

УДК 543.42

## **ЭЛЕКТРОННОЗОНДОВЫЙ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТВЕРДЫХ ДИСКОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ**

**Н. В. Алов, К. В. Осолок**

*(кафедра аналитической химии)*

**Разработана методика электроннозондового рентгеноспектрального микроанализа поверхностей твердых дисковых электродов различного радиуса, электрохимически модифицированных при осаждении металлов и сплавов. Методика позволяет изучать распределение элементов по поверхности электрода, а также оценивать их интегральное содержание. Эффективность методики апробирована при диагностике состояния поверхностей углесталловых электродов после электроосаждения меди, кадмия и свинца из водных растворов в различных условиях. Показано, что результаты рентгеноспектрального микроанализа коррелируют с представлениями современной теоретической электрохимии.**

Одной из важных задач современной электроаналитической химии является изучение процессов индивидуального и совместного осаждения металлов на поверхности твердого электрода [1]. Понимание закономерностей этих процессов позволит улучшить метрологические характеристики электрохимических методов анализа и прежде всего анодной инверсионной вольтамперометрии. Для решения этой задачи наряду с электрохимическими используют и спектроскопические методы анализа поверхности и поверхностных слоев твердого тела [2]. При этом одним из наиболее перспективных является метод электроннозондового рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Это классический метод локального анализа поверхностных слоев гетерофазных материалов [3]. Однако стандартные методики РСМА малоприменимы для анализа электрохимически модифицированной поверхности твердого дискового электрода – сложного объекта, геометрическая форма и размеры которого определяют характер процессов, протекающих на его поверхности. Цель настоящей

работы – разработка объектно-ориентированной методики электроннозондового рентгеноспектрального микроанализа поверхностей твердых дисковых электродов различного радиуса, электрохимически модифицированных при индивидуальном и совместном осаждении металлов из водных растворов.

### **Основные предпосылки**

При разработке методики необходимо подобрать условия зондирования поверхности электрода электронным пучком, сформулировать принцип выбора участков на поверхности образца для отбора аналитической информации в соответствии с формой анализируемого объекта, предложить способ усреднения и систематизации результатов анализа.

Величина радиуса электрода (2–5 мм) много больше расстояния на поверхности образца (50–100 мкм), которое можно сканировать электронным пучком без внесения существенной погрешности в результаты анализа.

Поэтому при изучении распределения металлов по поверхности дискового электрода необходимо вместо сканирования хорошо сфокусированным электронным пучком постепенно перемещать образец вдоль радиуса под неподвижным зондом. Чтобы информация о химическом составе была представительной, а электронный зонд не приводил к заметной деструкции поверхности электрода, размер раstra должен быть много больше среднего размера характерного структурного фрагмента гетерогенной поверхности модифицированного электрода (1–5 мкм). При этом результаты анализа не должны быть искажены при использовании слишком большого раstra.

Геометрическим местом точек поверхности дискового электрода с формально эквивалентными физико-химическими свойствами является окружность определенного радиуса. Для удобства сопоставления результатов РСМА с представлениями теоретической электрохимии поверхность электрода можно условно разделить на конечное число вложенных концентрических областей. Процесс электроосаждения металлов в каждой из них протекает с различной эффективностью. Учесть степень этого различия позволяет введение статистических весовых коэффициентов.

**Методика**

Поверхность дискового электрода условно делят на  $m$  вложенных концентрических областей. Координату области и соответственно зоны анализа определяют по формуле

$$r_i = \frac{(2i-1)R}{2m}, \tag{1}$$

где  $i$  – номер области,  $R$  – радиус электрода. Начало координат находится в центре электрода. РСМА проводят вдоль  $k$  произвольных радиусов ( $m$  зон анализа на радиус). Размер электронного раstra (зоны анализа) – 200·200 мкм. Среднее удельное значение содержания элемента в каждой области определяют по формуле

$$\overline{C}_i = \frac{\sum_{j=1}^k C_{ij}}{k} \Bigg|_{i=1}^m, \tag{2}$$

где  $C_{ij}$  – результат анализа в одной зоне,  $j$  – номер радиуса. Среднее удельное значение содержания элемента на поверхности электрода («интегральный» РСМА) определяют по формуле

$$C_{\text{инт}} = \sum_{i=1}^m a_i \overline{C}_i, \tag{3}$$

где  $a_i$  – коэффициент статистического веса области

$$a_i = \frac{i^2 - (i-1)^2}{m^2} \Bigg|_{i=1}^m. \tag{4}$$

Для нахождения распределения металлов по поверхности электрода определяют приведенные средние значения

содержаний элементов в каждой концентрической области

$$C_{i, \text{прив}} = \frac{a_i \overline{C}_i}{C_{\text{инт}}} \Bigg|_{i=1}^m. \tag{5}$$

В итоге строят зависимость  $C_{i, \text{прив}} - (r/R)$ .

