

И.В. Яковец*, С.П. Ющенко** **, А.И. Дикусар* **

ВЛИЯНИЕ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ НА РАССЕИВАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТА ПРИ ИНТЕНСИВНЫХ РЕЖИМАХ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ В УСЛОВИЯХ СМЕШАННОЙ КИНЕТИКИ

*Приднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,

ул. 25 октября, 128. г. Тирасполь, Молдова

**Институт прикладной физики АН РМ,

ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Молдова

В работе [1] предложен метод определения рассеивающей (локализирующей) способности (РС) электролитов при интенсивных режимах электролиза с использованием ячейки Хулла с вращающимся цилиндрическим электродом (ВЦЭ). Метод основан на использовании понятия поля поляризации [1, 2] (см. также рис. 1) и прилагается к анализу распределения плотностей тока (толщин электроосажденных слоев) на вращающемся цилиндрическом электроде, расположенном в диэлектрическом кожухе с определенным соотношением геометрических размеров (диэлектрического экрана и электрода, а также других составляющих электрохимической ячейки [1]).

Использование контролируемых гидродинамических условий ВЦЭ позволяет достигать высоких значений скоростей ионного массопереноса и благодаря этому существенно повысить скорость электроосаждения. Отличительной особенностью ВЦЭ является, с одной стороны, возможность расчета скорости ионного массопереноса (катодного предельного тока электроосаждения), а с другой – равномерность толщин диффузионных слоев вдоль поверхности вращающегося цилиндра, то есть равнодоступность в диффузионном отношении поверхности катода.



Рис. 1. Схема определения РС с использованием ячейки Хулла (пояснения в тексте)

Отличительной особенностью ячейки Хулла с ВЦЭ является возможность расчета первичного распределения тока для заданной геометрии ячейки (рис. 1, а также [3]). Известно, что РС, определяемое данным методом, имеет следующий физический смысл: оно равно отношению локального изменения тока при вторичном распределении (по сравнению с первичным) к такому же локальному изменению в случае равномерного вторичного распределения. В этом случае РС определяется из кривых первичного (**AB**), экспериментально измеренного (**CD**) и идеально равномерного (**MN**) (рис. 1.) распределения тока и рассчитывается следующим образом [2]:

$$PC = \frac{S_{AOC} + S_{AOD}}{S_{AO'M} + S_{O'NB}} \cdot 100\%. \quad (1)$$

Величина предельного диффузионного тока i_d для этих условий распределяется как

$$i_d = 0,079nFC_0\omega r \left(\frac{\omega r^2}{\nu} \right)^{-0,3} \left(\frac{\nu}{D} \right)^{-0,644}, \quad (2)$$

где C_0 – концентрация электроактивных частиц, ω – частота вращения цилиндра, r – его радиус, ν – кинематическая вязкость раствора, D – коэффициент диффузии, F – константа Фарадея, n – число переносимых электронов. На рис. 2 приведена зависимость i_d от скорости вращения ВЦЭ для случая электроосаждения меди из медно-сульфатного электролита (0,5M CuSO₄ + 1M H₂SO₄) при $T = 25^\circ\text{C}$.

Если учесть, что рабочая плотность тока $i \approx \frac{i_d}{2}$ [2], то использование скоростей вращения ~ 1000 об/мин позволяет осуществлять электроосаждение со скоростью ее на порядок величины более высокой, чем при естественной конвекции ($\sim 0,2$ А/см², область В на рис. 2, при естественной конвекции область оптимальных значений $i \sim 3\text{--}6$ мА/см² для этого состава раствора [4]).

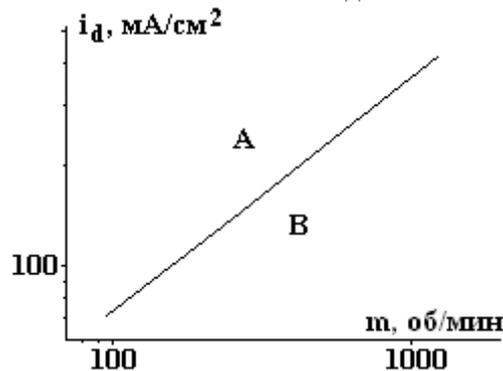


Рис. 2. Зависимость предельного диффузионного тока i_d для электроосаждения меди из 0,5 M CuSO₄ + 1 M H₂SO₄ от скорости вращения ВЦЭ при 25°C. В – область скоростей вращения и плотностей тока, в которой происходит электроосаждение, в области А электроосаждение компактных осадков отсутствует

Целью настоящей работы является анализ влияния катодной поляризуемости на РС электролитов в условиях ее измерения с использованием ячейки Хулла с ВЦЭ. Высокие значения катодной поляризуемости обычно обеспечивают высокие показатели равномерности электроосаждения. Кроме того, учитывая, что при $i \approx \frac{i_d}{2}$ важную роль начинают играть эффекты ионного массопереноса, кажется очевидным, что эти эффекты существенным образом должны влиять и на РС.

