

Электроосаждение металлов, сплавов, соединений. Гальваника

Васильев Сергей Юрьевич
(wasq@elch.chem.msu.ru)

<http://www.elch.chem.msu.ru/rus/prgfnm.htm>

Образование новой фазы

10.6

М. Фольмер, Т. Эрдей-Груз (1931 г.)



$$A = -\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{RT}{V_m} \ln \frac{c^*}{c_n}$$

поверхность

объем

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c^*}{c_n}$$

равновесие
 $d(\Delta G) / dr = 0$

$$RT \ln \frac{c^*}{c_n} = \frac{2\sigma V_m}{r_3} \rightarrow r_3 = \frac{2\sigma V_m}{nF\eta}$$

Формула Томпсона

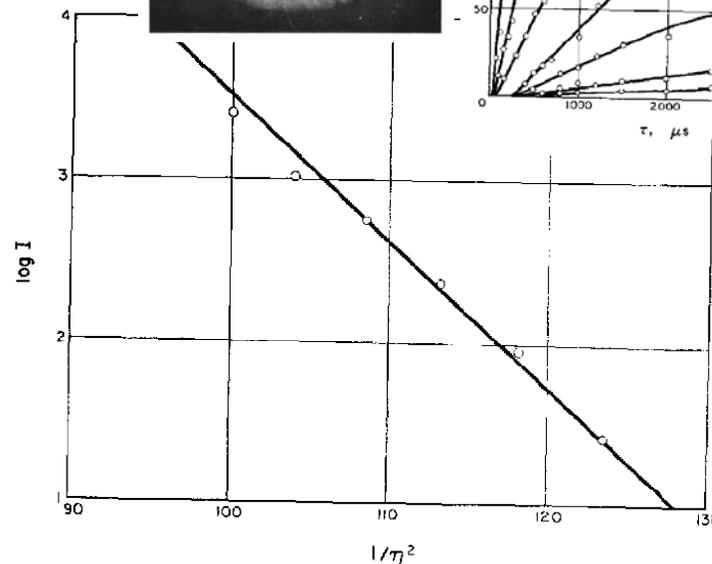
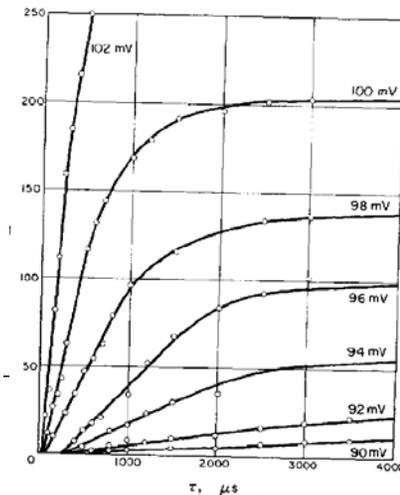
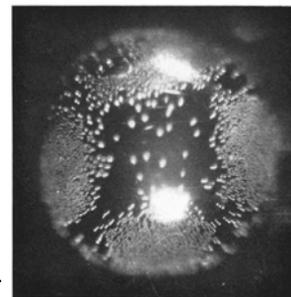
3D

2D

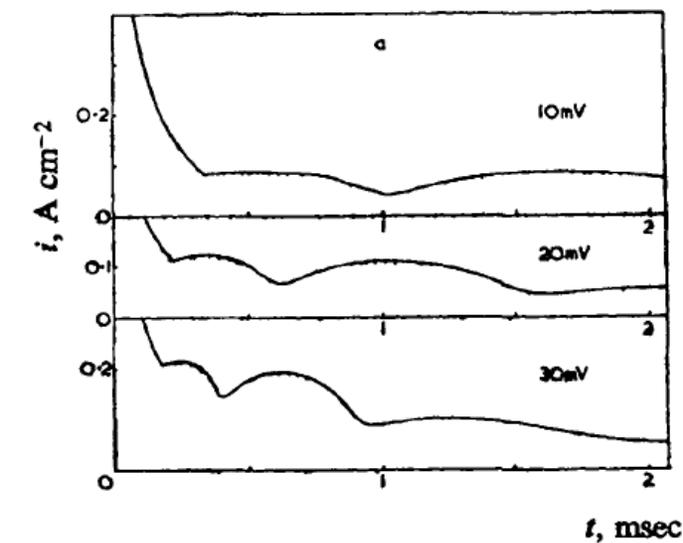
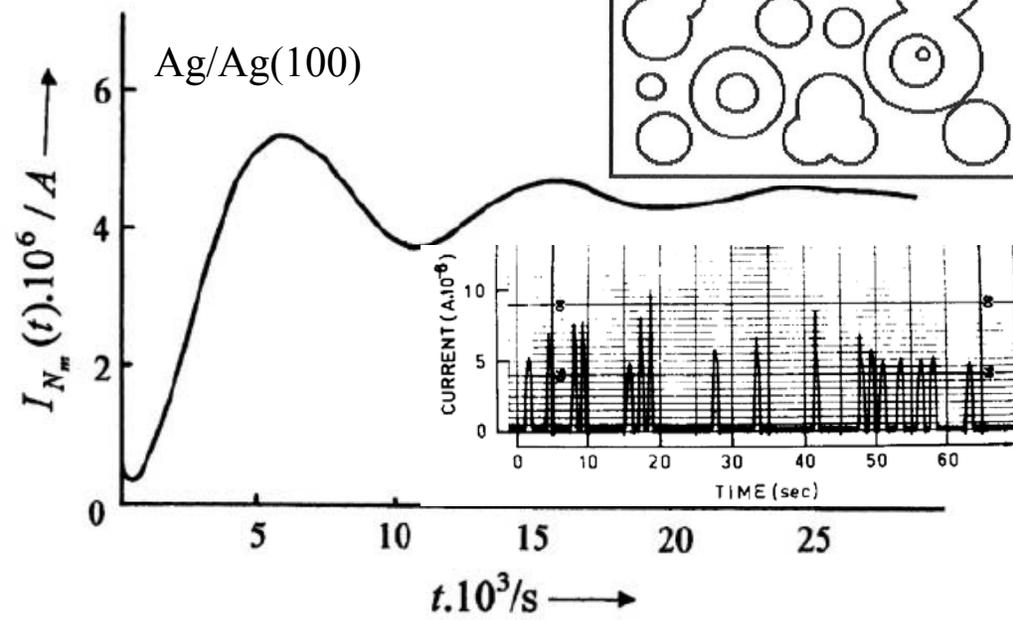
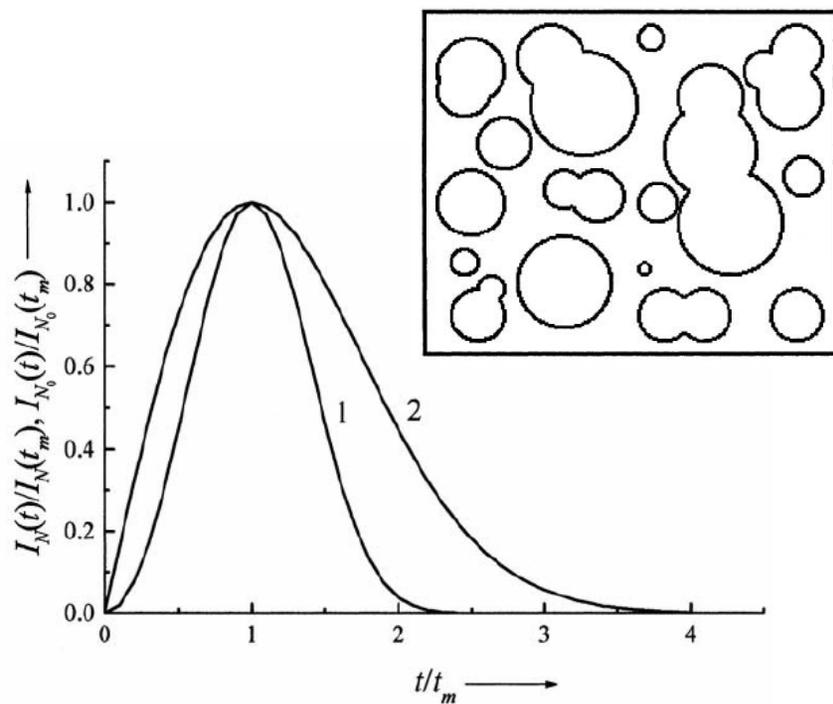
$$\ln I = const - \frac{k_1}{\eta^2}$$

$$\ln I = const_1 - \frac{k_2}{\eta}$$

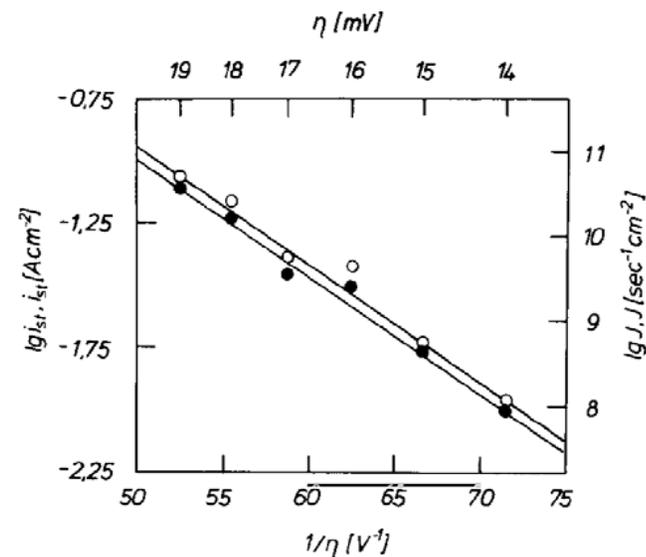
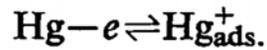
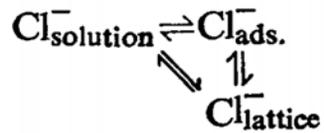
Hg/Pt(single)



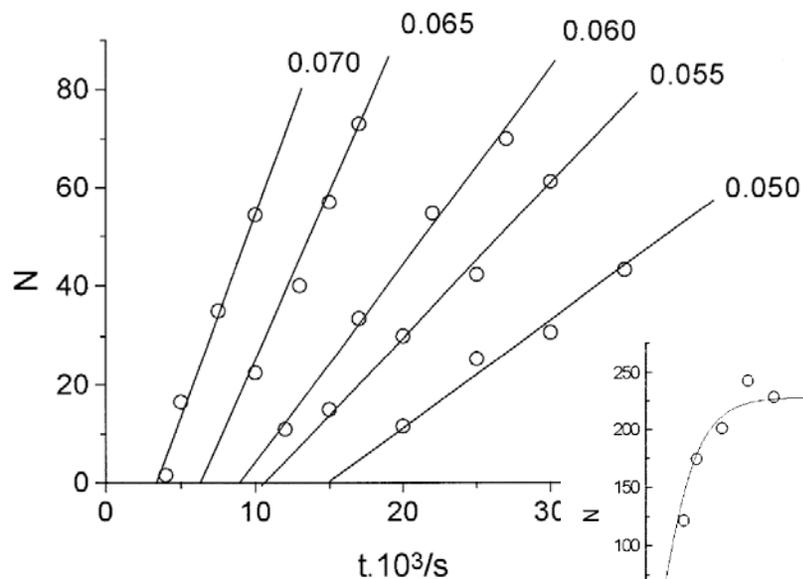
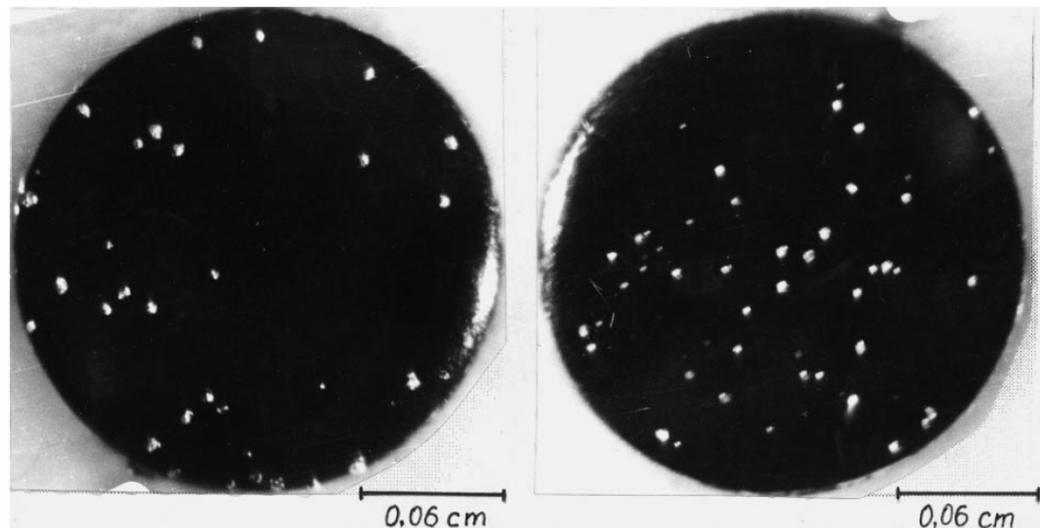
2D-нуклеация



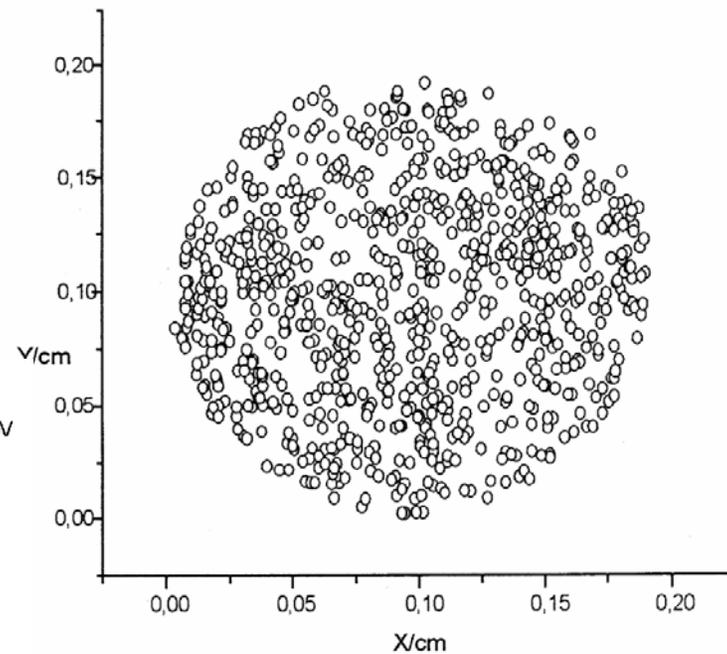
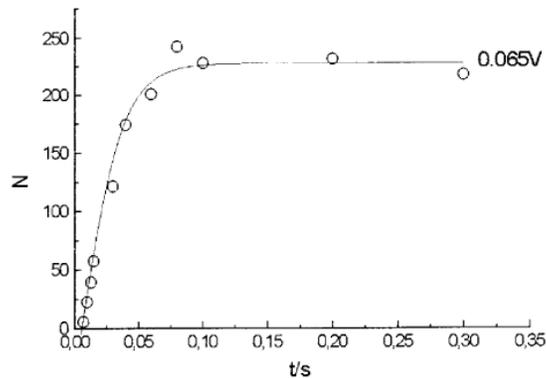
Hg/Hg₂Cl₂



