

УДК 544.654.2

Ю.Г. Криштоп, Е.А. Павленко, В.В. Трофименко

МЕХАНИЗМ ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОГО ФАЗООБРАЗОВАНИЯ СЕРЕБРА ИЗ РОДАНИДНОГО РАСТВОРА НА ПИРОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара

Методами потенциостатических транзиентов тока (теория Шарифкера-Хиллса) и числа кристаллов (теория Маркова) исследован процесс образования зародышей серебра из роданидного раствора на изотропном пироуглеродном электроде. Установлен и обоснован механизм последовательного фазообразования с контролем числа зародышей серебра диффузионными зонами исключения зарождения.

Электрокристаллизация ультратонких пленок и гетероструктур металлов является актуальным направлением развития электрохимической науки и технологии [1–3]. Оптимальные условия реализации таких процессов связаны с использованием импульсных потенциостатических режимов электролиза. Сложные импульсы потенциала позволяют осуществлять электрокристаллизацию гетероструктур из одного многокомпонентного по ионам металла электролита [1]. Использование комплексных электролитов расширяет возможности селективного осаждения металлов при формировании сэндвичевых пленок и поверхностных сплавов. Фазообразование в таких системах явля-

ется важным этапом электродного процесса. В представленном исследовании анализируется механизм потенциостатического образования зародышей серебра из роданидного раствора на пироуглеродном электроде.

Эксперименты проводились в растворе, содержащем 0,24 М AgSCN и 2,3 М KSCN. Электролит готовился анодным растворением серебра чистотой 99,99% и дополнительно очищался пре-дэлектролизом. Использовалась дважды перекристаллизованная соль KSCN. Рабочим электродом служил торец запрессованного в тефлон стержня из изотропного пироуглерода (плотность 1,87 г/см³, поверхность 5,3·10⁻² см²). Анод и электрод срав-

нения были изготовлены из серебра (потенциал электрода сравнения в изучаемом растворе +0,050 В в шкале н.в.э., катодные токи I и перенапряжения ζ принимались положительными величинами). Измерения выполнены при 25°C. Электролит деаэрировался очищенным аргоном. Для растворения кристаллов серебра электрод перед каждым измерением выдерживался 3 мин в 50% HNO_3 , полировался 5 мин нанесенной на фетр суспензией MgO , промывался тридистиллированной водой и рабочим раствором.

Исследование проведено с использованием двухимпульсного потенциостатического метода [4]. Импульсы перенапряжений ζ задавались программатором ПР-8 и потенциостатом ПИ-50-1.1. Программа поляризации включала выдержку электрода при +80 мВ относительно серебряного электрода сравнения в течение одной минуты, затем выдержку при потенциале 0,0 В в течение 20 с с последующей задачей импульса перенапряжения h и доразвивающего импульса η_g . Значение $\eta_g = 10$ мВ не приводило к образованию зародышей, но позволяло вырастить кристаллы до видимых под микроскопом размеров (увеличение $\times 1000$ раз). Омическое слагаемое потенциала учитывалось настройкой соответствующей функции потенциостата. Транзиенты тока регистрировались осциллографом С9-8 и анализировались соответствующим программным обеспечением.

Роданидный раствор серебра содержит ряд комплексных форм, однако в использованном составе преобладающими являются анионы $[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$ (константа диссоциации $9 \cdot 10^{-11}$ [5]). Восстановлению ионов серебра предшествует быстрая химическая реакция [6]



а стадия разряда анионов $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$ характеризуется высокой обратимостью [6,7]. Таким образом, транзиенты тока образования и роста зародышей серебра должны отвечать преимущественно торможению процессов кристаллизации и диффузии ионов $[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$, что позволило использовать для анализа кинетическую модель потенциостатической нуклеации Шарифкера-Хиллса [8], предполагающую контролирующую роль этих стадий.

Анализ показал, что экспериментальные транзиенты $I(t)$, снятые в диапазоне перенапряжений $\eta = 60-160$ мВ, удовлетворительно описываются уравнением для механизма последовательной нуклеации [8] (примеры приведены на рис. 1):

$$I = cnFS\sqrt{\frac{D}{\pi t}} \left[1 - \exp\left(-\frac{AN_\infty \pi kDt^2}{2}\right) \right], \quad (1)$$

здесь: $k = 4/3\sqrt{8\pi cM/\rho}$, N_Γ – число активных центров, A – скорость нуклеации на активном

