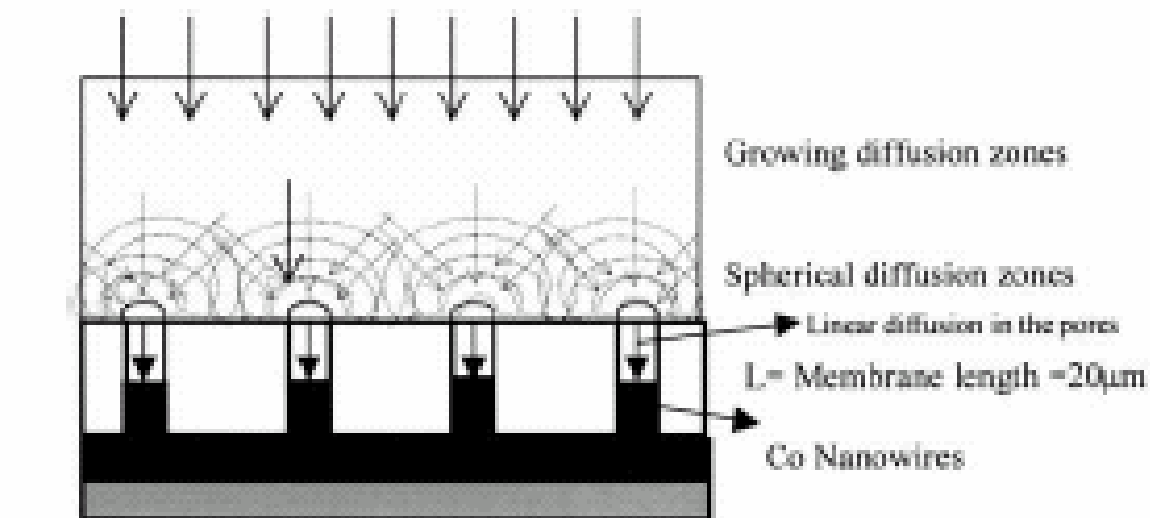
Метастабильный раствор
изополивольфраматов в
кислоте



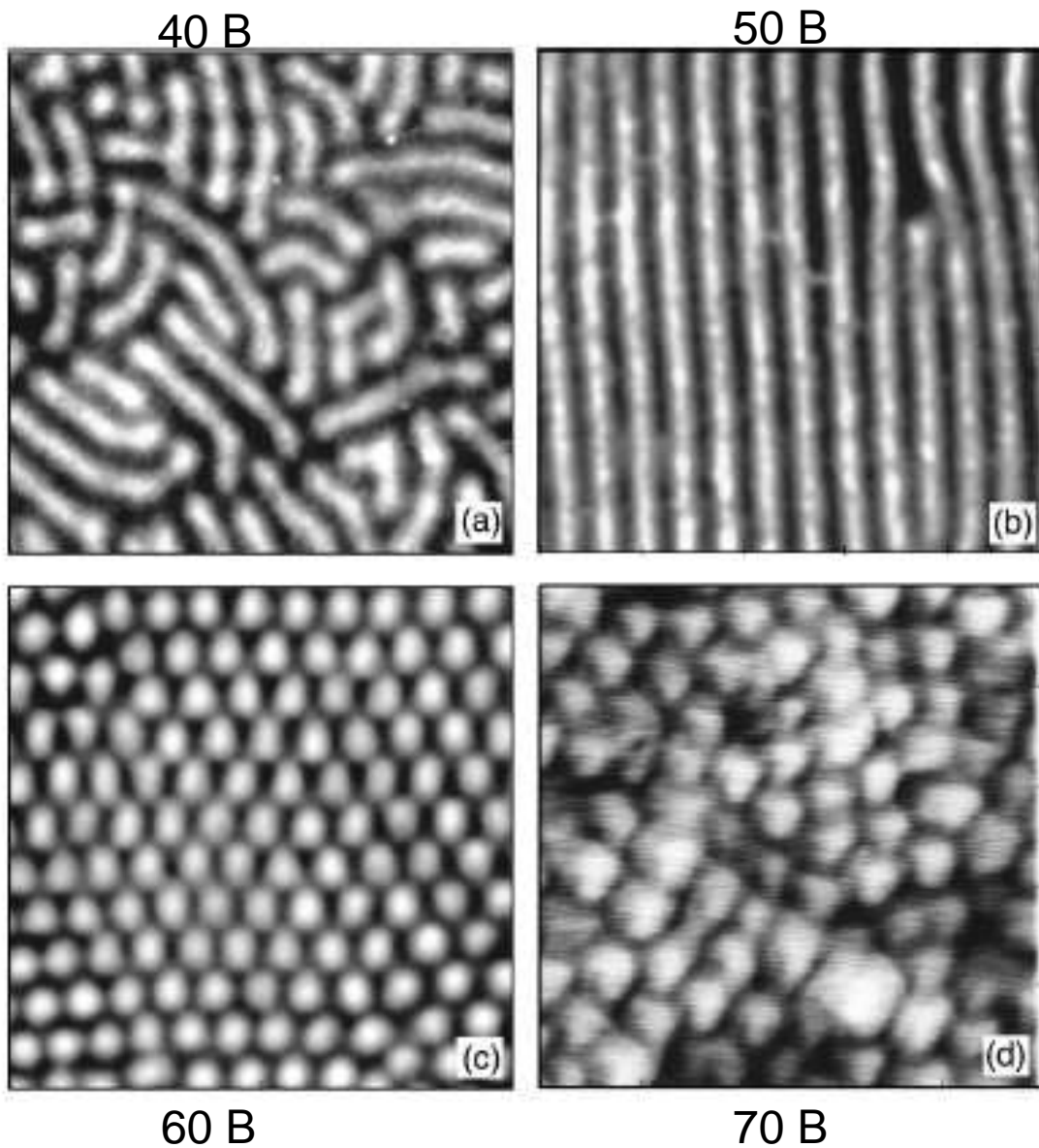
Единственных путей
нет

Матрицы:

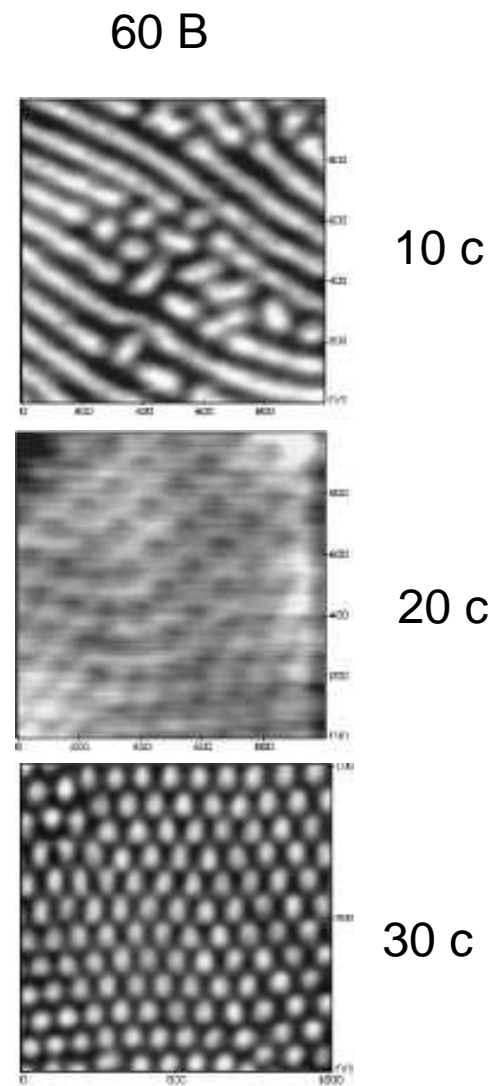
- твердые неорганические
- полимерные
- жидкие кристаллы



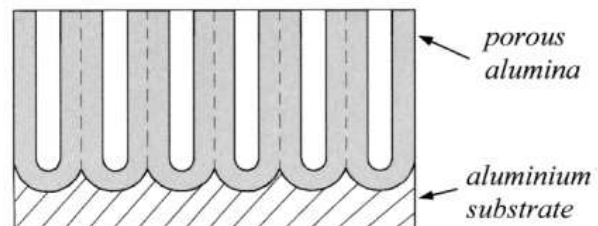
Упорядочение при анодировании алюминия



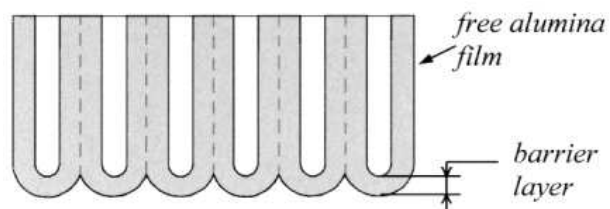
Этанол+вода+HClO₄



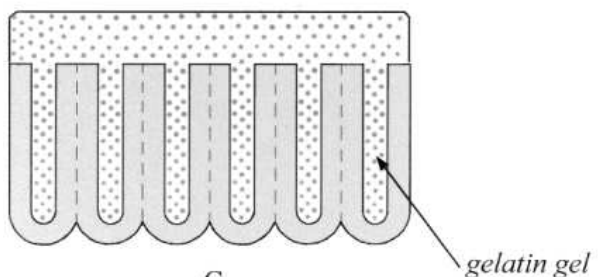
Phys. Rev. B 56 (1997) 12608



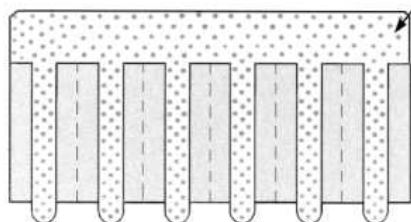
A



B



C

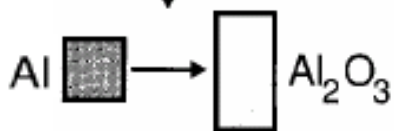
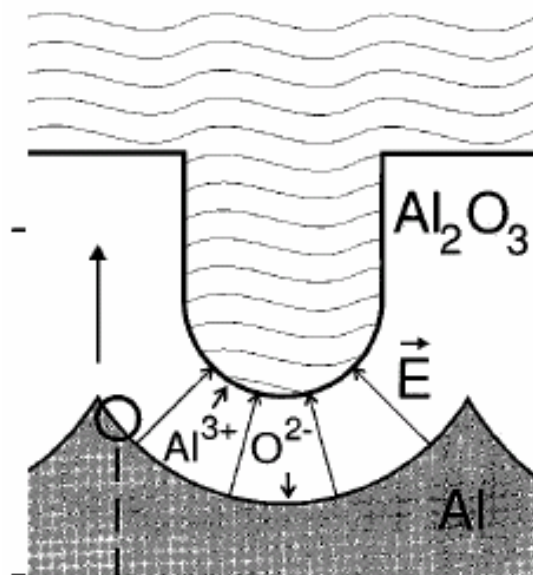


D



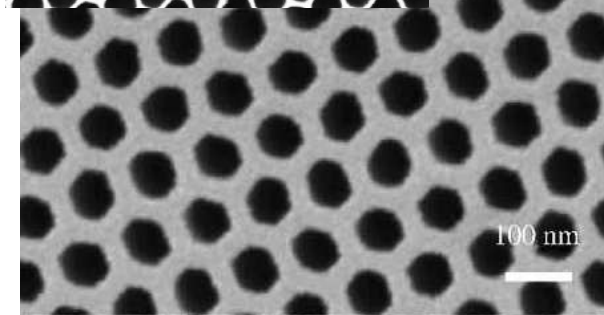
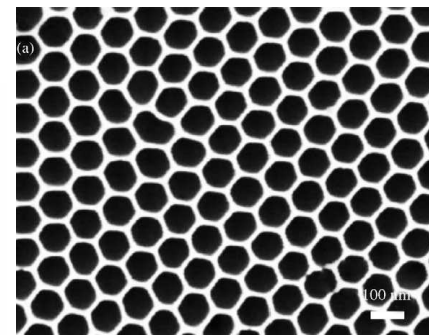
E

При гексагональном упорядочении возникает возможность формирования вертикальных пор

