

УДК 543.42:25

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОВ ПРИ СОВМЕСТНОМ ОСАЖДЕНИИ МЕДИ И КАДМИЯ НА ПОВЕРХНОСТЯХ УГЛЕСИТАЛЛОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

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

(кафедра аналитической химии, кафедра общей химии)

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, электроннозондового рентгено-спектрального микроанализа и растровой электронной микроскопии изучены особенности электрохимической кристаллизации сплава при совместном осаждении меди и кадмия на поверхности дисковых углеситалловых электродов различного радиуса из водных растворов в условиях электроаналитического эксперимента. Вычислены распределения металлов по поверхности электрода и по глубине электроконцентрата. Обсуждаются механизмы совместного осаждения меди и кадмия.

Совместное электрохимическое осаждение металлов на поверхностях твердых электродов из инородного материала до сих пор является одной из малоизученных областей теоретической электрохимии. Многофакторный характер данного процесса обусловил сложность его адекватного описания [1]. Между тем изучение таких процессов имеет большое прикладное значение для инверсионной вольтамперометрии как метода многоэлементного анализа, поскольку стадия предварительного концентрирования определяемых компонентов на поверхности рабочего электрода оказывает решающее влияние на результаты анализа. Применение современных методов анализа поверхности и поверхностных слоев твердого тела, позволяющих проводить комплексную диагностику состояния поверхностей электродов, представляется весьма актуальным для решения этой задачи. Цель настоящей работы – изучение особенностей процессов электрохимической кристаллизации металлов при совместном осаждении меди и кадмия на поверхностях углеситалловых электродов из водных растворов методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), электроннозондового рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Экспериментальная часть

Осаждение металлов проводили из $n \cdot 10^{-4}$ М (Cu, Cd)(NO₃)₂ + 0,01 М HNO₃ растворов на поверхностях дисковых углеситалловых* электродов (радиус 2 и 5 мм) при интенсивном перемешивании раствора. Потенциал электролиза –1000 мВ, время электролиза 300 с. Подробно методика осаждения описана в работе [3].

РФЭС-спектры электродных поверхностей измерены на электронном спектрометре «Leybold LHS-10» (Германия). Методика рентгеноэлектронного анализа приведена в работе [3]. Данные РСМА и РЭМ были получены на электроннозондовом микроанализаторе «САМЕВАХ-microbeam» (Франция), снабженном рентгеновским

спектрометром с волновой дисперсией. Научно-методические подходы к «интегральному» и распределительному РСМА поверхностей дисковых электродов различного радиуса подробно изложены в работах [3–5].

Результаты и их обсуждение

В отличие от изученной нами ранее системы «медь–свинец» [6] при совместном осаждении меди и кадмия новым фактором, оказывающим существенное влияние на процесс электрокристаллизации металлов, является их высокая взаимная растворимость и образование интерметаллических соединений. Если индивидуальное осаждение кадмия на поверхности углеситаллового электрода в условиях электрохимического эксперимента, описанного выше, практически не происходит, то при его осаждении в присутствии меди количество выделившегося кадмия возрастает в десятки-сотни раз, но поскольку величины стандартных потенциалов электродных пар металлов существенно различаются, медь сильно подавляет осаждение кадмия. Эффективность этого процесса зависит от соотношения концентраций металлов в растворе (таблица). Элементный состав поверхности определяется балансом

Результаты интегрального спектроскопического анализа поверхностей углеситалловых электродов, электрохимически модифицированных при совместном осаждении металлов

C _M 10 ⁴ , моль/л в растворе		C(Cu)/C(Cd) на поверхности электрода по данным	
Cu	Cd	РСМА	РФЭС
1	1	40	53
3	3	130	39
5	3	890	30
3	5	80	16

* Углеситалл является разновидностью стеклоглуперода с отличными механическими и электрохимическими свойствами для изготовления рабочих электродов, используемых в инверсионной вольтамперометрии [2].

