

ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ВЫДЕЛЕНИИ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО КОМПОНЕНТА СПЛАВА ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА

© 2024 г. Ю. Д. Гамбург^{a, *}

^aИнститут физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: gamb@list.ru

Поступила в редакцию 31.01.2023 г.

После доработки 29.07.2023 г.

Принята к публикации 19.08.2023 г.

При электрохимическом осаждении сплавов наблюдаются разнообразные явления, приводящие к изменению кинетики и термодинамики этих процессов. Так, в результате изменения характера поверхности электрода меняются плотности тока обмена каждого из компонентов, как и коэффициенты переноса. Далее, при образовании твердых растворов меняются равновесные потенциалы компонентов вследствие ненулевой энтальпии смешения и энтропии смешения. При выделении сплавов эвтектического типа (т. е. смеси зерен отдельных компонентов) каждый из металлов выделяется не на всей поверхности электрода, а только на собственной поверхности. В последнем случае имеет место изменение картины диффузии компонентов, которая во внешней части диффузионного слоя остается неизменной по сравнению с выделением индивидуальных металлов, но вблизи поверхности происходит сгущение диффузионных полей компонентов наподобие того, как это наблюдается при диффузии к матрице микроэлектродов или к отдельным зародышам новой фазы. Это приводит к изменению диффузионной части перенапряжения выделения компонентов. В сообщении рассмотрена диффузия ионов электроотрицательного компонента сплава типа механической смеси зерен металлов А и В к поверхности зерна этого компонента в модели частично заблокированного электрода. Показано, что при постоянном потенциале локальная плотность тока данного компонента оказывается повышенной в результате снижения диффузионного торможения. Найдена величина относительного возрастания тока и соответствующей величины кажущейся деполяризации при сравнении выделения индивидуального металла и выделения того же компонента в сплав.

Ключевые слова: электрокристаллизация, сплавы эвтектического типа, диффузия, деполяризация

DOI: 10.31857/S0424857024020054, **EDN:** RFJVKA

DEPOLARIZATION AT ELECTRODEPOSITION OF THE NEGATIVE COMPONENT OF THE EUTECTIC ALLOY

© 2024 Yu. D. Gamburg^{a, *}

^aFrumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry
of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*e-mail: gamb@list.ru

At electrochemical deposition of alloys various phenomena are observed that lead to changes in the kinetics and thermodynamics of these processes. So, as a result of changing the nature of the electrode surface, the exchange current densities of each of the components and the transfer coefficients change. Further, during the formation of solid solutions, the equilibrium potentials of the components change due to the non-zero enthalpy of mixing and entropy of mixing. At deposition of eutectic-type alloys (that is, a mixture of grains of individual components), each of the metals is not deposited on the entire surface of the electrode, but only on its own surface. In the latter case, there is a change in the diffusion pattern of the components compared to the deposition of individual metals: it remains unchanged in the outer part of the diffusion layer but near the surface there is a condensation of the diffusion fields of the components, similar to how it is observed during diffusion to the matrix of microelectrodes or to individual nuclei of a new phase. This also leads to a change in the diffusion part of the overpotential at deposition of components. The diffusion of ions of a discharging negative component of an alloy representing

a mechanical mixture of metal grains A and B to the grain surface of this component in the model of a partially blocked electrode is considered. It is shown that at a constant potential, the local current density of the component is increased as a result of diffusion acceleration. The magnitude of the relative increase in current and the corresponding magnitude of apparent depolarization is found as compared between the deposition of an individual metal and the codeposition of the same component into an alloy.

Keywords: electrocrystallization, eutectic type alloys, diffusion, depolarization

ВВЕДЕНИЕ

При электрохимическом осаждении сплавов из растворов электролитов происходит одновременный параллельный разряд ионов, по крайней мере, двух компонентов. Общая плотность тока этого процесса при некотором заданном (или установившемся) потенциале электрода равна сумме плотностей тока двух процессов, а именно восстановления металла А и металла В (обычно под А подразумевают металл с более положительным равновесным потенциалом, под В — с более отрицательным) до металлического состояния.

При этом общая плотность тока на каждом участке поверхности является суммой двух парциальных плотностей тока, а именно выделения металла А и выделения металла В. Эти две плотности тока почти всегда отличаются от соответствующих плотностей тока индивидуального выделения тех же металлов при том же потенциале, но на собственной подложке. Такое отличие вызвано как термодинамическими факторами (энтальпией и энтропией смешения при образовании сплава), так и кинетическими (изменением энергетического барьера переноса заряда при выделении на поверхности сплава по сравнению с индивидуальным металлом). С другой стороны, перенос ионов обоих металлов в растворе остается неизменным (для той же плотности тока выделения компонента в сплав).