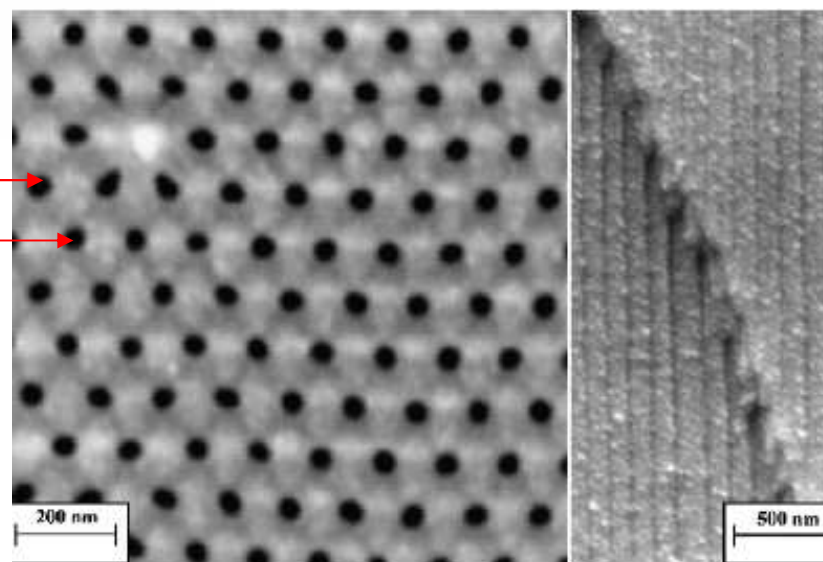


60-150 нм

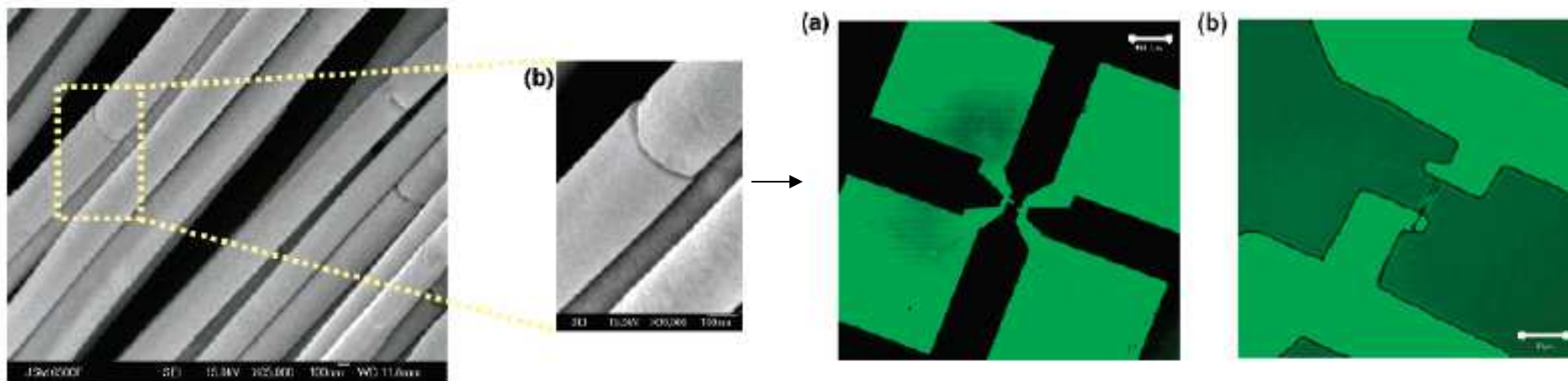
до 100-150 мкм



Диаметры от 15-20 нм

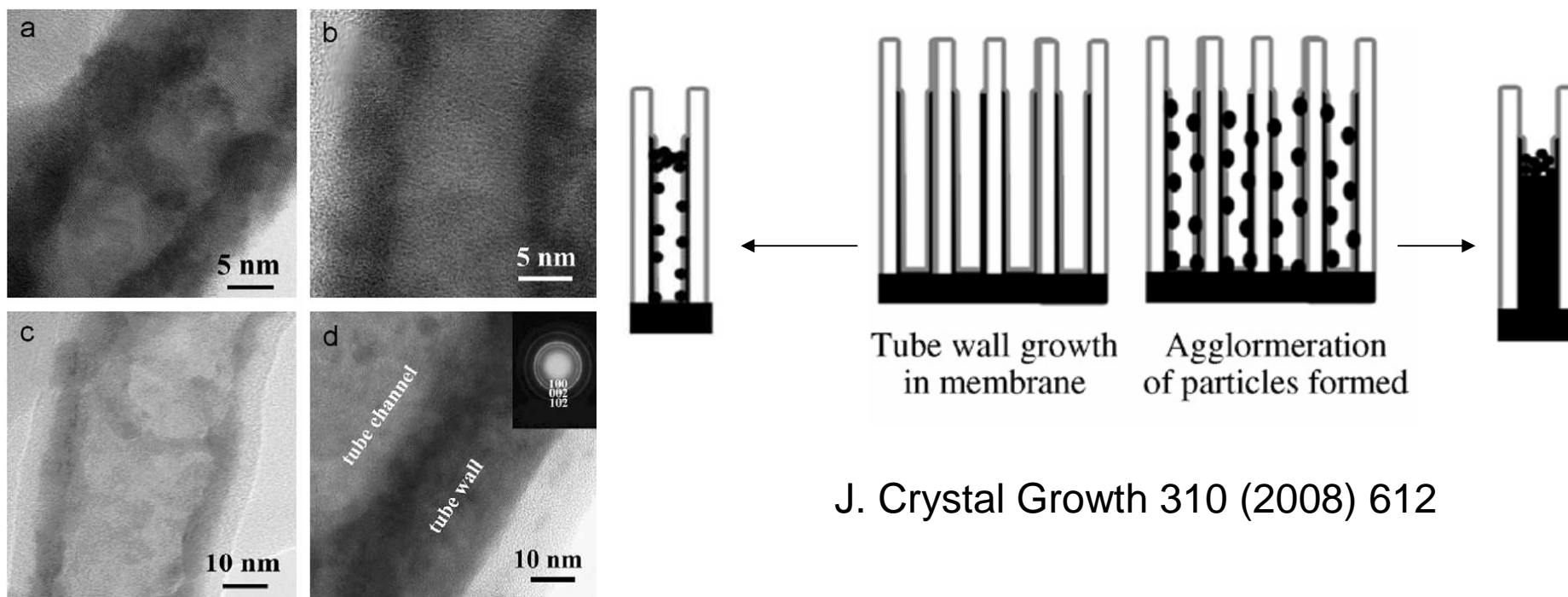


Золото в оксидно-алюминиевых матрицах



Anal. Chem. 78 (2006) 951

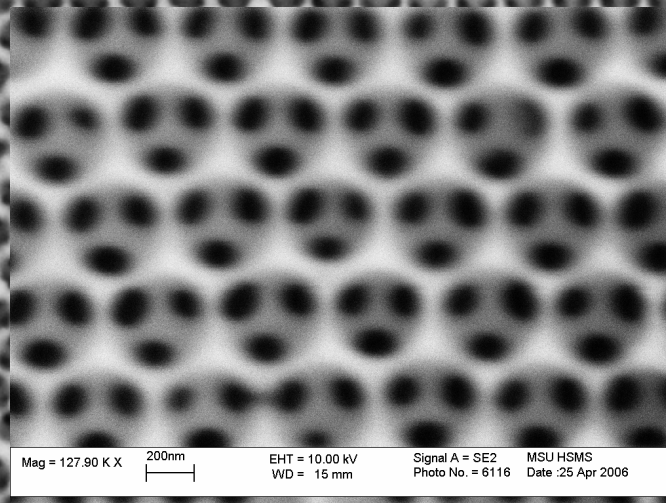
CdS в трековых мембранах



J. Crystal Growth 310 (2008) 612

(B)

2 μ m



Инвертированные опалы

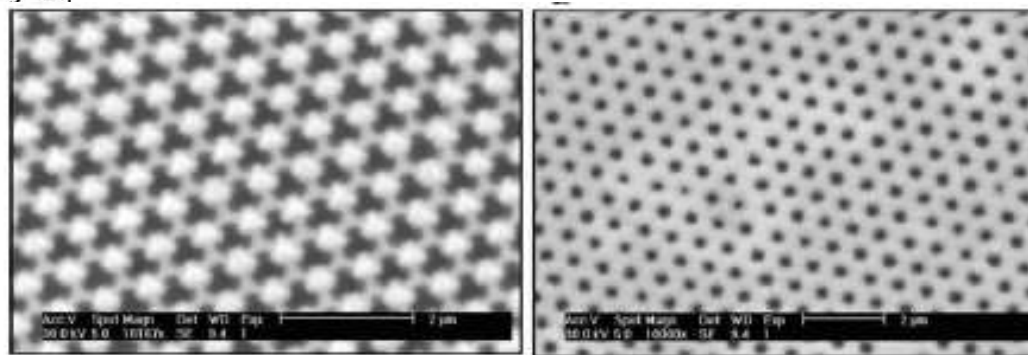
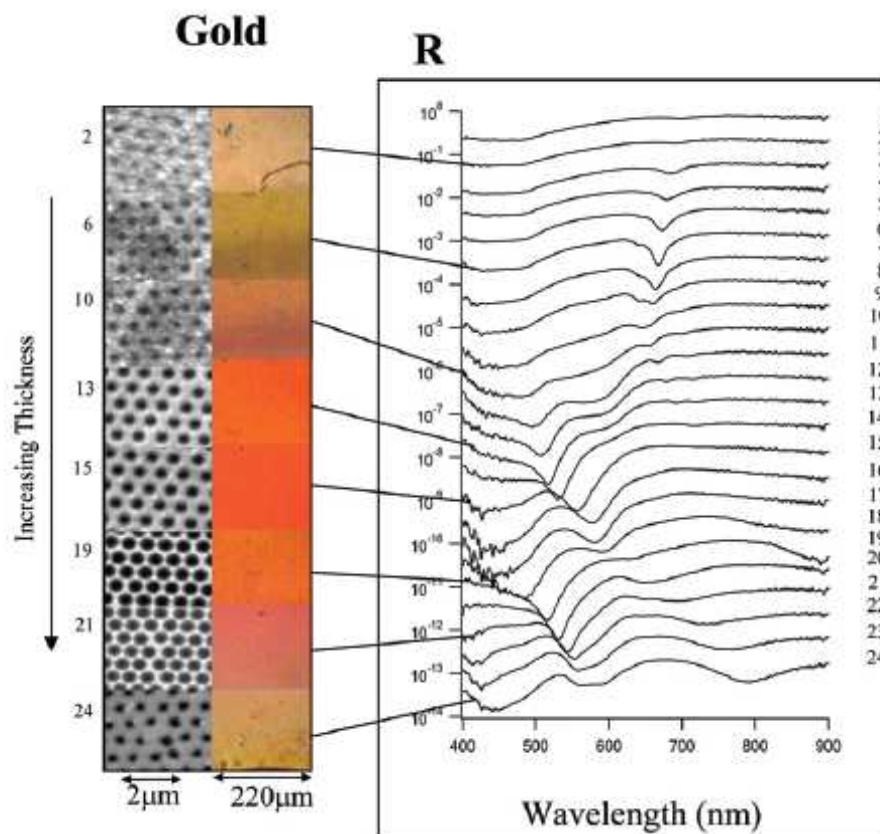
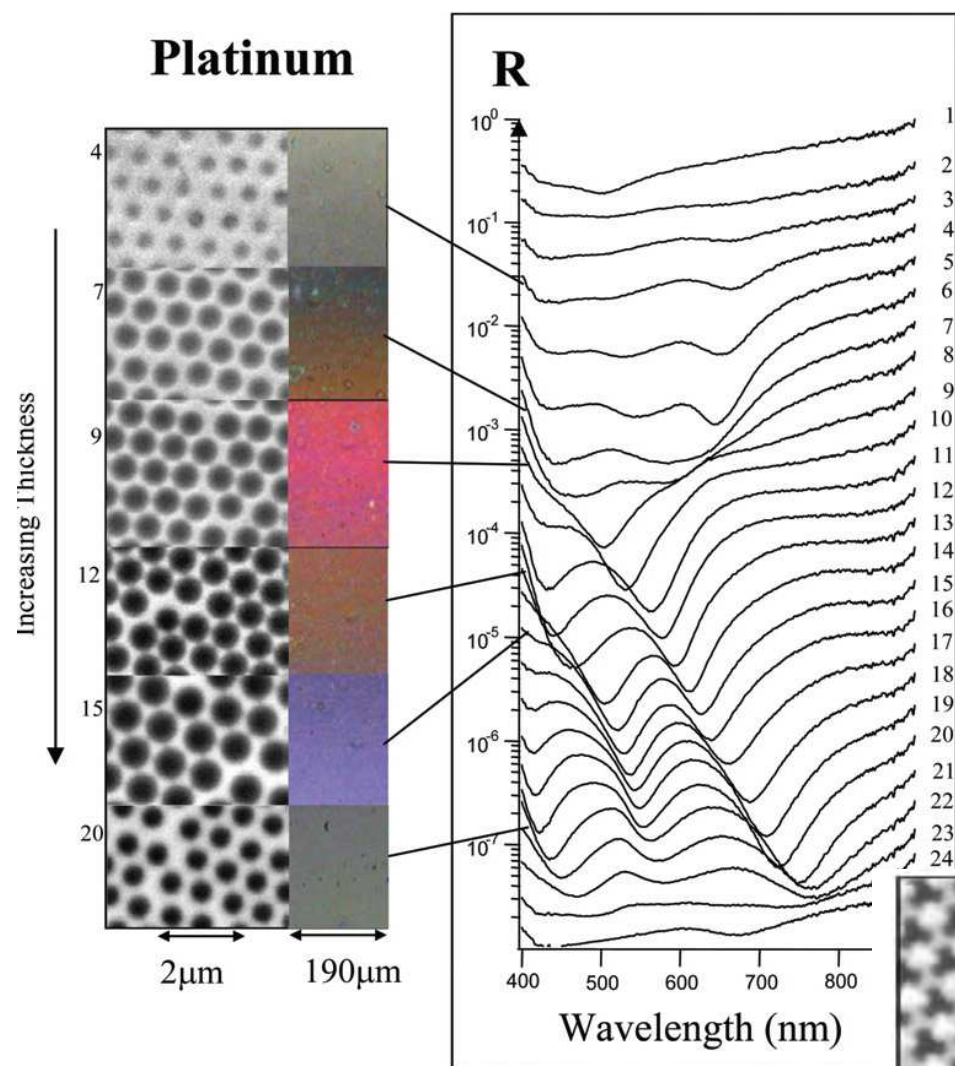
Mag = 20.00 K X

2 μ m

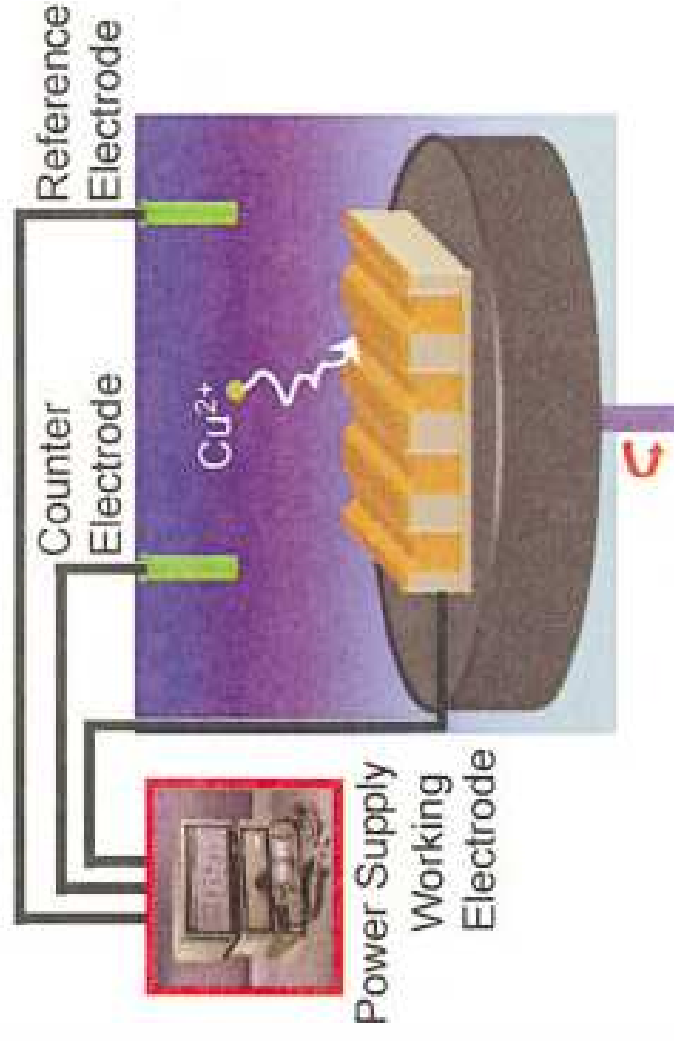
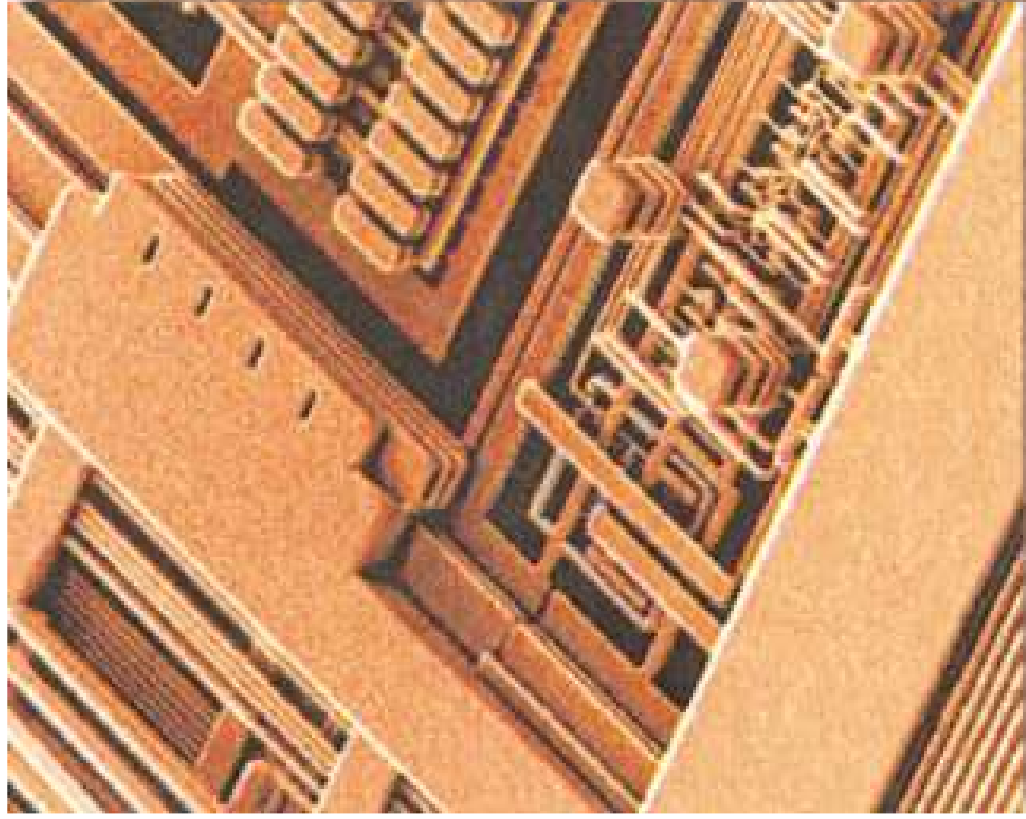
EHT = 10.00 kV
WD = 15 mm

Signal A = SE2
Photo No. = 6129

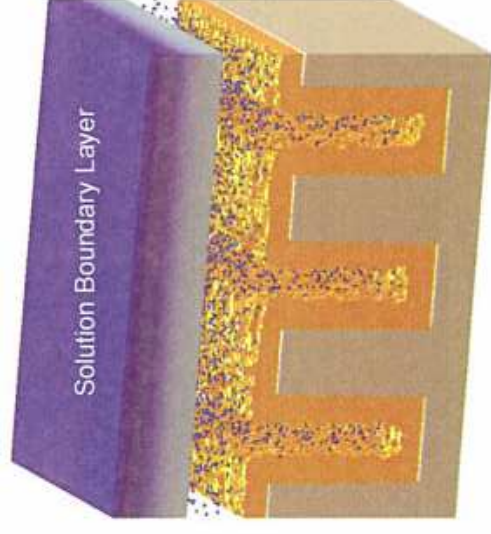
MSU HSMS
Date :25 Apr 2006



Faraday Discuss. 125 (2004) 117



Electrochemical process for manufacturing on-chip interconnects, in which a rotating disk creates a boundary layer above the wafer surface (not drawn to scale).