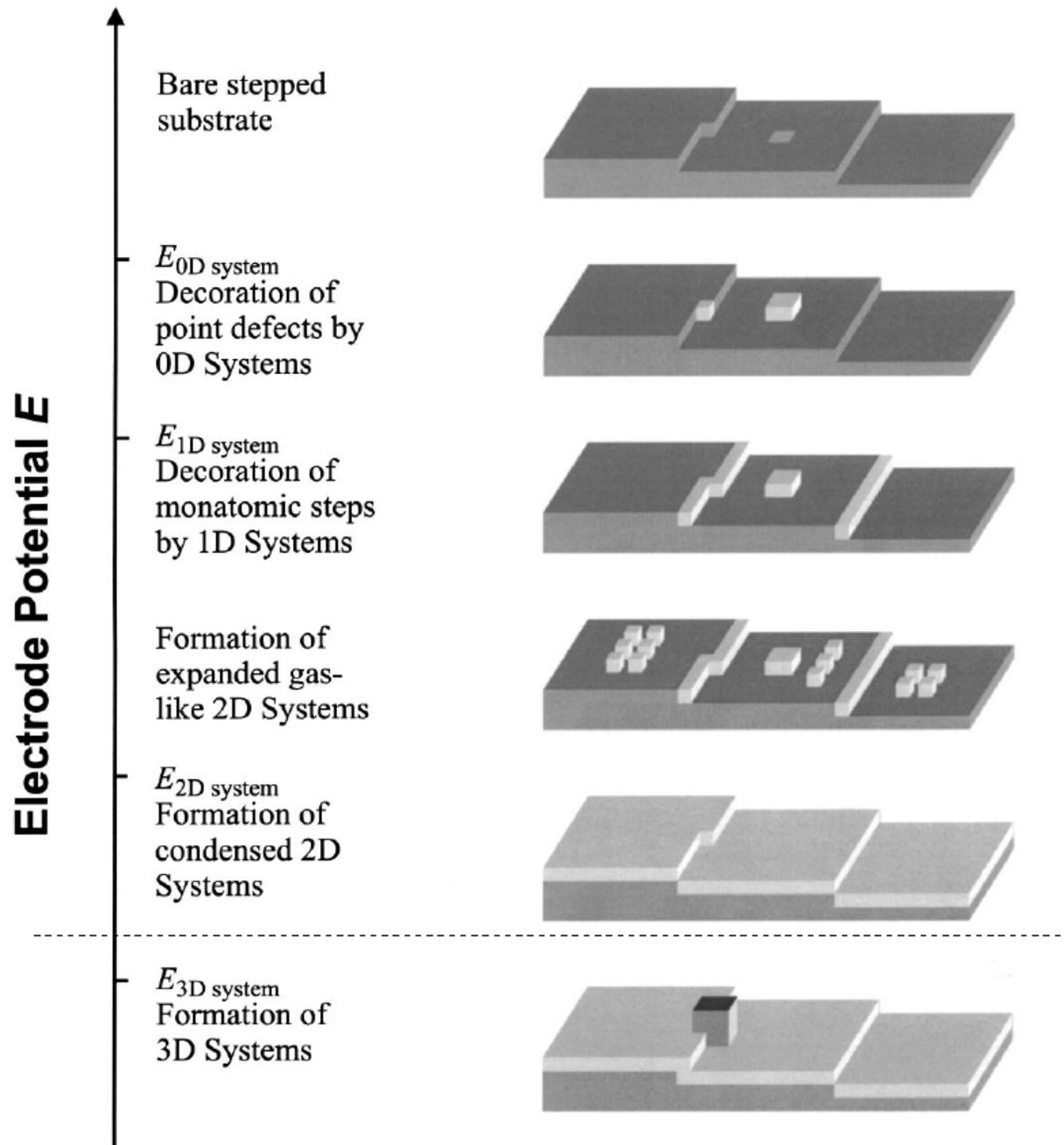
Кинетика нуклеации



Ag/GC



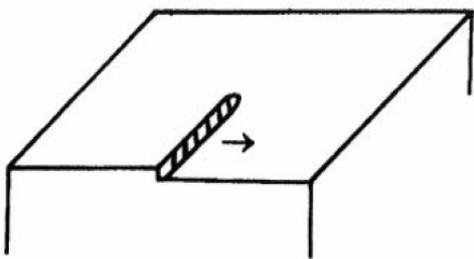
Неоднородная поверхность



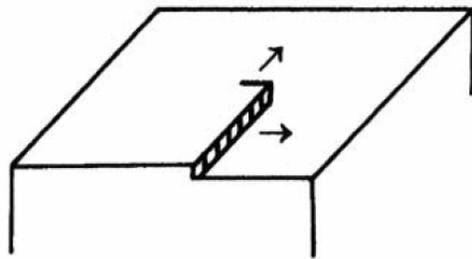
**Underpotential
deposition (UPD)**

Фазовое осаждение

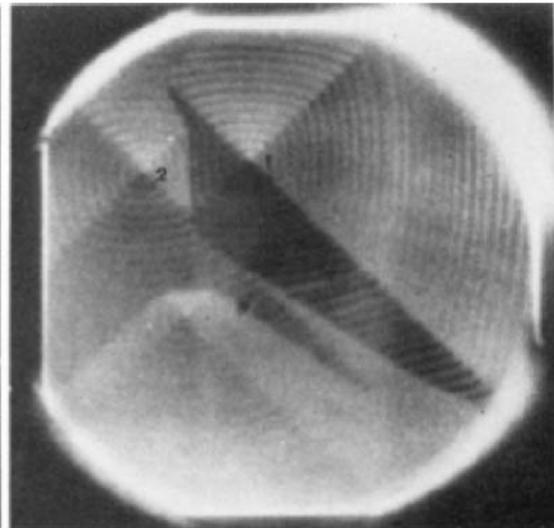
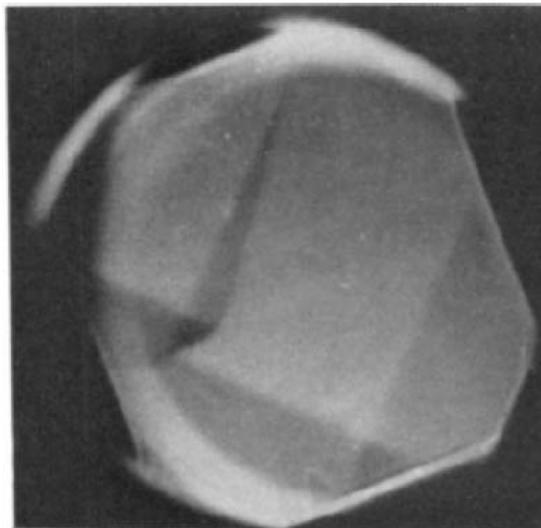
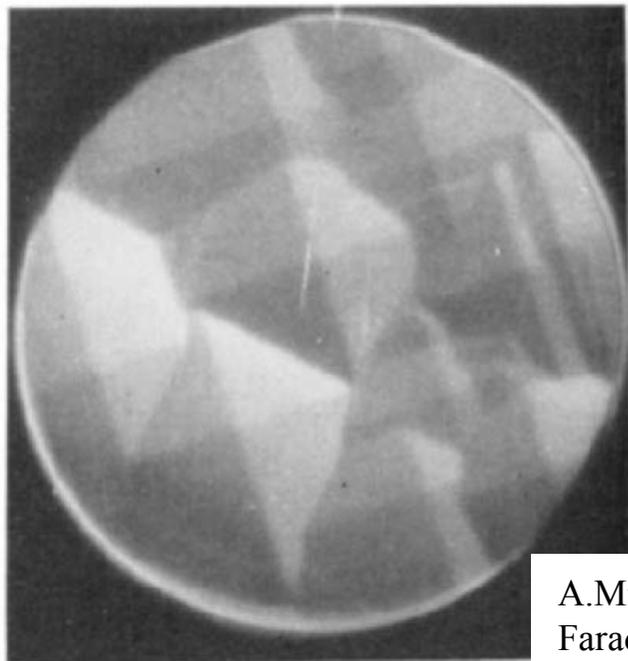
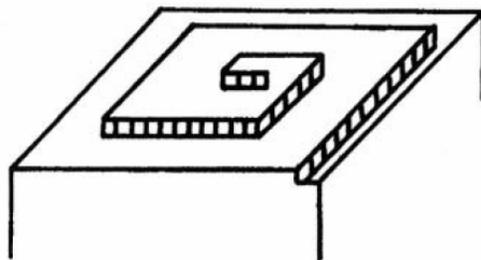
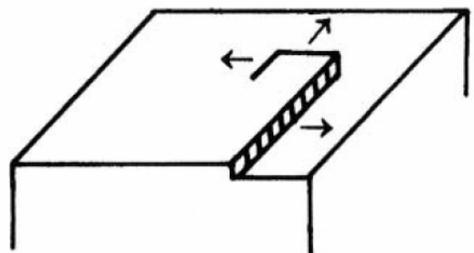
Дислокации



(a)

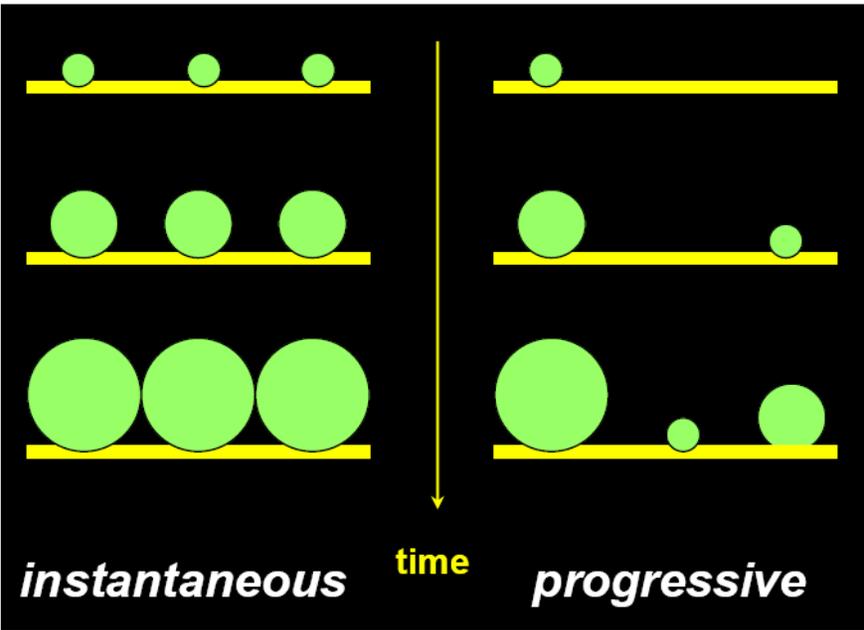


(b)



Реальные поверхности неоднородны

Активные центры на поверхности



$$I = nFkS(t) \longrightarrow \frac{dV}{dt} \longrightarrow S(t), V(t) \longrightarrow I(t) = \text{const} \cdot t^n$$

n	Контроль	Геометрия зародыша (роста)	Характер нуклеации
0	Диффузионный	2D	Мгновенная
1/2	Диффузионный	3D	Мгновенная
1	Кинетический	2D	Мгновенная
1	Кинетический	1D	Прогрессирующая
1	Диффузионный	2D	Прогрессирующая
3/2	Диффузионный	3D	Прогрессирующая
2	Кинетический	3D	Мгновенная
2	Кинетический	2D	Прогрессирующая
3	Кинетический	3D	Прогрессирующая

мгновенная

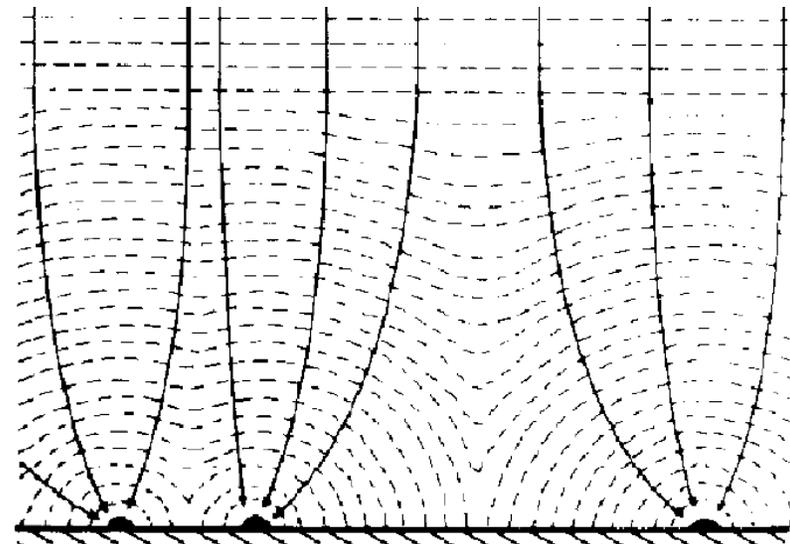
прогрессирующая

$$N = N_0$$

$$N = N_0 [1 - \exp(-At)]$$

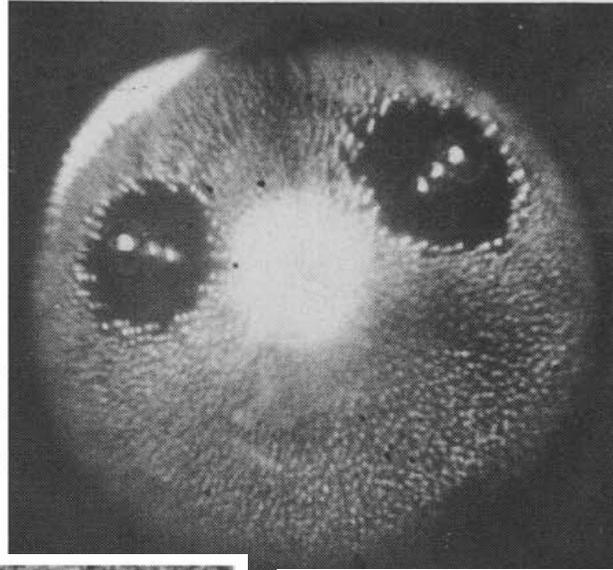
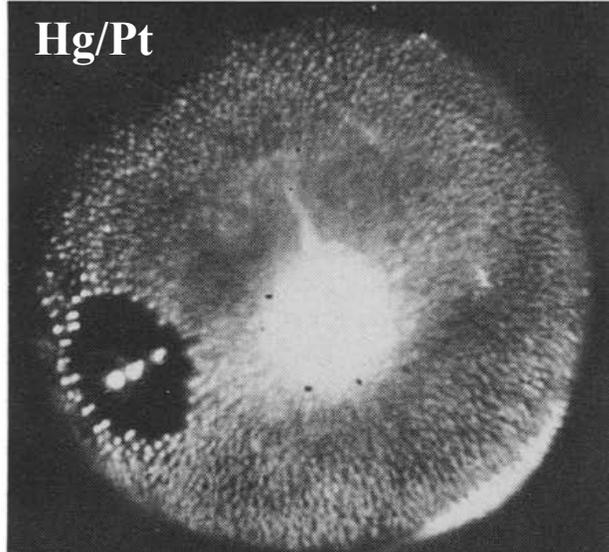
Перекрытие

$$I = \text{const} \cdot t^n \exp(-\text{const}' \cdot t^m)$$



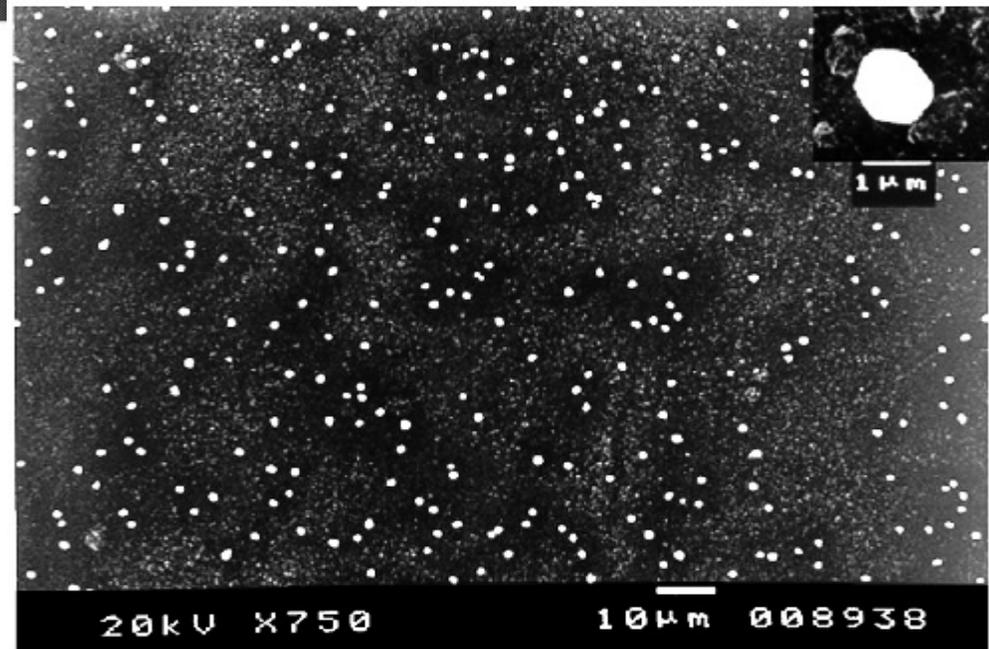
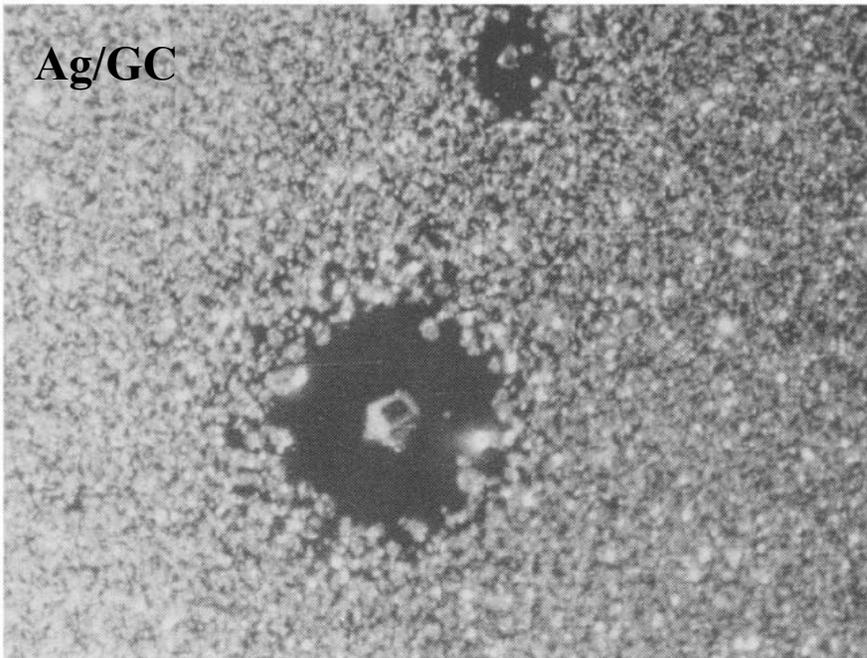
Подавление нуклеации вокруг частиц

Hg/Pt



Cu/PANI

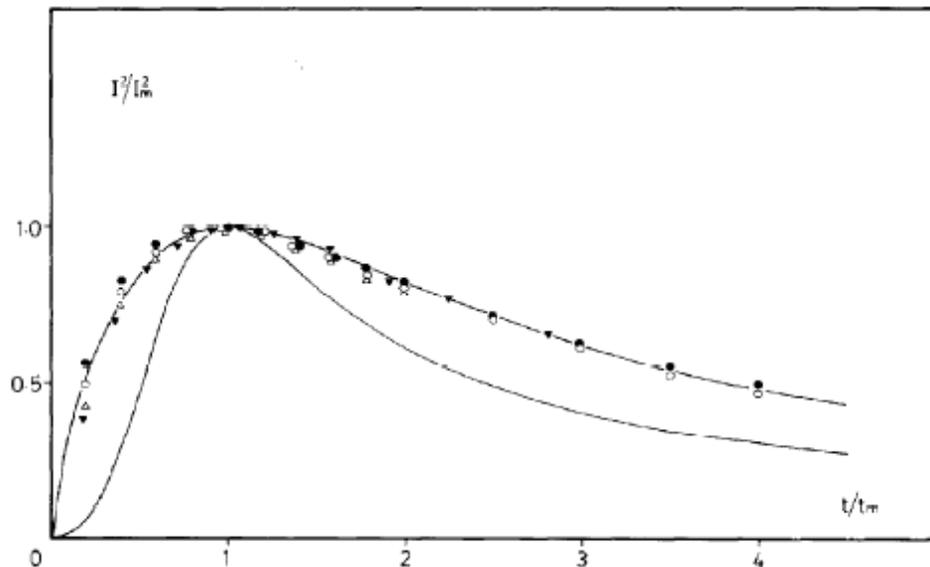
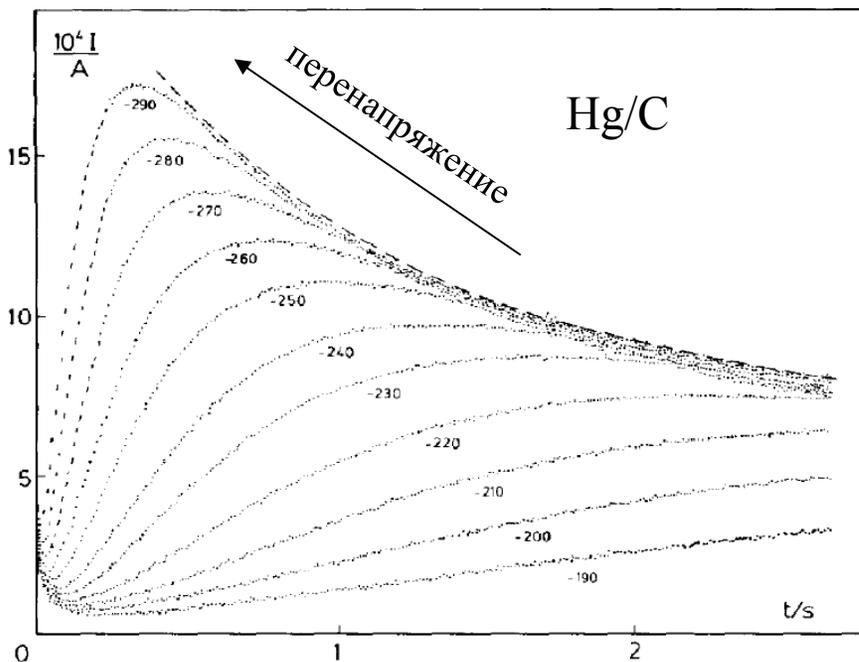
Ag/GC



Electrodep. Surf. Treatment 3 (1975) 385

Synthetic Metals 141 (2004) 281–285

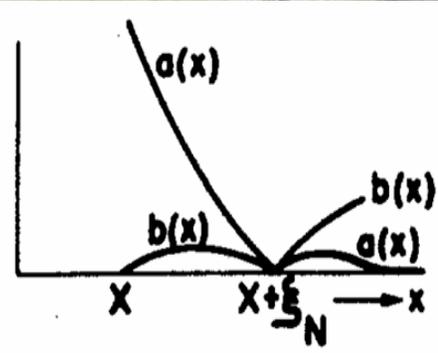
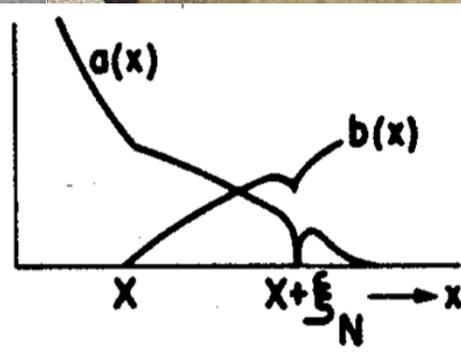
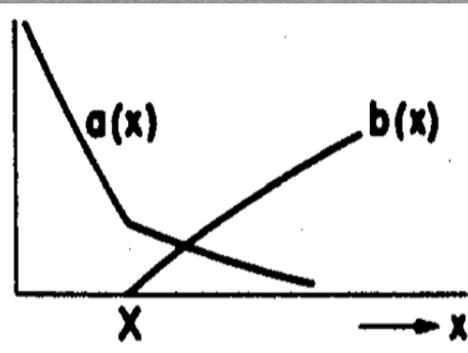
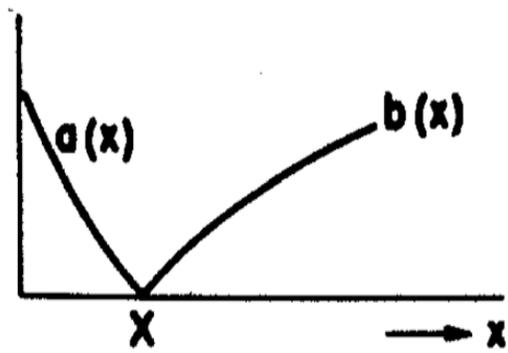
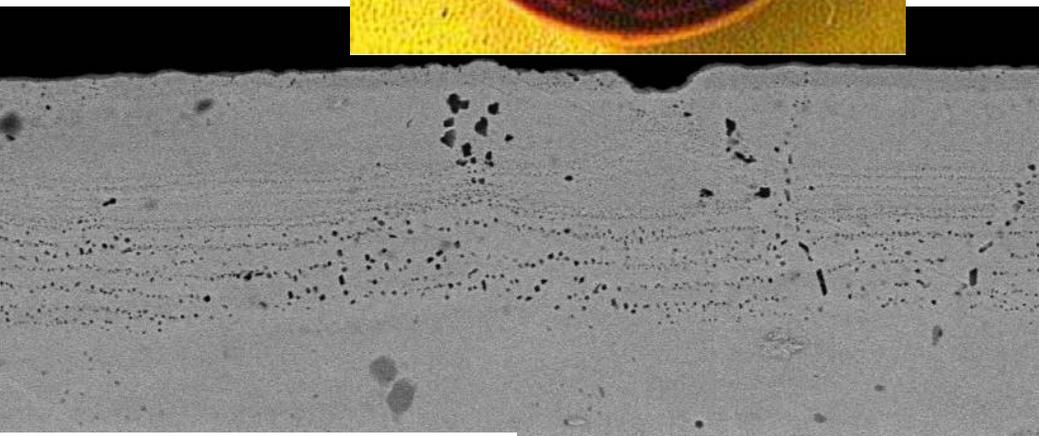
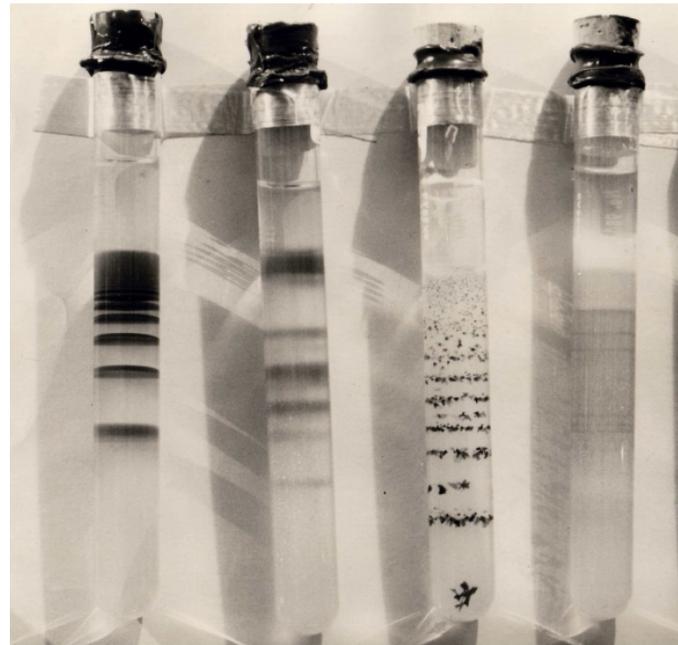
3D, диффузионный контроль