Если пренебречь парциальной анодной составляющей (для условий, при которых рабочая плотность тока существенно превышает плотность тока обмена), то выражение для поляризуемости при сочетании тафелевской и концентрационной поляризаций (то есть при смешанной кинетике) имеет вид [2]

$$\beta = \frac{RT}{\alpha n F i} \cdot \frac{i_d}{(i_d - i)}, \quad (3)$$

где α – коэффициент переноса.

Обычно влияние поляризуемости рассматривается с учетом среднего значения плотности тока i_{cp} . В этом случае можно записать, что

$$\beta_{cp} = \frac{RT}{\alpha n F i_{cp}} \cdot \frac{i_d}{(i_d - i_{cp})}. \quad (4)$$

В общем же случае β зависит от местоположения на поверхности электрода и необходимо рассматривать локальное значение $|\beta|$:

$$|\beta| = \frac{RT}{\alpha n F |i|} \cdot \left(\frac{i_d}{i_d - |i|} \right), \quad (5)$$

где $|i|$ – локальное значение плотности тока. Очевидно, что при i_d , не зависящем от местоположения на электродной поверхности (равнодоступная в диффузионном отношении поверхность, как в случае ВЦЭ), локальное значение $|\beta|$ будет определяться только локальным значением $|i|$.

При тафельевской зависимости ($i \ll i_d$) можно записать, что

$$\beta = \frac{RT}{anFi}. \quad (6)$$

С использованием соотношений (3) – (6) проанализируем экспериментальные данные работы [1], в которой были определены значения РС в зависимости от изменения средней плотности тока ($12,6 - 25 \text{ мА/см}^2$) при скорости вращения 96 об/мин для медно-сульфатного электролита ($0,5 \text{ М CuSO}_4 + 1 \text{ М H}_2\text{SO}_4, i_d = 53,7 \text{ мА/см}^2$).

В работе [1] эксперименты проводились при i_{cp}/i_d , изменяющемся от 0,23 до 0,47*. Соответствующие этим значениям величины β , рассчитанные по (4), приведены на рис. 3. Там же дается распределение β в интервале изменения $|i| / i_{cp} = 0,2 - 3$ ($0,2 - 2,1$), которое рассчитывалось по (5). Такое изменение $|i| / i_{cp}$ следует из особенностей первичного распределения тока в ячейке вышеуказанного типа (рис. 1), из которого следует, что в интервале изменения $x/h = 0,1 - 0,9$, $|i| / i_{cp}$ изменяется от $\sim 0,2$ до ~ 3 , а величины РС определялись в [1] по измерениям толщины осажденной меди именно в интервале $x/h = 0,1 - 0,9$. Для значений $i_{cp}/i_d > 0,4$ было невозможно рассчитать β по (5), поэтому для этих значений i_{cp}/i_d верхний предел $|i|/i_{cp}$ принимался равным 2,3 (для $i_{cp}/i_d = 0,42$) и 2,1 (для $i_{cp} / i_d = 0,47$).

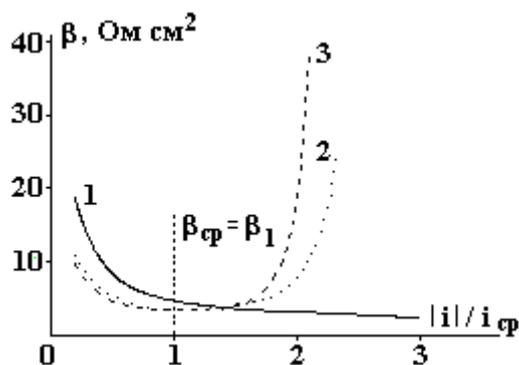


Рис. 3. Распределение поляризуемости в зависимости от изменения локальной плотности тока при электроосаждении меди из $0,5 \text{ М CuSO}_4 + 1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ при 25°C на вращающемся со скоростью 96 об/мин цилиндрическом электроде при средней плотности тока мА/см^2 : 12,6 (1), 22,5 (2), 25 (3) и i_{cp}/i_d : 0,23 (1); 0,42 (2); 0,47 (3)

Данные численных расчетов, приведенных на рис. 3, соответствуют величинам катодного тафельевского наклона ($\frac{RT}{anFi}$, формулы (3) – (6)), равному 45 мВ, как это следует из [3] для исследуемой электрохимической системы.