Multiple layers of electrodeposited copper wires (the non-copper materials have been etched away) that provide the on-chip 3-D network for interconnecting the transistors.

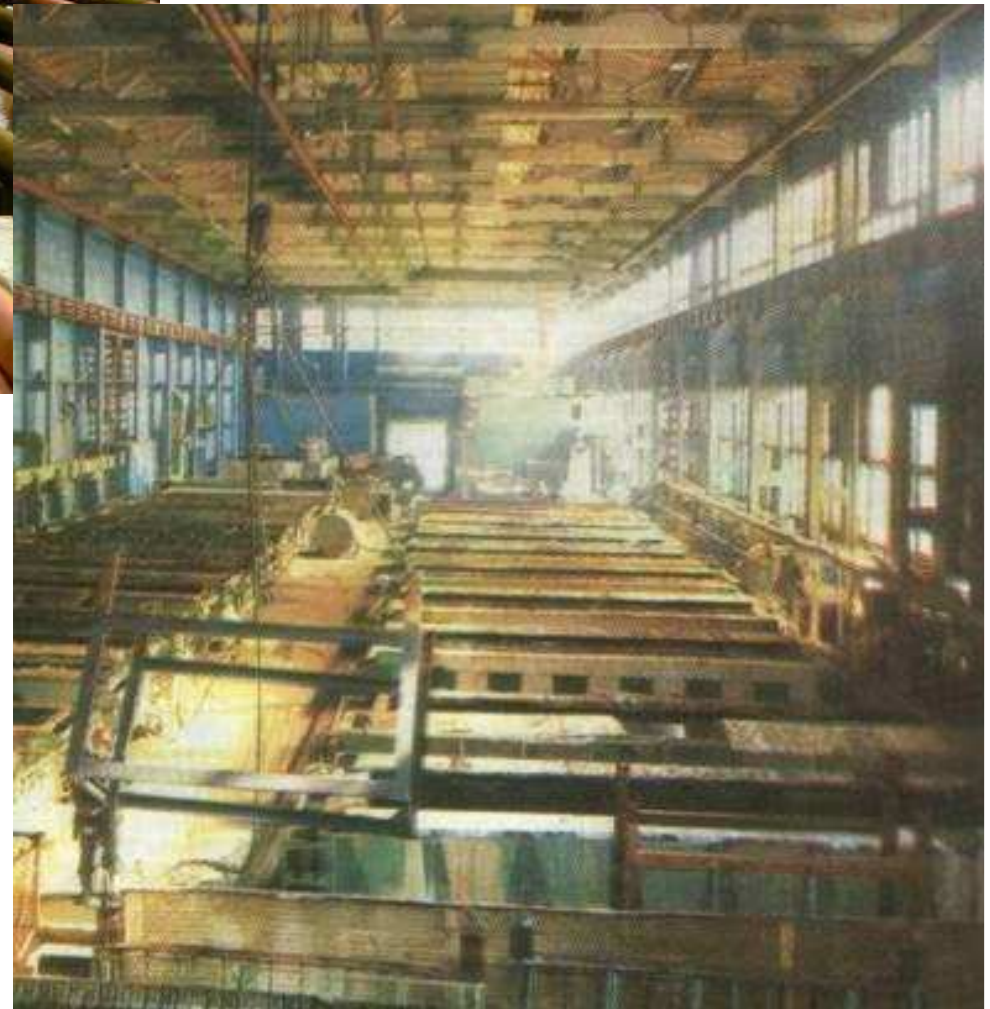
Copper interconnect technology was introduced by IBM in 1998, and is now widely used throughout the industry.



До 30 кА/м²

Потребители:

- Автомобилестроение
- Авиационная промышленность
- Радиотехника и электроника



Промышленные электролиты (пример)

Состав электролита (г/л):

оксид цинка — 6-10

гидроксид натрия — 90-150

блескообразующая добавка "ЭКОМЕТ-Ц1"
(марка "А" — для полублестящего цинка
или "Б" — для блестящего) — 3-4 мл/л



Режим осаждения:

плотность тока — 0,5-20 А/дм²

температура электролита — 20-35 °С

выдерживает перегрев до 50 °С





<http://www.galvanicworld.com/consultforum/>

«Покрyтия металличеcкие и неметаллические
неорганические. Операции технологических
процессов получения покрyтий»

ГОСТ 9.305 - 84

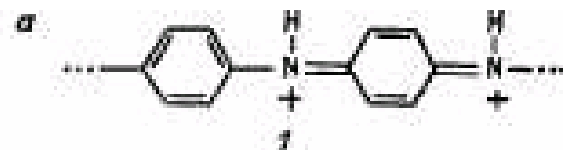
- The accidental discovery of polyacetylene, along with subsequent research on doping it to achieve conducting properties ranging from an insulator to a semiconductor to a metallic conductor (Nigrey et al., 1981), led to the invention of “polymer batteries” based on polyaniline, as well as the awarding of the 2000 Nobel Prize in Chemistry to A. MacDiarmid, A. J. Heeger, and H. Shirakawa.

Nigrey, P. J., D. MacInnes, Jr., D. P. Nairns, A. G. MacDiarmid, and A. J. Heeger, “Lightweight Rechargeable Storage Batteries Using Polyactelene, (CH)_x, as the Cathode-Active Material,” *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1651 (1981).

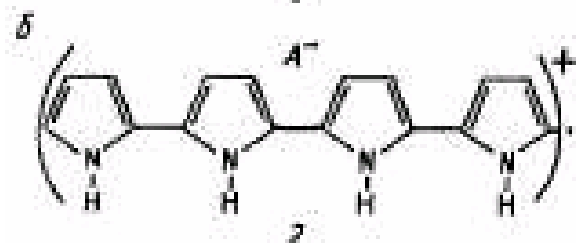


Проводящие полимеры – электродные материалы

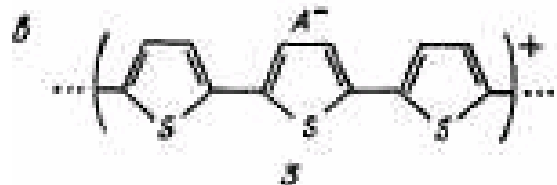
Осаждение полимеров (анодное)



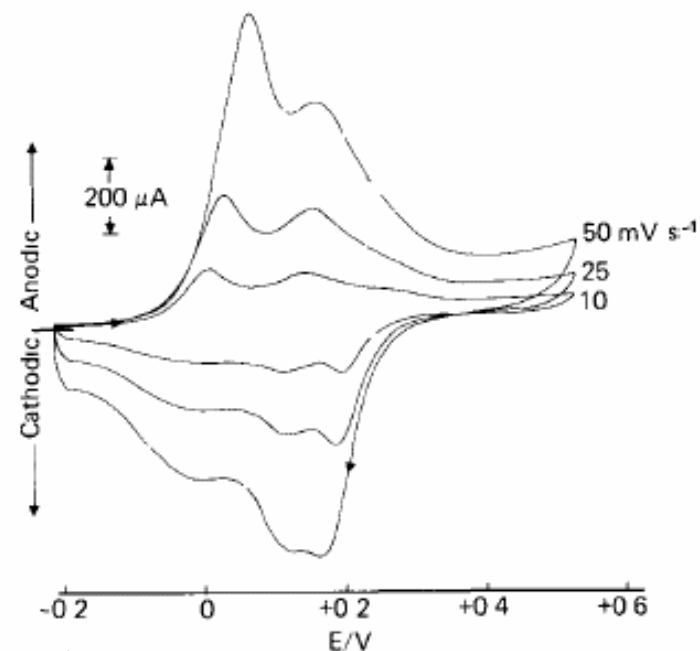
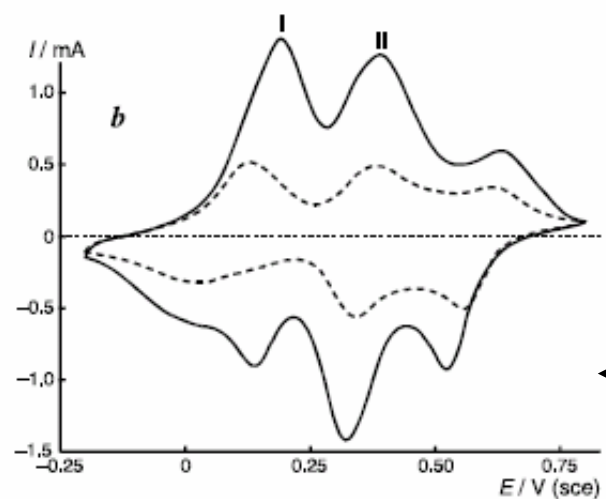
полианилин



полипиррол

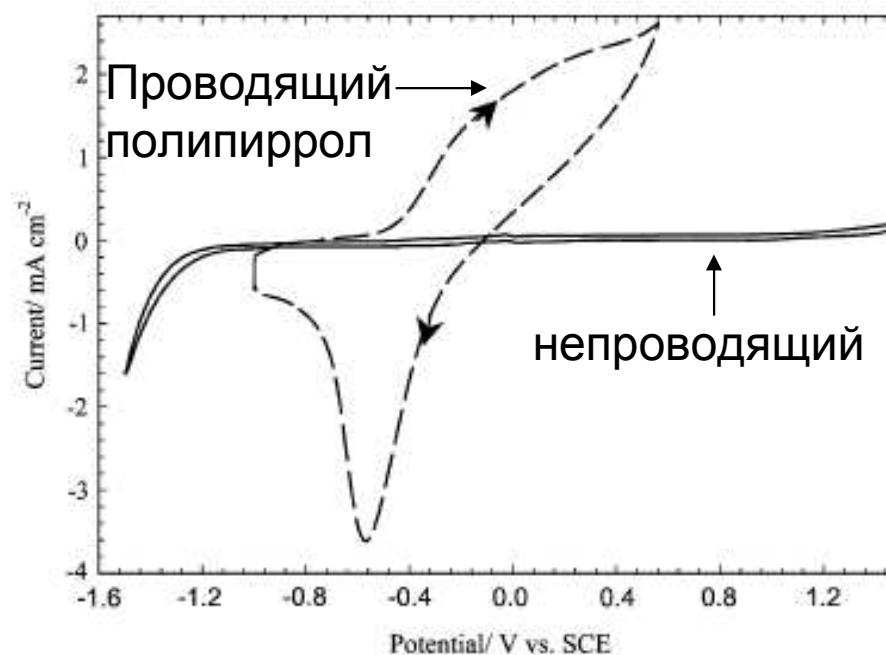
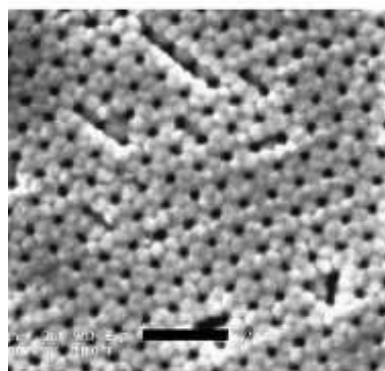
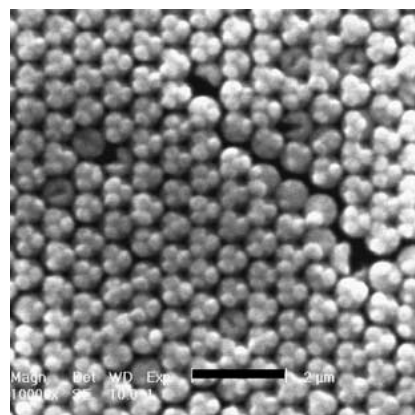
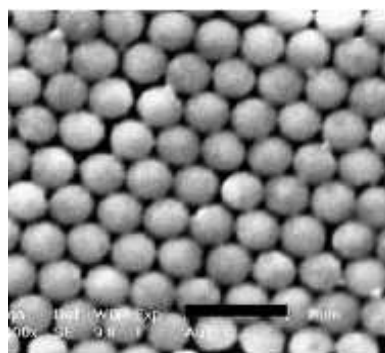
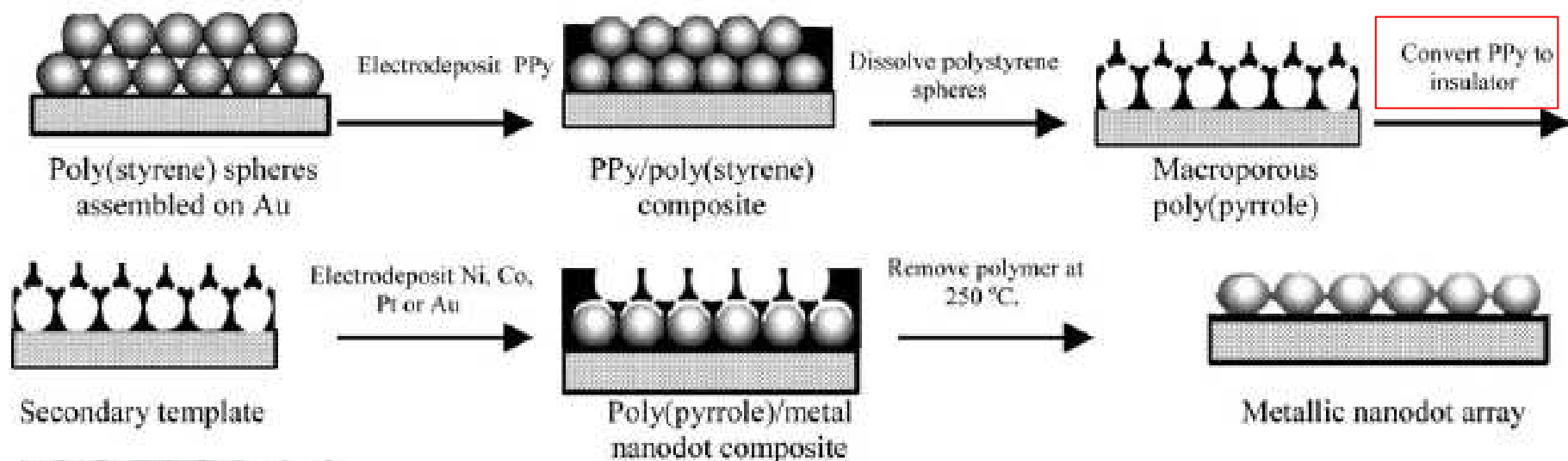


политиофен

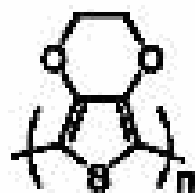


перезарядка
полимеров и олигомеров

Инвертирование матрицы



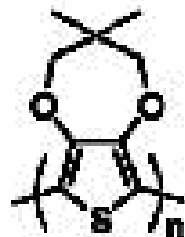
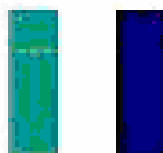
Популярные электрохромные материалы – - электронпроводящие полимеры



PEDOT

1

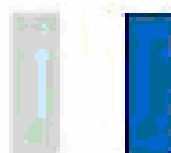
D N



PProDOT-(CH₃)₂

2

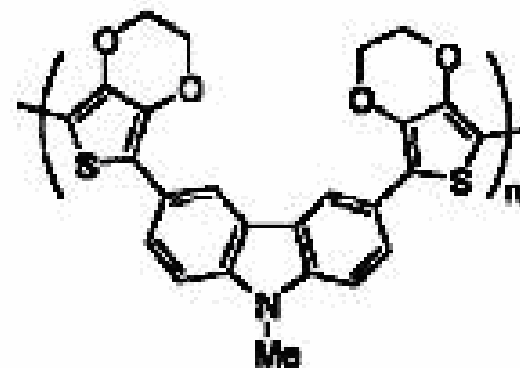
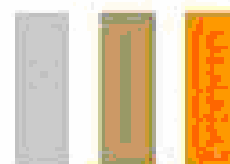
D N