центре, D и c – коэффициент диффузии и концентрация ионов металла, M и ρ – молярная масса и плотность выделяемого металла; остальные величины имеют обычные значения. Экстремальный характер транзиентов тока отражает образование и рост зародышей в процессе нуклеации (восходящая ветвь зависимости) и рост предельного для заданного ζ числа зародышей N_s (нисходящая ветвь транзиента). Этот участок, обусловленный диффузией ионов к плоской поверхности, использовался для расчета величины D согласно известному уравнению Коттреля ($D = 1 \cdot 10^{-5}$ cm^2/c). Анализ транзиентов тока в относительных координатах $(I/I_m)^2 - (t/t_m)$, следующих из теории [8] (I_m и t_m отвечают максимуму I , t – зависимости), позволяет подтвердить механизм фазообразования. Соответствующие выражения имеют вид:

для мгновенной нуклеации

$$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = \frac{1,9542}{t/t_m} \left[1 - \exp\left(-1,2564 \frac{t}{t_m}\right) \right]^2 \quad (2)$$

и для прогрессирующей нуклеации

$$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = \frac{1,2254}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp\left[-2,3367 \left(\frac{t}{t_m}\right)^2\right] \right\}^2. \quad (3)$$

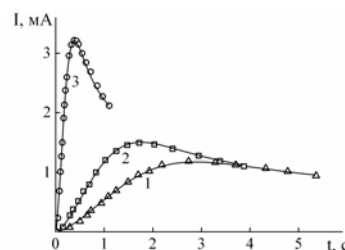


Рис. 1. Примеры транзиентов тока фазообразования серебра (точки) для различных импульсов η , мВ: 1 – 80; 2 – 100; 3 – 140. Линии представляют аппроксимацию экспериментальных данных уравнением (1)

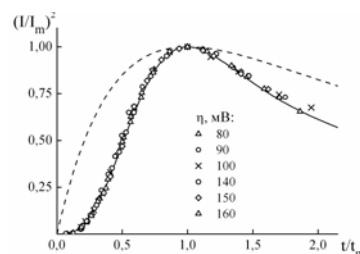


Рис. 2. Сравнение транзиентов тока (рис. 1), представленных в относительных координатах, с теоретическими зависимостями, рассчитанными по уравнениям (2) (пунктир) и (3) (сплошная линия)

Теоретические зависимости и эксперимен-

тальные данные приведены на рис. 2. Как видно, транзенты тока удовлетворяют механизму последовательного фазообразования.

Согласно использованной модели [8], нуклеация происходит на активных центрах электрода вне диффузионных зон исключения фазообразования, которые окружают растущие зародыши. Независимое подтверждение роли диффузионных ограничений в процессе образования зародышей серебра было получено при анализе зависимости числа зародышей N от длительности импульса h (рис. 3) (для значений $\eta > 100$ мВ определить число кристаллов микроскопически не удалось вследствие их коалесценции при доращивании зародышей). В соответствии с теорией числа зародышей [4], в системе, находящейся при постоянном перенапряжении, величины N и N_s определяются одновременным действием активных центров электрода и зон исключения зарождения. При определяющем влиянии числа активных центров справедливо кинетическое уравнение

$$\lambda = \Gamma^{-1} (1) \int_0^{\gamma} \exp(-t) dt, \quad (4)$$

а при контроле процесса зонами исключения зарождения, растущими с постоянной скоростью, — уравнение

$$\lambda = 3\Gamma^{-1} (1/3) \int_0^{\gamma \Gamma^{(4/3)}} \exp(-t^3) dt. \quad (5)$$

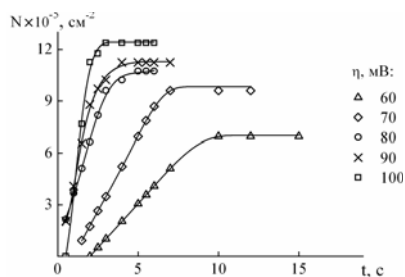


Рис. 3. Зависимости числа зародышей серебра от длительности импульса перенапряжения

В этих выражениях Γ — полная гамма-функция, t_0 — время, соответствующее пересечению линейной части N , t — зависимости с осью t , $\gamma = J_{st}(t-t_0)/N_s$ и $\lambda = N(t)/N_s$ — относительные координаты, J_{st} — стационарная скорость нуклеации. Сопоставление экспериментальных данных с теоретическими зависимостями (4) и (5) подтверждает предполагаемый моделью [8] механизм последовательного фазообразования с диффузионным контролем числа зародышей зонами исключения зарождения (рис. 4).