Так обстоит дело, когда сплав представляет собой твердый раствор одного компонента в другом, их химическое соединение или аморфное вещество. Но ситуация изменяется при выделении сплава эвтектического типа (типа механической смеси), когда каждый индивидуальный металл выделяется только на собственной поверхности. Примерами таких сплавов являются Ag — Pb, Cu — Bi, Cu — Pb, Ag — Te, Ag — Bi, Pb — Sn. Более точно считать, что и в этом варианте могут выделяться не чистые компоненты, а твердые растворы, но обычно эти растворы являются сильно разбавленными, и в первом приближении их можно считать индивидуальными

компонентами. В этом случае плотность тока на любом однородном участке поверхности не является суммой парциальных плотностей тока, а остается индивидуальной плотностью тока компонента сплава — той же, что имеет место при осаждении соответствующего металла.

Дополнительно необходимо указать, что скорости выделения обоих металлов (выраженные в линейных единицах) в стационарном случае одинаковы, иначе нарушился бы фронт выделения сплошного гальванопокрытия в целом. В пересчете на плотность тока это можно выразить как

$$i_A/i_B = (z_B V_B)/(z_A V_A), \quad (1)$$

где i_i — плотности тока выделения компонентов, z_i — число электронов, переносимых в соответствующих процессах восстановления, V_i — мольные объемы компонентов. При одинаковых z (чаще всего 2) и близких V (обычно около $9 \text{ см}^3/\text{моль}$) $i_A \approx i_B$.

Отсюда следует факт, видимо, никем не отмеченный, что мольная (атомная) доля каждого компонента в сплаве должна быть пропорциональна плотности тока его **индивидуального** выделения при заданном (или установившемся) электродном потенциале. Это относится и к геометрической доле его участков на поверхности. Данный критерий можно было бы использовать для установления того, действительно ли сплав является механической смесью компонентов (наряду, например, с рентгеновскими и металлографическими исследованиями).

Однако это не совсем так, поскольку в рассматриваемом конкретном случае изменяется режим транспорта ионов к поверхности электрода из глубины раствора. Вследствие наличия отдельных участков, на которых происходят два разных процесса, вблизи поверхности в диффузионном слое возникают области, в которых плоская диффузия ионов каждого компонента сменяется полусферической, так как линии тока должны сходиться (сгущаться) к этим участкам. Другими словами, имеет место изменение

картины диффузии компонентов, которая во внешней части диффузионного слоя остается неизменной по сравнению с выделением индивидуальных металлов, но вблизи поверхности происходит сгущение диффузионных полей компонентов наподобие того, как это наблюдается при диффузии к матрице микроэлектродов или к отдельным зародышам новой фазы. Поэтому на первый взгляд можно было бы ожидать некоторого затруднения процессов переноса по сравнению с раздельным выделением компонентов, результатом чего станет некоторое увеличение диффузионного перенапряжения.

В действительности происходит обратное. Дело в том, что в идеальном случае можно представить себе цилиндрический перенос ионов к малому участку электрода из такого же участка за пределами диффузионного слоя; тогда процесс полностью идентичен разряду на всей поверхности. Но реально перенос имеет место от полной (а не частичной) внешней поверхности диффузионного слоя, и поэтому диффузионное торможение не возрастает, а уменьшается. Это сообщение было высказано нами в [1], а впервые, вероятно, этот фактор был отмечен еще в давней работе К.М. Горбуновой и П.Д. Данкова [2]. Правда, никаких подкрепляющих расчетов никем выполнено не было.

В связи с этим представляет интерес выяснить, насколько значимо снижение концентрационного перенапряжения, обусловленное данным фактором. Другими словами, насколько смещается парциальная поляризационная кривая компонента по сравнению с его индивидуальным выделением. Это и является предметом данного сообщения.