PProDOP

6

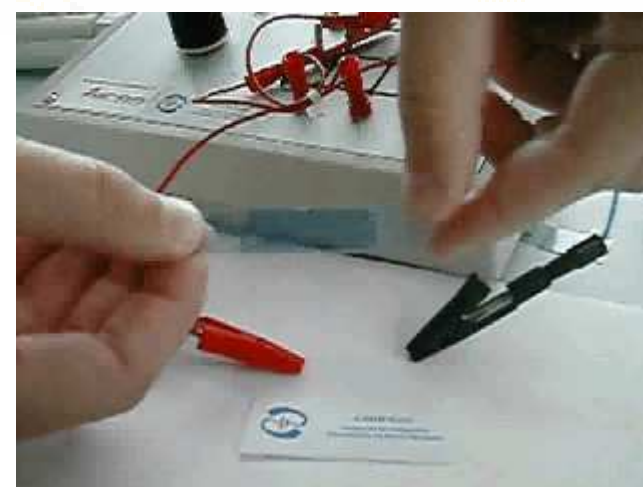
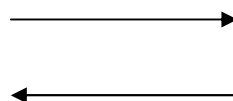
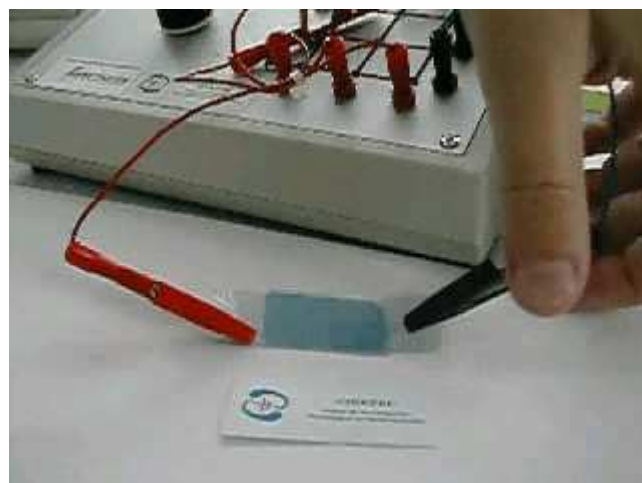
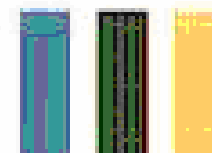
D I N



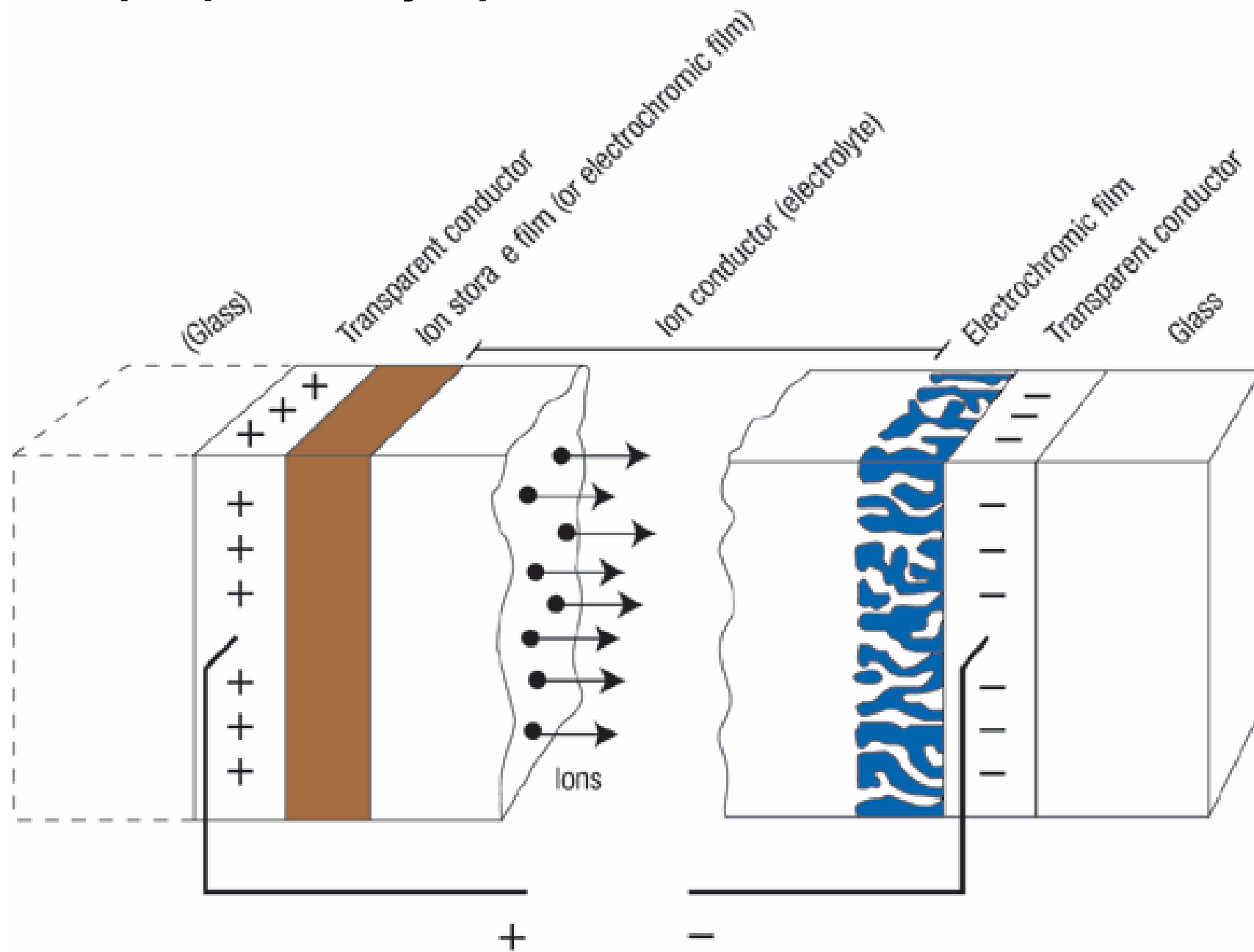
PBEDOT-NMeCz

10

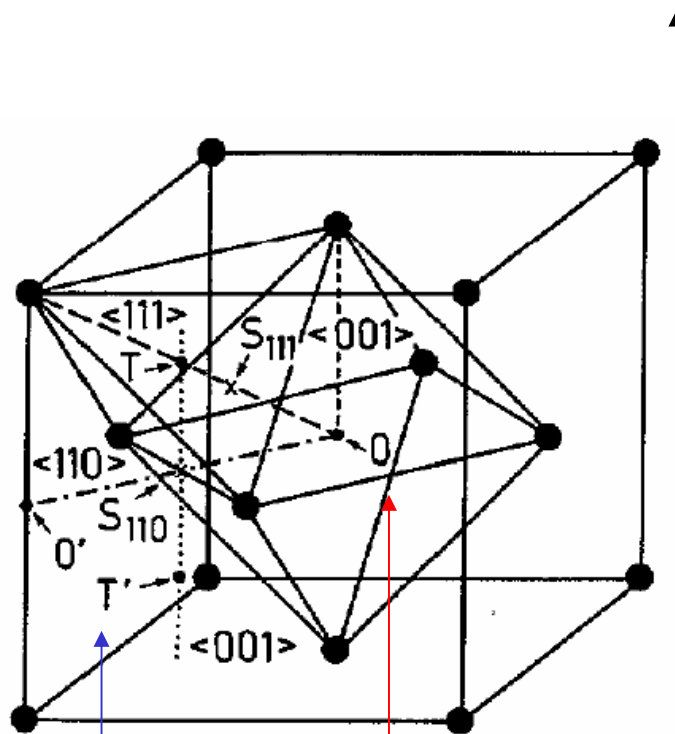
D I N



Электрохромные устройства



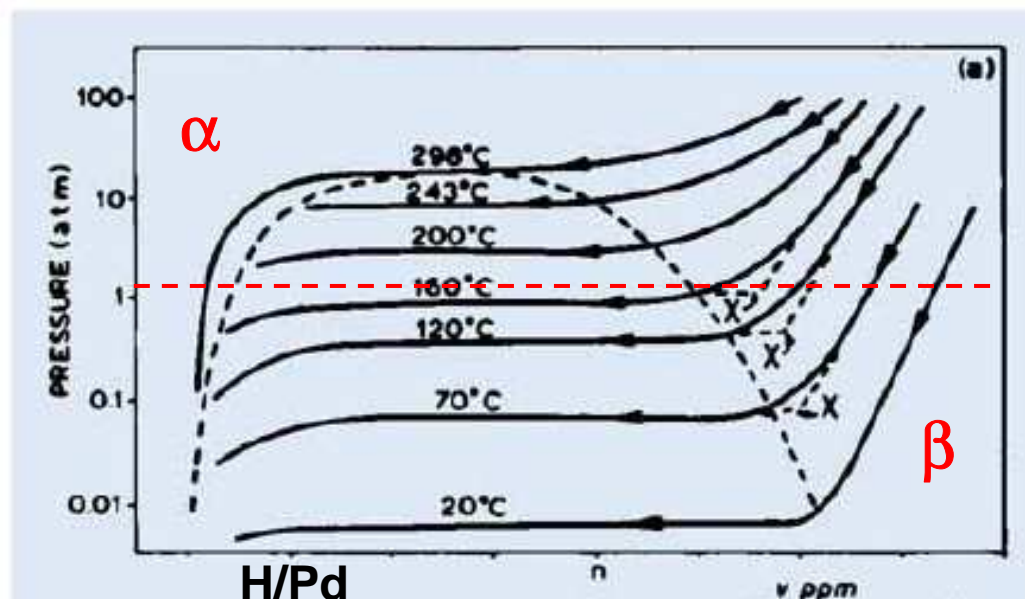
Прямая аналогия между сорбцией из газовой фазы и электрохимической интеркаляцией: гидриды



**Октаэдрические
пустоты** ($x \leq 1$ в PdH_x)

**Тетраэдрические
пустоты** ($x > 1$ в PdH_x)

давление

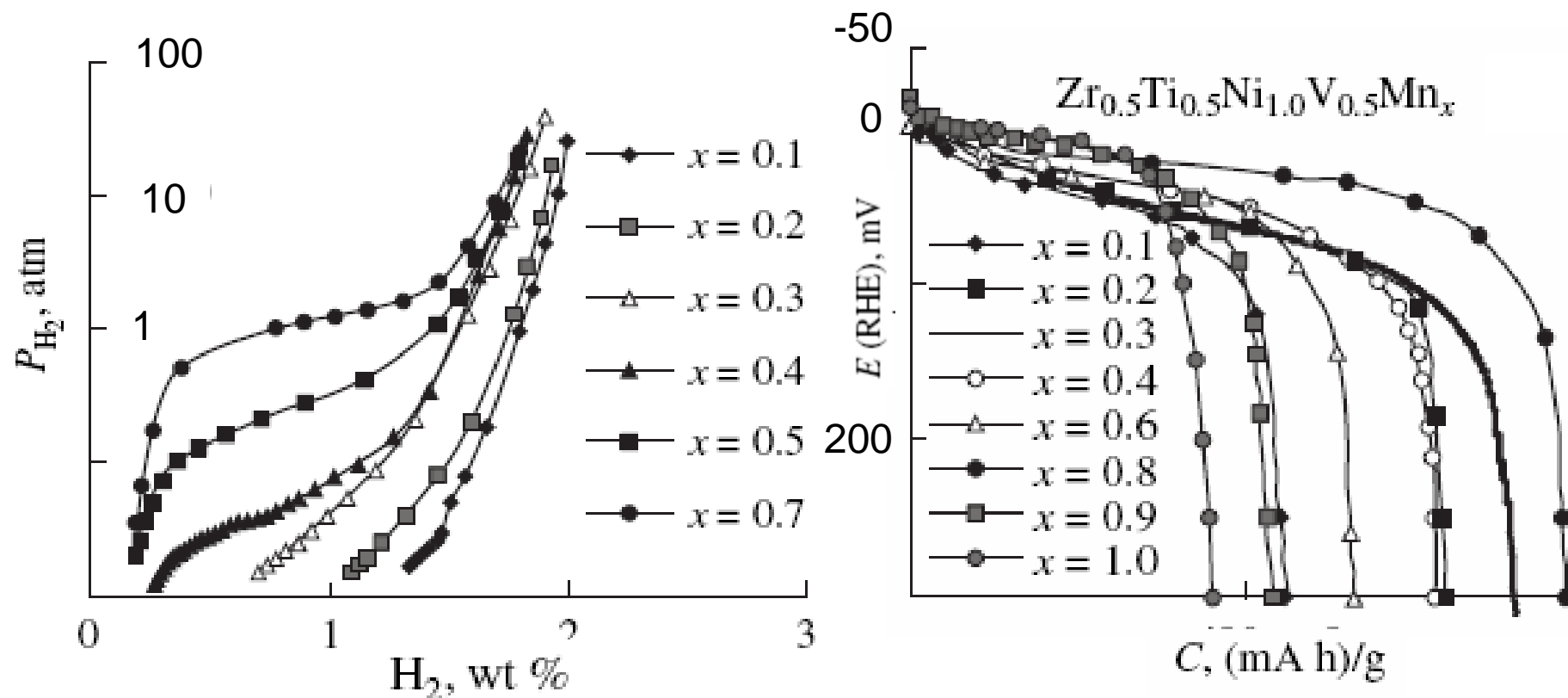


потенциал



PdH_x

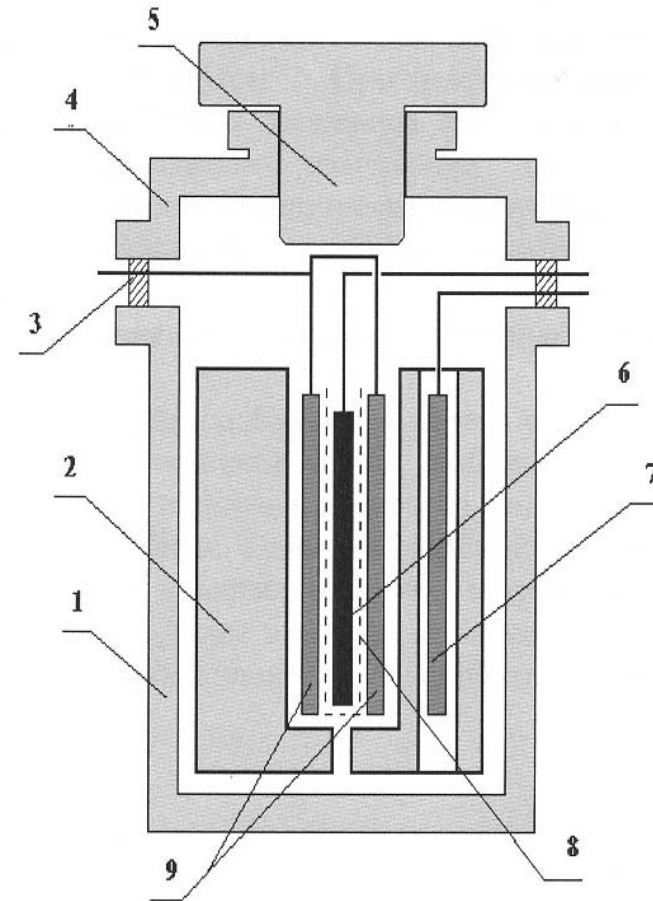
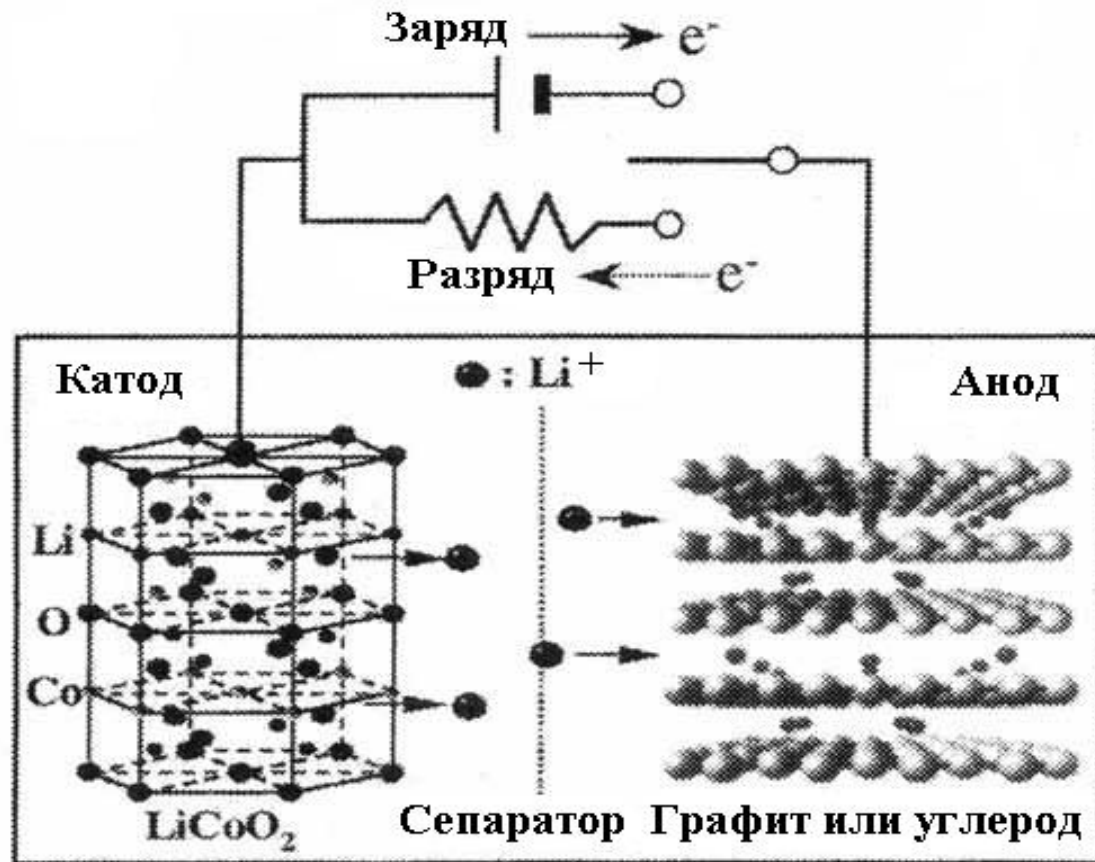
Интерметаллиды AB_2 ($A = \text{Zr}+\text{Ti}$, $B = \text{Ni}+\text{V}+\text{Mn}$)



