

УДК 543.42:25

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОВ ПРИ СООСАЖДЕНИИ МЕДИ И СВИНЦА НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕСИТАЛЛОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Н. В. Алов, К. Б. Калмыков*, А. И. Каменев, К. В. Осолок

(кафедра аналитической химии)

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, электроннозондового рентгено-спектрального микроанализа, рентгенофлуоресцентного анализа и растровой электронной микроскопии изучены особенности электрохимической кристаллизации сплава типа механической смеси при соосаждении из водных растворов меди и свинца на поверхности углеситалловых электродов. Вычислены распределения элементов по поверхности и по глубине электроконцентрации. Обсуждаются механизмы соосаждения меди и свинца. Результаты спектроскопического и микроскопического исследований сопоставлены с данными теоретической электрохимии.

Электрохимическое соосаждение металлов на поверхности твердых электродов из инородного материала является до сих пор одной из малоизученных областей теоретической электрохимии. Многофакторный характер данного процесса обусловил сложность его адекватного теоретического описания [1]. Между тем изучение таких процессов имеет большое прикладное значение для электроаналитической химии, особенно для инверсионной вольтамперометрии как метода многоэлементного анализа. Поэтому применение современных методов анализа поверхности и поверхностных слоев твердого тела, позволяющих провести комплексное исследование химического состава и структуры электродных поверхностей, для решения данной задачи представляется весьма актуальным. Цель настоящей работы – изучение особенностей процесса электрохимической кристаллизации металлов при соосаждении меди и свинца на поверхности углеситалловых электродов из водных растворов методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), электроннозондового рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и растровой электронной спектроскопии (РЭМ).

Экспериментальная часть

Осаждение металлов проводили из $n \cdot 10^{-4}$ М (Cu, Pb)(NO₃)₂ + 0.01 М HNO₃ растворов на поверхности дисковых углеситалловых** электродов (диаметр 4 и 10 мм) при интенсивном перемешивании раствора. Потенциал электролиза –1000 мВ. Время электролиза 300 с. Подробно методика осаждения описана в работе [3].

РФЭ-спектры электродных поверхностей были измерены на электронном спектрометре «Leybold LHS-10» (Германия). Данные РСМА и РЭМ были получены на электроннозондовом микроанализаторе «CAMEBAX-microbeam» (Франция). РФА электродов проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре «SPECTROSCAN» (Россия). Методики исследования поверхностей электродов приведены в работе [3].

Результаты и их обсуждение

Согласно данным РЭМ и РСМА, кристаллизация меди и свинца при индивидуальном и совместном осаждении протекает по-разному.

При соосаждении морфология пленки меди и форма кристаллитов свинца изменяются, а общее число кристаллитов свинца становится заметно меньше, особенно при избытке меди в растворе. Пленка меди содержит следовые количества свинца. Количество металла на поверхности электрода при соосаждении в несколько раз меньше, чем при индивидуальном осаждении, что свидетельствует об изменении кинетики процесса. В целом кристаллизация металлов при соосаждении меди и свинца носит достаточно индивидуальный характер, несмотря на ощутимое взаимное влияние [3].

Приведенные выше данные хорошо согласуются с электрохимическими представлениями об осаждении сплава типа механической смеси [4]. Действительно, медь и свинец не образуют интерметаллических соединений и взаимная растворимость металлов мала (не более 2–4%) [5], поэтому осаждение этих металлов должно протекать

* Кафедра общей химии.

**Углеситалл является разновидностью стеклогуглерода с наилучшими на настоящий момент механическими и электрохимическими свойствами для изготовления рабочих электродов, используемых в инверсионной вольтамперометрии [2].

независимо друг от друга. Поскольку число активных центров на электродной поверхности ограничено, происходит конкурентное зародышеобразование, приводящее к изменению кинетики кристаллизации. А так как общее количество осажденного металла пропорционально числу зародышей, при соосаждении количество выделившегося металла меньше. Кроме того, поскольку потенциал электролиза устанавливается не мгновенно, образование зародышей меди ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 338$ мВ) начинается несколько раньше образования зародышей свинца ($E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -126$ мВ), что наряду с процессом взаимодействия свинца на поверхности электрода с ионами меди в растворе приводит к подавлению осаждения свинца при избытке меди в растворе [3].