влияния обоих факторов. Образование твердого раствора и интерметаллидов препятствует как полному подавлению осаждения кадмия, так и неконтролируемому росту количества осажженной меди, т.е. способствует достижению определенного отношения содержания металлов на поверхности электрода [5, 7]. Полного подавления осаждения кадмия не происходит даже при избытке меди в растворе, а снижение содержания кадмия на поверхности электрода приводит к одновременному снижению содержания меди. Несовпадение высокой взаимной растворимости металлов (десятки процентов) крайне низкому относительному содержанию кадмия (в сотни раз меньше содержания меди) нашло отражение в морфологии электроконцентрата. По данным РЭМ и РСМА, на тонкой пленке, образованной медью и кадмием, присутствуют “кристаллиты”, содержание меди в которых заметно выше, чем в пленке, а кадмий отсутствует. Размер и плотность их расположения увеличиваются с ростом относительного содержания меди в растворе [8].

Механизм образования и роста зародышей металлов при электрохимической кристаллизации определяется

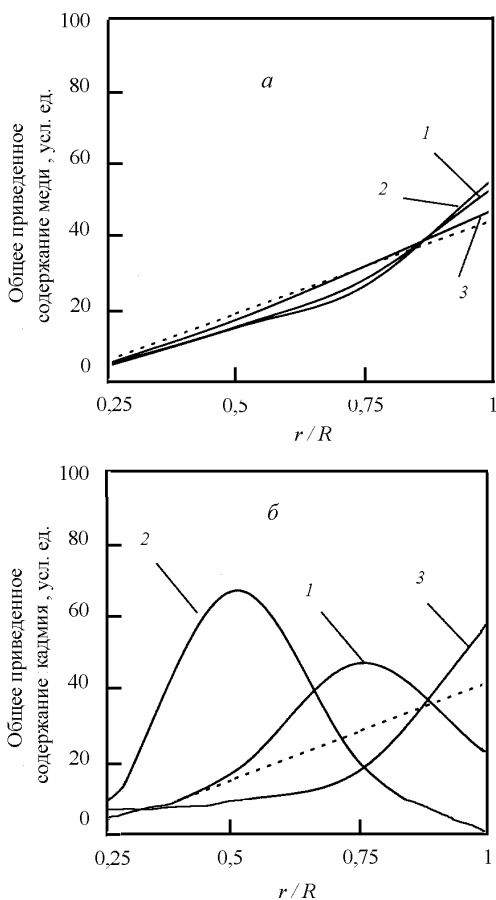


Рис. 1. Распределение меди (а) и кадмия (б) по поверхности дискового углеситаллового электрода (радиус 5 мм) после электрохимического осаждения сплава из $n \cdot 10^{-4}$ М (Cu, Cd)(NO₃)₂ + 0,01М HNO₃ растворов по данным рентгеноспектрального микроанализа: 1 – $n(\text{Cu}) = 3$ и $n(\text{Cd}) = 3$; 2 – $n(\text{Cu}) = 5$ и $n(\text{Cd}) = 3$; 3 – $n(\text{Cu}) = 3$ и $n(\text{Cd}) = 5$ (R – радиус электрода, r – расстояние от центра электрода; пунктирной линией показано идеальное квазиравномерное распределение металла)