Функционируют в щелочных растворах!

Второй электрод – $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$

Литий-ионные аккумуляторы



- 1- Teflon case; 2- bush;
- 3- rubber gasket; 4- cylinder head; 5- screw-top;
- 6- working electrode;
- 7- reference electrode;
- 8- separator;
- 9- counter electrodes.

растворители

Этиленкарбонат (EC)

Пропиленкарбонат (PC)

Диэтилкарбонат (DEC)

Диметилкарбонат (DMC)

γ -бутиролактон

Тетрагидрофуран (THF)

Диметоксиэтан (DME)

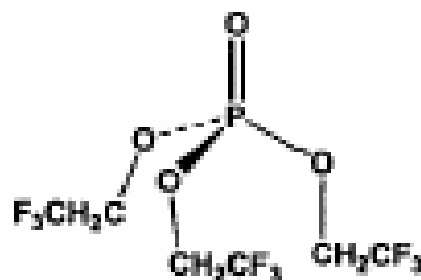
Диэтоксиэтан

Диоксан

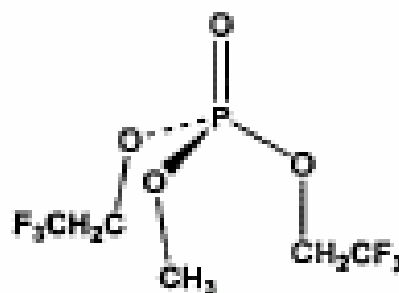
электролиты

LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$

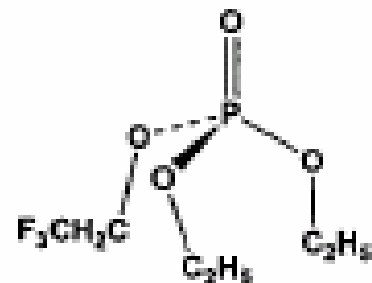
Flame retardants



TFP

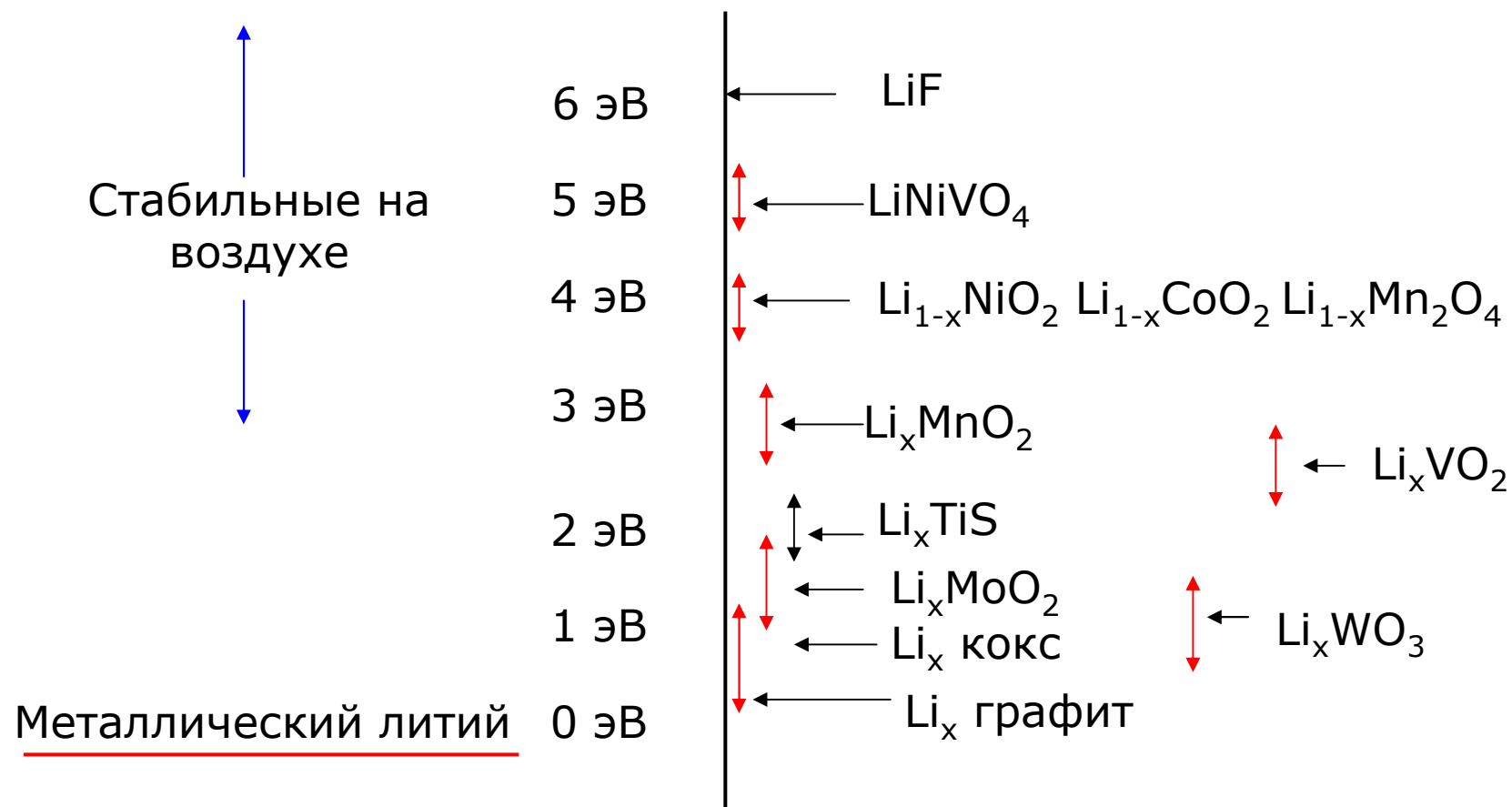


BMP

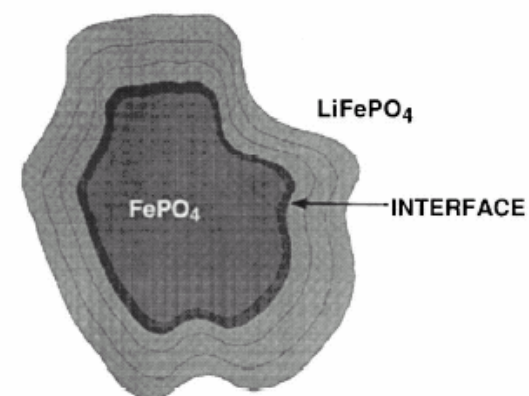
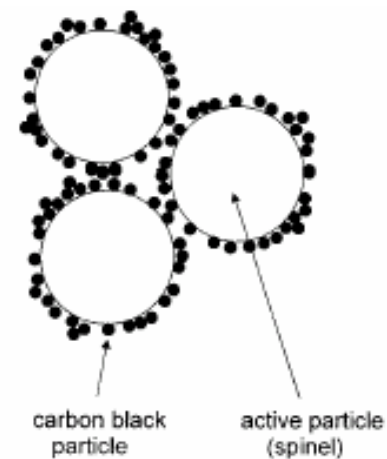
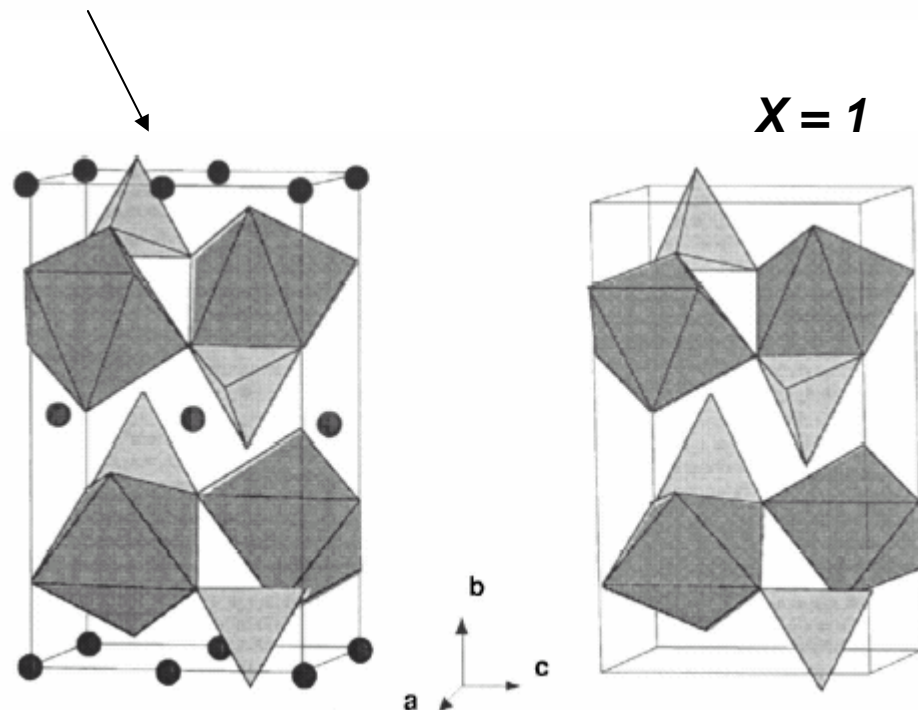


TDP

Равновесные потенциалы литиевых интеркалятов

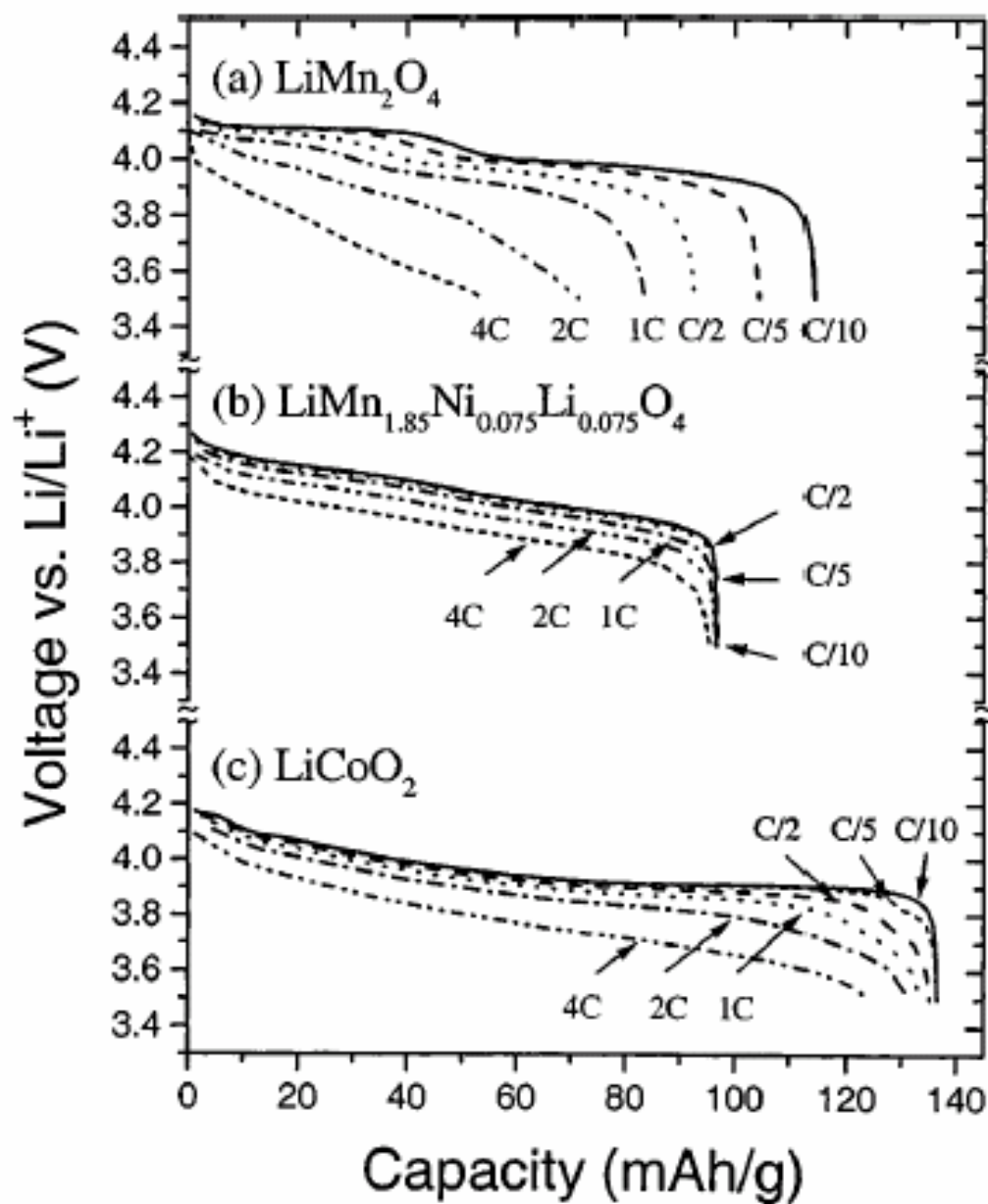


Новое поколение: сложные фосфаты



	LiFePO ₄	FePO ₄
Space Group	Pb nm	Pb nm
<i>a</i> (Å)	6.008 (3)	5.792 (1)
<i>b</i> (Å)	10.334 (4)	9.821 (1)
<i>c</i> (Å)	4.693 (1)	4.788 (1)
Volume (Å ³)	291.392 (3)	272.357 (1)

Кинетика интеркаляции-деинтеркаляции



Общепринятое обозначение плотности тока:

$C/(\text{число часов})$



Оценка эффективного коэффициента диффузии:

$$\text{Время} \cong \frac{(\text{размер частиц})^2}{D_{\text{eff}}}$$

Определяется транспортом лития и электронным транспортом

Электрохимические методы исследования кинетики интеркаляции-деинтеркаляции

slow scan-rate cyclic voltammetry

List of relevant techniques, namely, the fine electroanalytical tools, their input, output, time invariant parameter and differential (insertion capacity) form

Technique	Input	Output	Time invariant parameter, Φ	C_{int}
SSCV	$E^0 + vt$	$I \text{ vs. } E$	$I_p v^{-1/2} \text{ (vs. } E)$	$I_p v$
PITT	ΔE	$I \text{ vs. } t$	$It^{1/2}/\Delta E \text{ (vs. } t)$	$\Delta Q/\Delta E$
GITT	$I(\Delta t)$	$E \text{ vs. } t$	$dE/dt^{1/2} \text{ (vs. } t)$	$I(\Delta t/\Delta E)$
EIS	Δ $(E \sin(\omega t))$	$-Z''$, $Z' \text{ vs. } \omega$	A_w (the slope of Z'' or $Z' \text{ vs. } \omega^{1/2}$)	$-1/\omega Z''$ $\omega \rightarrow 0$

Comment: The diffusion time, τ_d , is a simple function of the time-dependent kinetic parameter ($It^{1/2}/\Delta E$, A_w , $I_p v^{-1/2}$, etc), characteristic of the technique applied and of the differential intercalation capacity, C_{int} .