Очевидно, зародышеобразование и ранние стадии роста кристаллитов металлов при электроосаждении сплавов типа механической смеси в первом приближении можно описать классическими механизмами индивидуального осаждения металлов. В частности, осаждение меди и свинца на поверхности углеситалловых электродов протекает по механизму Фольмера–Вебера (образование трехмерных островков) с преимущественным латеральным ростом зародышей меди [6]. При образовании на поверхности электрода электроконцентрации толщиной в несколько монослоев протекают четыре основных процесса: осаждение меди на пленке меди, осаждение свинца на островках свинца, осаждение свинца на пленке меди и осаждение меди на островках свинца. Два последних процесса, по-видимому, и обуславливают различия индивидуального и совместного осаждения металлов.

Сопоставление данных РФЭС, РФА и РСМА, обладающих различной локальностью и глубиной отбора аналитической информации, позволяет заключить, что относительное содержание свинца на поверхности электроконцентрации (2–3 нм) заметно выше, чем в поверхностных слоях (1–2 мкм) [3, 6]. В работе [7] методом туннельной микроскопии, а также теоретически было показано, что зародышеобразование меди на поверхности свинца протекает не по классическому механизму Фольмера–Вебера. Трехмерные островки меди внедряются в поверхность и покрываются монослоем свинца. Осаждение свинца на поверхности меди протекает по классическому механизму Странски–Крастанова (образование монослоя с трехмерными островками). Следовательно, оба процесса приводят к относительному обогащению поверхности электроконцентрации свинцом по сравнению с приповерхностными слоями, что хорошо согласуется с нашими результатами.

По данным РСМА и РЭМ, содержание меди и свинца увеличивается от центра к краю электрода. Размер кристаллитов свинца и плотность их расположения, а также толщина пленки меди заметно выше у края электродов. При $C_M \leq 1 \cdot 10^{-4}$ М до 90% общего количества металла осаждается на расстоянии не более 50–100 мкм от края электрода («краевой эффект») [6]. При осаждении свинца

наблюдаемое явление проявляется гораздо сильнее, чем при осаждении меди (рис. 1). Процесс возникновения зародышей характеризуется энергией образования критического зародыша

$$\Delta G_C = f(\Delta y, y, r_{\text{ат}}, z, \eta),$$

$$\Delta y = y + \sigma_{S-C} - y_{S-E}, \quad (1)$$

где σ – удельная поверхностная свободная энергия зародыша, σ_{S-C} и σ_{S-E} – соответственно энергии образования границ раздела подложка – кристалл и подложка – среда, $r_{\text{ат}}$ – радиус атома металла, z – заряд иона металла, η – перенапряжение [4]. Первые четыре параметра определяются главным образом природой осаждаемого металла, подложки и среды. При образовании трехмерных зародышей свинца

$$\Delta G_3 \sim y^2 \Delta y r_{\text{ат}}^2 / z^2 z^2. \quad (2)$$

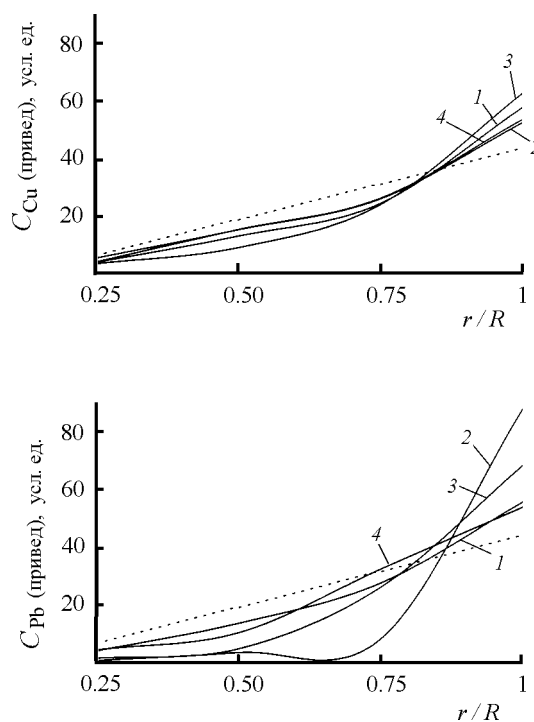


Рис. 1. Распределение приведенных содержаний металлов по поверхности дискового углеситаллового электрода после электрохимического осаждения (1) и соосаждения (2–4) меди и свинца из раствора с $C_M = n \cdot 10^{-4}$ моль/л по данным рентгеноспектрального микроанализа: 1 – $n(\text{M}) = 3$; 2 – $n(\text{Cu}) = 1$, $n(\text{Pb}) = 1$; 3 – $n(\text{Cu}) = 5$, $n(\text{Pb}) = 3$; 4 – $n(\text{Cu}) = 3$, $n(\text{Pb}) = 5$ (R – радиус электрода, r – расстояние от центра электрода; пунктирной линией показано идеальное квазиравномерное распределение металла)