Мгновенная нуклеация	Прогрессирующая нуклеация
$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = 1,9542 \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left[-1,2564 \left(\frac{t}{t_m}\right) \right] \right\}^2$	$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = 1,2254 \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left[-2,3367 \left(\frac{t}{t_m}\right)^2 \right] \right\}^2$
$t_m = \frac{1,2564}{N\pi kD}$	$t_m = \left(\frac{4,6733}{AN_\infty \pi k'D} \right)^{1/2}$
$I_m = 0,6382 zFDc(kN)^{1/2}$	$I_m = 0,4615 zFD^{3/4} c(k'AN_\infty)^{1/4}$
$I_m^2 t_m = 0,1629 (zFc)^2 D$	$I_m^2 t_m = 0,2598 (zFc)^2 D$
$k = \left(\frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{1/2}$	$k' = \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{1/2}$

Структуры Лизеганга

Raphael Liesegang (1896) $K_2Cr_2O_7$ (желатин) + капля $AgNO_3$

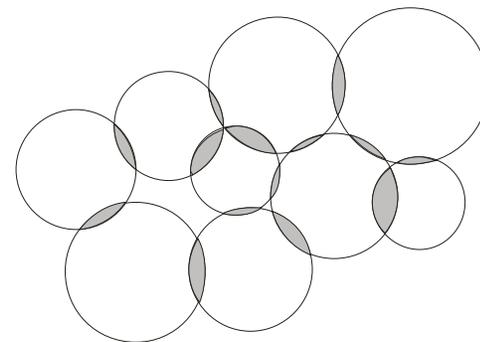
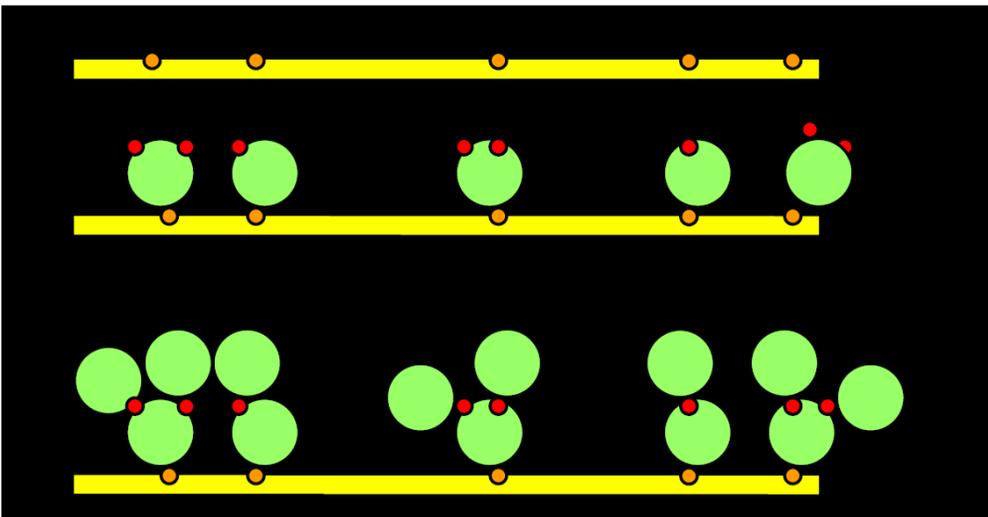


Вторичная нуклеация

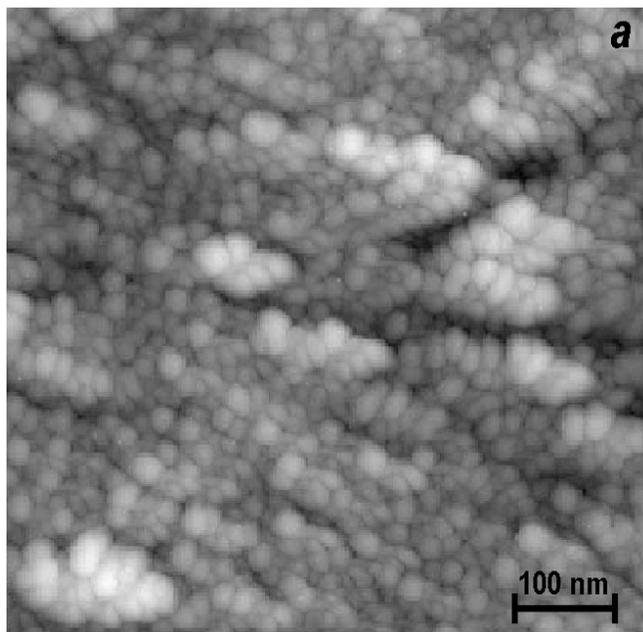
2 процесса:

1) скорость роста кристаллита

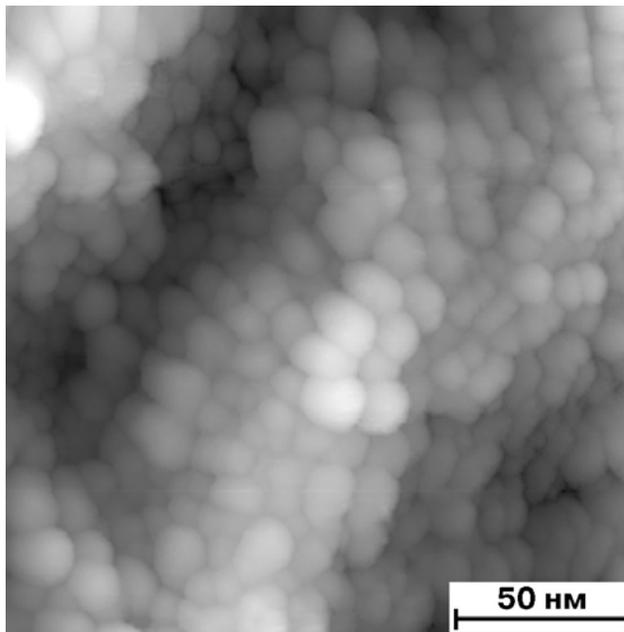
2) скорость вторичной нуклеации



poly(N-methyl-pyrrole)



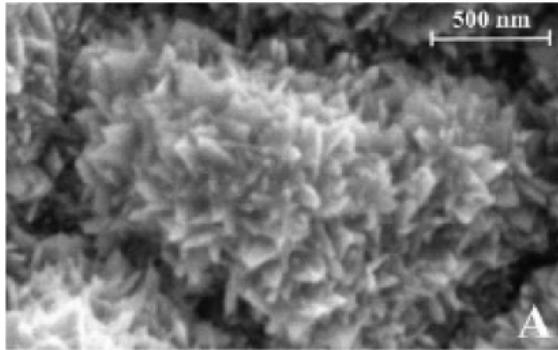
Pt



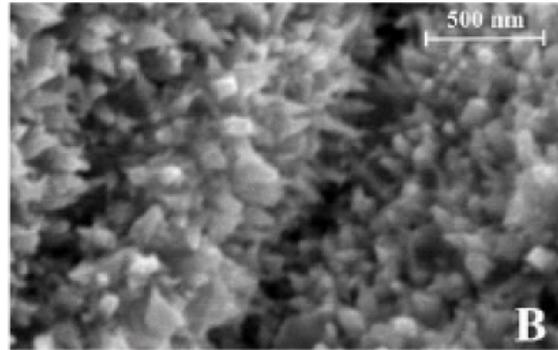
Микроскопическая характеристика (SEM, TEM, SPM)

Pt

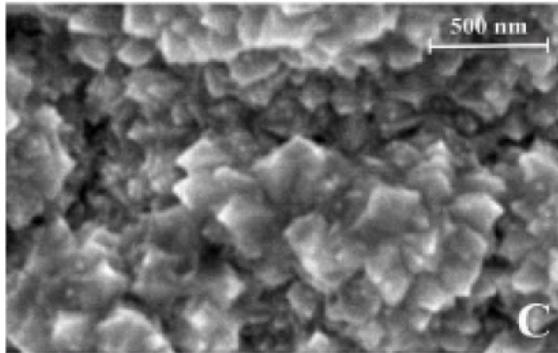
0.05 В



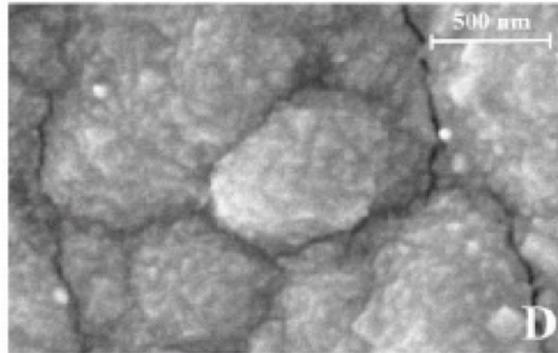
0.1 В



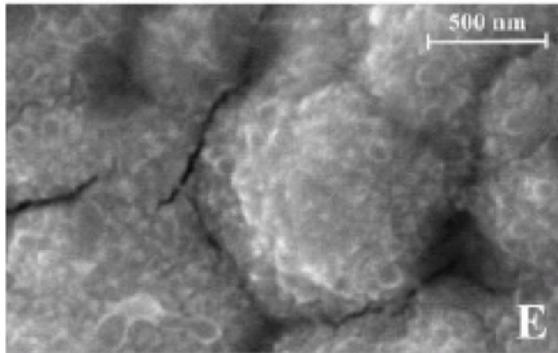
0.2 В



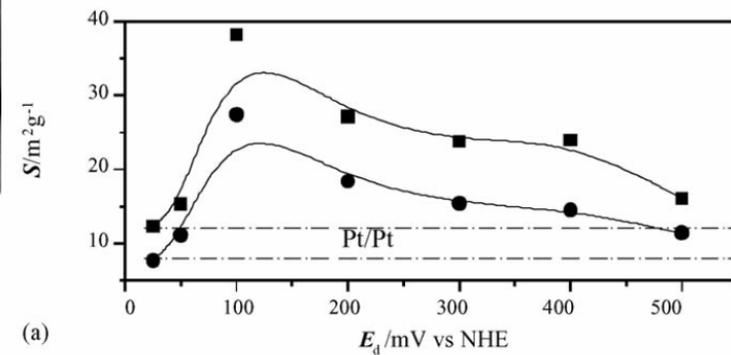
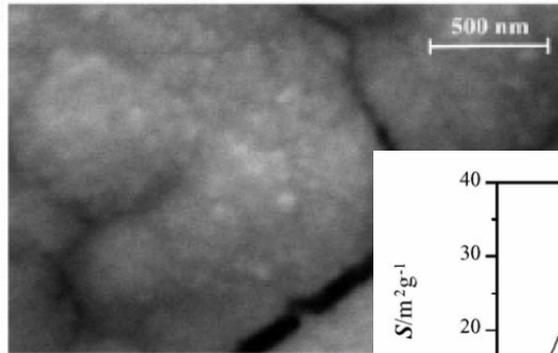
0.3 В



0.4 В



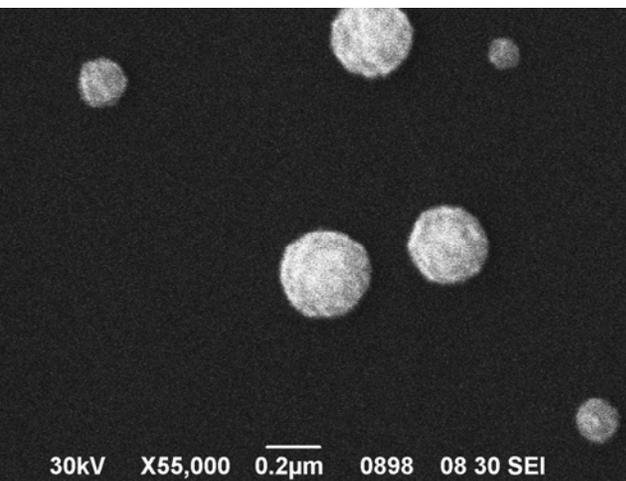
0.5 В



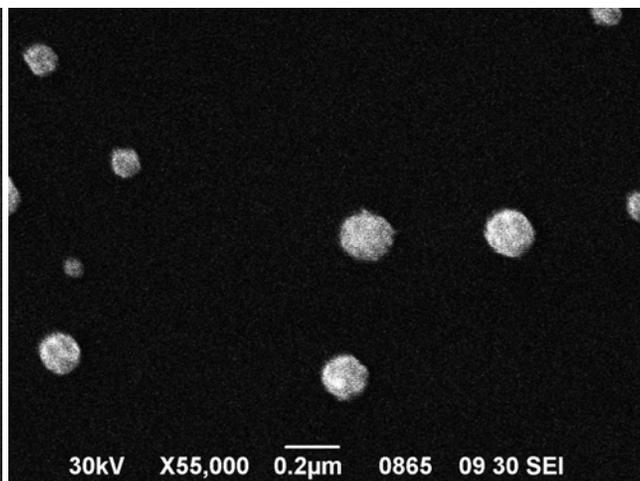
(a)

Микроскопическая характеристика (SEM, TEM, SPM)

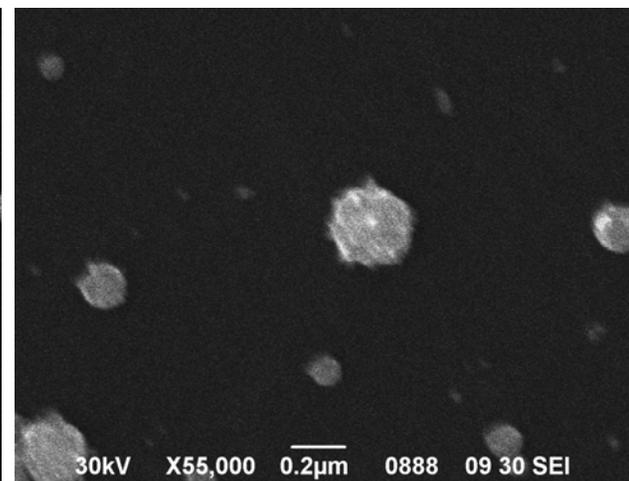
0 В (Ag/AgCl)



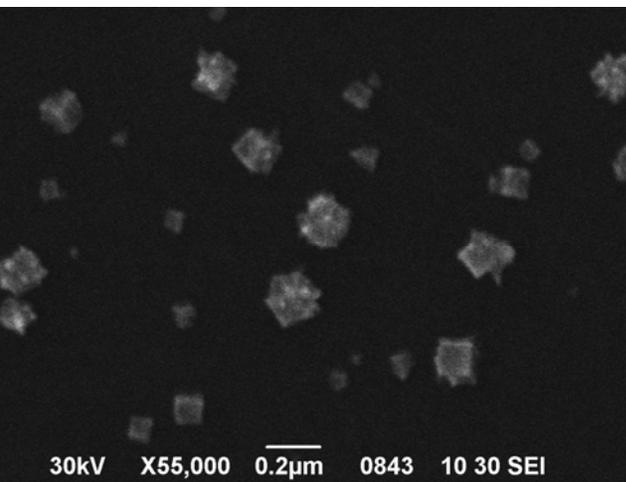
-0,04 В



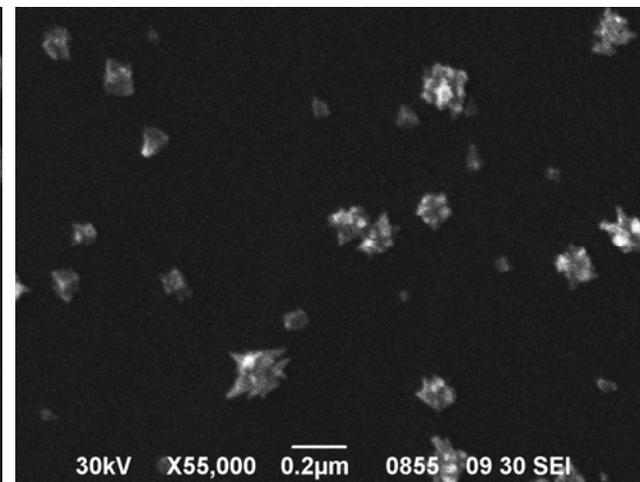
-0,075 В



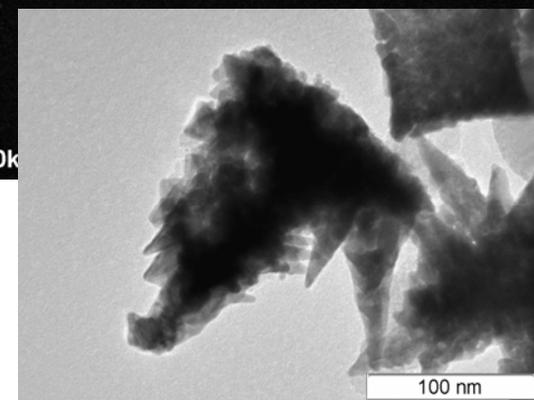
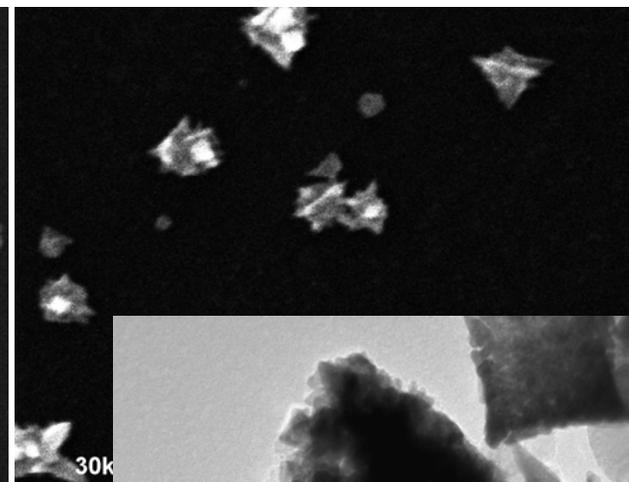
-0,11 В



-0,16 В



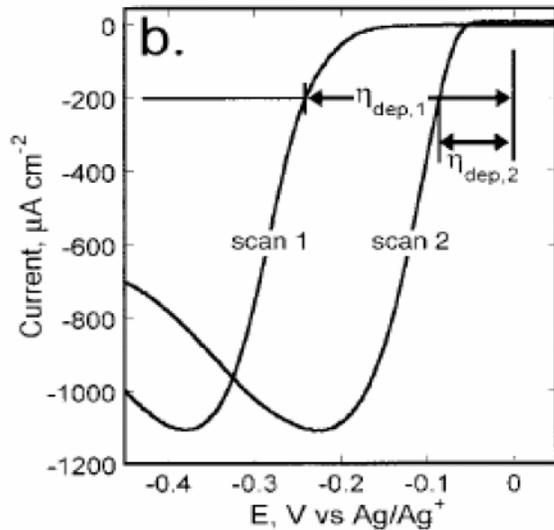
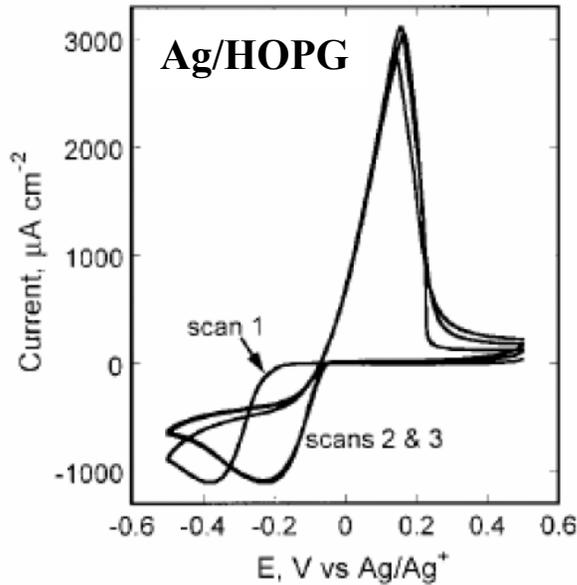
-0,20 В