Необходимо добавить, что рассматриваемый эффект происходит на фоне ряда других изменений кинетики, связанных со сплавообразованием. Поэтому в чистом виде исследовать его довольно сложно. Тем не менее, мы планируем экспериментальные исследования в данном направлении, выбирая случаи, когда диффузионные явления окажутся достаточно значимыми.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим наиболее простой случай, когда скорость выделения компонента В является относительно низкой, и поэтому при установившемся режиме осаждения доля поверхности электрода, состоящая из этого металла, составляет некоторую величину $\theta \ll 1$, например, около

0.1 или меньше. В таком случае можно считать, что в целом режим разряда компонента А изменяется по сравнению с его индивидуальным выделением незначительно. В то же время диффузионный слой по компоненту В можно приближенно представить в виде суммы двух слоев: слоя 1 толщиной δ , в котором имеет место плоская диффузия из однородного объема раствора к электроду, и значительно более тонкого слоя 2, в котором имеет место указанное выше “сгущение” потока диффузии от полной поверхности к отдельным ее участкам. Мы предполагаем, что поверхностная доля В состоит из отдельных круглых участков со средним радиусом r .

Пусть объемная концентрация ионов металла В равна c_0 , их концентрация на границе слоев 1 и 2 составляет c_1 , а на поверхности электрода c_s . Тогда поток диффузии j в слое 1 равен

$$j_1 = D(c_0 - c_1) / \delta, \quad (2)$$

а в слое 2 приблизительно

$$j_2 = D(c_1 - c_s) / r, \quad (3)$$

где r – некоторый средний эффективный размер участка поверхности электрода, на котором происходит разряд ионов В. При этом D представляет собой коэффициент диффузии, исправленный на вклад миграционного потока (который пренебрежимо мал только при значительной концентрации фонового электролита). Таким образом, рассматривается весьма идеализированная схема электрода и приэлектродного слоя. Если на единице площади поверхности электрода находится N участков металла В, то имеет место очевидное выражение

$$r = (\theta / \pi N)^{1/2}, \quad (4)$$

так как $\pi r^2 N = \theta$.

В силу непрерывности потока $j_1 = j_2$, откуда можно выразить c_1 , и, подставив эту величину в любое из уравнений (2)–(3), получаем с учетом (4)

$$j = D \left[(c_0 - c_s)(\pi N \theta)^{1/2} \right] / \left[1 + \delta(\pi N \theta)^{1/2} \right] = D \left[(c_0 - c_s) \theta \right] / (r + \delta \theta). \quad (5)$$

Очевидно, что этот поток металла В найден в расчете на всю единичную поверхность.

В пересчете на плотность тока i (5) можно переписать как

$$i/DnF = \left[(c_0 - c_s)(\pi N\theta)^{1/2} \right] / \left[1 + \delta(\pi N\theta)^{1/2} \right] = \left[(c_0 - c_s)\theta \right] / (r + \delta\theta), \quad (6)$$

причем это плотность тока также в расчете на всю единичную поверхность. Реальная плотность тока выделения металла В на его участках будет выше в $1/\theta$ раз, т. е. составит

$$i_\theta = DnF \left[(c_0 - c_s) \right] / (r + \delta\theta). \quad (7)$$

Обычное уравнение для диффузионного тока к плоской поверхности при выделении индивидуального компонента это

$$i = DnF \left[(c_0 - c_s) \right] / \delta, \quad (8)$$

но в данном случае в знаменателе правой части этого уравнения должна стоять величина, большая, чем δ , поскольку этой буквой мы обозначили толщину не всего диффузионного слоя, а лишь часть, соответствующую плоской диффузии. Толщина второй части по меньшей мере равна r , поэтому более точным выражением будет

$$i = DnF \left[(c_0 - c_s) \right] / (r + \delta). \quad (9)$$

Сравнение этого выражения с (7) показывает, что плотность тока при выделении металла на отдельных участках в диффузионном режиме изменилась по сравнению с его выделением на всей поверхности в соотношении i_θ/i , равном

$$K = (r + \delta) / (r + \delta\theta). \quad (10)$$

При этом $\theta < 1$, следовательно, всегда имеет место увеличение плотности тока В при его совместном выделении с А в виде механической смеси зерен.

Электроосажденные сплавы эвтектического типа, как правило, имеют размеры зерен $2r$ порядка 1 мкм. В то же время толщина диффузионного слоя δ сильно зависит от гидродинамических условий. При естественной конвекции толщина диффузионного слоя превышает 100 мкм, и только при интенсивном перемешивании может составить 10 мкм и менее.

Следовательно, возрастание плотности тока должно быть довольно значительным, в пределе достигая θ^{-1} . Качественно такое возрастание объясняется тем, что полный диффузионный поток, который на границе диффузионного слоя охватывает всю поверхность, в итоге приходится на малую долю поверхности. Поэтому, хотя плотность тока в пересчете на всю поверхность, найденная по уравнению (6), снижается вследствие дополнительных диффузионных затруднений, ее реальная *локальная* величина повышается.