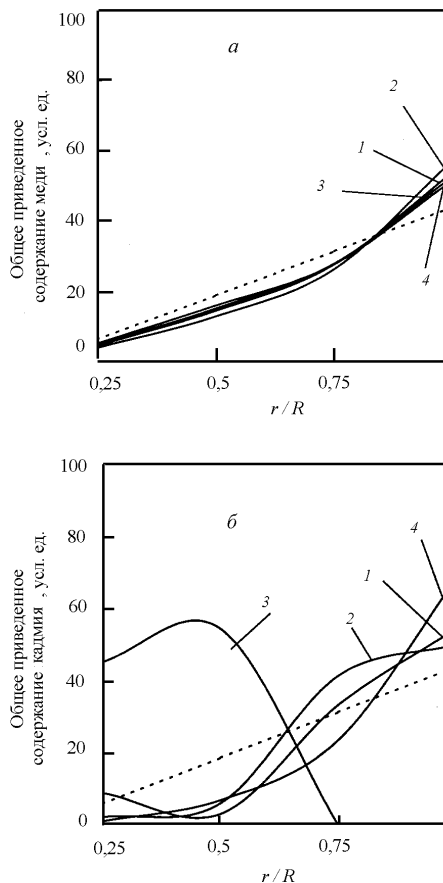


Рис. 2. Распределение меди (а) и кадмия (б) по поверхности дискового углеситаллового электрода (радиус 2 мм) после электрохимического осаждения сплава из $n \cdot 10^{-4}$ М (Cu, Cd)(NO₃)₂ + 0,01М HNO₃ растворов по данным рентгеноспектрального микроанализа: 1 – $n(\text{Cu}) = 1$ и $n(\text{Cd}) = 1$; 2 – $n(\text{Cu}) = 3$ и $n(\text{Cd}) = 3$; 3 – $n(\text{Cu}) = 5$ и $n(\text{Cd}) = 3$; 4 – $n(\text{Cu}) = 3$ и $n(\text{Cd}) = 5$ (R – радиус электрода, r – расстояние от центра электрода; пунктирной линией показано идеальное квазиравномерное распределение металла)

свойствами осаждаемых металлов, подложки и рабочего раствора [9–11]. Ранее было показано, что характер макроскопического распределения металлов по поверхности твердого дискового электрода после индивидуального электроосаждения и совместного осаждения при низкой взаимной растворимости металлов может быть эффективно использован при обсуждении механизма зародышеобразования [6–8]. Рассмотрим особенности макроскопического распределения при высоком взаимном средстве осаждаемых металлов.

Присутствие кадмия сказывается на общем количестве осажженной меди, но не влияет на характер ее распределения по поверхности дискового углеситаллового электрода. Количество осажженной меди увеличивается от центра к краю электрода в соответствии с распределением плотности катодного тока по поверхности дискового электрода (рис. 1, а и 2, а):

$$i/i_{av} = 0,5 \left(1 - r^2/R^2\right)^{-0,5}, \tag{1}$$

где i_{av} – среднее значение плотности тока, R – радиус электрода, r – расстояние от центра электрода [9]. Распределение кадмия имеет более сложный характер и обусловлено спецификой процессов, протекающих на поверхности электрода:

- 1) адсорбция кадмия на поверхности пленки меди (таблица);
- 2) диффузия кадмия в глубь пленки;
- 3) осаждение меди на поверхности сорбированного кадмия;
- 4) фиксирование кадмия в тонкой пленке электроконцентрата при образовании твердого раствора и интерметаллидов (Cd_8Cu_5 и Cd_3Cu) [12];
- 5) растворение осажденного кадмия при взаимодействии с ионами меди в растворе.

Первые четыре процесса способствуют увеличению содержания электроосажденного кадмия от центра к краю электрода в соответствии с распределением плотности катодного тока по поверхности дискового электрода $i(r/R)$ (1), последний – уменьшению. Первый процесс преобладает в центральной части электрода, последний – у края. Поэтому в распределении кадмия по поверхности дискового углесталлового электрода появляется максимум. Положение этого максимума является функцией отношения концентраций меди и кадмия в растворе (рис. 1, б). Действительно, в первом приближении распределение кадмия по поверхности дискового электрода можно записать следующим образом:

$$C_{deposit, Cd}(r/R) \sim \left(v_1 - v_5 \right)_{r/R}$$

$$C_{deposit, Cd} \sim k_1 \cdot i_{Cd^{2+}} - k_5 \cdot \frac{C_{Cu^{2+}}}{C_{Cd^{2+}}} \cdot i_{Cd^{2+}}^2, \quad (2)$$

