

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ НИКЕЛЯ ИЗ ГЛИЦИНСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Л. В. Сапронова¹, Н. В. Соцкая¹, О. В. Долгих¹, А. В. Зорина¹, Е. В. Кушан²

¹ Воронежский государственный университет

² Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН

Поступила в редакцию 10.09.12 г.

Аннотация. Методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии исследована кинетика зародышеобразования и роста никелевых частиц из раствора с глицином. Показано, что мгновенное зародышеобразование никеля на поликристаллическом медном электроде протекает в кинетическом режиме, а рост стабильных никелевых кластеров — в условиях лимитирующей диффузии. Рассчитаны основные кинетические характеристики процесса зародышеобразования. Построены парциальные кривые осаждения металла и выделения водорода.

Ключевые слова: никель, электрокристаллизация, кинетика, моделирование.

Abstract. Kinetics of nickel particles nucleation and growth from the glycine-containing electrolyte was studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry. It was shown, that the initial stage of nickel electrodeposition on a polycrystalline copper electrode includes a kinetically controlled instantaneous nucleation process combined with a diffusion-controlled growth of the stable nickel clusters. General kinetic features of nucleation process were calculated. Partial curves of nickel deposition and hydrogen reduction were obtained.

Keywords: nickel, electrocrystallization, kinetics, simulation.

ВВЕДЕНИЕ

Потребность в разработке технологического производства тонких и ультратонких пленок никеля, обладающих целым спектром функциональных свойств, вызывает интерес к изучению начальных стадий образования новой фазы, определяющих структуру и физико-химические характеристики покрытий. Процесс зародышеобразования в электролитах никелирования зависит от ряда факторов, среди которых можно выделить состав электролита, природу подложки, температуру и др. [1—3]. В [4—7] показано, что глицинсодержащие электролиты никелирования обладают высокой буферной емкостью, имеют сложный ионный состав, определяющий кинетику электроосаждения никеля и свойства получаемых осадков. Целью настоящей работы являлось исследование кинетики зародышеобразования из никелевого электролита с глицином.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили в растворе, содержащем 0.08 М NiCl₂ · 6H₂O и 0.20 М глицина (HGly) при pH = 5.5. Раствор готовили на бидистиллированной воде из реактивов квалификации «х.ч.» и

«ч.д.а.». Нужного значения pH достигали прибавлением 10 %-ного раствора NaOH и контролировали универсальным иономером ЭВ-74 (точность ±0.05). В качестве рабочего применяли медный электрод, вспомогательного — платину большой площади. Электрод сравнения — хлоридсеребряный. Все потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода. Перед исследованиями рабочий электрод подвергали стандартной обработке [6, 7]. Подготовленный электрод опускали в раствор, ждали установления постоянного значения потенциала, принимаемого за стационарное (E_{st}), а затем регистрировали потенциостатические токовые транзисты в интервале –0.99..–1.19 В и потенциодинамические кривые с различной разверткой потенциала ($v = 5..100$ мВ/с). Все экспериментальные данные получали при помощи потенциостатического комплекса РС-Сомраст в стандартной трехэлектродной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами.

Для расчета выхода по току покрытия осаждали на медные пластинки при различных потенциалах и рассчитывали по уравнению (1) на основании гравиметрических измерений.

$$WT = \frac{m_{np.}}{m_{теор.}} = \frac{nF(m_2 - m_1)}{QM}, \quad (1)$$

© Сапронова Л. В., Соцкая Н. В., Долгих О. В., Зорина А. В., Кушан Е. В., 2012

где m_1, m_2 — масса медной пластинки до и после осаждения, Q — количество электричества, прошедшего через систему, M — молярная масса никеля.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения диапазона потенциалов, при которых начинается электроосаждение никеля проводили вольтамперметрические исследования. Типичная циклограмма представлена на рис. 1. В катодной области кривой имеется пик при потенциале (E_p) -0.90 В, отвечающий восстановлению никеля. Далее происходит рост тока из-за увеличения вклада реакции выделения водорода. Наблюдаемое при потенциале -0.70 В пересечение анодной и катодной ветвей, указывает на то, что отрицательнее -0.70 В образование новой фазы происходит через стадию зародышеобразования, а положительнее -0.70 В — на осаждение по беззародышевому механизму [8, 9].