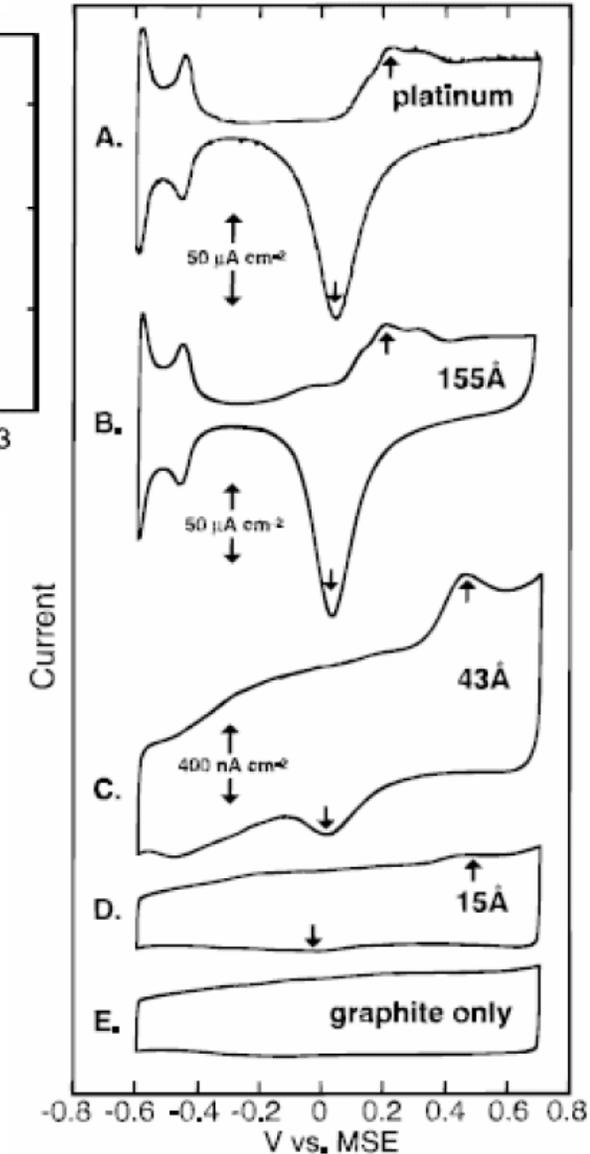
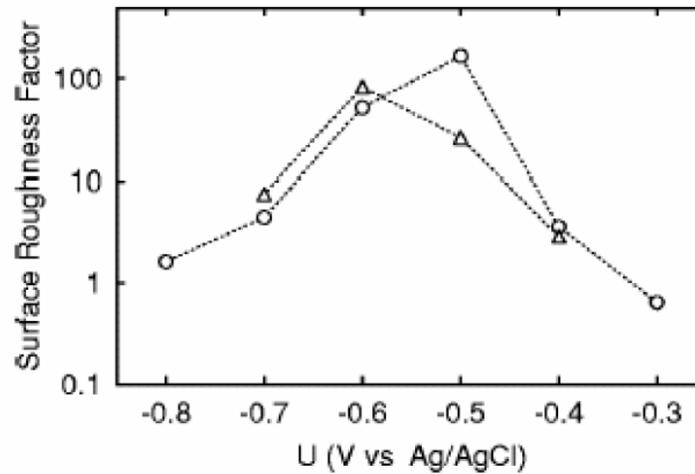
Проблемы: сrostки, межзеренные границы, разрушающие методы подготовки образцов, коррекция искажений и т.д.

Вольтамперометрия

Кинетика нуклеации и роста

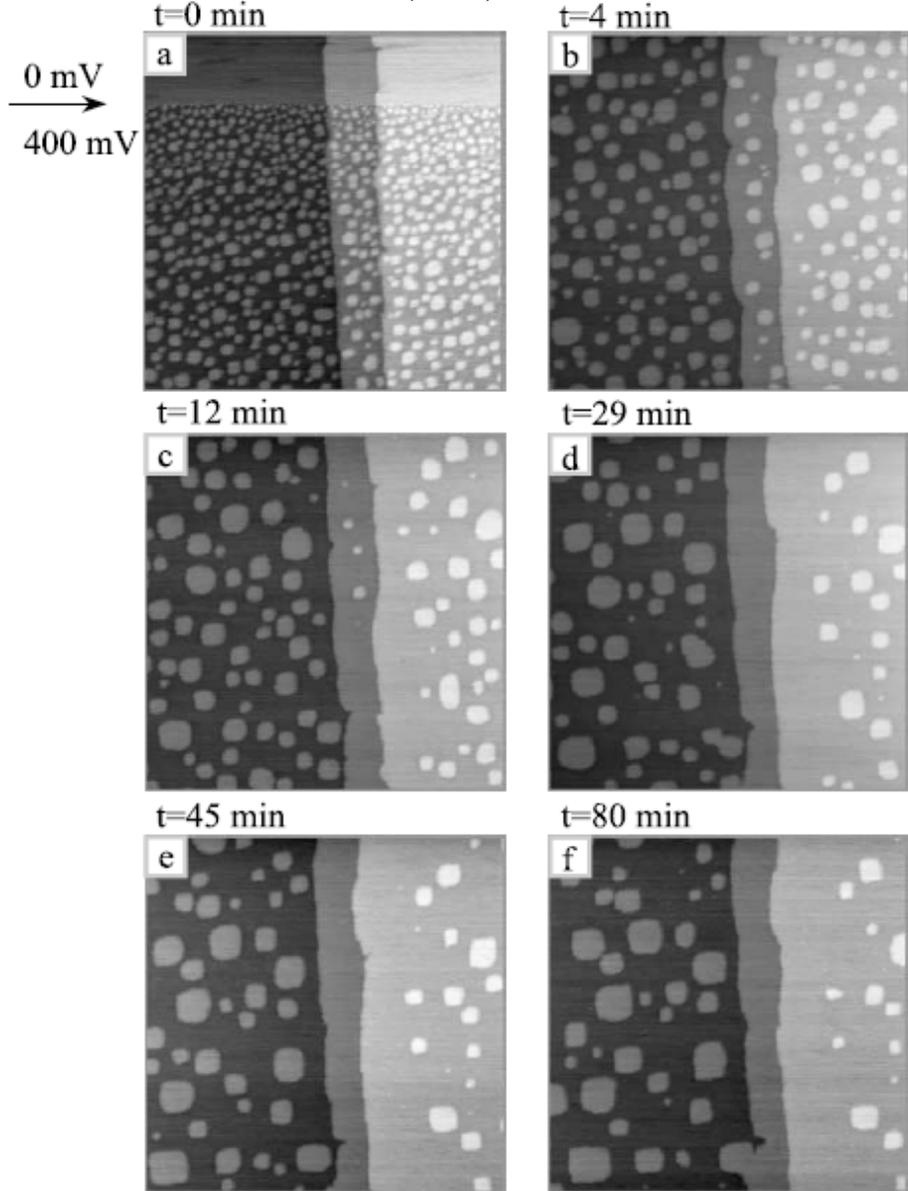


Определение площади поверхности осадка (платиновые металлы)



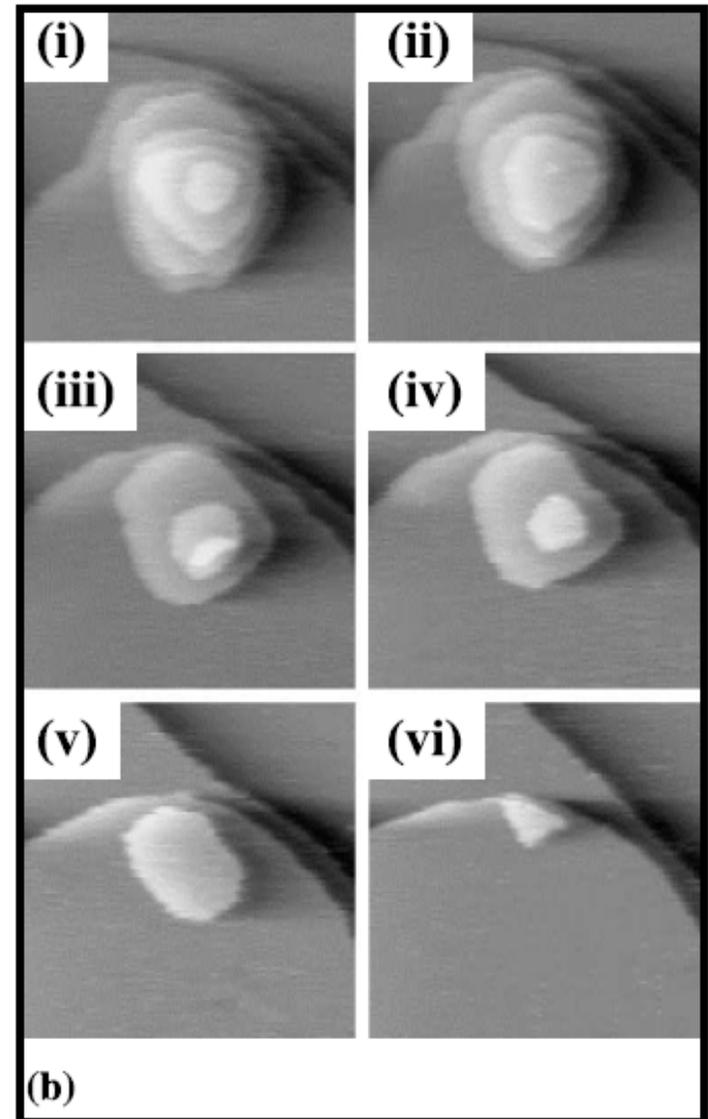
Поверхностная диффузия

Au(100)



300 nm x 300 nm

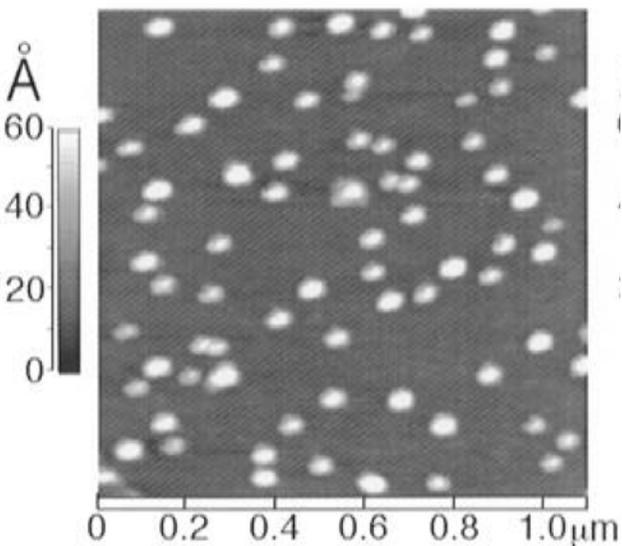
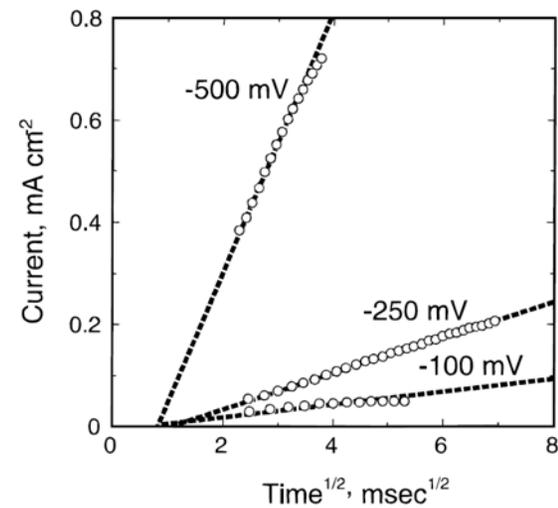
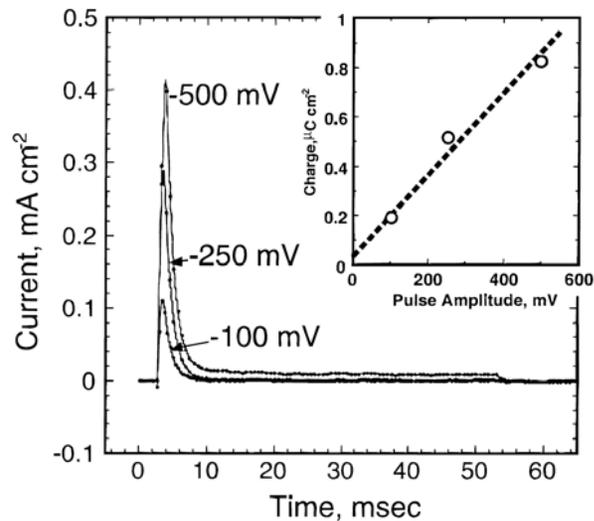
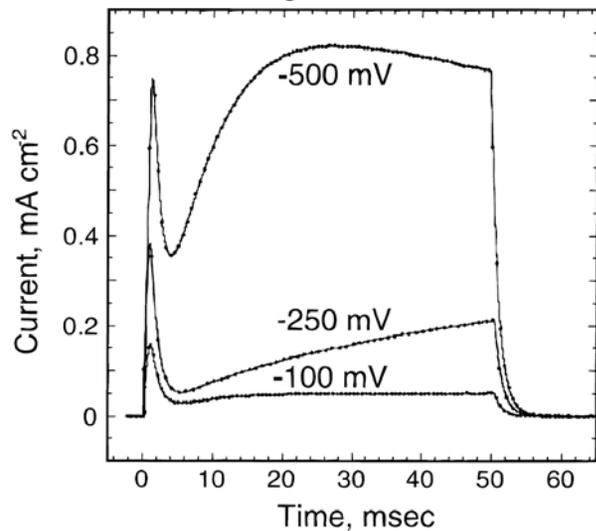
Cu(111)



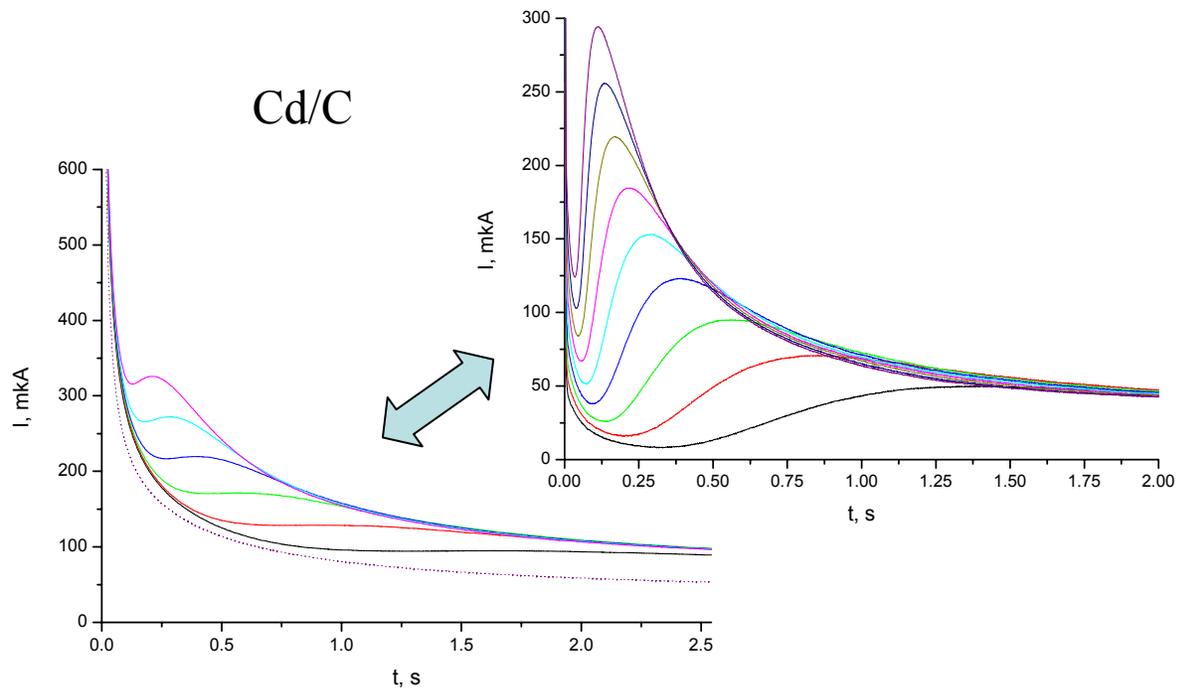
Progress in Surface Science 68(2001)1-153

Токи заряжения

Ag/HOPG

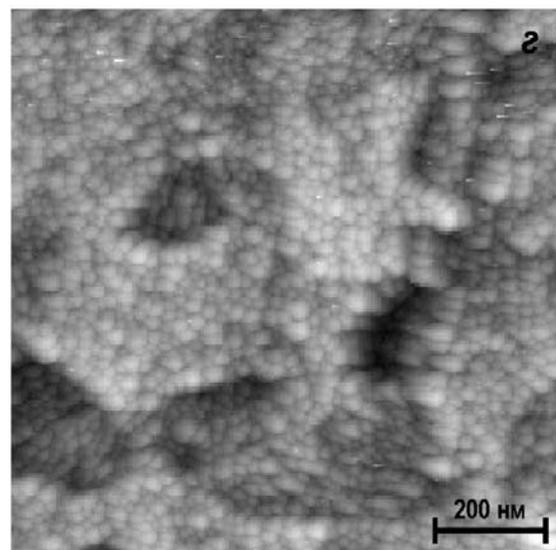
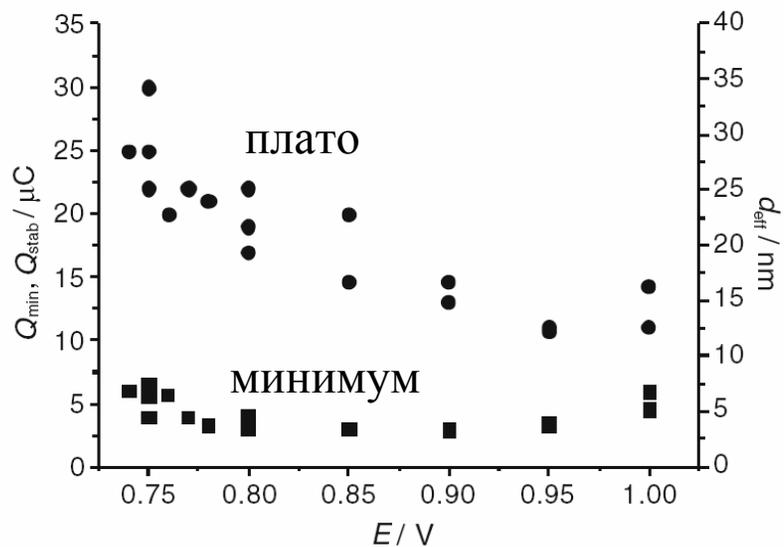
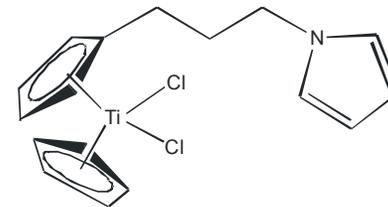
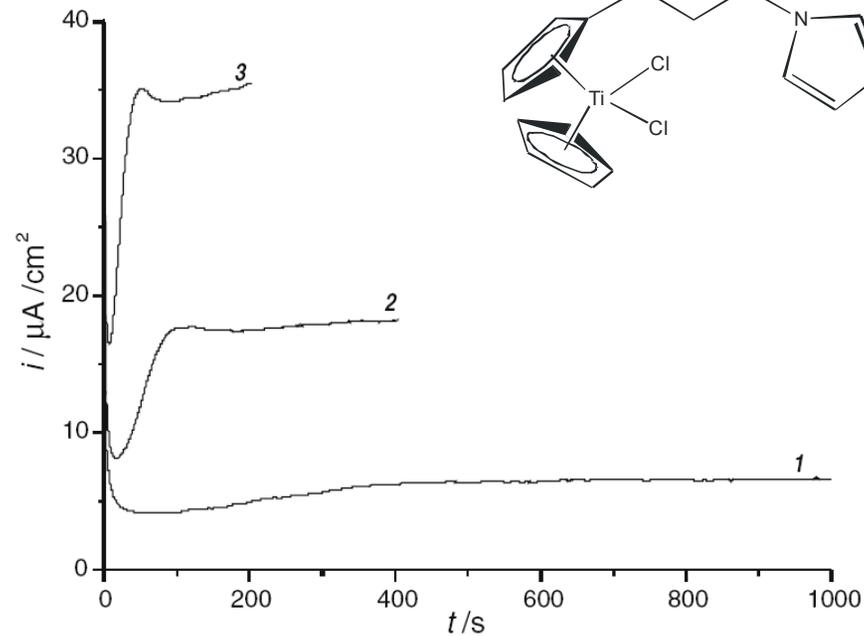
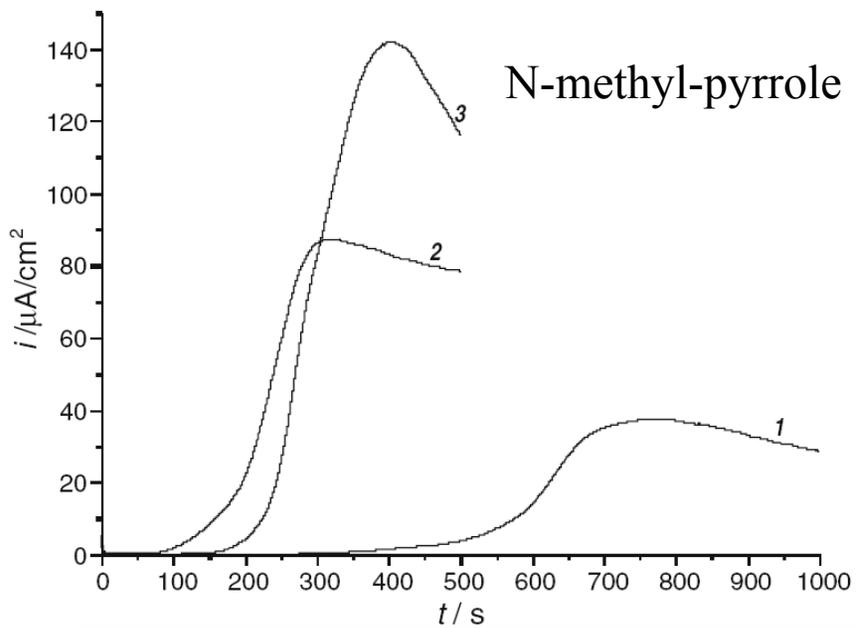