где v_j – скорость j -го процесса, k_j – коэффициент скорости, C – объемная концентрация деполяризатора. При избытке меди в растворе максимум смещается к центру электрода

$$\left(i_{Cd^{2+}} \right)_{max} \sim \frac{k_1}{2k_5} \cdot \frac{C_{Cd^{2+}}}{C_{Cu^{2+}}}. \quad (3)$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. М., 1982.
2. Витер И.П., Каменев А.И., Сидаков А.А., Зыган В.Н. // ЖАХ. 1994. 49. С. 1295.
3. Алов Н.В., Калмыков К.Б., Каменев А.И., Ковальский К.А., Осолок К.В., Рунов В.К. // Поверхность. Рентген., синхротрон., нейтрон. иссл. 1998. № 6. С. 44.
4. Алов Н.В., Осолок К.В. / Тез. докл. Второй нац. конф. по прим. рентген., синхротрон. излуч., нейтрон. и электрон. для иссл. материалов (РСНЭ-99). 23–27 мая 1999 г. Москва, Россия. С. 364.
5. Alov N.V., Oskolok K.V. // J. Anal. At. Spectrom. 1999. 14. P. 425.
6. Алов Н.В., Калмыков К.Б., Каменев А.И., Осолок К.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1999. 40. С. 169.
7. Alov N.V., Kalmykov K.B., Kamenev A.I., Oskolok K.V. / 15 Int. Congr. X-ray Optics Microanal. (ICXOM XV). August 24–27, 1998. Antwerp, Belgium. Book of Abstracts. P. 49.
8. Alov N.V., Oskolok K.V.N.V. / 18 European Conf. Surf. Sci. (ECOSS 18). September 21–24, 1999. Vienna, Austria. Europhysics Conference Abstracts. P. 152.
9. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М., 1997.
10. Milchev A. // Contemp. Phys. 1991. 32. P. 321.
11. Lorenz W.J., Staikov G. // Surf. Sci. 1995. 335. P. 32.
12. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М., 1982.

Поступила в редакцию 01.10.99

Размытость максимума распределения на электродах малого радиуса обусловлена низкой селективностью осаждения при высокой плотности катодного тока. Рассмотрение совокупного влияния всех перечисленных процессов позволяет объяснить наблюдаемое в некоторых случаях «волнообразное» распределение кадмия по поверхности дискового электрода, т.е. возможность проявления двух локальных экстремумов (рис. 2, б)

$$C_{deposit, Cd}(r/R) \sim \left(\sum_{j=1}^4 v_j - v_5 \right)_{r/R}$$

$$C_{deposit, Cd} \sim \left(k_1 + k_2 + \frac{C_{Cu^{2+}}}{C_{Cd^{2+}}} \cdot k_3 \right) i_{Cd^{2+}} -$$

$$- k_5 \cdot \frac{C_{Cu^{2+}}}{C_{Cd^{2+}}} \cdot i_{Cd^{2+}}^2 + k_4 \cdot i_{Cd^{2+}}^n, \quad (4)$$

где n – стехиометрический коэффициент кадмия в формуле доминирующего интерметаллида ($n \geq 3$). При избытке кадмия в растворе (т.е. при сравнительно высоком парциальном катодном токе кадмия) распределение металла определяется, главным образом, распределением плотности его катодного тока по поверхности дискового электрода: содержание кадмия увеличивается от центра к краю электрода (рис. 1, б и 2, б).

В настоящей работе проведена комплексная спектроскопическая и микроскопическая диагностика состояния поверхностей дисковых углесталловых электродов различного радиуса, модифицированных при электрохимической кристаллизации бинарного сплава (медь–кадмий) в условиях образования твердых растворов и интерметаллических соединений. Показано, что характер макроскопического распределения элементов по поверхности дисковых электродов может быть эффективно использован при определении механизмов электроосаждения металлов и сплавов.

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