Для определения лимитирующей стадии процесса электровосстановления никеля, снимали вольтамперные кривые от скорости развертки потенциала. Линейная зависимость тока пика i_p от $v^{1/2}$ (рис. 1 — врезка) говорит о том, что процесс роста зародышей происходит в условиях контроля диффузии. Для установления кинетики нуклеации и роста зародышей никеля в глицинатном электролите получали токовые транзиенты при соответствующих потенциалах (рис. 2). Все кривые характеризуются максимумом катодного тока (i_m) с по-

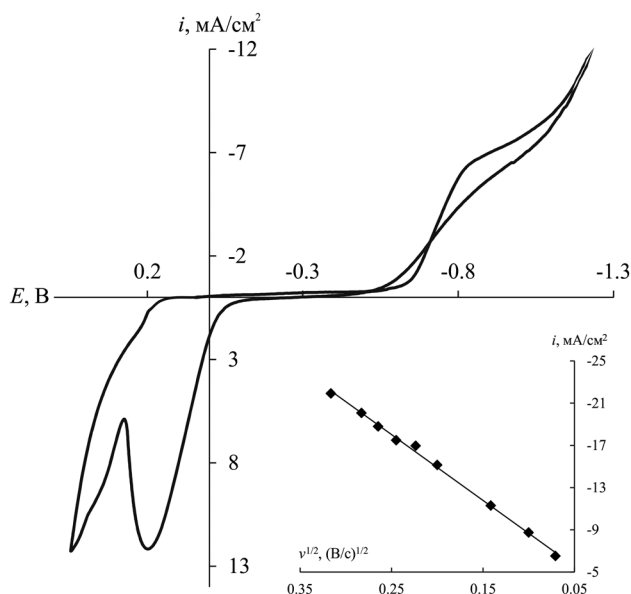


Рис. 1. Циклическая вольтамперная кривая, снятая на медном электроде при $v = 7$ мВ/с; врезка: зависимость плотности тока пика от скорости развертки потенциала

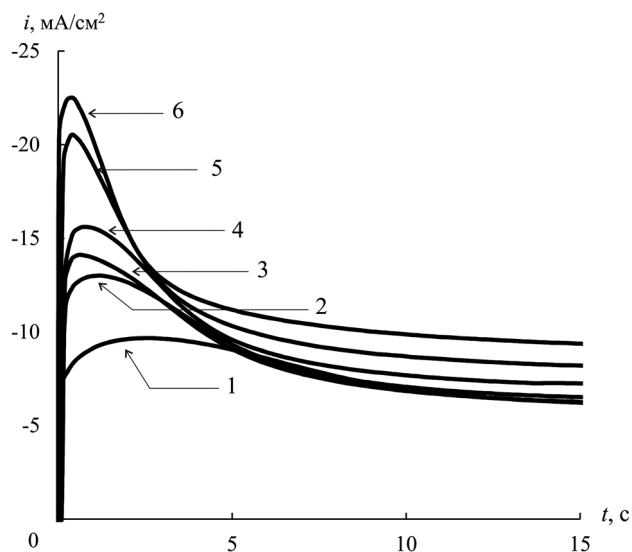


Рис. 2. Серия потенциостатических токовых транзиентов, полученных в процессе электроосаждения никеля на поликристаллической меди при различных потенциалах, В: 1 — -0.99 ; 2 — -1.05 ; 3 — -1.06 ; 4 — -1.10 ; 5 — -1.14 ; 6 — -1.19

следующим спадающим участком, стремящимся к предельному току, отвечающему линейному массопереносу ионов к медной подложке [10]. Кривые соответствуют поведению, описанному моделями, рассматривающими множественное зародышеобразование и рост 3D кристаллитов в условиях лимитирующей диффузии [11]. Форма транзиентов меняется с увеличением катодного потенциала осаждения. При переходе от -0.99 к -1.19 В потенциостатические кривые характеризуются более четким пиком, для которого i_m растет, а соответствующее ему время (t_m) уменьшается.

Экспериментально полученные токовые транзиенты сравнивали с кривыми, рассчитанными по теоретическим моделям Шарифкера — Хиллса, отвечающим мгновенной (2) и прогрессирующей (3) нуклеации [10]:

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = 1.9542 \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \cdot \left\{1 - \exp\left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_m}\right)\right]\right\}^2 \quad (2)$$

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = 1.2254 \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \cdot \left\{1 - \exp\left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_m}\right)^2\right]\right\}^2 \quad (3)$$

где i_m и t_m — ток максимума и время его достижения, соответственно.