Cd/C



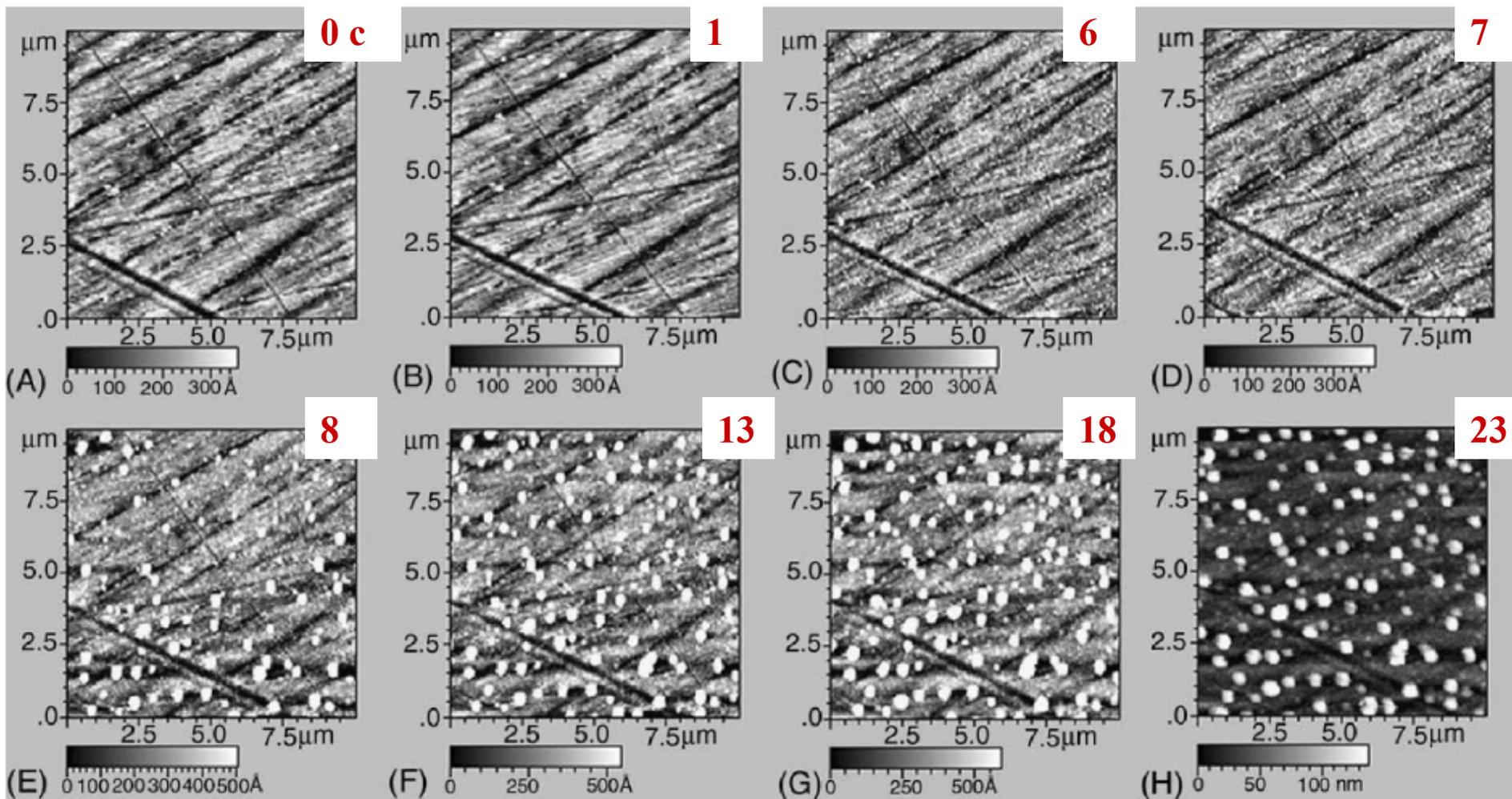
Индукционный период

N-methyl-pyrrole



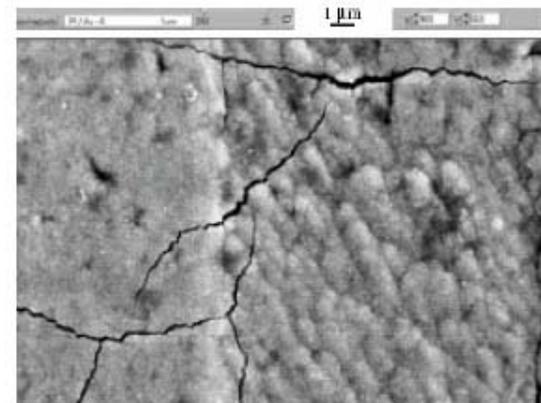
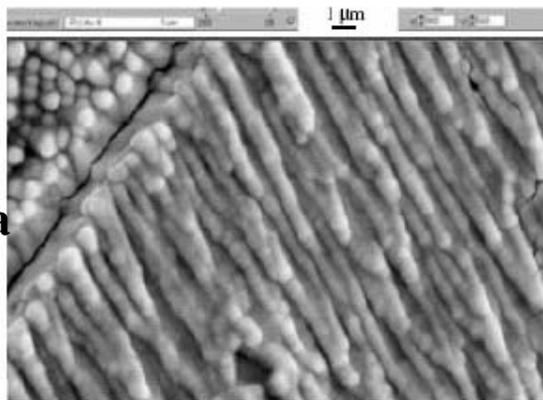
Проводящие полимеры: индукционный период

polybithiophene

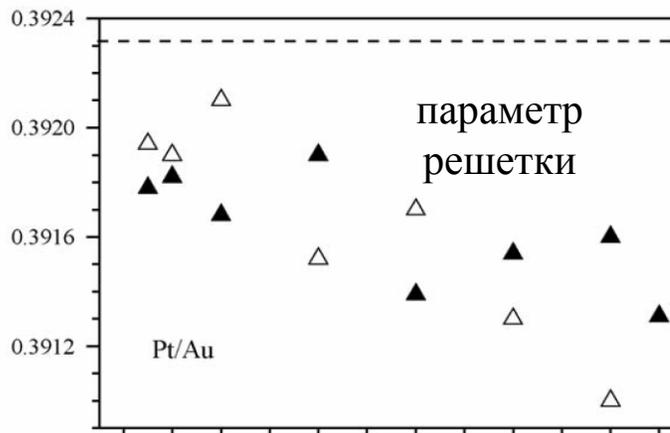
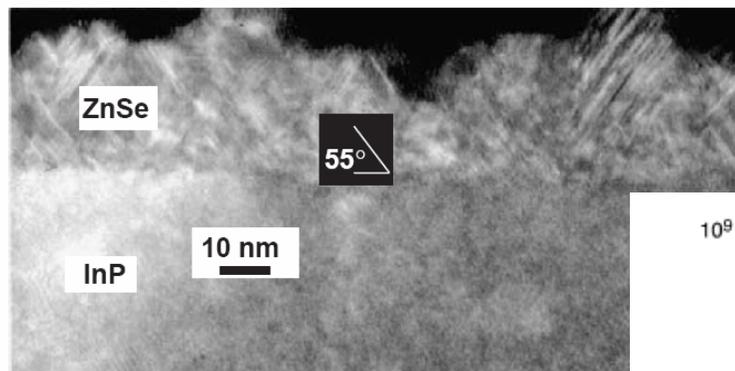
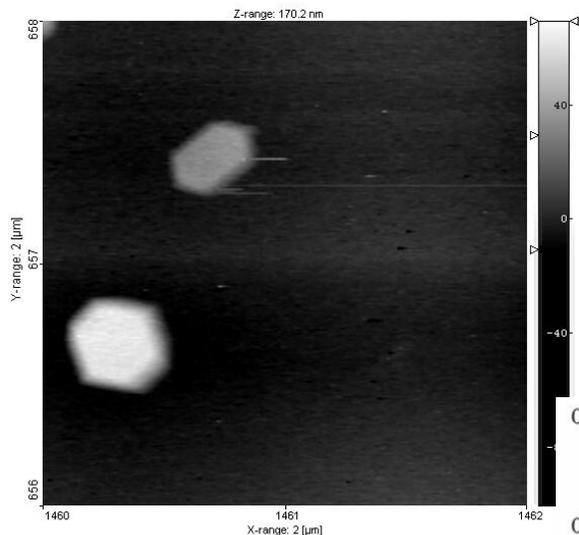


Структурные особенности осадков

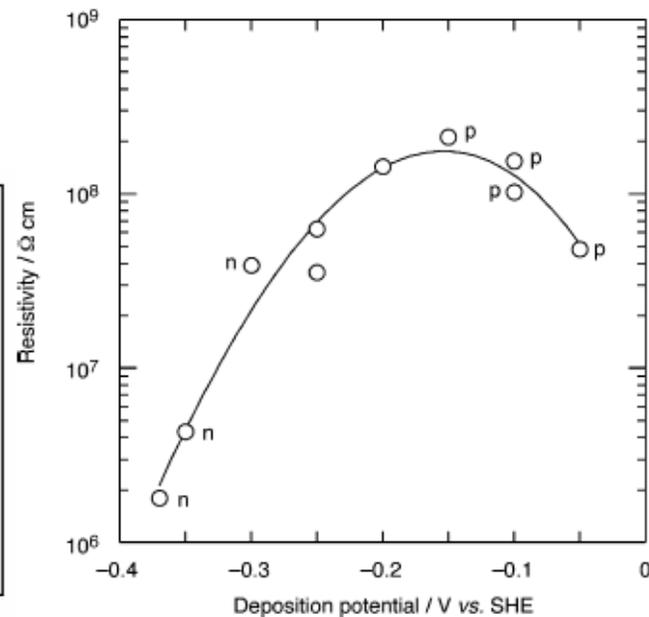
- Нестехиометричность
- Дефектность
- Ориентированный рост, текстура
- Адгезия и проблемы КЛТР



CdS/HOPG

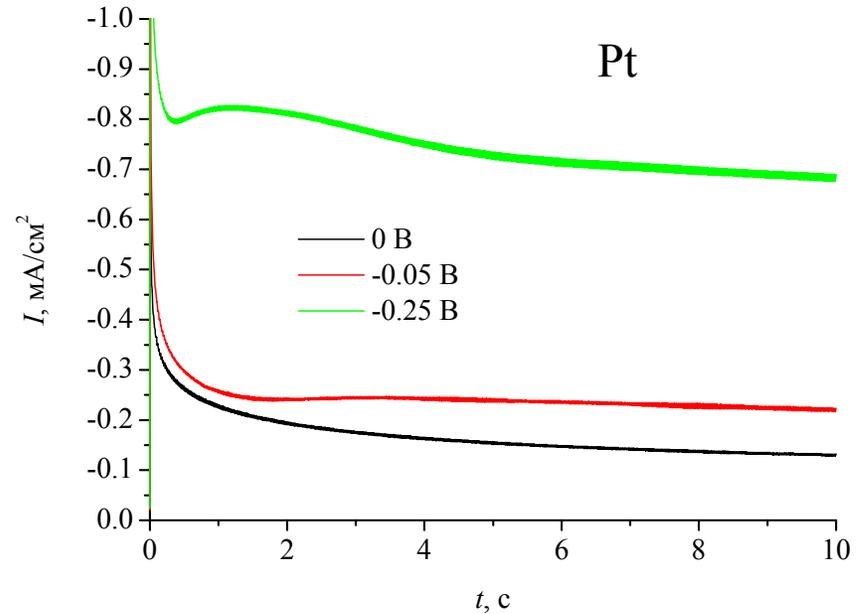
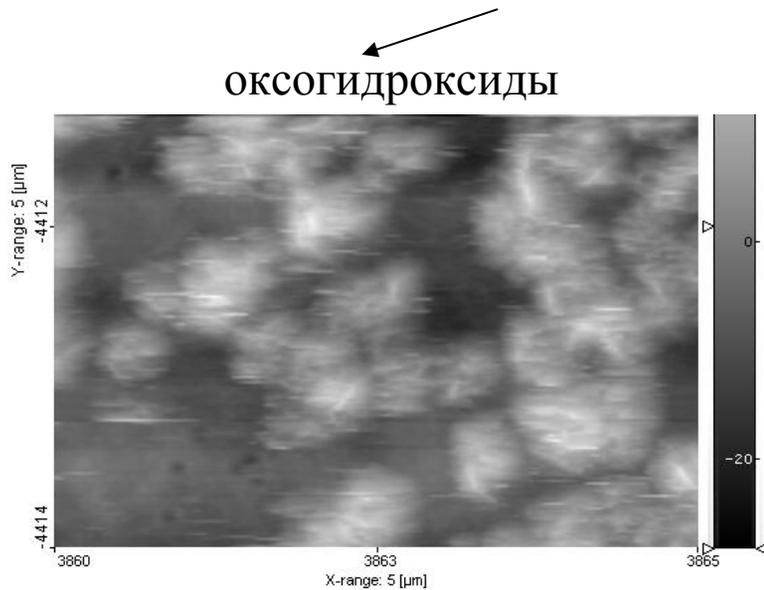


CdTe

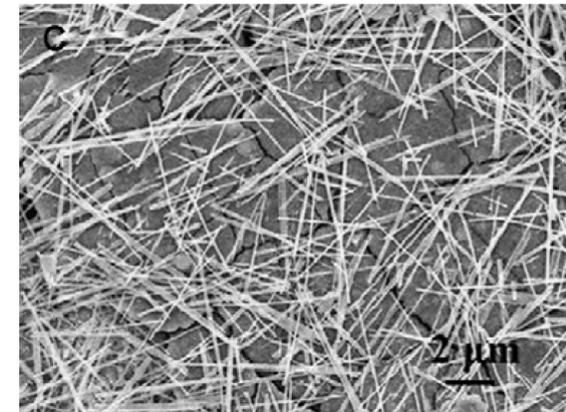
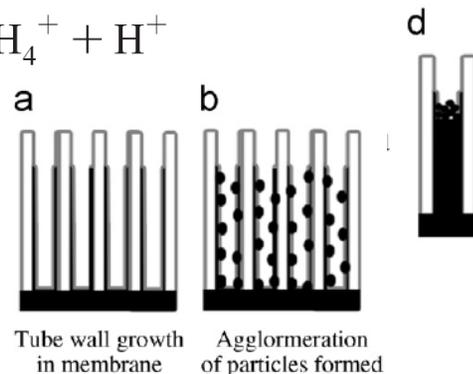
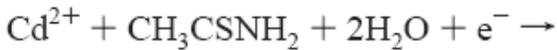


Параллельные процессы

- Выделение водорода
- Катодное подщелачивание, анодное подкисление



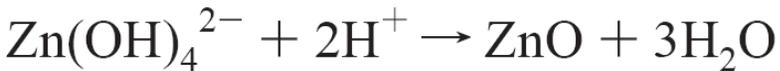
Химическое осаждение с электрохимическим контролем



Изменение рН приэлектродной зоны

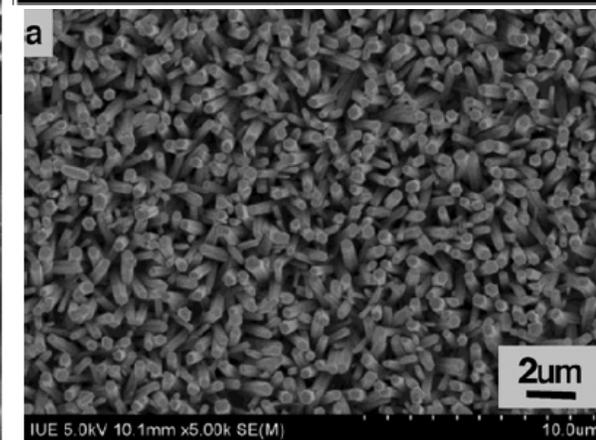
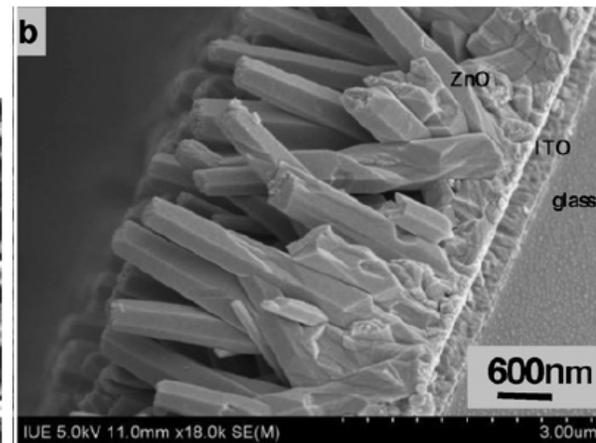
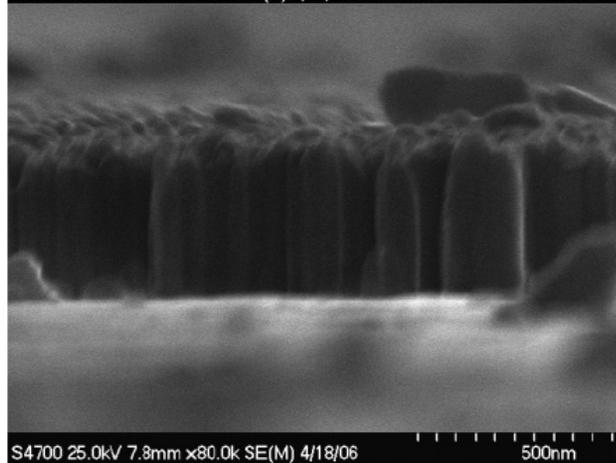
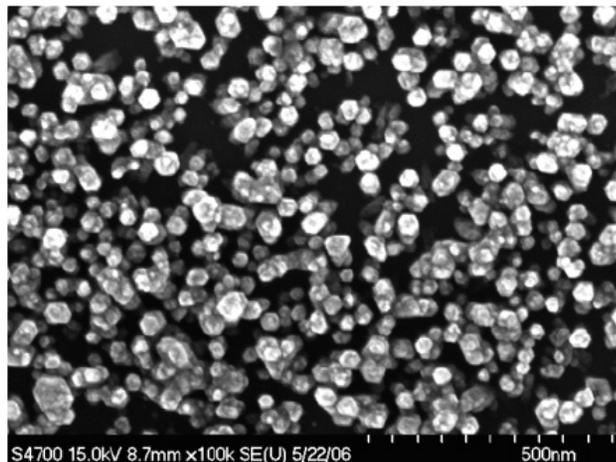
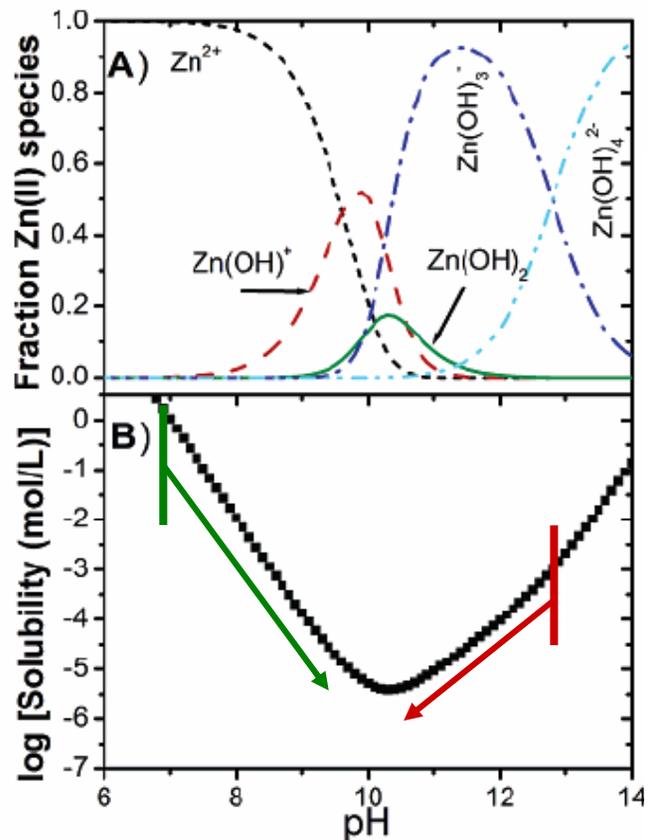
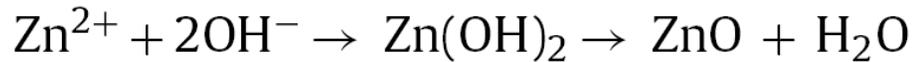
анодное подкисление