Осаждение меди на поздних стадиях протекает по двумерному механизму Франка–ван дер Мерве (послойный рост) [6]

$$\Delta G_2 \sim y^2 r_{\text{ат}}^2 / z^3. \quad (3)$$

В отличие от меди ($\Delta\sigma_{\text{Cu}} < 0$) адгезия свинца к подложке слаба ($\Delta\sigma_{\text{Pb}} > 0$), а радиус атома свинца (0.175 нм) значительно больше радиуса атома меди (0.128 нм). Таким образом, работа образования зародышей свинца выше работы образования зародышей меди. Поэтому в первом случае особенно велико влияние факторов, снижающих эту работу: величины перенапряжения (ср. формулы (2) и (3)), шероховатости подложки, адсорбции примесей). Следовательно, распределение меди по поверхности электрода должно быть более равномерным, чем распределение свинца, что хорошо согласуется с полученными нами данными (рис. 1).

Скорость зародышеобразования определяется главным образом величиной перенапряжения [8, 9]

$$J \sim \exp(\Delta G_c(\eta)/kT). \quad (4)$$

Плотность катодного тока пропорциональна скорости образования зародышей металла по крайней мере на ранних стадиях осаждения. Первичное распределение плотности тока (i) по поверхности дискового электрода выражается формулой

$$i / i_{\text{ав}} = 0.5(1 - r^2 / R^2)^{-0.5}, \quad (5)$$

где $i_{\text{ав}}$ – среднее значение плотности тока, R – радиус электрода, r – расстояние от центра электрода [4]. Таким образом, плотность тока увеличивается от центра к краю электрода. Это должно приводить к увеличению количества осажденных металлов от центра к краю электрода, что хорошо согласуется с полученными нами данными (рис. 1).

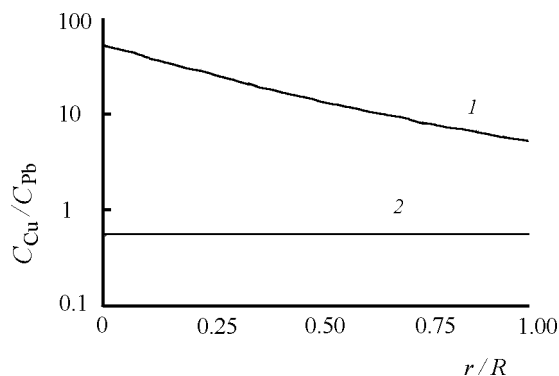


Рис. 2. Общий вид распределения соотношения содержания меди и свинца по поверхности дискового углеситаллового электрода после электрохимического соосаждения этих металлов из растворов с избытком меди на электродах большого диаметра (1) и из растворов с избытком свинца на электродах малого диаметра (2) по данным рентгеноспектрального микроанализа

Установлено, что соотношение содержания меди и свинца уменьшается от центра к краю электрода на электродах большого диаметра (10 мм) и при избытке меди в растворе. На электродах малого диаметра (4 мм) и при избытке свинца в растворе распределение отношения содержания элементов вдоль радиуса электрода равномерно (рис. 2). Очевидно, наблюдаемое явление обусловлено причинами, описанными выше, и большей селективностью электроосаждения металлов при малых плотностях катодного тока на электродах большого диаметра.

В настоящей работе методами анализа поверхности и поверхностных слоев твердого тела изучены особенности процесса электрохимической кристаллизации сплава типа механической смеси при соосаждении меди и свинца из водных растворов на поверхности дисковых углеситалловых электродов переменного диаметра. Показано, что результаты спектроскопического и микроскопического исследований коррелируют с выводами теоретической электрохимии.

Работа выполнена при поддержке Государственной научно-технической программы «Фундаментальная спектроскопия» (проект 08.02.60).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. М., 1988.
- Витер И.П., Каменев А.И., Сидиков А.А., Зыган В.Н. // ЖАХ. 1994. 49. С. 1295.
- Алов Н.В., Калмыков К.Б., Каменев А.И., Ковальский К.А., Осолок К.В., Рунов В.К. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 1998. № 6. С. 44.
- Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М., 1997.
- Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М., 1982.
- Алов Н.В., Калмыков К.Б., Каменев А.И., Осолок К.В., Рунов В.К. // ДАН. 1997. 353. С. 759.
- Nagl C., Platzgummer E., Schmid M., Varga P., Speller S., Heiland W. // Surf. Sci. 1996. 352-354. P. 540.
- Milchev A. // Contemp. Phys. 1991. 32. P. 321.
- Lorenz W.J., Staikov G. // Surf. Sci. 1995. 335. P. 32.

Поступила в редакцию 10.12.97