Результаты сопоставления теоретических безразмерных транзиентов, рассчитанных по уравнениям (2) и (3), с экспериментальными безразмерными токовыми кривыми (рис. 3) свидетельствуют,

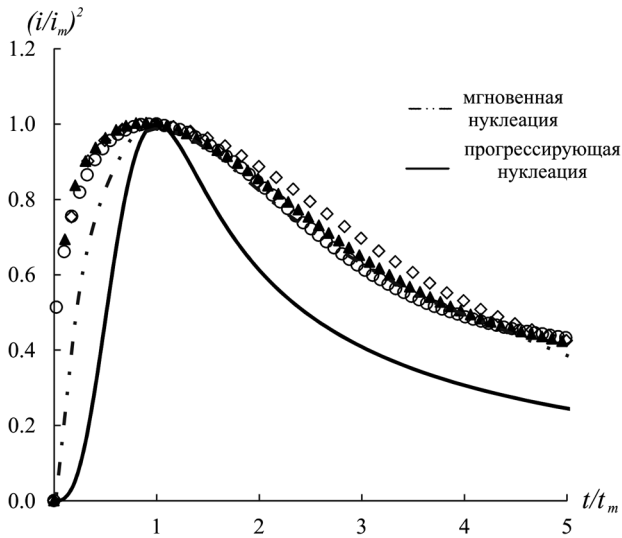


Рис. 3. Экспериментальные токовые транзистенты, полученные из глицинатного раствора при различных потенциалах, В: ○ — -1.00; ▲ — -1.05; ◇ — -1.14, и теоретические кривыми, рассчитанные по уравнениям (2) и (3)

что процесс зародышеобразования в растворе с глицином происходит по механизму мгновенной нуклеации.

Однако, процесс осаждения никеля сопровождается реакцией выделения водорода, которая может вносить свой вклад еще на начальной стадии образования новой фазы. Тогда следует учесть, что ток максимума (i_m), регистрируемый на потенциостатических кривых, является суммарной величиной (i_{total}), зависящей от скорости двух параллельных процессов. Поскольку модель Шарифкера-Хилла не учитывает вклад реакции выделения водорода (РВВ) в суммарную величину тока, то для его оценки использовали метод, предложенный авторами работы [11], позволяющий получить парциальные кривые осаждения никеля и выделения водорода посредством нелинейной аппроксимации уравнения (4) с экспериментальными данными:

$$i_{total}(t) = (P_1^* + P_4 t^{-1/2}) \times \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right), \quad (4)$$

где $P_1 = z_H F k_H$, $P_1^* = P_1 \left(\frac{2c_0 M}{\pi \rho} \right)^{1/2}$; $P_2 = N_0 \pi k D$;

$$P_3 = A; P_4 = \frac{2FD^{1/2}c_0}{\pi^{1/2}}; k_H = k_H^0 \exp \left(-\frac{\alpha_H z F E}{RT} \right);$$

где $z_H F$ — молярный заряд, перенесенный в процессе выделения водорода; k_H — константа скорости реакции выделения водорода; c_0 — концентрация ионов никеля в объеме раствора; ρ — плотность осадка; M — молярная масса никеля; A — скорость нуклеации; N_0 — плотность числа активных центров зародышеобразования на поверхности электрода; D — коэффициент диффузии ионов Ni^{2+} в растворе; $k = (8\pi c_0 / \rho)^{1/2}$.

На рис. 4 в качестве примера показаны экспериментальный транзистент, полученный при $E = -1.14$ В, и теоретическая кривая после аппроксимирования эмпирической кривой уравнением (4).

С помощью параметров P_1^*, P_2, P_3, P_4 , полученных в результате итеративного процесса, были рассчитаны такие кинетические характеристики процесса электроосаждения, как A, N_0, D , а также k_H (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что величины N_0 и k_H увеличиваются с ростом катодного потенциала. Что касается числа активных центров (N_0) на поверхности поликристаллической меди, то ее зависимость от потенциала можно выразить эмпирической формулой:

$$N_0 = m \exp(nE), \quad (5)$$

где коэффициенты m и n равны соответственно 0.003 см^{-2} и -17.589 В^{-1} . Различные значения констант m и n могут быть связаны со специфическим механизмом появления активных центров, десорбцией анионов и рядом других факторов [12].