окисление аскорбиновой кислоты

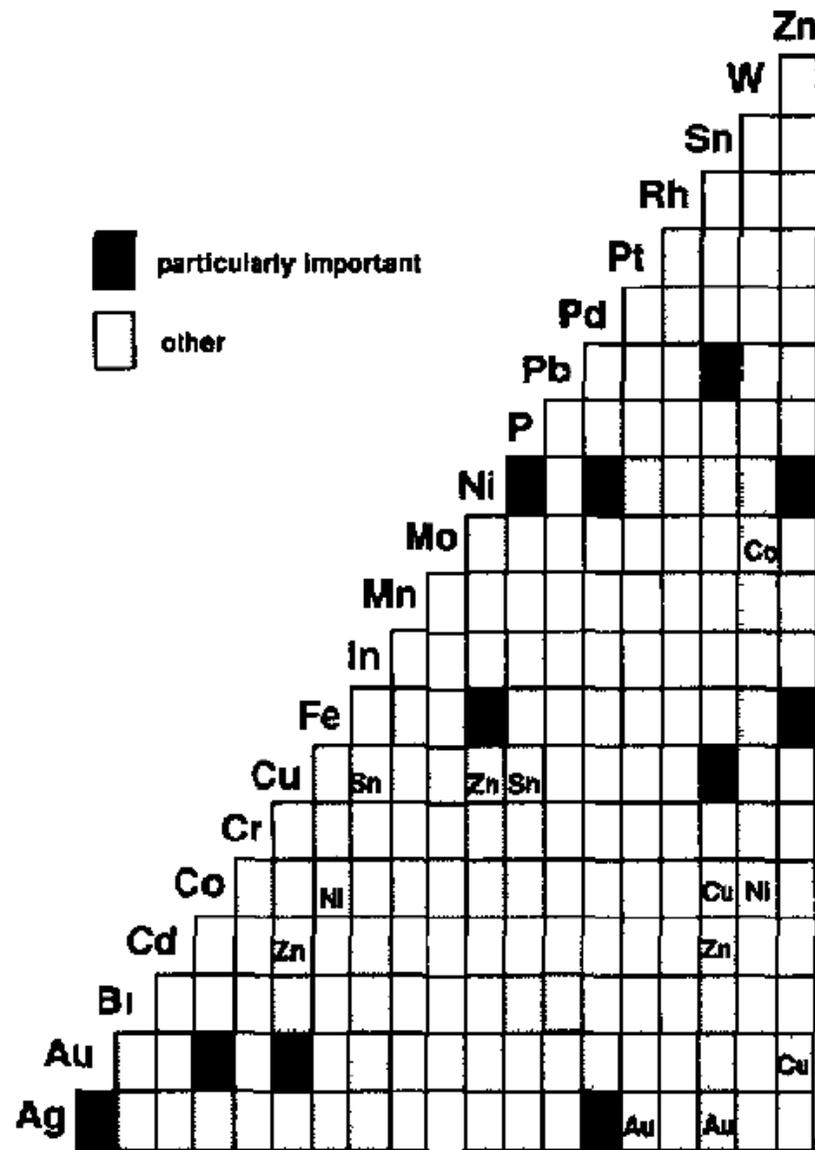
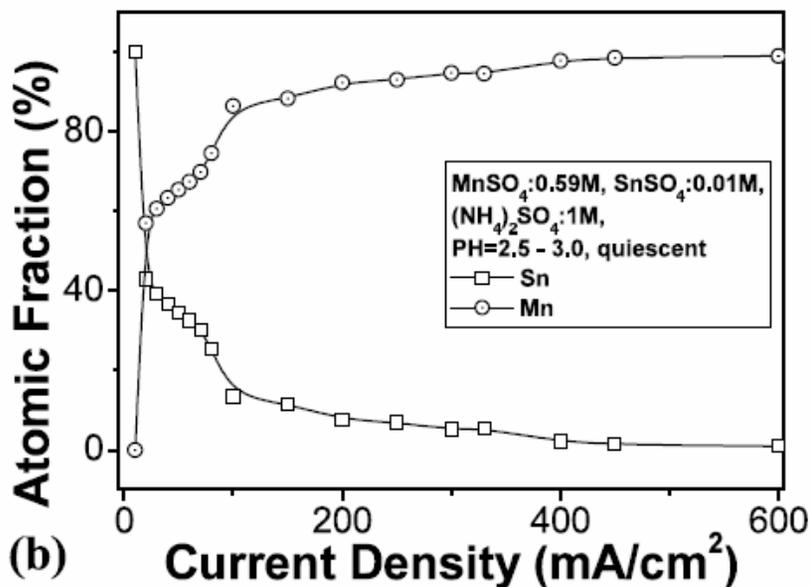
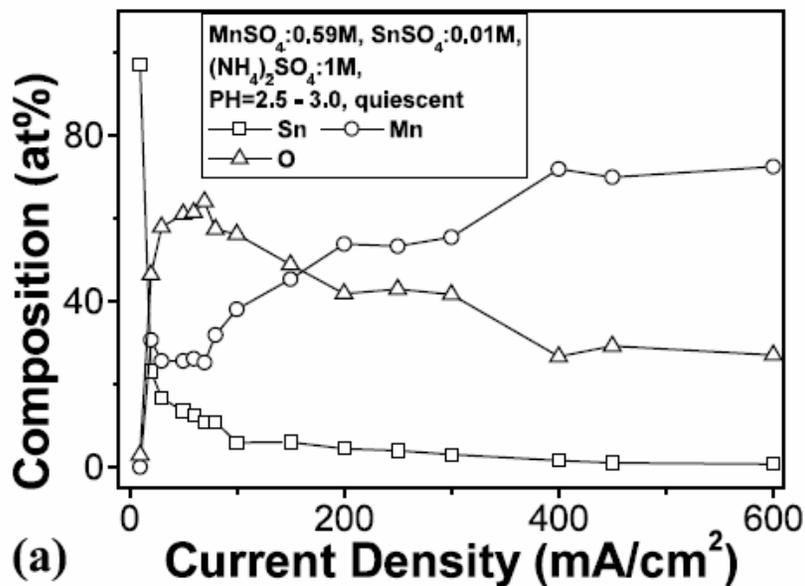


катодное подщелачивание

выделение водорода



Электроосаждение сплавов и интерметаллидов



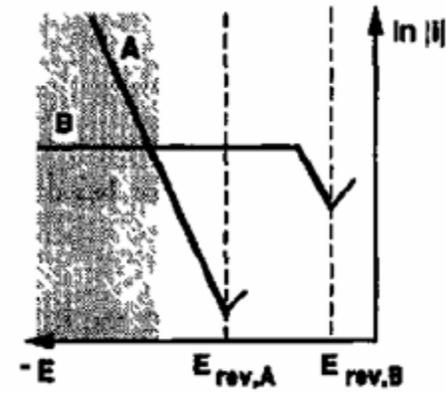
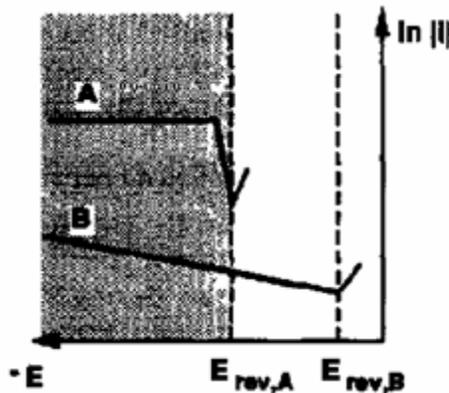
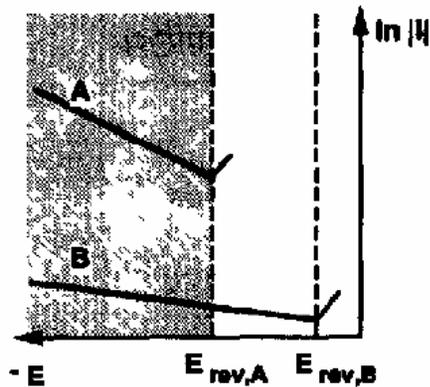
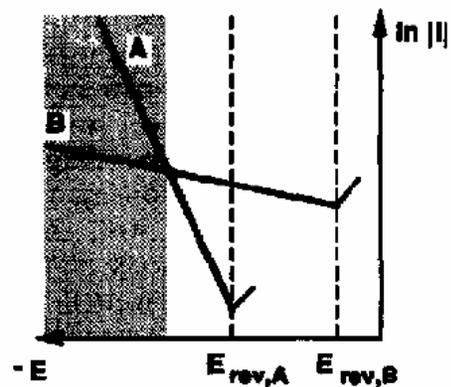
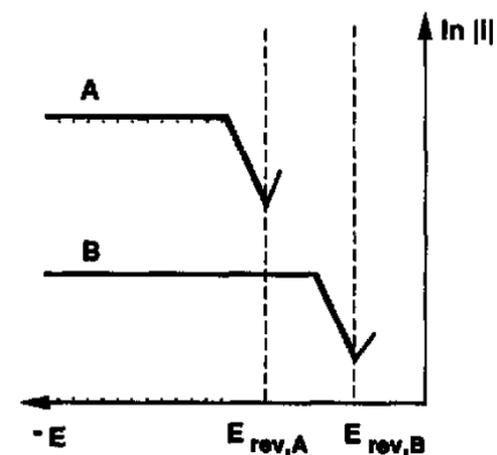
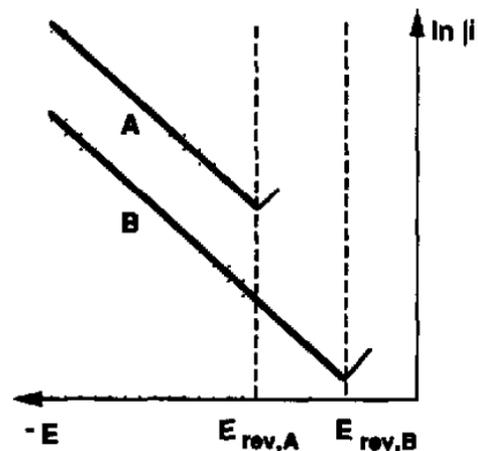
Электроосаждение сплавов и интерметаллидов

Определение парциальных выходов по току:

- Химический анализ
- Кулонометрия при окислении

Управление составом:

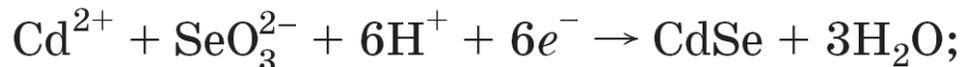
- Термодинамика
- Кинетика параллельных реакций



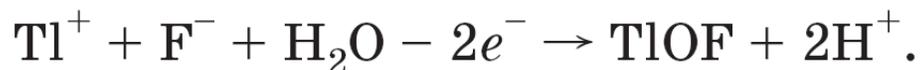
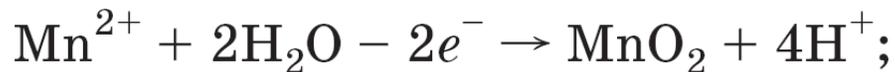
Осаждение соединений

Различие растворимостей окисленной и восстановленной форм

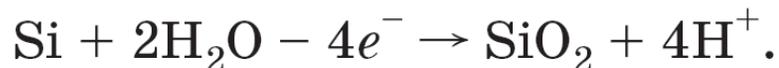
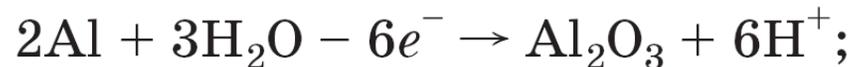
Катодная электрокристаллизация



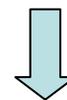
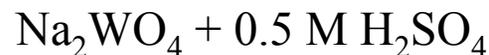
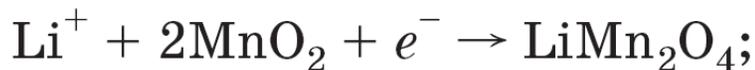
Анодная электрокристаллизация



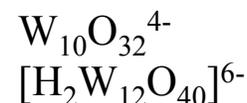
При окислении твердой фазы



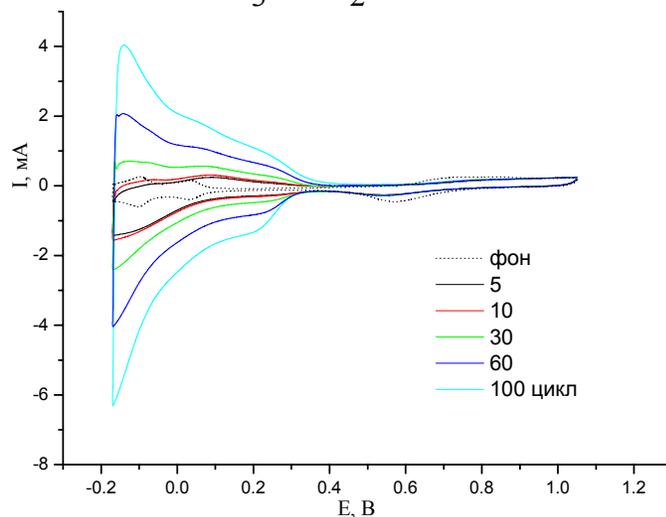
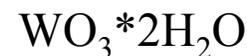
Интеркаляция



Метастабильный
раствор



циклирование

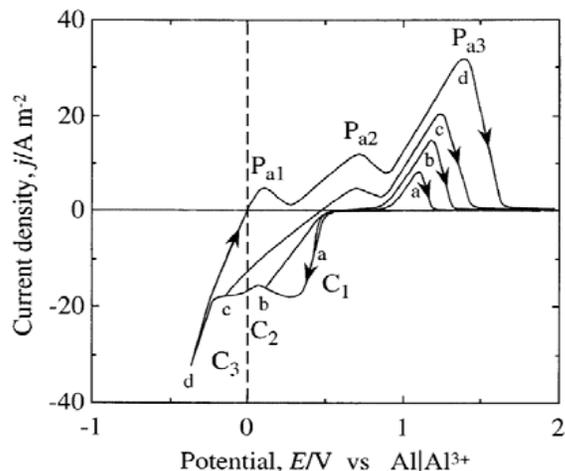
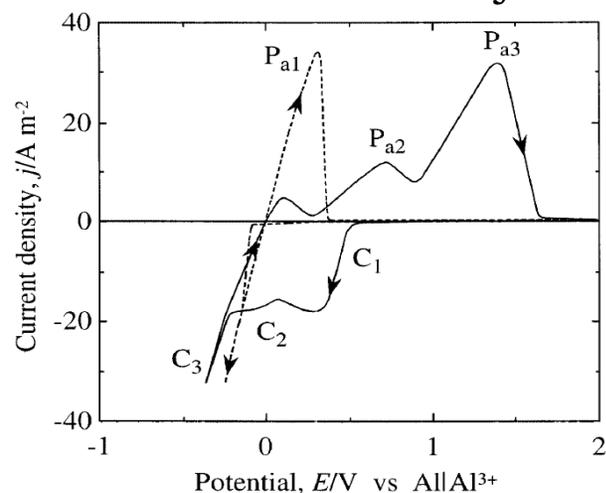


Осаждение соединений

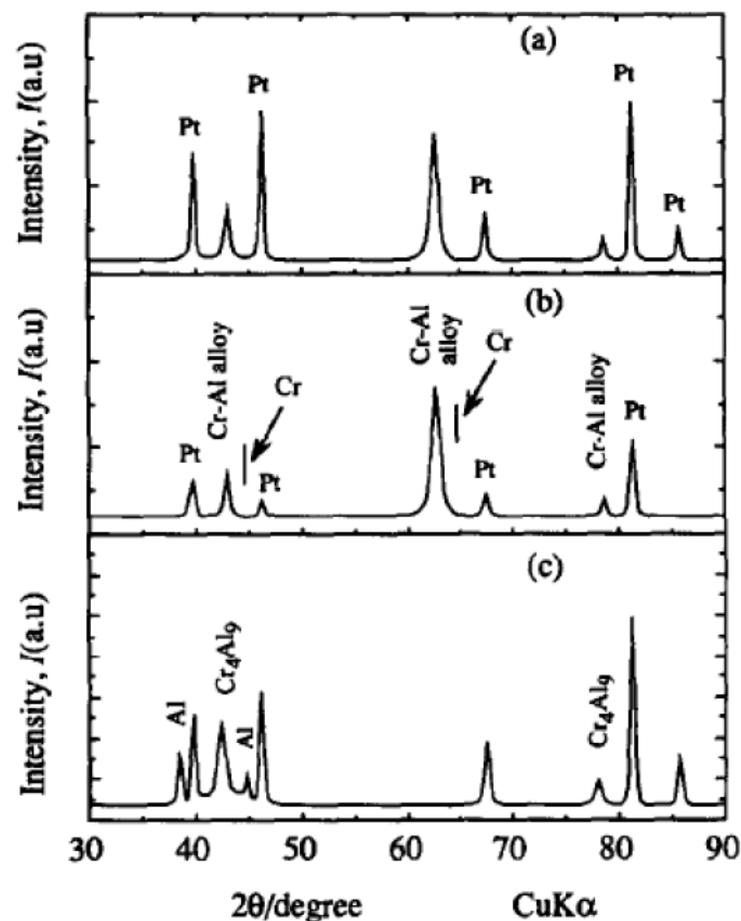
Вольтамперометрическая диагностика: появление или разделение катодных или анодных пиков при варьировании пределов потенциала, скорости развертки и т.д.