**Погрешность результатов анализа**

Возможность адекватной оценки интегрального содержания осажденных металлов на основании данных метода локального анализа является дополнительным и весьма полезным свойством предложенной в настоящей работе методики. Развитый подход позволяет учесть, что эффективность электроосаждения металлов является функцией расстояния от центра электрода. Без учета этого обстоятельства результаты будут систематически занижены:

$$\Delta C_{\text{инт}} = \sum_{i=1}^m \frac{\overline{C}_i}{m} \left( \frac{2i-1}{m} - 1 \right). \tag{6}$$

Причем величина погрешности зависит от функции распределения металла по поверхности электрода, которая в свою очередь определяется физико-химическими свойствами осажденного металла или сплава. Действительно, для характерных распределений металлов, вычисленных в работе, относительная погрешность составила бы 30–50%, а для распределения содержания, максимально близкого к распределению плотности тока по поверхности дискового электрода, – 50–100%.

Использование электронного раstra вместо статичного сфокусированного электронного пучка позволяет нивелировать влияние гетерогенности поверхности электрода на результаты анализа. Конечно, обратной стороной достигнутого преимущества является неопределенность интенсивности рентгеновской эмиссии на краях раstra. Однако в данном случае погрешностью, обусловленной этой неопределенностью, можно пренебречь. Действительно, при использовании электронного раstra постоянного размера величина этой погрешности для различных электродов будет постоянна. При проведении интегрального анализа поверхностей электродов важно знать не абсолютное значение содержания элементов, а характер зависимости содержания от условий электрохимического эксперимента, т.е. для любой пары электродов мы должны определить отношение интегральных содержаний выбранного элемента. На величине этого параметра указанная погрешность практически не сказывается. По этой же причине при проведении РСМА поверхностей электродов обязательно вводить поправочные коэффициенты, учитывающие особенности морфологии электроконцентрата, поскольку величины этих коэффициентов для различных элементов хорошо воспроизводятся для различных электродов, модифицированных в различных условиях. Действительно, независимо от условий электроосаждения свинец, например, образует кристаллиты характерной формы, а медь – тонкую пленку [4].

В пределах поверхности одного электрода величина поправочных коэффициентов воспроизводится еще лучше.

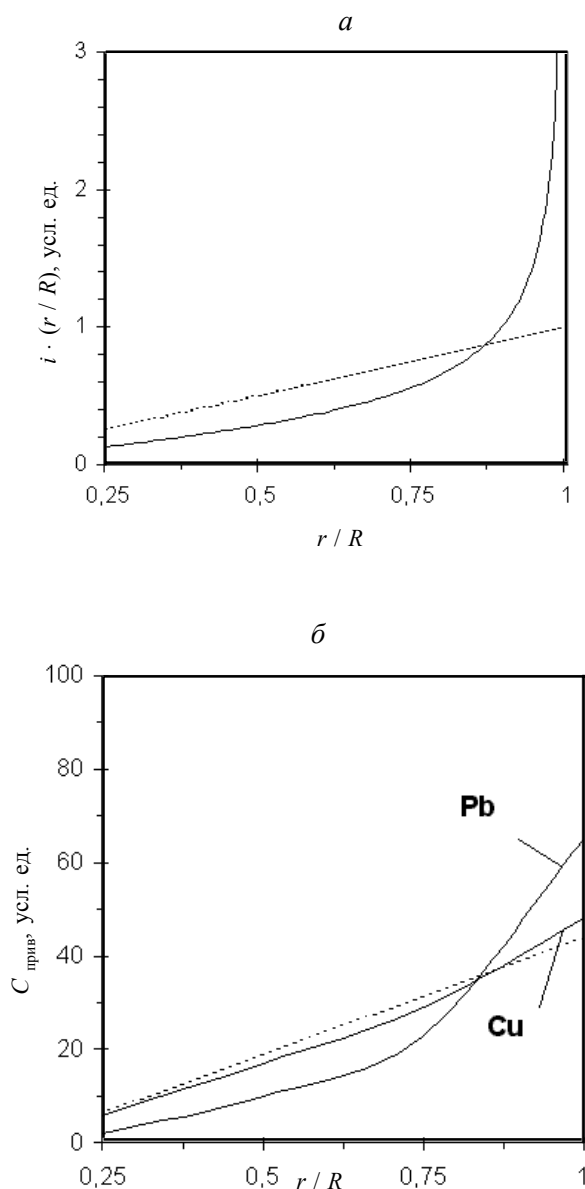


Рис. 1. Теоретическое распределение катодного тока (а) [6] и экспериментальное распределение общего приведенного содержания металлов (б) по поверхности дискового углеситаллового электрода после индивидуального и совместного электрохимического осаждения меди и свинца из водных растворов по данным рентгеноспектрального микроанализа ( $R$  – радиус электрода,  $r$  – расстояние от центра электрода,  $i$  – плотность тока; пунктирной линией показано равномерное распределение катодного тока и металла)