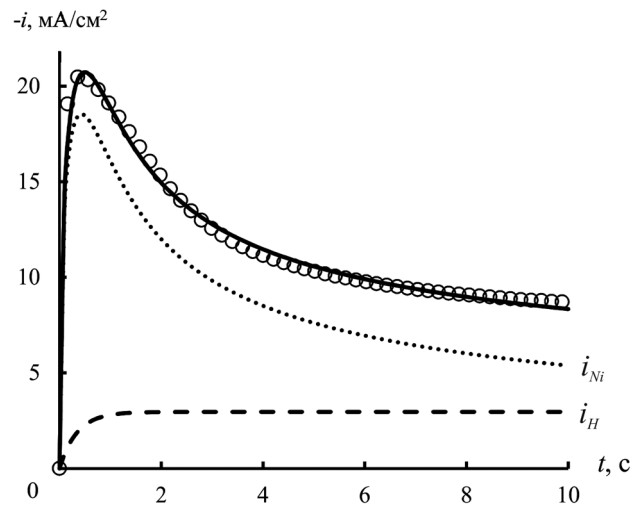


Рис. 4. Потенциостатические кривые электроосаждения никеля, полученные при -1.14 В: (○) — экспериментальный транзистент, (—) — теоретический транзистент, рассчитанный в результате итерационной аппроксимации уравнения (4) с экспериментальными данными, (i_{Ni}) и (i_H) — парциальные кривые электроосаждения никеля и реакции выделения водорода соответственно

Характеристики процесса зародышеобразования никеля

$-E$, В	$k_H \cdot 10^7$, моль $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$	$A \cdot 10^{-5}$, с^{-1}	$N_0 \cdot 10^{-6}$, см^{-2}	$D \cdot 10^6$, $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$	ΔG^* , кДж/моль	n^*
0.99	1.19	0.92	0.12	6.07	69.15	0.73
1.00	1.44	0.49	0.15	5.58	67.50	0.70
1.05	3.47	0.36	0.27	5.17	61.81	0.61
1.06	2.60	0.52	0.28	5.05	60.30	0.59
1.09	6.18	1.02	0.50	4.69	57.02	0.54
1.10	8.37	0.34	0.46	4.61	55.99	0.53
1.14	16.70	0.13	1.05	3.82	52.03	0.47
1.19	33.10	2.13	5.59	2.65	47.83	0.42

Скорость процесса зародышеобразования с ростом потенциала меняется неоднозначно. Такое явление может наблюдаться в случае, если активные центры на поверхности электрода обладают различной активностью. В результате этого каждому j -типу активного центра, которым является j -критический зародыш, будет соответствовать своя константа скорости зародышеобразования [12, 13]. Среднее значение коэффициента диффузии ионов никеля в растворе в результате расчетов составило $4.63 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$.

Работа образования критического кластера (ΔG^*) и размер критического зародыша (n^*) были рассчитаны по уравнениям [14, 15]:

$$\Delta G^* = -\frac{RT}{E^2} \cdot \frac{d \ln(A \exp(\alpha z F E / RT))}{dE^{-2}}, \quad (6)$$

$$n^* = \frac{2\Delta G^*}{zFE}, \quad (7)$$

где $\alpha = 0.5$ — коэффициент переноса заряда никеля. Анализ их величин (табл. 1) показывает, что с ростом катодного потенциала осаждения оба параметра уменьшаются. Отметим, что при стремлении E к бесконечности ΔG^* становится равной нулю, а число атомов в критическом зародыше не превышает 1. Такой размер зародыша говорит о том, что в исследуемой области потенциалов термодинамический барьер для образования зародышей близок к нулю, и только кинетика определяет константу скорости зародышеобразования A на поликристаллической поверхности меди. Таким образом, каждый атом никеля, адсорбированный на активном центре, является стабильным кластером, который

может необратимо расти при заданном электродном потенциале [16].

Полученные кинетические параметры позволяют получить парциальные кривые реакции выделения водорода (i_H) и процесса электровосстановления никеля (i_{Ni}), также представленные на рис. 4. Из этих данных были рассчитаны выходы по току: вклад реакции выделения водорода при $E = -0.99$ В составляет $\sim 2\%$, возрастает с увеличением катодного потенциала и при $E = -1.19$ В достигает $\sim 18\%$. Эти результаты коррелируют с величинами выходов по току, рассчитанными по уравнению (1) из гравиметрических данных: 3% и 25% соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящего исследования показывают, что начальная стадия электроосаждения никеля на поликристаллическом медном электроде включает в себя процесс мгновенного зародышеобразования, протекающий в кинетическом режиме, и рост стабильных никелевых кластеров в условиях лимитирующей диффузии. Рассчитаны основные кинетические характеристики процесса зародышеобразования, такие как коэффициент диффузии ионов никеля в растворе, плотность числа активных центров, скорость зародышеобразования, энергия Гиббса образования критического зародыша и его размер. Найдена эмпирическая зависимость плотности числа активных центров от потенциала осаждения.