Подтверждение: препаративное осаждение + XRD

Ni-Al/BPC-AlCl₃

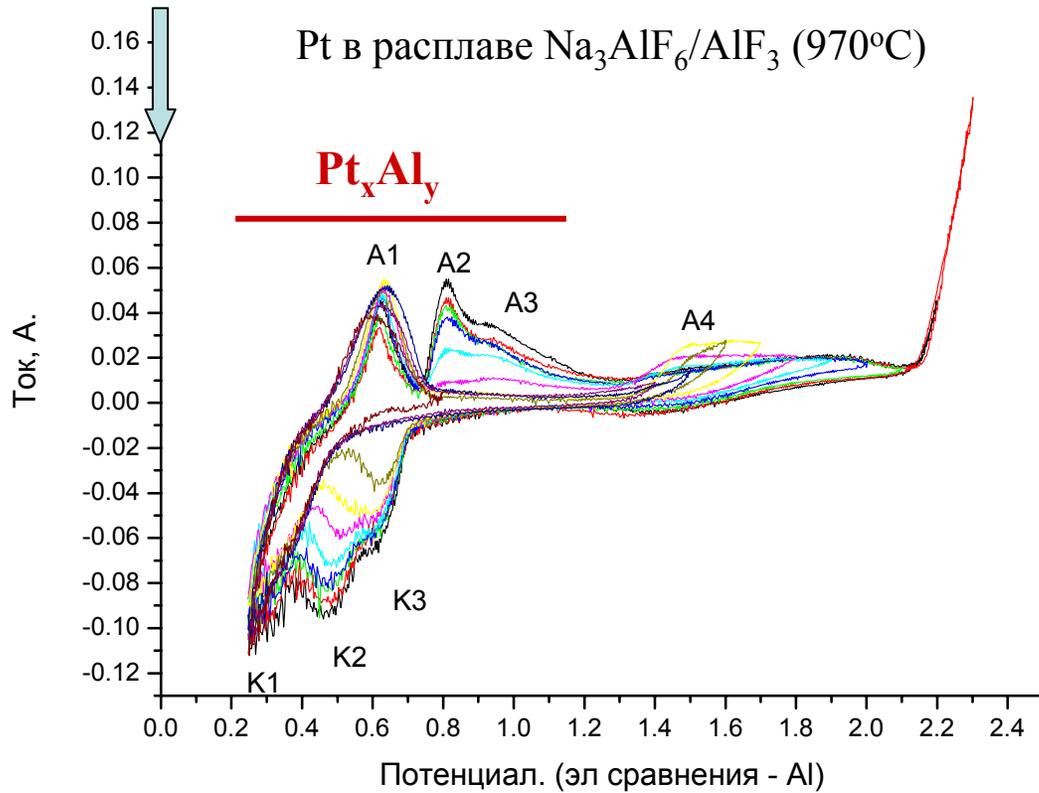


Cr-Al/BPC-AlCl₃

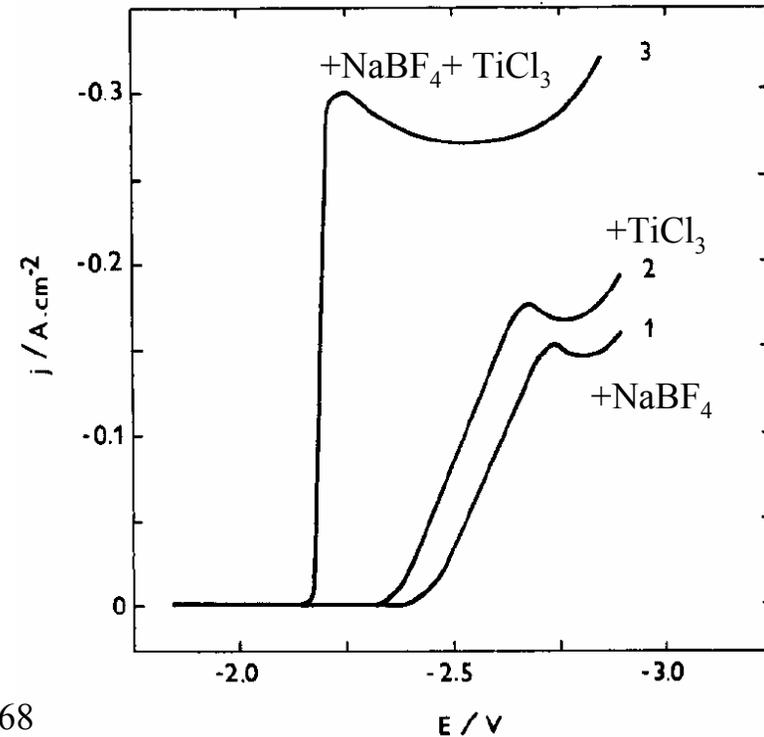


Расплавы

Al металл

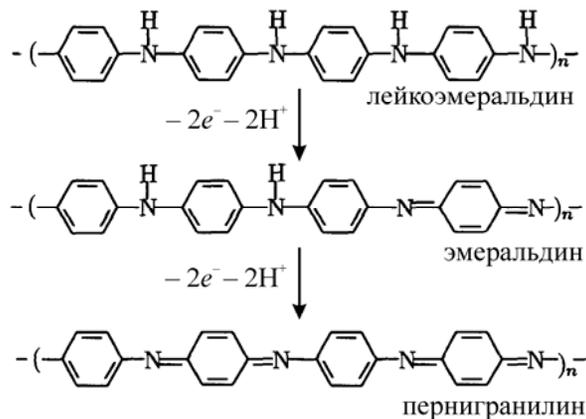


Расплав NaCl-KCl-NaF

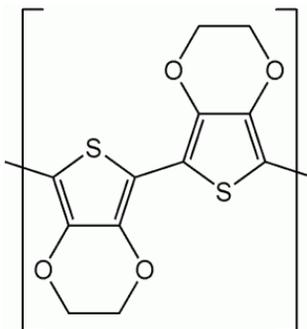


Проводящие полимеры

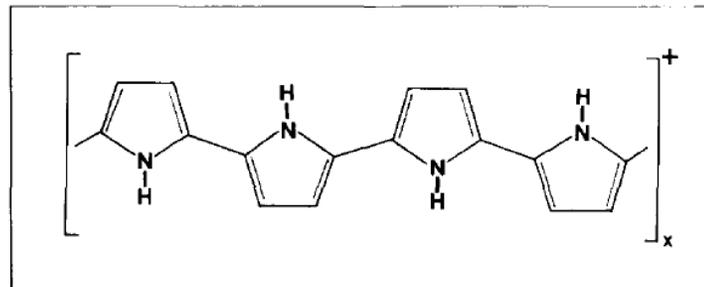
ПОЛИАНИЛИН



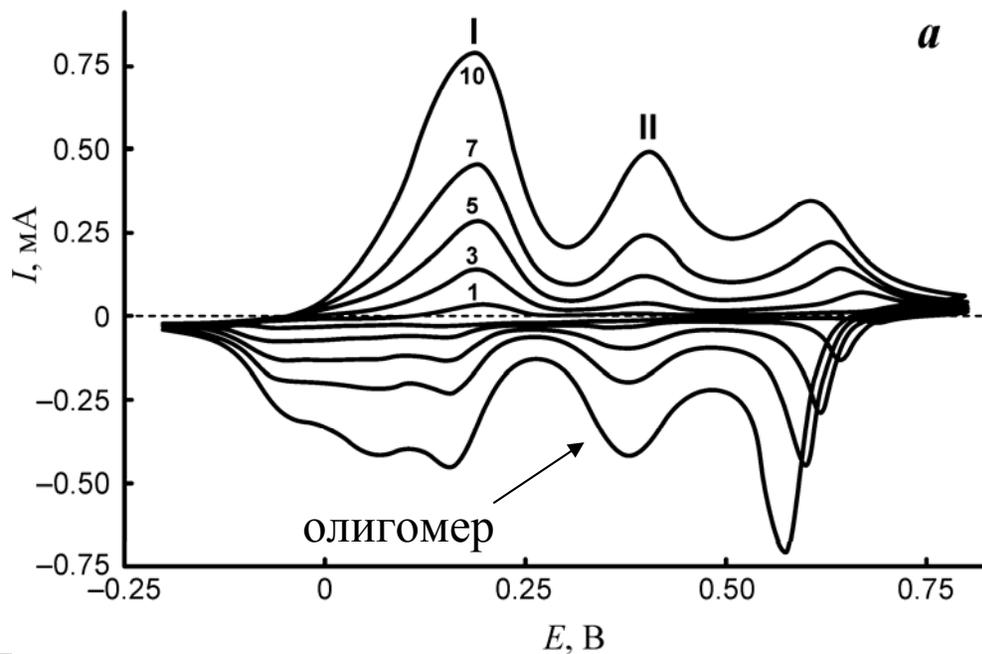
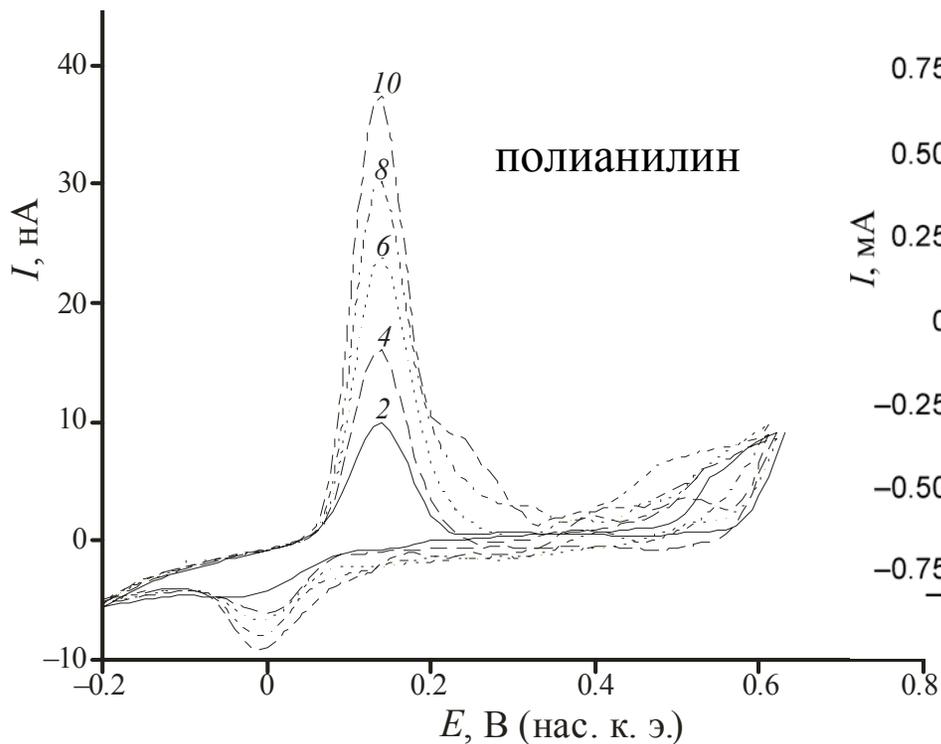
PEDOT



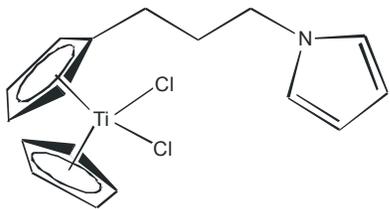
полипиррол



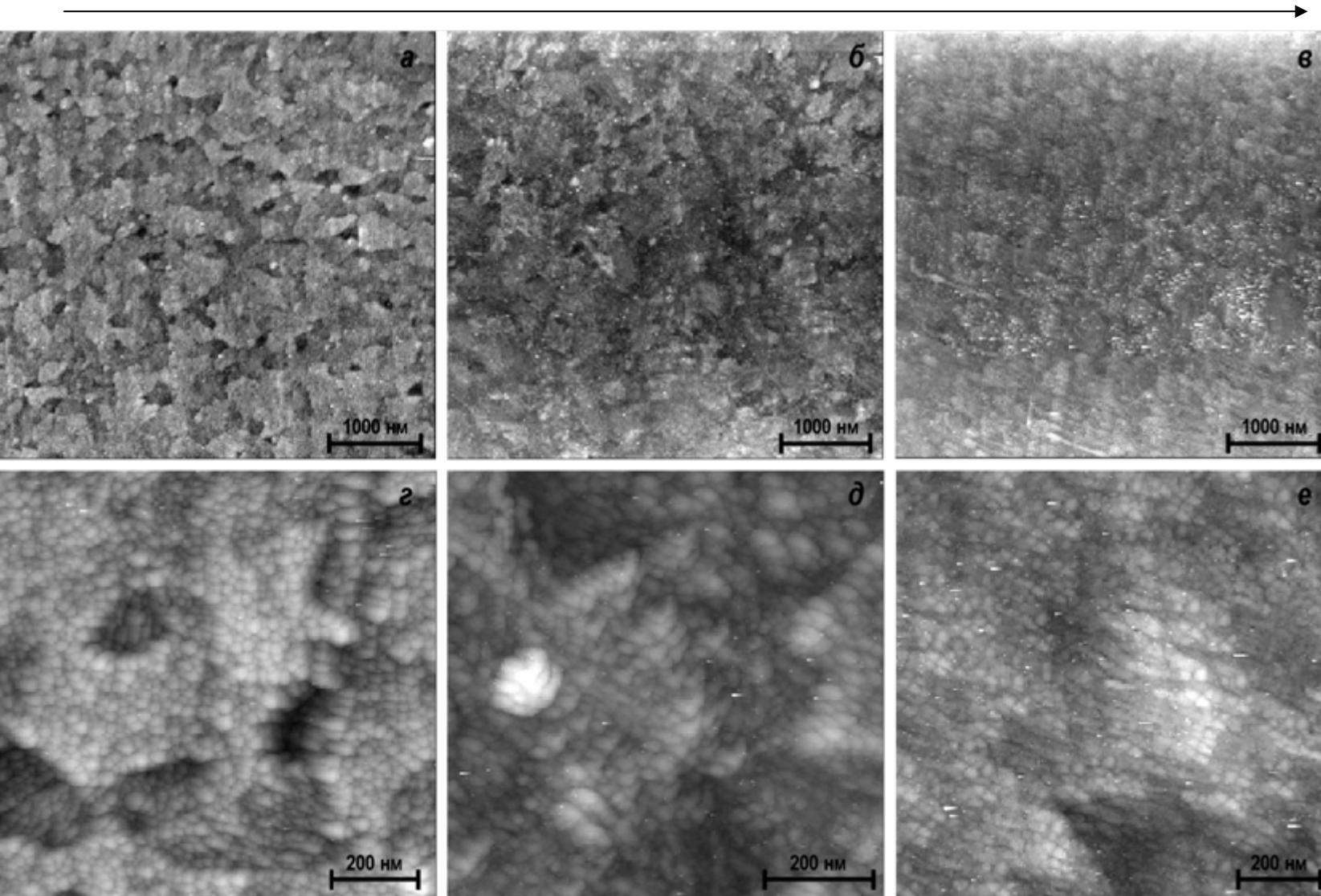
ПОЛИ-О-МЕТОКСИАНИЛИН



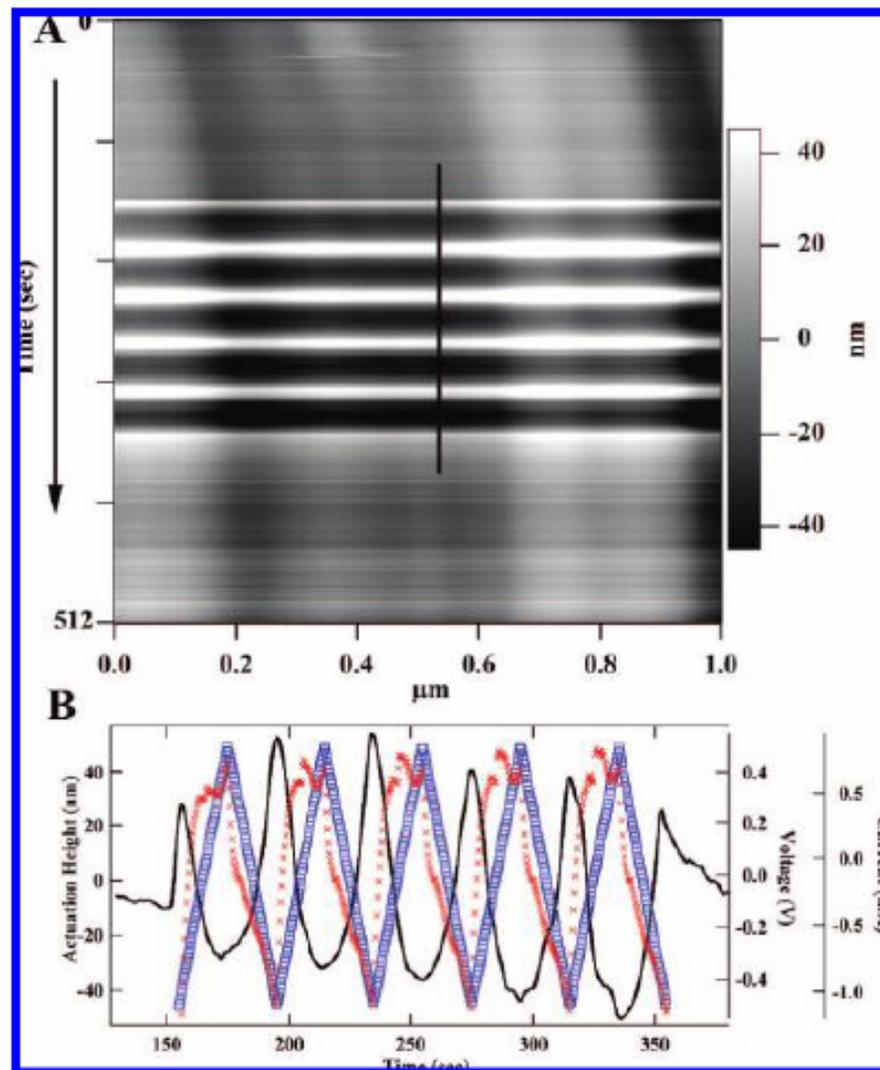
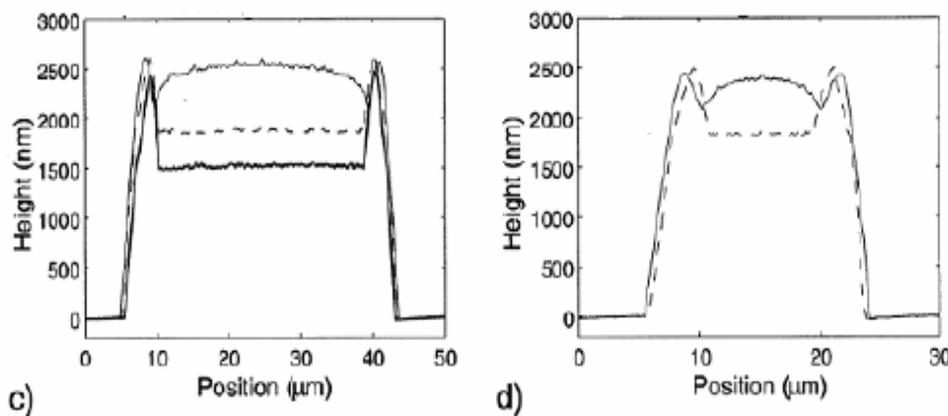
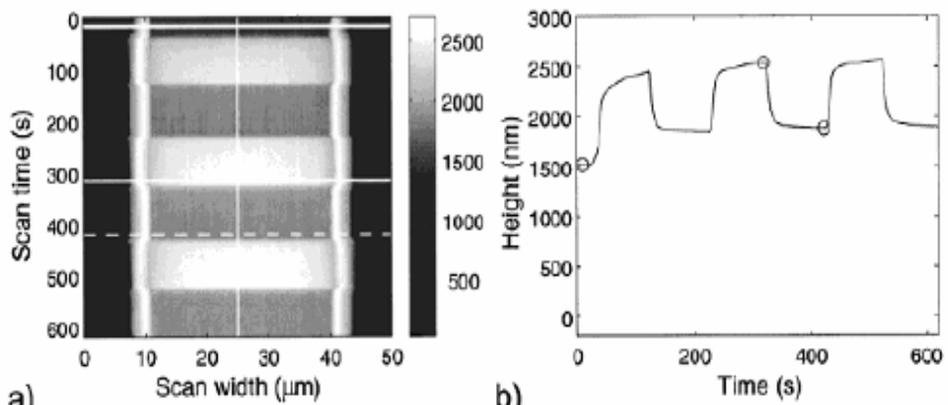
Проводящие полимеры