Хотя в приведенном расчете учитывалась только диффузионная кинетика, он имеет общее значение как для чисто диффузионного контроля, так и для смешанного. Оценим теперь величину изменения потенциала при выделении компонента В по сравнению с его индивидуальным выделением с той же плотностью тока. Для случая смешанной кинетики воспользуемся известным уравнением

$$i^{-1} = i_k^{-1} + i_d^{-1}, \quad (11)$$

в котором i представляет собой наблюдаемую локальную плотность тока, i_k — это кинетический ток при том же потенциале (т. е., величина плотности тока в отсутствие диффузионных ограничений), а i_d — предельный диффузионный ток при тех же гидродинамических условиях.

Заметим, кроме того, что рассмотренный выше эффект возрастания диффузионного потока формально равносильно увеличению коэффициента диффузии в отношении $K = (r + \delta) / (r + \delta\theta)$, и, значит, в том же отношении возрастет предельный диффузионный ток.

В силу (11), подставив $i_k = i_0 \exp(-\alpha n F \eta / RT)$, где η — полное катодное перенапряжение, получаем после элементарных преобразований

$$\eta = (RT / \alpha n F) \ln \left\{ i \cdot i_d / [i_0 (i_d - i)] \right\}. \quad (12)$$

Это довольно общая формула для вычисления полного перенапряжения для заданной плотности тока i при известных величинах предельной плотности тока и плотности тока обмена.

Величина перенапряжения, изменившаяся при той же плотности тока вследствие осаждения на отдельные участки сплава, составит при этом

$$\eta_\theta = (RT / \alpha n F) \ln \left[i \cdot K i_d / i_0 (K i_d - i) \right]. \quad (13)$$

Искомая разность перенапряжений, т. е. величина кажущейся деполяризации при выделении компонента В в сплав, составит

$$\eta - \eta_0 = \Delta\eta = (RT / \alpha n F) \ln[(Ki_d - i) / (i_d - i)] \quad (14)$$

При низкой плотности тока, т. е. $i \ll i_d$, это составит

$$\Delta\eta = (RT / \alpha n F) \ln K,$$

а при $i = i_d/2$, что близко к реальной рабочей плотности тока,

$$\Delta\eta = (RT / \alpha n F) (\ln K + \ln 2).$$

Если, например, доля компонента В составляет $\theta \approx 0.1$, то при мелких зернах $K \approx 10$, и тогда при $\alpha = 0.5$, $n = 2$ и температуре 298 К искомая деполяризация составит соответственно примерно 0.06 В в области низких плотностей тока и 0.075 В при $i = i_d/2$. На столько будет смещена в положительном направлении парциальная поляризационная кривая выделения компонента В по сравнению с его индивидуальным выделением. Эти величины имеют тот же порядок, что и смещение поляризационных кривых компонентов вследствие кинетических и термодинамических причин. Что касается компонента А, но в рассматриваемом случае кинетика его осаждения почти не изменится.

В публикации [3] имеются данные о перенапряжении выделения олова (в данном случае электроотрицательного компонента) при электроосаждении его эвтектического сплава со свинцом

из пирофосфатного раствора в сравнении с индивидуальным выделением олова из аналогичного раствора, не содержащего свинца. Хотя на представленном рисунке вычисленная величина перенапряжения в случае сплава является более высокой, следует иметь в виду, что авторы ошибочно относили выделение олова **ко всей поверхности катода**, а не к поверхности зерен олова, где реально происходил процесс его осаждения. Пересчет данных с учетом этого фактора показывает, что на самом деле перенапряжение снижалось примерно на 0.05–0.1 В; к сожалению, более точно найти величину деполяризации не удастся вследствие малого количества точек на приведенном в [3] рисунке.

Развитый подход позволяет рассмотреть и более сложные случаи выделения сплавов эвтектического типа.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гамбург, Ю. Д. *Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов*. М.: Янус-К, 1997. С. 293. [Gamburg, Yu. D., *Electrochemical crystallization of metals and alloys* (in Russian), Moscow: Yanus-K, 1994, p. 293.]
2. Горбунова, К. М., Данков, П. Д. *Труды 3-го Совещания по электрохимии*, М.: АН СССР, 1953. С. 222. [Gorbunova, K. M. and Dankov, P. D., in: *Transactions of the 3th conference on electrochemistry* (in Russian), Moscow, Acad. Sci., 1953, p. 222.]
3. Rama Char, *Metaloberfläche*, 1962, Bd 16, S. 70.