Кажется очевидным (рис. 3), что учет поляризуемости только исходя из величины β_{cp} может привести к серьезным ошибкам в поведении системы, особенно в тех случаях, когда осаждение происходит при высоких значениях i_{cp} / i_d . В этом случае целесообразно использовать среднее интегральное значение поляризуемости, которое можно определить следующим образом:

$$\beta_{\Sigma} = \frac{\int_{(i/i_{cp})_{x/h=\min}}^{(i/i_{cp})_{x/h=\max}} \beta_x dx}{(i/i_{cp})_{x/h=\max} - (i/i_{cp})_{x/h=\min}}. \quad (7)$$

Оно может быть чувствительно к интервалу используемых значений $|i|/i_{cp}$. Так, в таблице приведены значения β , рассчитанные по средней плотности тока β_1 , и средние интегральные значения (β_{Σ}), причем β_{Σ} отличается интервалом значений $|i|/i_{cp}$, использованных в расчетах.

* Представленные значения i_{cp} / i_d являются уточненными по сравнению с опубликованными в [1].

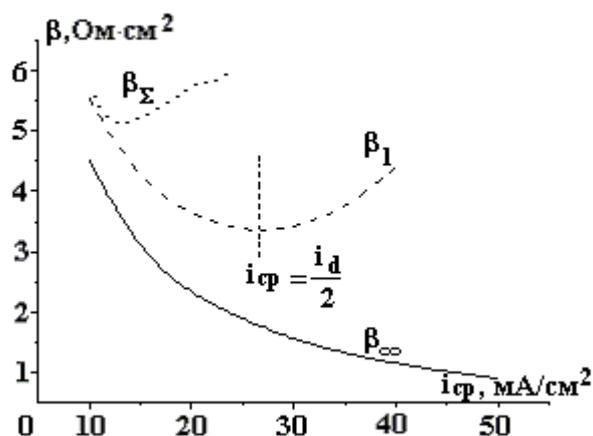


Рис. 4. Влияние средней плотности тока на поляризуемость медного ВЦЭ, рассчитанную различными методами при скорости вращения ВЦЭ 96 об/мин. Остальные пояснения в тексте

Как видно из данных, приведенных в таблице (см. также рис. 4), при $i_{cp}/i_d \sim 0,2$ $\beta_1 \approx \beta_\Sigma$, то есть в тех случаях, когда эффекты ионного массопереноса (концентрационной поляризации) незначительны, среднее и среднее интегральное значения поляризуемости практически совпадают. При повышении плотности тока (и постоянной скорости перемешивания) β_1 значительно возрастает (сравни значения β_1 и β_∞ , которые соответствуют расчету по (6) при тафельской зависимости перенапряжения от плотности тока и отсутствии влияния концентрационной поляризации), но еще больше возрастают значения β_Σ (таблица, рис. 4). Возрастание β должно существенно сказаться на величине рассеивающей способности.

Таблица. Влияние средней плотности тока на рассчитанные значения средней (β_1) и средней интегральной (β_Σ) поляризуемости для электроосаждения меди из 0,5 М $CuSO_4 + 1M H_2SO_4$ на ВЦЭ при $t = 96$ об/мин

i_{cp} , МА/см ²	i_{cp}/i_d	β_1 , Ом·см ²	β_Σ , Ом·см ²
12,6	0,23	4,67	4,82
22,5	0,42	3,44	5,77
25	0,47	3,37	6,24

Рассчитанные значения β могут быть использованы для расчета РС и сравнения с экспериментальными значениями, опубликованными в [1].

Согласно [2, стр. 215] можно записать, что

$$PC = \frac{\beta \kappa}{l + \beta \kappa}, \quad (8)$$

где κ – удельная электропроводность электролита (Ом⁻¹см⁻¹), а l – характерный линейный размер (согласно данным [3] $\kappa = 0,267$ Ом⁻¹см⁻¹ для исследуемого раствора).