перенапряжение

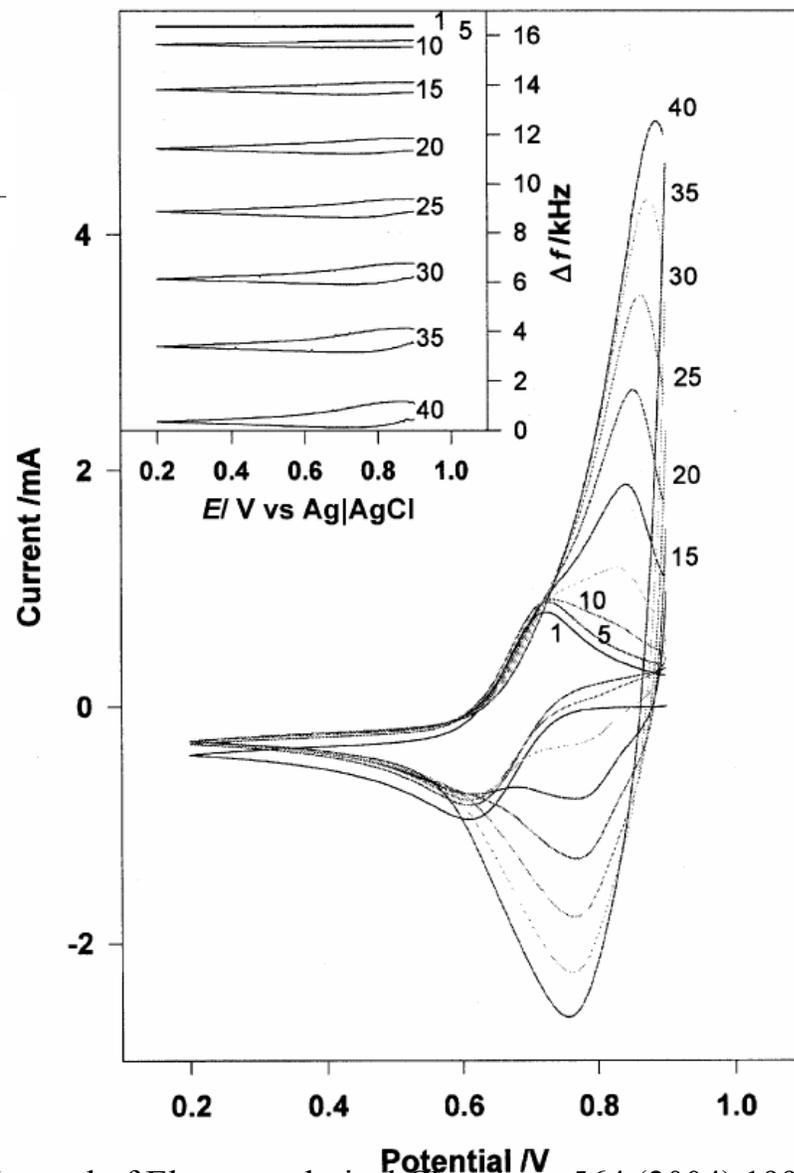
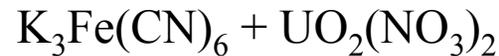
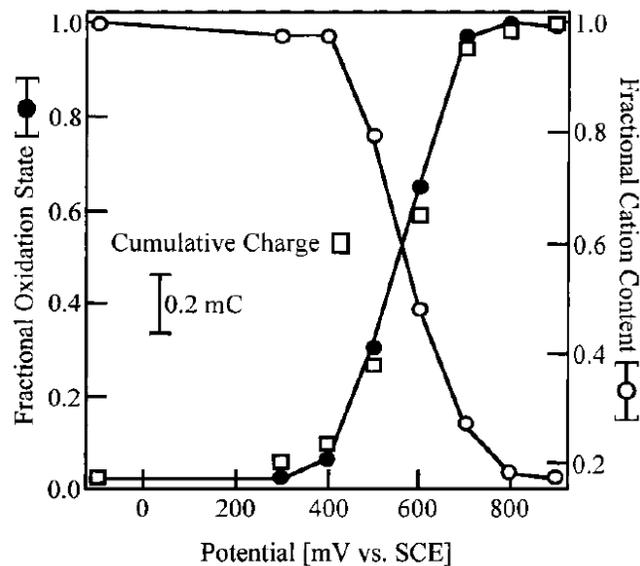
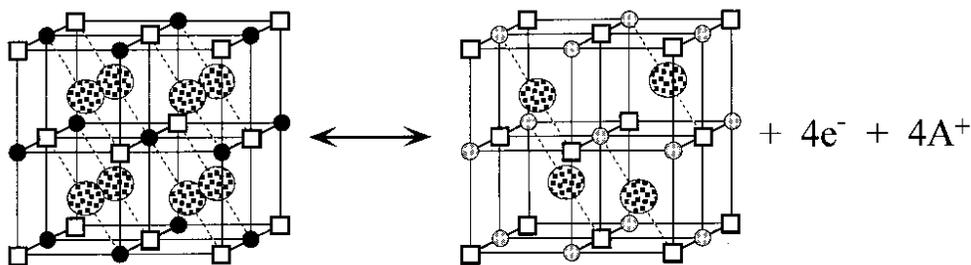


Проводящие полимеры: swelling



Берлинские лазури (prussian blue $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$)

- Электрохромные устройства
- Биосенсоры (медиатор)



Промышленная гальваника



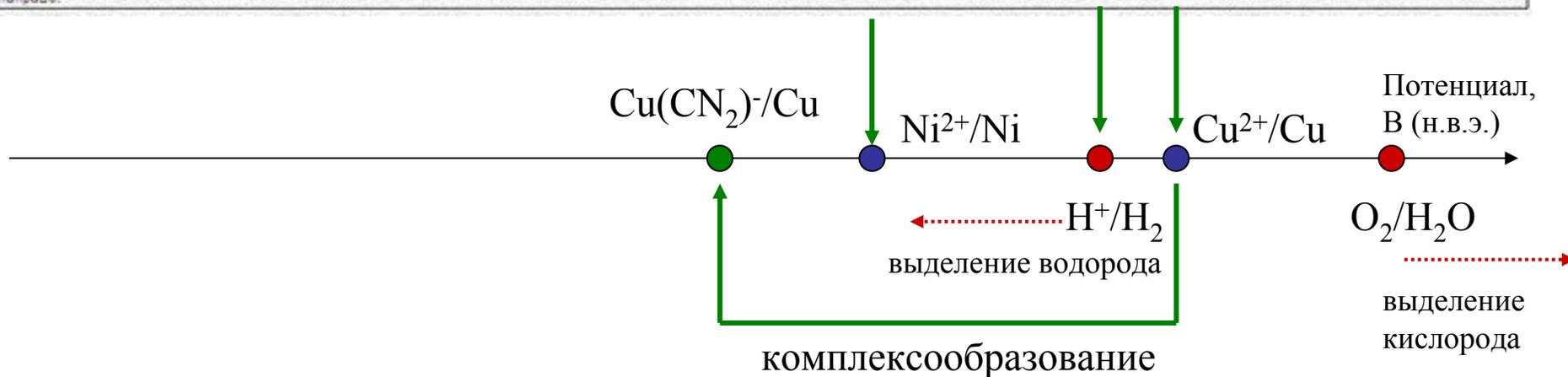
До 30 кА/м²

- Автомобилестроение
- Авиационная промышленность
- Радиотехника и электроника
- и многое, многое другое

Электрохимическое осаждение

Li	Cs	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H ₂	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
-3.04	-3.01	-2.92	-2.90	-2.87	-2.71	-2.36	-1.66	-0.76	-0.44	-0.28	-0.25	-0.14	-0.13	0	+0.34	+0.80	+0.85	+1.28	+1.5
Li ⁺	Cs ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	2H	Cu ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pt ²⁺	Au ³⁺

Восстановительная активность металлов (свойство отдавать электроны) уменьшается, а окислительная способность их катионов (свойство присоединять электроны) увеличивается в указанном ряду слева направо.



1. Электролиты на основе простых солей
2. Электролиты на основе комплексных соединений
3. Электролиты с блескообразователями
4. Электролиты на основе неводных растворителей и низкотемпературных расплавов

Промышленные электролиты

Cr

Состав и режим	Номер электролита			
	1	2	3	4
Состав, г/л:				
хромовый ангидрид	200—300	225—300	200—250	350—400
серная кислота	2—3	—	10—20	2,5—3,0
препарат «Хромин»	1—3	1—3	1—3	—
стронций сернокислый	—	5,5—6,5	—	—
калий кремнефтористый	—	18—20	—	—
натр едкий	—	—	—	40—60
Температура, К	323—353	323—353	330—355	290—305
Плотность тока, А/дм ²	15—35	40—70	20—40	10—60
Выход по току, %	13—15	17—18	20—25	30—33



Ni

Cu-Zn

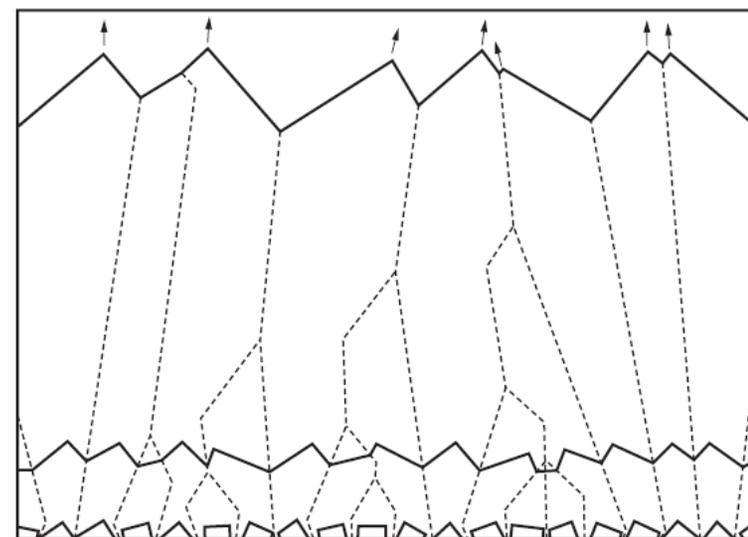
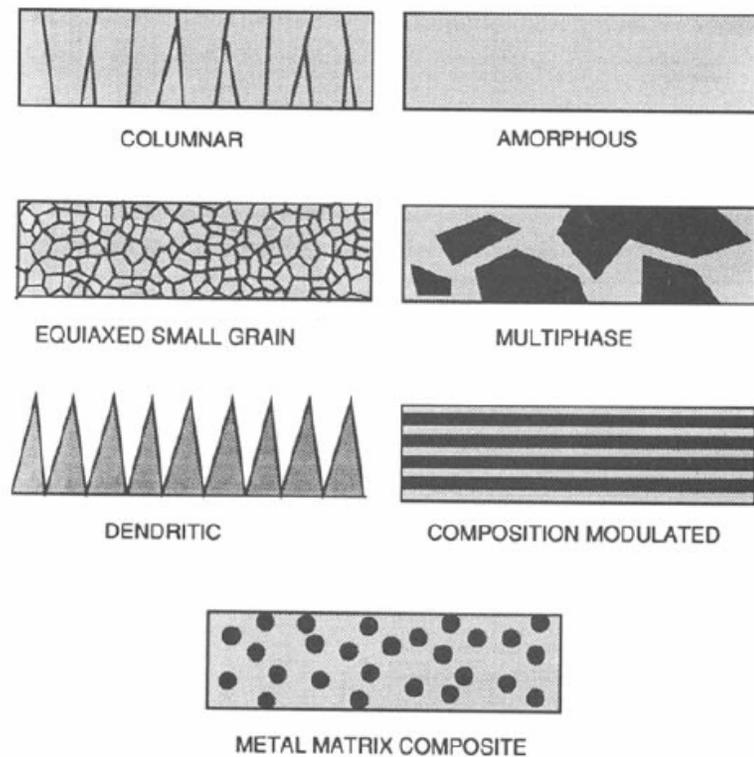
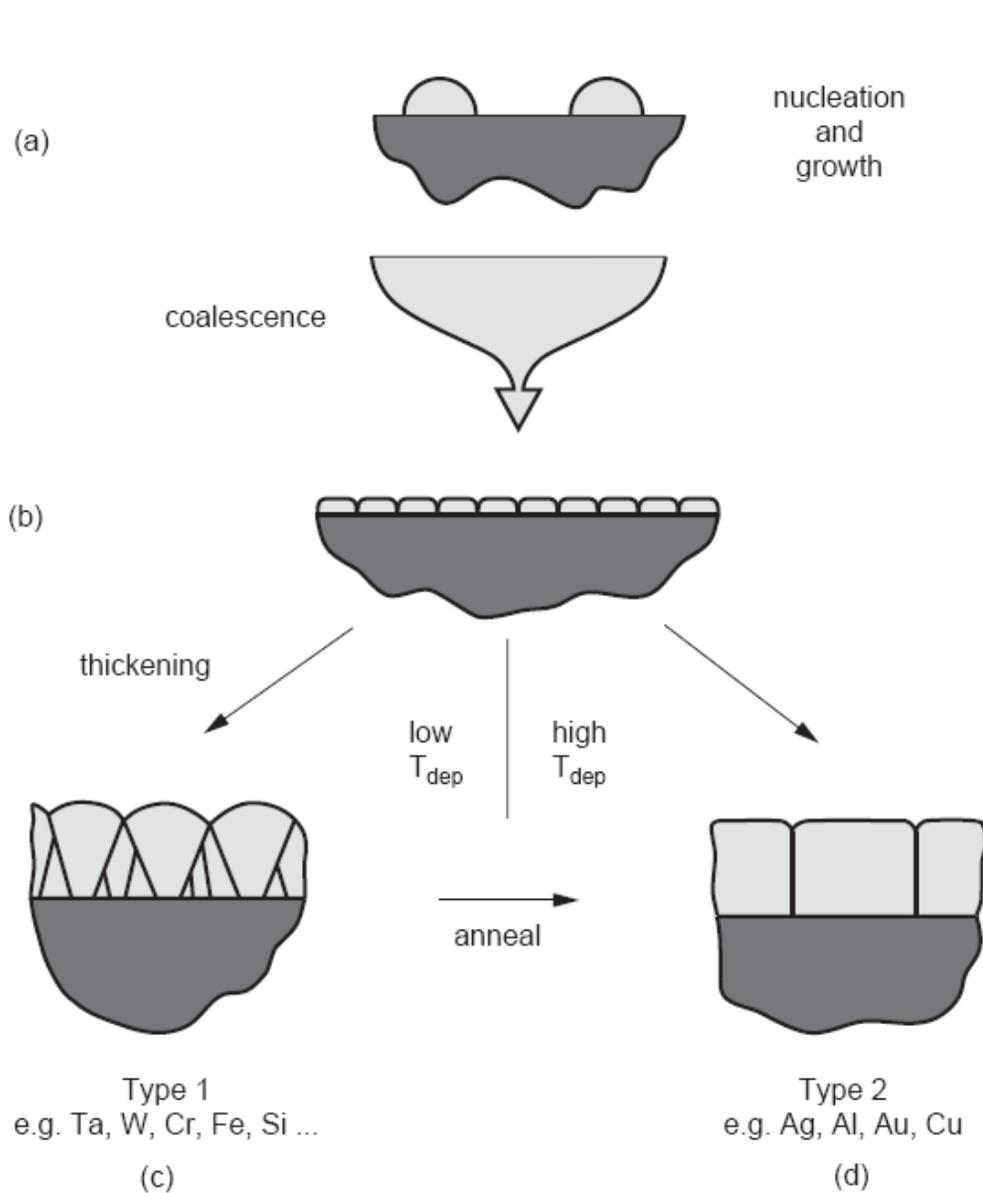
Медь сернокислая	4,8—5,0
Цинк сернокислый	4,4—4,6
Пирофосфат натрия	50—60
Сода кальцинированная	30—40
Щавелевая кислота	10—15
Борная кислота	4—6

Режим осаждения

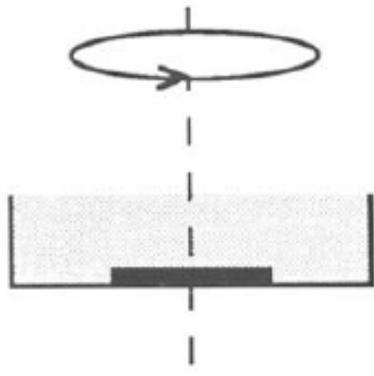
Показатель pH	8,0—9,4
Температура, К	290—300
Катодная плотность тока, А/дм ²	0,8—1,2

Состав и режим	Номер электролита			
	1	2	3	4
Состав, г/л:				
сернокислый никель	70—75	140—150	140—200	400—420
хлористый никель	—	—	30—40	—
сернокислый натрий	40—50	80—100	60—80	—
борная кислота	25—30	25—30	25—40	25—40
хлористый натрий	5—10	5—10	—	—
фтористый натрий	—	—	—	2—3
Температура электролита, К	290—300	300—305	300—335	325—340
Катодная плотность тока, А/дм ²	0,5—1	0,8—2	0,5—2	5—10
Показатель pH	5,6—5,8	5,0—5,5	5,2—5,8	2—3
Катодный выход по току, %	95	90—95	90	85—90
Перемешивание	—+	—+	+	+
Непрерывное фильтрование	—	—	—+	+

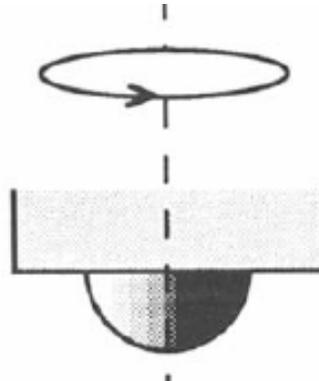
Рост пленок



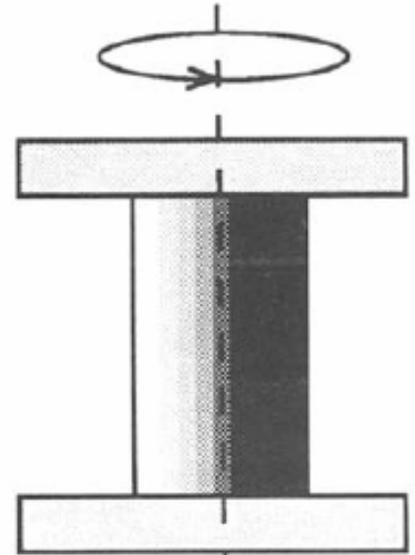
Конфигурации электродов для равномерного осаждения



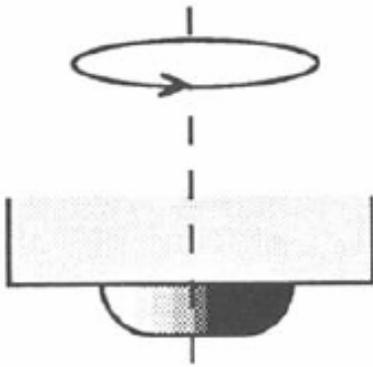
a



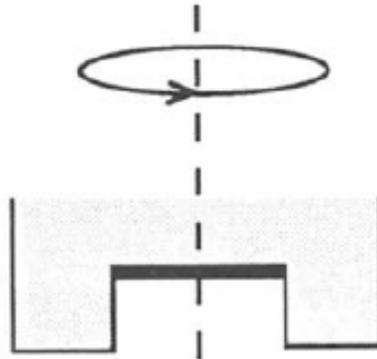
b



c



d

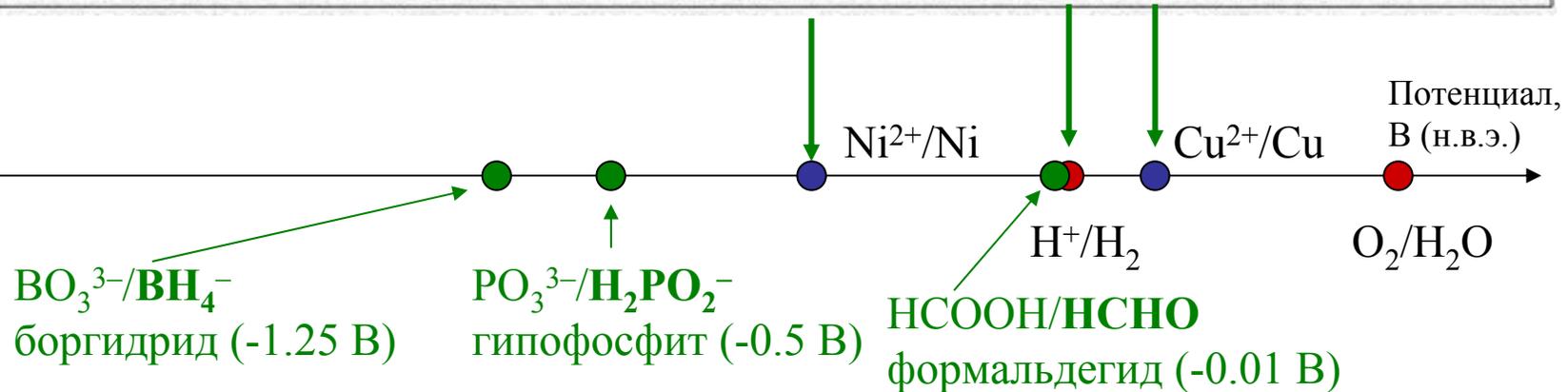


e

Химическое осаждение (electroless deposition)

Li	Cs	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H ₂	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
-3.04	-3.01	-2.92	-2.90	-2.87	-2.71	-2.36	-1.66	-0.76	-0.44	-0.28	-0.25	-0.14	-0.13	0	+0.34	+0.80	+0.85	+1.28	+1.5
Li ⁺	Cs ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	2H	Cu ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pt ²⁺	Au ³⁺

Восстановительная активность металлов (свойство отдавать электроны) уменьшается, а окислительная способность их катионов (свойство присоединять электроны) увеличивается в указанном ряду слева направо.



- **Возможность осаждения на непроводящие поверхности**
- **Низкая контролируемость, образование побочных продуктов**