Поэтому погрешности, обусловленные спецификой морфологии электроконцентрата и использованием электронного раstra, не сказываются на характере распределения металлов по поверхности дискового электрода. Представление результатов в дважды приведенных координатах исключает возможность сдвига кривой распределения по шкале ординат. Установлено, что для получения информативного распределения, не искаженного экспериментальными артефактами, вполне достаточно 4–5 зон анализа на радиус.

### Экспериментальная часть

Образцы готовили путем индивидуального и совместного электрохимического осаждения металлов из растворов  $n \cdot 10^{-4} \text{M}$  ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$ )( $\text{NO}_3$ ) + 0,01M  $\text{HNO}_3$  на поверхностях дисковых углеситалловых электродов радиусом 2 и 5 мм. Подробно условия эксперимента изложены в работе [5]. Диагностику состояния модифицированных поверхностей электродов проводили на электроннозондовом микроанализаторе «*CAMEBAX-microbeam*» (Франция), укомплектованном рентгеновским спектрометром с волновой дисперсией. Определение элементов проводили по линиям  $\text{Cu } K_{\alpha}$ ,  $\text{Cd } K_{\alpha}$  и  $\text{Pb } L_{\alpha}$  методом внешнего стандарта с применением ZAF-поправок. Рабочее напряжение электронной трубки 25 кВ. Экспозиция 15 с. Изучение распределения металлов по поверхности электродов проводили по методике, описанной выше («крестообразно», вдоль четырех произвольно выбранных радиусов с шагом 0,5 и 1,25 мм для электродов радиусом 2 и 5 мм).

### Результаты и их обсуждение

При индивидуальном электрохимическом осаждении количество выделившегося металла увеличивается от центра к краю электрода, что коррелирует с распределением плотности тока по поверхности дискового электрода (рис. 1) [6]. При этом характер распределения зависит от механизма образования и роста зародышей металла, а также от радиуса электрода [7]. При осаждении по механизму Фольмера–Вебера (рост трехмерных островков) содержание металла (Pb) у края заметно выше, чем в центре электрода. При реализации механизма Франка–ван дер Мерве (двумерный послойный рост) распределение металла по поверхности электрода практически равномерно. В случае преимущественно латерального роста трехмерных зародышей металла (Cu) распределение имеет промежуточный характер. Зависимость распределения металла от механизма зародышеобразования нивелируется на электродах малого радиуса в условиях высокой плотности катодного тока. Зависимость эффективности формирования электроконцентрата от расстояния до центра электрода сохраняется и при совместном осаждении металлов с низкой взаимной растворимостью (система Cu–Pb). Кинетика конкурентного зародышеобразования металлов сказывается на интегральном составе электроконцентрата (таблица), но не на распределении металлов по поверхности электрода (рис. 1) [4, 7].

### Результаты оценки интегрального содержания элементов на поверхности углеситалловых электродов после совместного осаждения металлов по данным рентгеноспектрального микроанализа

| $C_M \cdot 10^4$ моль/л (в растворе) |       | $C(M_1) / C(M_2)$<br>(на поверхности электрода) |   |
|--------------------------------------|-------|---|---|
| $M_1$                                | $M_2$ | $M_1 = \text{Cu},$<br>$M_2 = \text{Pb}$         | $M_1 = \text{Cu},$<br>$M_2 = \text{Cd}$ |
| 3                                    | 3     | 1,10  | 130                                     |
| 5                                    | 3     | 24  | 890                                     |
| 3                                    | 5     | 0,52  | 80                                      |