Кинетическая модель [8] предполагает, что образование зародышей происходит с постоянной скоростью A на N_{∞} центрах одинаковой активно-

сти, т.е. с некоторой стационарной скоростью $J_{st} = AN_{\infty}$. Величины J_{st} для различных значений η были рассчитаны по уравнению (1) из транзентов тока и непосредственно из наклона N , t — зависимостей. Как следует из сопоставления полученных данных (рис. 5), определенные в прямом эксперименте значения J_{st} существенно превышают рассчитанные по уравнению (1). Также соотносятся соответствующие предельные величины N_s . Такое различие стационарных значений скорости фазообразования отмечалось ранее при изучении потенциостатической нуклеации и других металлов (например [9] и ссылки в этой работе). Предполагается, что превышение экспериментальных значений N_s над рассчитанными связано с влиянием на процесс нуклеации перераспределения в течение импульса слагаемых η [10], дисперсией локальной скорости фазообразования на энергетически неоднородной и изменяющейся во времени поверхности электрода [11], завышенным размером зон исключения зарождения [12]. Теория, учитывающая совокупность этих и других факторов, до сих пор не сформулирована.

Выводы

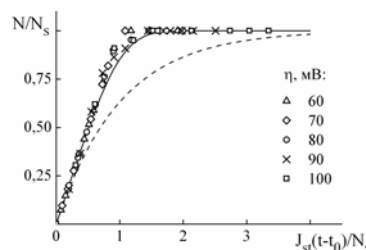


Рис. 4. Сравнение транзентов числа зародышей, представленных на рис. 3, с теоретическими зависимостями, рассчитанными по уравнениям (4) (пунктир) и (5) (сплошная линия)

Потенциостатическое образование зародышей серебра из роданидного раствора на стеклоуглеродном электроде описывается последовательного фазообразования. Электродный процесс осуществляется в условиях развития и слияния диффузионных зон исключения нуклеации.

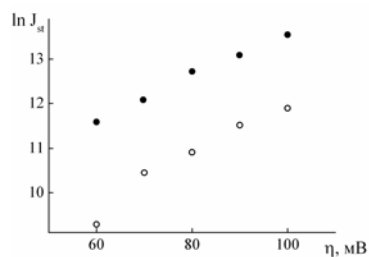


Рис. 5. Зависимости экспериментальных (●) и теоретических (○) значений стационарной скорости фазообразования серебра от перенапряжения импульса

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Budevski E., Staikov G., Lorenz W.I.* Electrochemical phase formation and growth // *Advances in Electrochemical Science and Engineering*. – Weinheim: Wiley-VCH, 1996. – 410 p.
2. *Electrochemistry of Nanomaterials* / Edit. G. Hodes. – Weinheim: Wiley-VCH, 2001. – 310 p.
3. *Electrocrystallization in Nanotechnology* / Edit. G. Staikov. – Weinheim: Wiley-VCH, 2007. – 265 p.
4. *Markov I., Stoycheva E.* Saturation nucleus density in the electrodeposition of the metals onto inert electrodes. II. Experimental // *Thin Solid Films*. – 1976. – Vol.35. – № 1. – P.21-35.
5. *Сурвилла А.А., Цесюлис Г.К., Янкаускас Т.Ю.* Равновесное состояние системы $\text{Ag}/\text{Ag(I)}-\text{SCN}^-$ // *Тр. АН ЛитССР. Сер. Б.* – 1985. – Т.4. – № 149. – С.11-19.
6. *Бек Р.Ю., Паутов В.Н., Лифшиц А.С.* О механизме процесса разряда ионов серебра из роданистых электролитов // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н.* – 1971. – № 14. – Вып.6. – С.121-123.
7. *Косенко И.Н., Трофименко В.В., Лошкарев Ю.М.* Стадии разряда и кристаллизации из роданидного раствора. «Монослойное» осаждение // *Электрохимия*. – 1991. – Т.27. – № 1. – С.43-49.
8. *Scharifker B., Hills G.* Theoretical and experimental studies of multiple nucleation // *Electrochim. Acta*. – 1983. – Vol.28. – № 7. – P.879-889.
9. *Rezaei M., Tabaian S.H., Haghshenas D.F.* Electrochemical nucleation of palladium on graphene: A kinetic study with an emphasis on hydrogen co-reduction // *Electrochim. Acta*. – 2013. – Vol.87. – P.381-387.
10. *Kryshtop Yu.G., Trofimenko V.V.* Charge Transfer Stage during Potentiostatic Formation of Zinc Nuclei on Carbon Electrode from Zincate Solution // *ECS Transactions*. – 2007. – Vol.3. – № 21. – P.41-47.
11. *Kryshtop I.G., Yurchenko N.P., Trofimenko V.V.* Local Rate of Potentiostatic Nucleation of Zinc on Zirconium Electrode from Alkaline Solution // *ECS Transactions*. – 2009. – Vol.25. – № 34. – P.97-103.
12. *Jacobs J.W.M.* Note on a theory of three-dimensional electrochemical nucleation with diffusion-controlled growth // *J. Electroanal. Chem.* – 1988. – Vol.247. – № 1-2. – P.135-144.

Поступила в редакцию 17.06.2013