Potentiostatic intermittent titration

Electrochemical impedance spectroscopy

Galvanostatic intermittent titration

Интеркаляция в графитизированные углеродные материалы

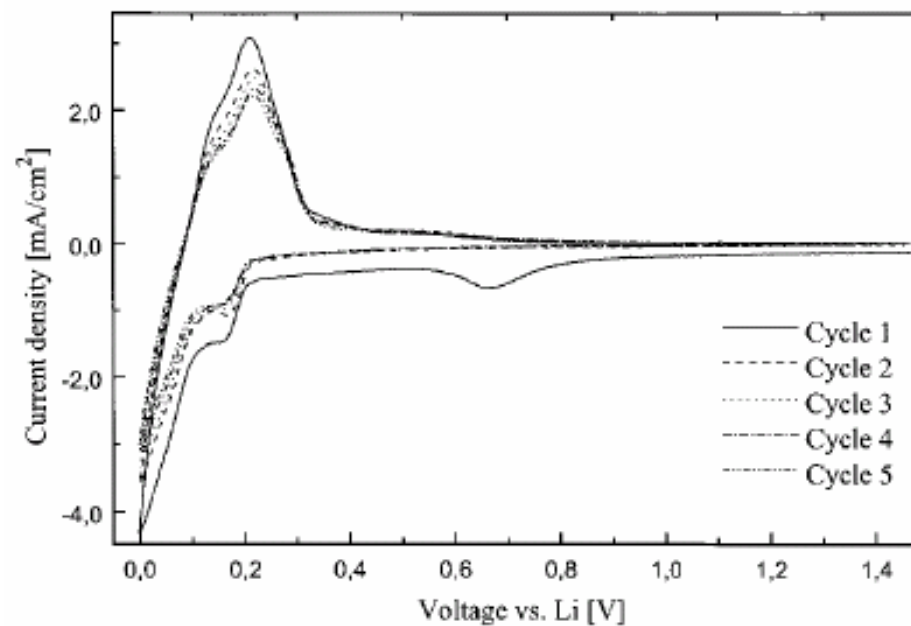
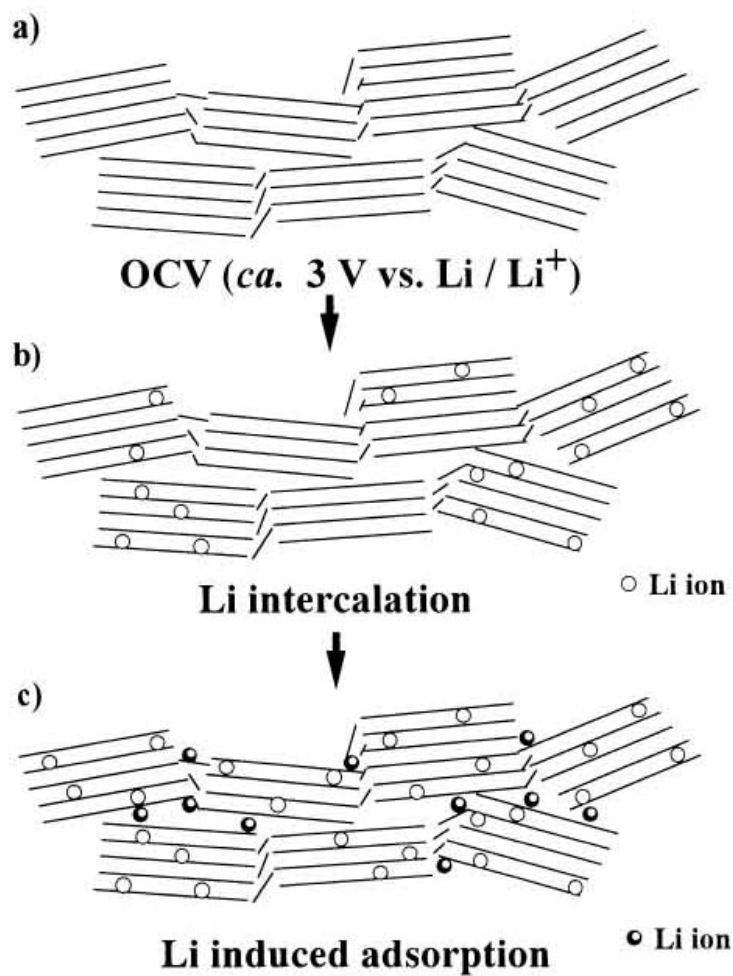
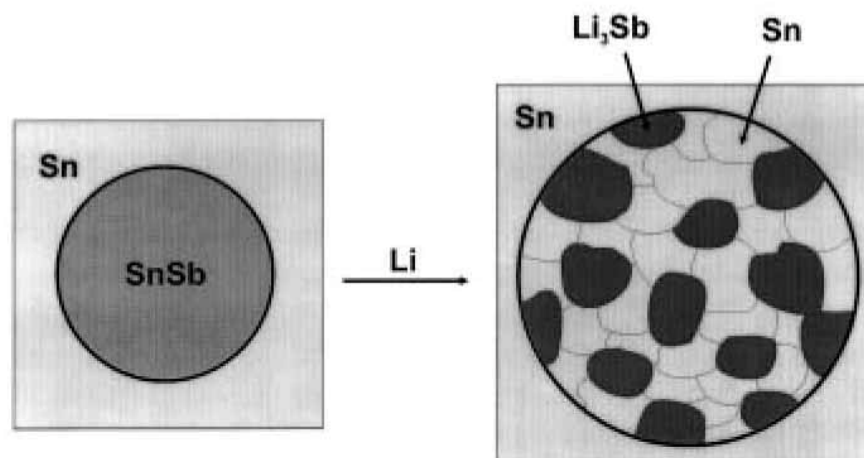
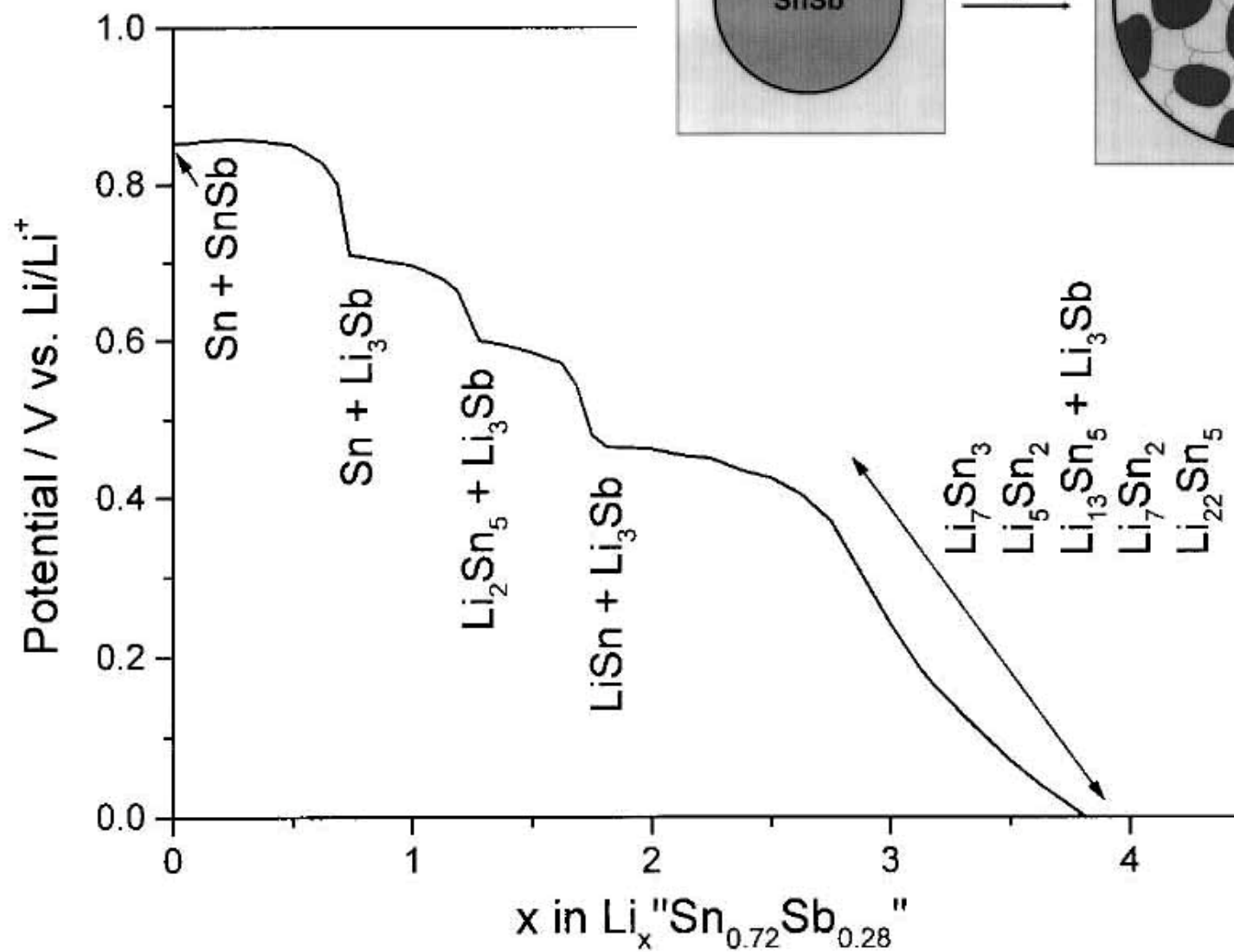
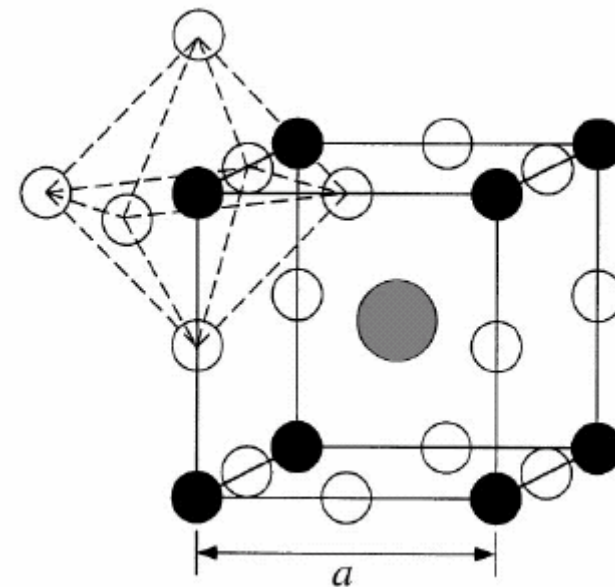
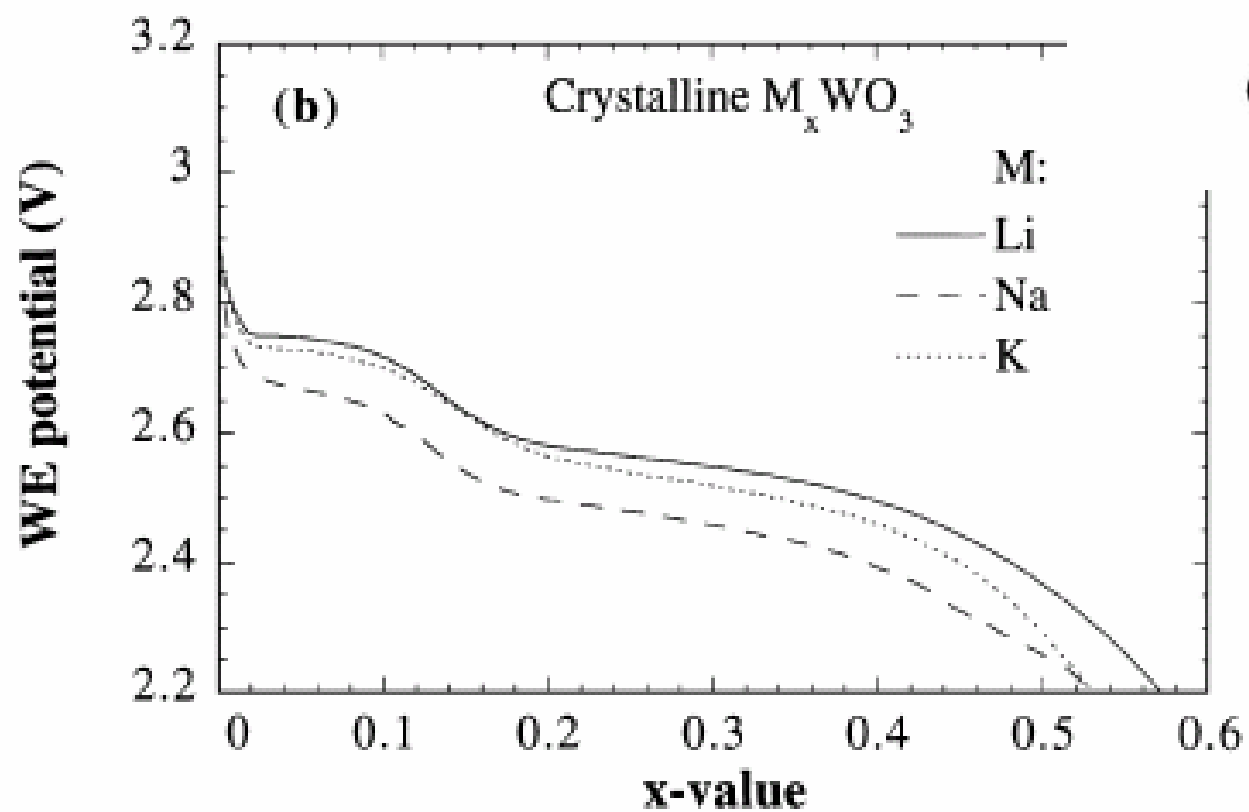


Fig. 2 Cyclic voltammograms of an Li_xC_6 electrode (graphite material) in propylene carbonate – 1 M LiClO_4 electrolyte (sweep rate 0.1 mV/s)