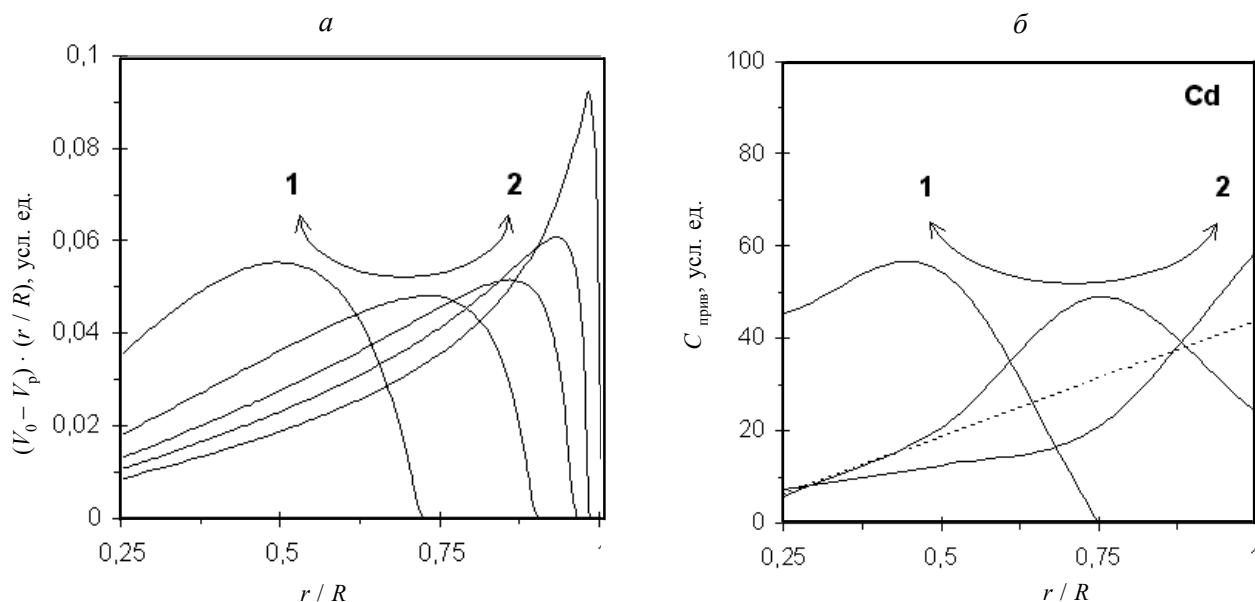


Рис. 2. Зависимость теоретического (а) и экспериментального (б) распределения общего приведенного содержания кадмия по поверхности дискового углесталлового электрода после совместного электрохимического осаждения меди и кадмия из водных растворов по данным рентгеноспектрального микроанализа от соотношения концентраций металлов в растворе: 1 – избыток меди, 2 – избыток кадмия ( $R$  – радиус электрода,  $r$  – расстояние от центра электрода,  $V_0$  – скорость осаждения кадмия,  $V_p$  – скорость растворения осажденного кадмия при взаимодействии с ионами меди; пунктирной линией показано равномерное распределение металла)

При совместном электроосаждении металлов, образующих твердые растворы и интерметаллические соединения (система Cu–Cd), характер распределения менее благородного металла (Cd) определяется распределением скоростей ряда конкурирующих процессов по поверхности электрода [4, 7]. Одни из них (например, адсорбция кадмия на пленке меди) способствуют увеличению доли менее благородного металла в электроконцентрате, другие (растворение кадмия при взаимодействии с ионами меди в растворе) – уменьшению.

В результате распределение металла (Cd) имеет максимум, положение которого является функцией отношения концентраций металлов в растворе (рис. 2). Распределение более благородного металла (Cu) не зависит от усло-

вий осаждения. Интегральный состав электроконцентрата коррелирует с разницей стандартных потенциалов благородных пар осаждаемых металлов (ср. данные в таблице для систем Cu–Pb и Cu–Cd) и зависит от соотношения концентраций металлов в растворе [7].

Таким образом, предложенная в работе методика РСМА поверхностей твердых дисковых электродов позволяет изучать распределение электроосажденных металлов по поверхности электрода и оценивать их интегральные содержания на основании данных локального метода анализа. Установлено, что характер макроскопического распределения электроосажденных металлов чувствителен к особенностям термодинамики зародышеобразования и кинетики роста тонких пленок металлов и сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. М., 1988.
2. Dasarathy H., Riley C., Coble H.D. // J. Electrochem. Soc. 1994. **141**, № 7. P. 1773.
3. Goldstein J.I., Newbury D.E., Echlin P. et al. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. N.Y., 1981.
4. Alov N.V., Kalmykov K.B., Kamenev A.I., Oskolok K.V. / 15<sup>th</sup> Int. Congr. X-ray Optics Microanal. (ICXOM XV). August 24–27, 1998. Antwerp, Belgium. Book of Abstracts. P. 49.
5. Alov N.V., Kalmykov K.B., Kamenev A.I., Ковальский К.А., Осколок К.В., Рунов В.К. // Поверхность. Рентген., синхротрон., нейтрон. иссл. 1998. № 6. С. 44.
6. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М., 1997.
7. Alov N.V., Oskolok K.V. // J. Anal. At. Spectrom. 1999. **14**, № 3. P. 425.

Поступила в редакцию 07.06.00