В выражении (8) l представляет собой некую усредненную по всем точкам величину электрода, которая может быть рассчитана из экспериментальных данных РС при тафельской зависимости перенапряжения от плотности тока (45 мВ на порядок). Из (8) следует, что

$$l = \frac{\beta \kappa}{PC} - \beta \kappa. \quad (9)$$

Расчет по экспериментальным данным значений РС [1, 3] дал постоянное в интервале 10 – 100 МА/см² значение $l = 0,70 \pm 0,02$ см. Это значение использовано для расчета РС при различных i_{cp} и других методах расчета β (рис. 5). Видно, что экспериментальные данные при $i_{cp}/i_d > 0,4$ существенно превышают рассчитанные при учете только тафельской зависимости. Это является показателем значительного влияния эффектов ионного массопереноса для этих условий. Что же касается методов расчета β , то, исходя из имеющихся экспериментальных данных, лучшее согласие наблюдается в том случае, когда используются значения β , рассчитанные по (4).

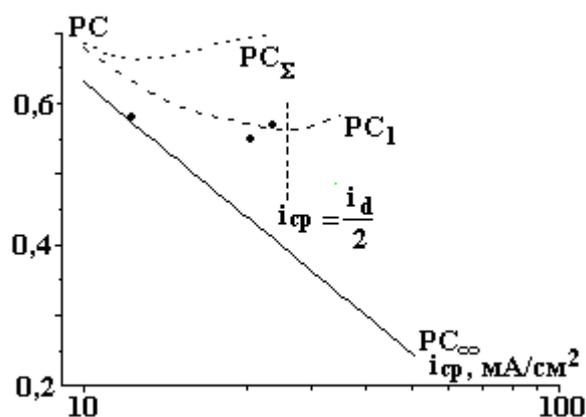


Рис. 5. Влияние средней плотности тока на РС медно-сульфатного электролита (0,5 М CuSO_4 + 1М H_2SO_4 , скорость вращения ВЦЭ 96 об/мин, 25°C). Экспериментальные значения РС (точки) взяты из [1]. Остальные пояснения в тексте

Тем не менее, ряд наблюдений заслуживают особого внимания.

1. Интегральные поляризуемости имеют существенно более высокие значения, а, следовательно, РС при высоких i_{cp}/i_d должно быть существенно выше, чем это следует из простого расчета с учетом β по (3) или (4).

2. Минимальные значения β и РС должны смещаться в область меньших плотностей тока по сравнению с $i_{cp} = \frac{i_d}{2}$ в том случае, когда для расчета используются средние интегральные значения β (в условиях высоких значений i_{cp}/i_d) (рис. 4, 5). В какой степени эти факторы могут сказаться на оптимизации (с точки зрения равномерности распределения локальных скоростей обработки) должны дать дополнительные исследования РС в более широком интервале параметров электроосаждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бобанова Ж.И., Ющенко С.П., Яковец И.В., Яхова Е.А., Дикусар А.И. Определение рассеивающей (локализирующей) способности электролитов при электрохимической обработке с использованием ячейки Хулла с вращающимся цилиндрическим электродом // Электронная обработка материалов. 2000. № 6. С. 4.
2. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М., 1997.
3. Madore C., Matlosz M., Landolt D. Experimental Investigation of the Primary and Secondary Current Distribution in a Rotating Cylinder Hull Cell // J. Appl. Electrochem. 1992. V. 22. P. 1155.
4. Начинов Г.Н., Кудрявцев Н.Т. Рассеивающая способность электролитов и равномерность распределения гальванических покрытий // Итоги науки и техники. Электрохимия. Т. 15. М., 1979. С. 179.

Поступила 03.01.04

Summary

Different variants of the account of cathode polarizability influence in presence of ionic mass-transfer effects (polarizability calculated taking into account average current density; different variants of average integrated polarizability) have been offered by example of Cu electrodeposition from copper sulfate electrolyte (0,5 М CuSO_4 + 1 М H_2SO_4) on copper rotating cylindrical electrode (RCE) at measurement of electrolyte throwing power in Hull cell with RCE. It is shown that at essential influence of ionic mass-transfer effects the TP increase and displacement of cathode polarizability minimum are observed depending on average current density in area of lower average current densities.