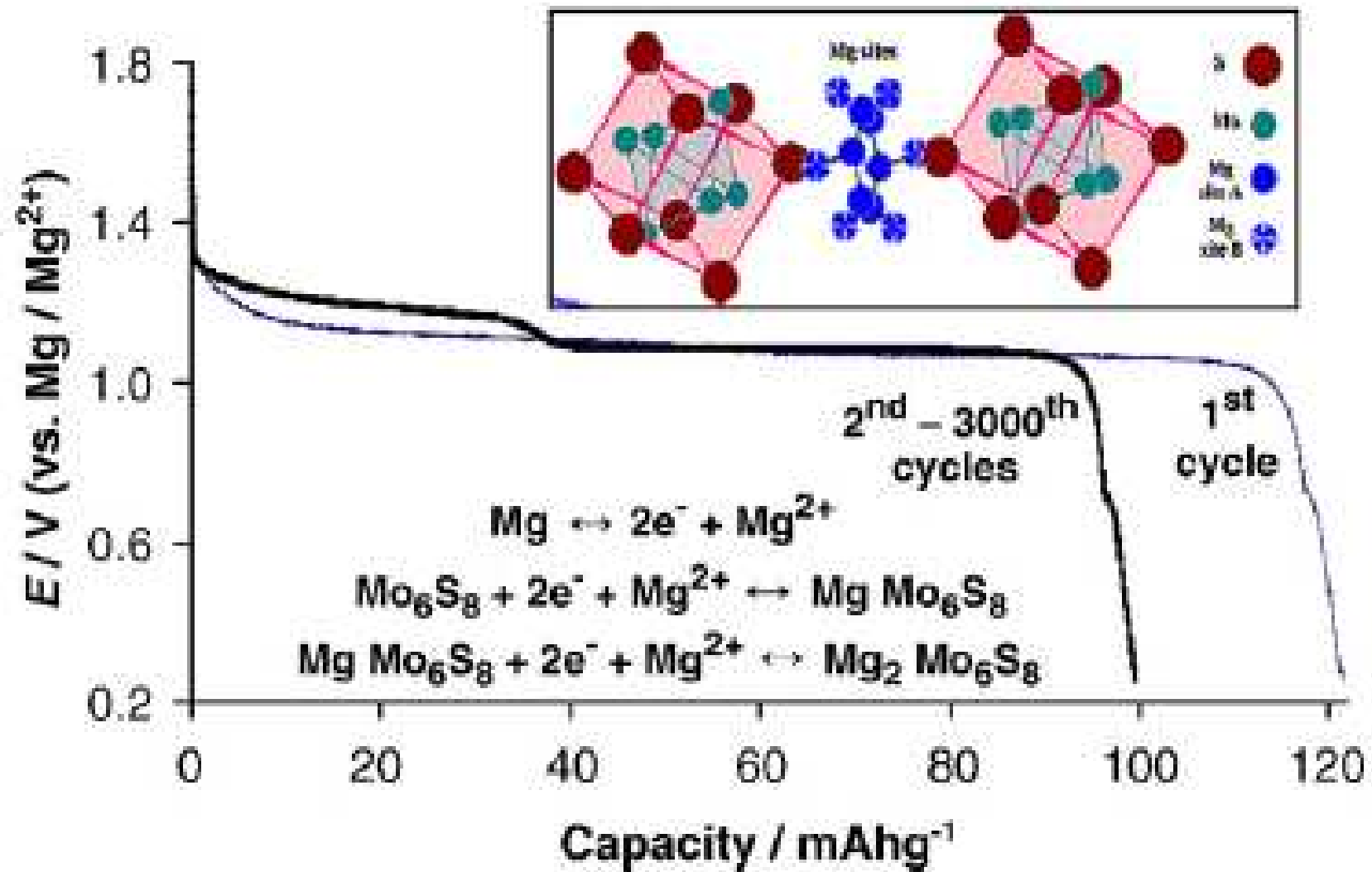
Альтернатива: литий-итеркалируемые сплавы

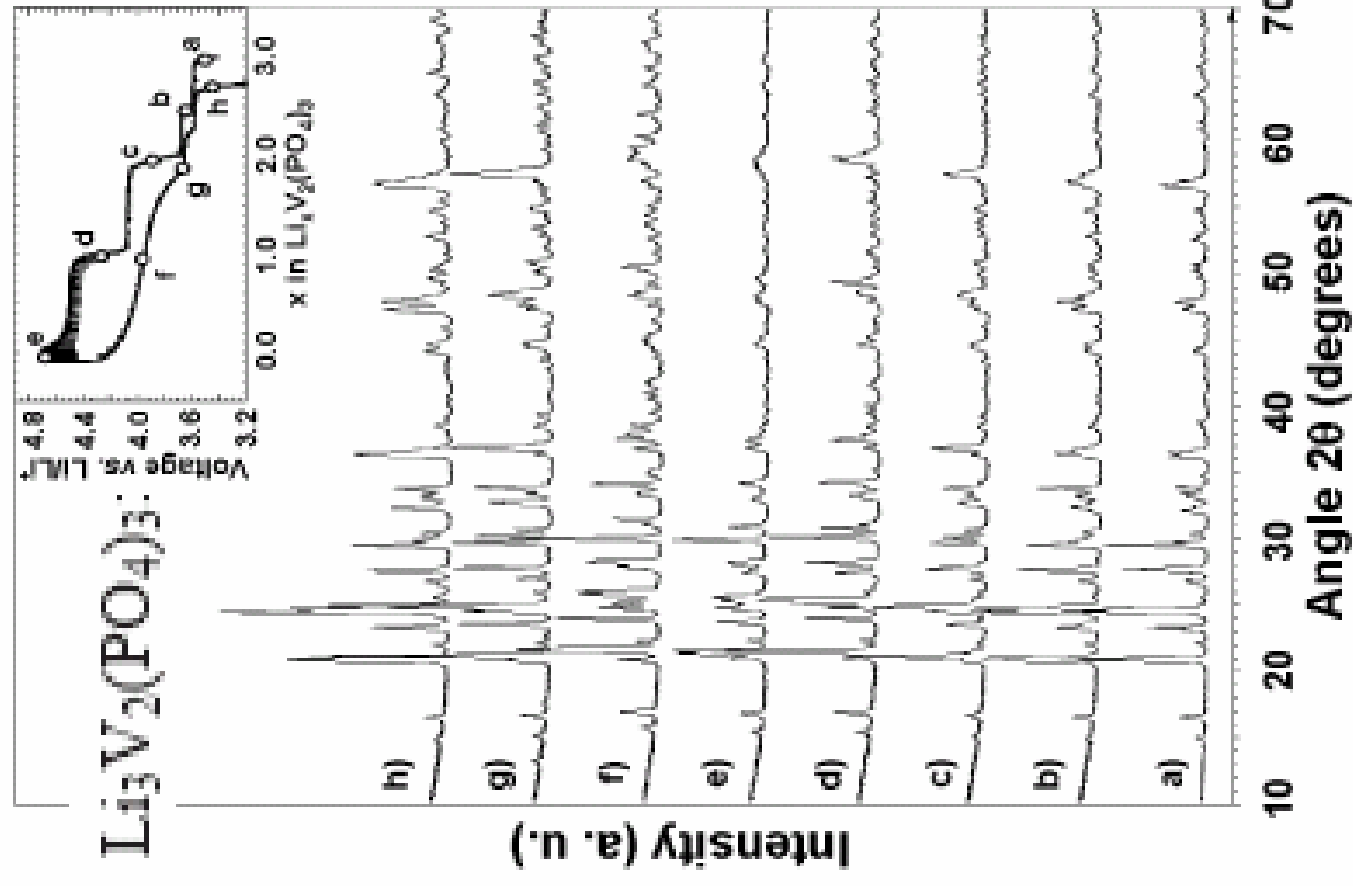
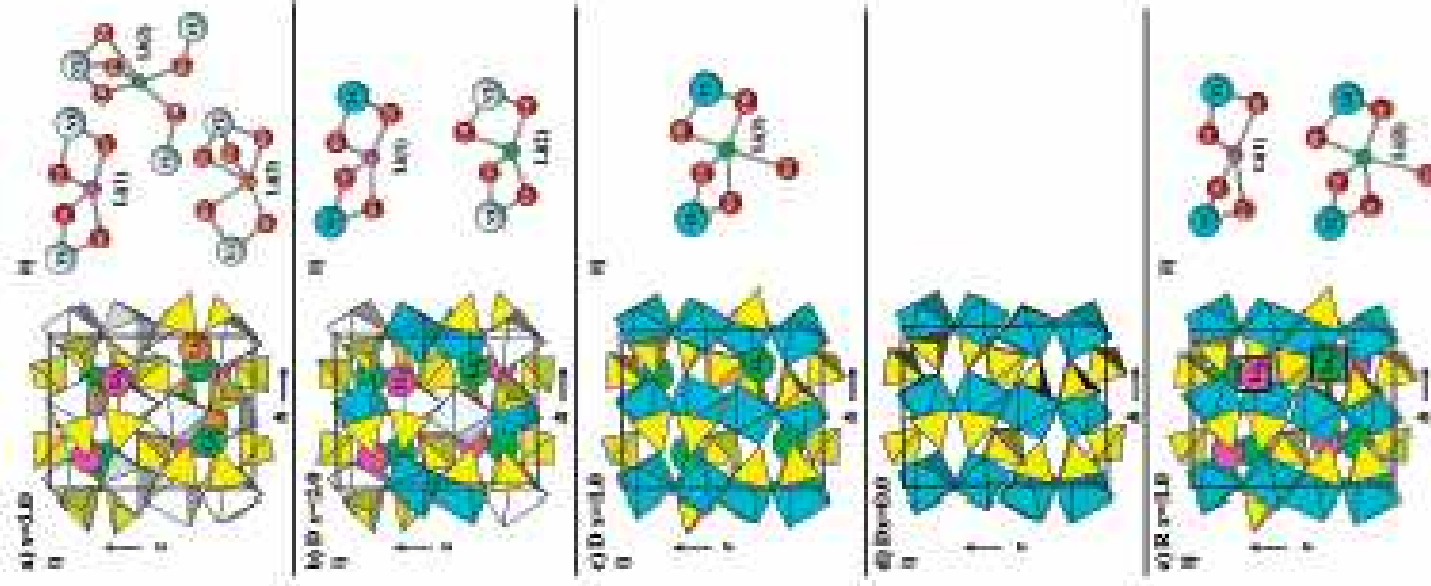


**Альтернатива:
нестехиометрические оксиды
вольфрама**

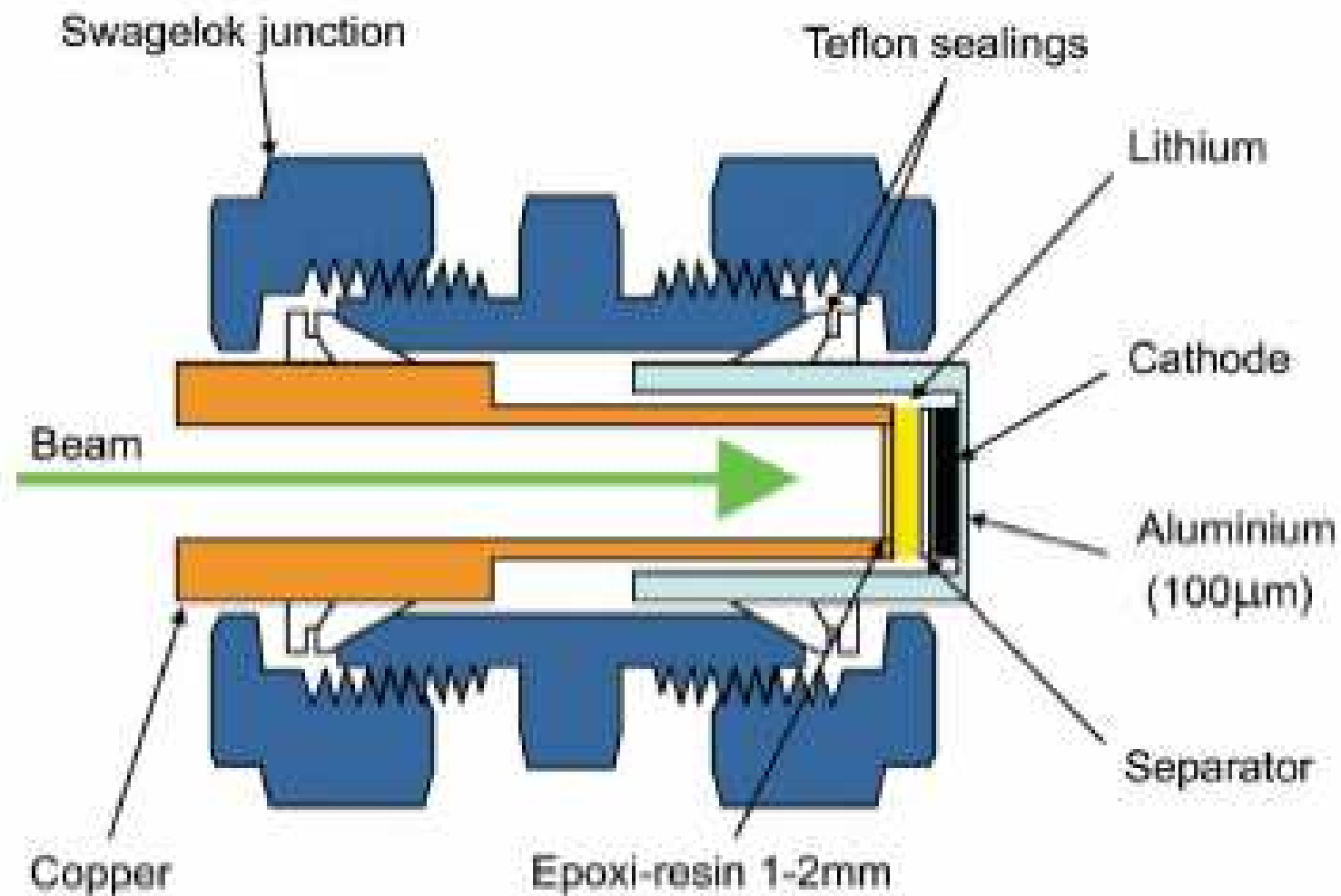


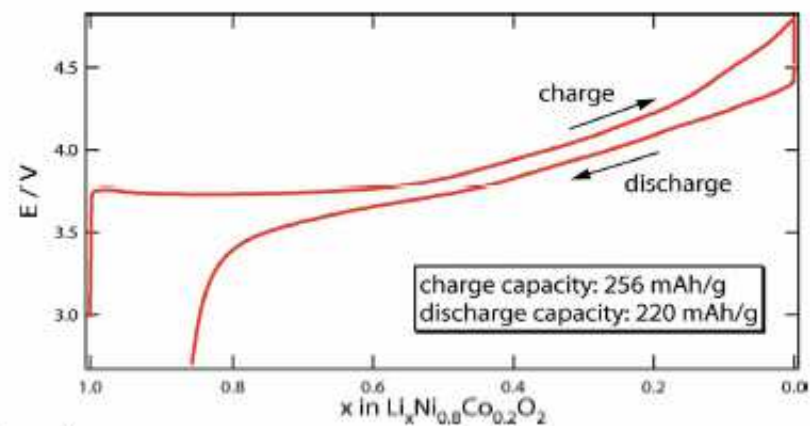
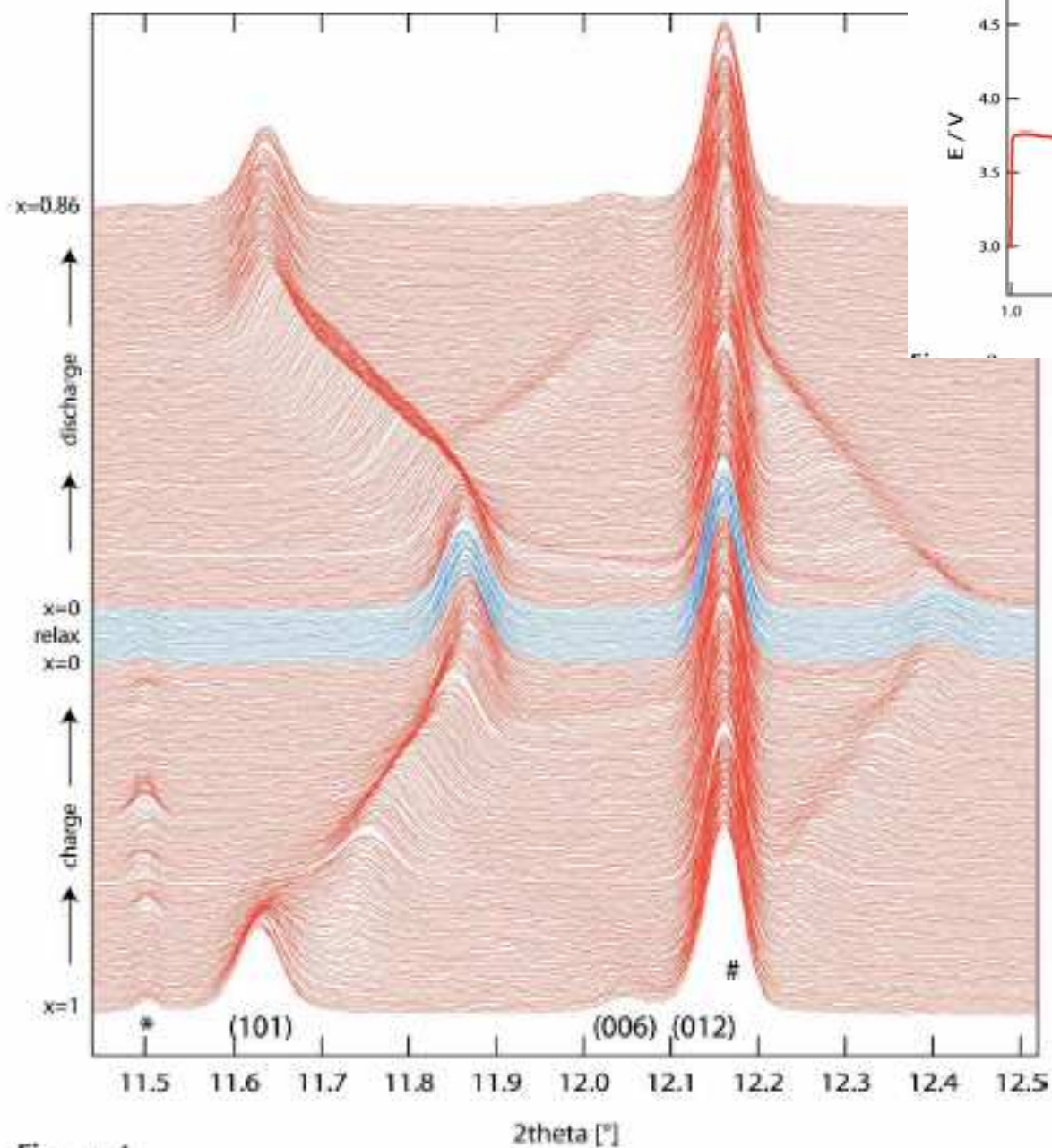
Интеркаляция магния