В работе оценен вклад реакции выделения водорода в процесс электроосаждения никеля. Построены парциальные кривые осаждения ме-

талла и выделения водорода. Установлено, что с увеличением потенциала осаждения вклад реакции выделения водорода растёт, что выражается в росте константы скорости реакции выделения водорода и сказывается на величине выхода никеля по току.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Янъян С. М. Механизм электроосаждения плёнок никеля на поликристаллическую медь из разбавленных растворов простых сульфатов / С. М. Янъян, Ф. Назирпоури, М. Г. Хоссейни // *Электрохимия*. — 2011. — Т. 47, № 7. — С. 839—844.
2. Toradi M. A kinetic study on the electrodeposition of nickel nanostructure and its electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction / M. Toradi, A. Dolati // *J. Appl. Electrochem.* — 2010. — V. 40. — P. 1941—1947.
3. Grujicic D. Electrochemical and AFM study of nickel nucleation mechanisms on vitreous carbon from ammonium sulfate solutions / D. Grujicic, B. Pesic // *Electrochim. Acta.* — 2006. — V. 51, № 13. — P. 2678—2690.
4. Долгих О. В. Влияние ионов никеля на буферную ёмкость водных растворов глицина / О. В. Долгих, Ву Тхи Зуен, Н. В. Соцкая // *Журн. физической химии*. — 2009. — Т. 83, № 3. — С. 463—467.
5. Ву Тхи Зуен. Влияние состава электролита на рН гидратообразования никеля / Ву Тхи Зуен, О. В. Долгих, Н. В. Соцкая // *Журнал физической химии*. — 2011. — Т. 85, № 6. — С. 1173—1177.
6. Соцкая Н. В. Электроосаждение никеля из глицинсодержащих электролитов с различными значениями рН / Н. В. Соцкая, О. В. Долгих // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. — 2008. — Т. 44, № 5. — С. 514—521.
7. Электроосаждение каталитически активных никелевых покрытий из растворов различного анион-

ного состава / О. В. Долгих [и др.] // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. — 2009. — Т. 45, № 6. — С. 636—641.

8. *Instrumental methods in electrochemistry* / R. Greef [et al.]. — Chichester: Ellis Horwood, 1985. — 283 p.
9. Localized electrochemical nucleation and growth of low-dimensional metal structures / W. Schindler [et al.] // *J. Electroanal. Chem.* — 2002. — V. 522. — P. 49—57.
10. *Scharifker B. R.* Theoretical and experimental studies of multiple nucleation / B. R. Scharifker, G. Hills // *Electrochim. Acta.* — 1983. — V. 28. — P. 879—889.
11. Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers. Reduction of protons during cobalt electrodeposition / M. Palomar-Pardave [et al.] // *Electrochim. Acta.* — 2005. — V. 50. — P. 4736—4745.
12. *Milchev A.* Electrochemical nucleation and growth of nano- and microparticles: some theoretical and experimental aspects / A. Milchev, L. Heerman // *Electrochim. Acta.* — 2003. — V. 48. — P. 2903—2913.
13. *Deutscher R. L.* Nucleation on active sites. Part V. The theory of nucleation rate dispersion / R.L. Deutscher, S. Fletcher // *J. Electroanal. Chem.* — 1990. — V. 277. — P. 1—18.
14. Электрохимическое зародышеобразование и классическая теория: зависимость скорости зародышеобразования от перенапряжения и температуры / Х. Мостани [и др.] // *Электрохимия*. — 2008. — Т. 44, № 6. — С. 704—711.
15. *Milchev A.* Electrocrystallization. Fundamentals of nucleation and growth. / A. Milchev — N.Y.: Kluwer Acad. Publ., 2002. — 265 p.
16. *Штапенко Э. Ф.* Начальная стадия электрокристаллизации для металлов с ГЦК-решёткой / Э. Ф. Штапенко, В. А. Заблудовский, Е. О. Воронков // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. — 2010. — № 12. — С. 95—97.

Соцкая Надежда Васильевна — к.х.н., доцент кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; e-mail: nvs@chem.vsu.ru

Долгих Ольга Валериевна — ассистент кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; e-mail: dov@chem.vsu.ru

Сапронова Людмила Викторовна — аспирант 2-го года обучения кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета

Sotskaya Nadezhda V. — PhD in chemical science, associate professor of Physical Chemistry department of Voronezh State University

Dolgikh Olga V. — PhD in chemical science, assistant of Physical Chemistry department of Voronezh State University

Sapronova Lyudmila V. — postgraduate student, Physical Chemistry department of Voronezh State University