In situ дифракция





In situ дифракция

Электрохимическая интеркаляция в электросинтезе

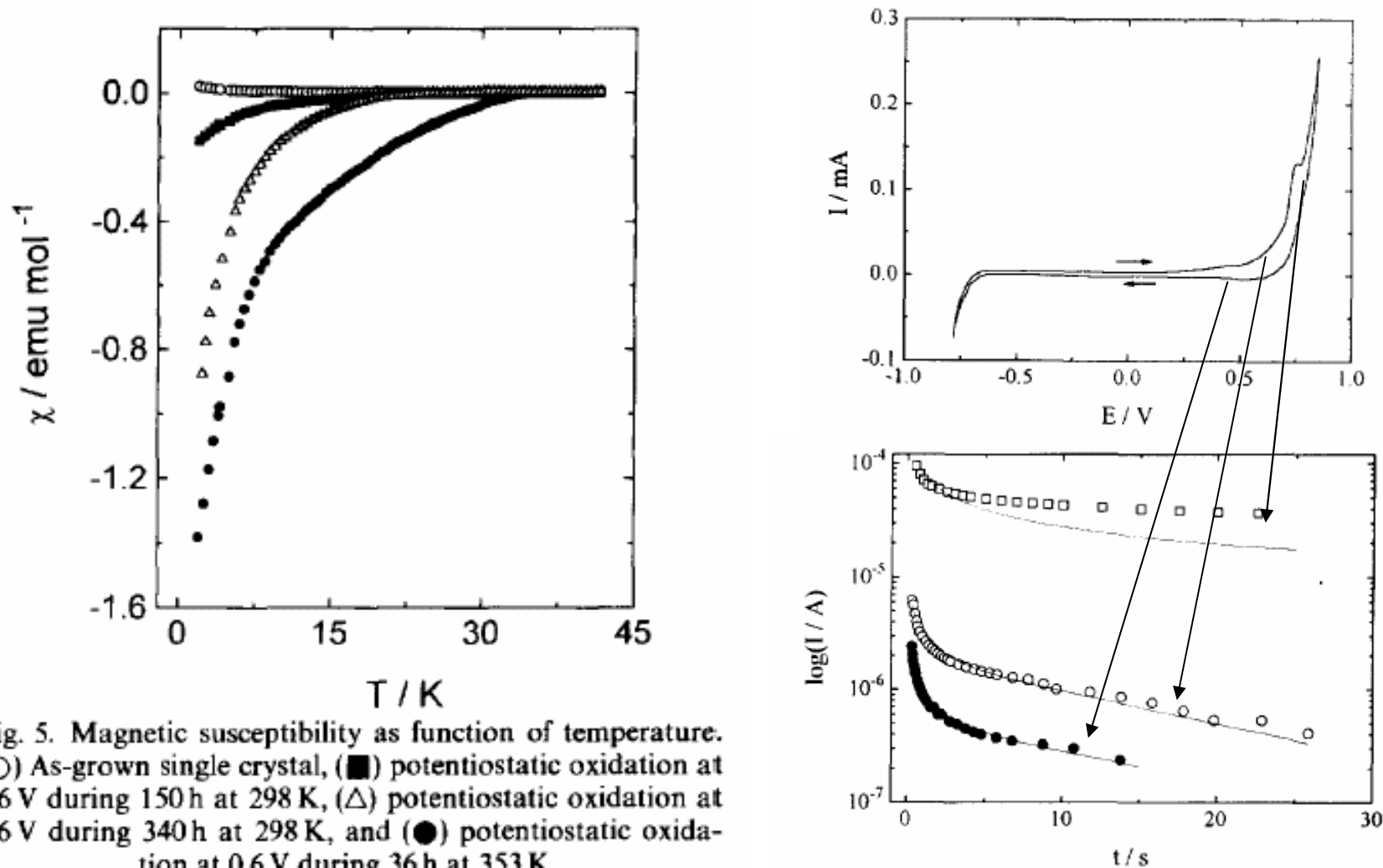
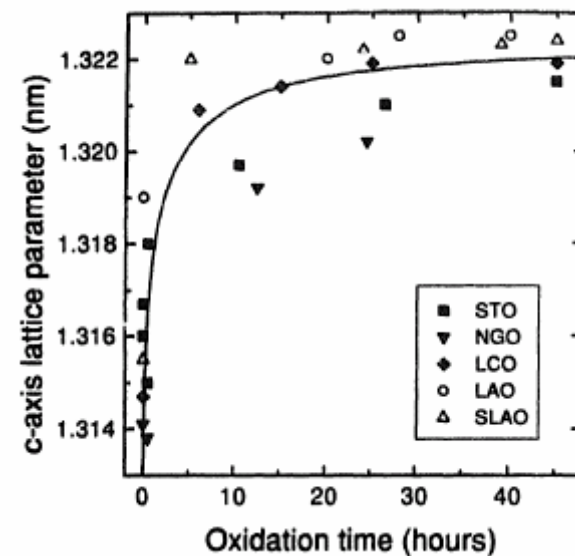
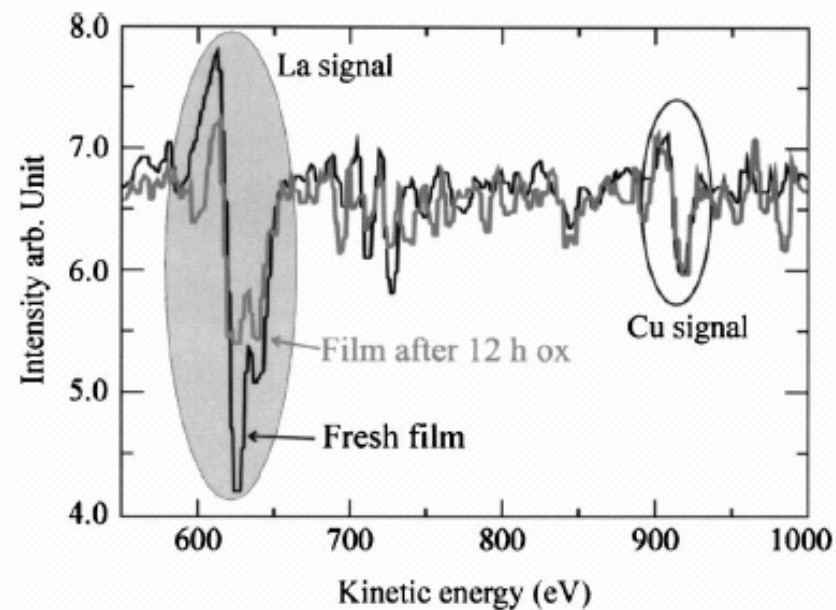
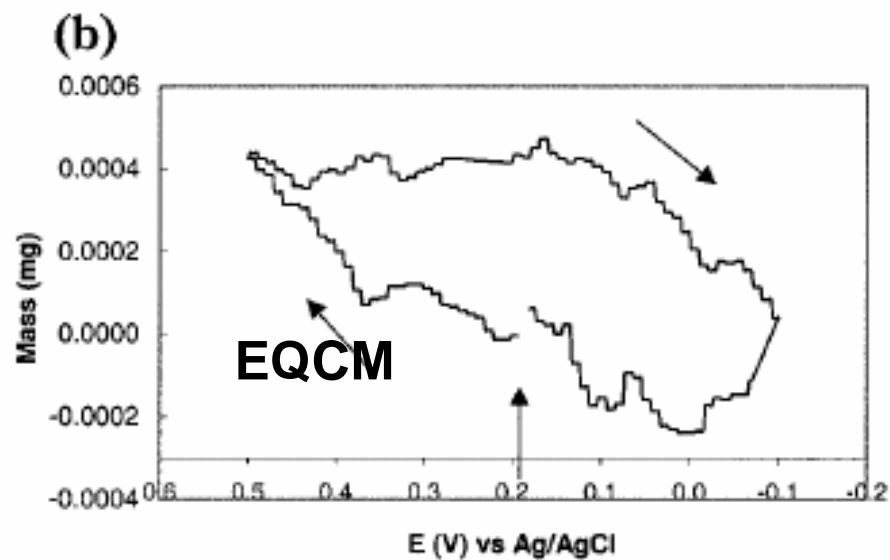
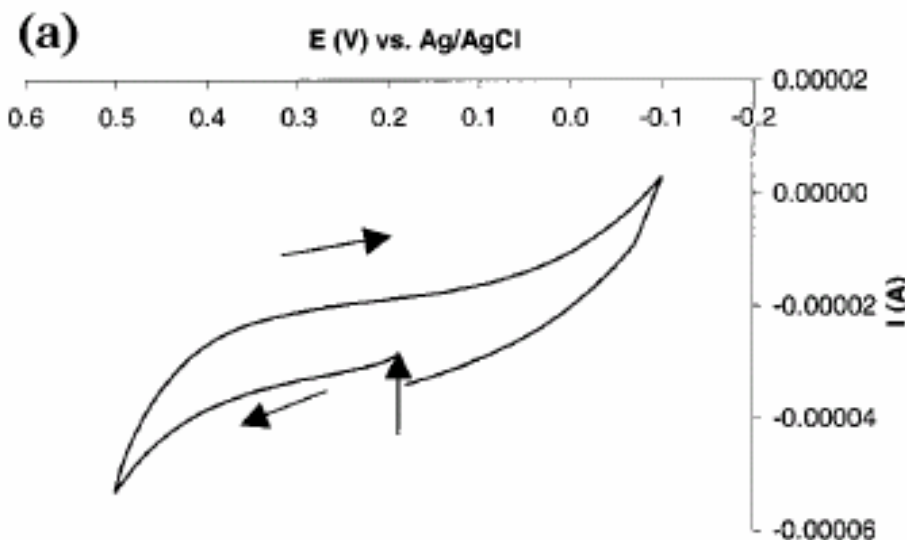
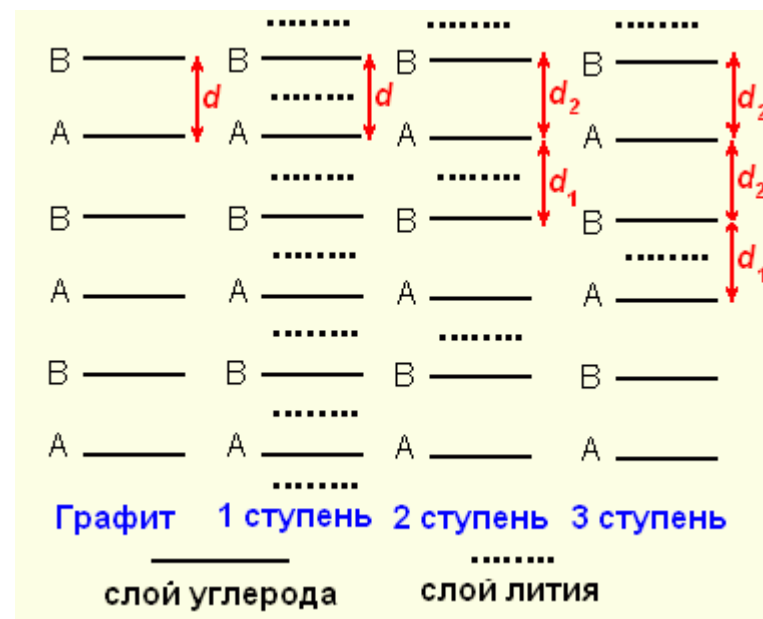
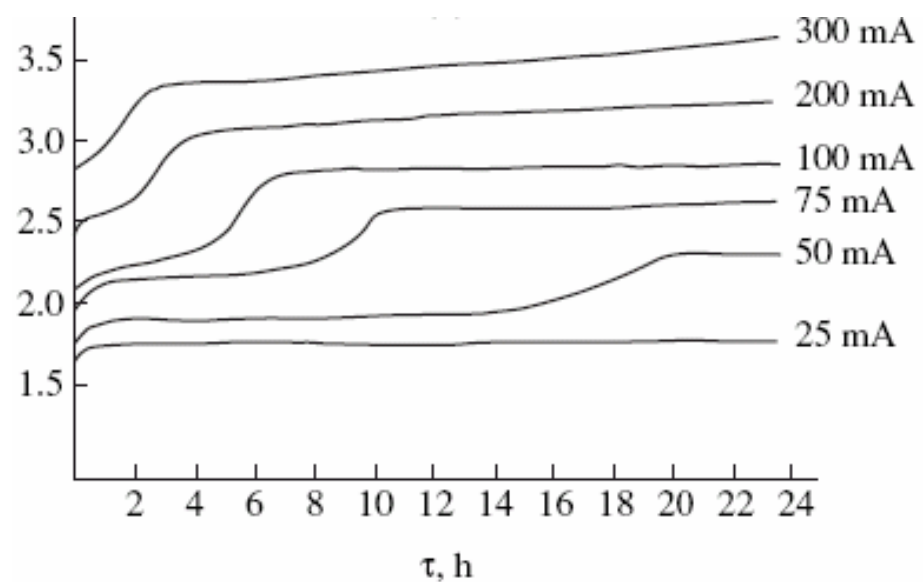


Fig. 5. Magnetic susceptibility as function of temperature. (○) As-grown single crystal, (■) potentiostatic oxidation at 0.6 V during 150 h at 298 K, (△) potentiostatic oxidation at 0.6 V during 340 h at 298 K, and (●) potentiostatic oxidation at 0.6 V during 36 h at 353 K.



Получение расширенного графита



Модифицирование слоистых гидроксидов

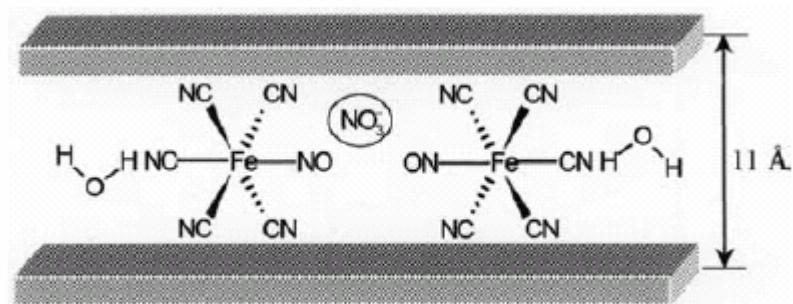


Figure 2. Proposed model for the structure of ZnAl-NP-LDHs.

