

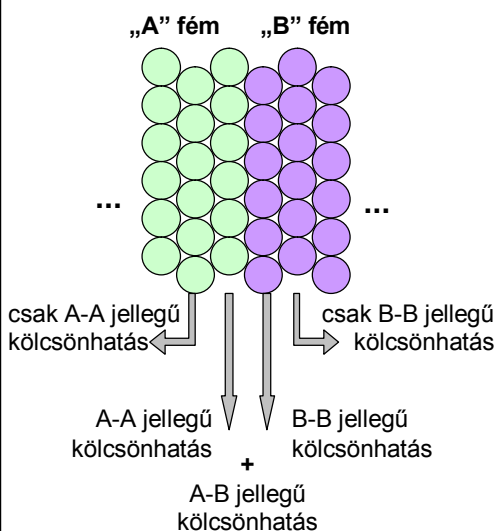
Elektrokémiai fémleválasztás

Fémleválasztás idegen hordozón: Előleválás (UPD) Nukleáció

Péter László

Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 1
Péter László, MTA SZFKI

Két fém érintkezése során kialakuló felület és az egyes atomi rétegek energiája



A felület megjelenése miatti hatások a felülettől számított második atomsornál már nem számottevőek (ha nincs az eltérő rácsállandók miatt számottevő mechanikai feszültség).

A felület energiáját azonban számottevően befolyásolhatják a tömbtől eltérő kölcsönhatások.

Elektrokémiában
Előleválási jelenség:
Adott inert hordozó felületén egy atomi vastagságú rétegében a leváló fém atomjai akkor is stabilak lehetnek, ha az adott potenciálon a tömbi leválás termodinamikailag még nem megengedett.

Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 2
Péter László, MTA SZFKI

Előleválás (underpotential deposition ,UPD)

Az előleválás (adatomos leválás) észlelésének kísérleti feltételei:

Hordozó:

„inert” fém; ideálisan polarizálható elektród a vizsgált potenciál-tartományban;
a hordozó a leválasztandó fémnél szükségképpen „nemesebb”;
tisztá, oxidmentes felület létrehozása a kísérleti észlelés előfeltétele;
gyakran Pt, Au, Ag; ritkábban Pd, Cu, Rh; sokszor egykristály felület

Leválasztandó fém:

a hordozónál kevésbé nemes fém, de: a fém/fémion rendszer standardpotenciálja
kellően pozitív kell hogy legyen ahhoz, hogy az oldószerbomlás ne befolyásolja a
jelenség észlelését

Tipikus elektrolitoldat összetétel:

a vizsgált potenciál-tartományban specifikusan nem adszorbeálódó anion (kivétel lehet);
alapelektrolit: 0,01-1,0 moldm⁻³ koncentráció; ha az alapelektrolit nem sav, akkor
rendszerint kis koncentrációban sav is van jelen (0,001-0,1 moldm⁻³);
a fémsó koncentrációja: jellemzően 0,1 – 4,0 mmoldm⁻³

Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 3
Péter László, MTA SZFKI

Előleválás (underpotential deposition, UPD)

Az előleválás (adatomos leválás) észlelésének kísérleti feltételei:

Tisztasági kritériumok:

ULTRATISZTA RENDSZER – olyan, ami tömbi fémleválásnál gyakorlatilag sohasem
érhető el, sem az alkalmazott vegyszerek, sem a hordozó felülete vonatkozásában.

Észlelési módszer:

Áram-potenciál görbék potenciodynamikus módszerrel felvéve
(sokszor kvarckristály-mikromérleggel kapcsoltan a tömegváltozás észleléséhez)

A keletkező kétdimenziós fázis leképezése:

páztázó alagútmikroszkóp (STM);
ritkábban: in situ felületi röntgendiffrakció

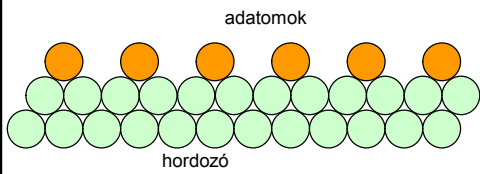
Ex situ felületanalitikai technikák (XPS; csak felületi koncentráció mérésére szerkezeti
jellemzők nélkül)

Az előleválás tárgyalása a szakirodalomban:

Termodinamikai és kinetikai leírás, publikációs összefoglaló 1996-ig:
E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz; Electrochemical Phase Formation and Growth
VCH-Weinheim 1996.

Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 4
Péter László, MTA SZFKI

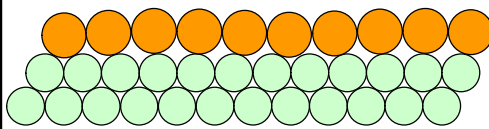
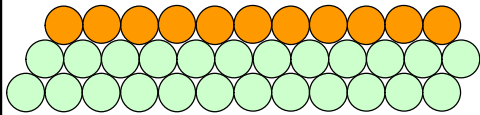
Előleválás: A felületi atomréteg illeszkedésének jellege



Commensurate: „Kommenzurábilis” (összemérhető periodicitású; sajnos a magyar szakmai kifejezések itt hiányoznak).

Az adatombok térbeli periodicitása a hordozó felületi atomjai térbeli periodicitásának egész számú többszöröse, vagy a *periodicitások aránya kis egész számokkal kifejezhető*.

(A tudományos definíció szerint a reciprok rácsvektorokat használják; ettől az egyszerűség kedvéért itt eltekintünk.)



Incommensurate: „Inkommenzurábilis” (nem összemérhető periodicitású)

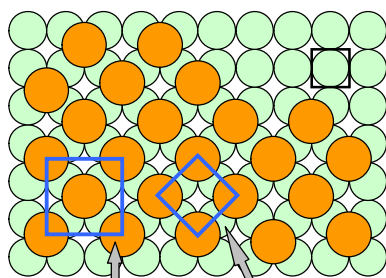
Az adatombok térbeli periodicitása és a hordozó felületi atomjai térbeli periodicitása aránya *nem fejezhető ki kis egész számokkal* (nincs észrevehető periodicitás rövid távon).

Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 5
Péter László, MTA SZFKI

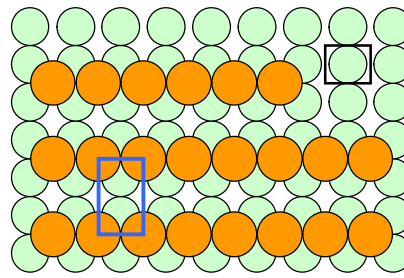
Előleválás: A létrejövő struktúra megadása, elnevezése

A felületi adatombok struktúra elnevezése akkor egyszerű, ha a hordozó és az adatombi rendszer elemi cellái jellegüket tekintve azonosak, csak méretüket és elforgatási helyzetüket nézve különböznek.

Négyszöges szimmetriájú felületeknél:



$S(100) - c(2 \times 2) Me \equiv$
 $\equiv S(100) - (\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R 45^\circ Me$
Borítottság itt: $\frac{1}{2}$

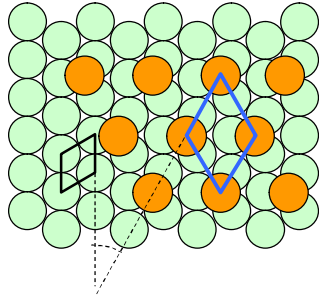


$S(110) - (1 \times 2) Me$
Borítottság itt: $\frac{1}{2}$

Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 6
Péter László, MTA SZFKI

Előleválás: A létrejövő struktúra megadása, elnevezése

Hatszöges szimmetriájú felületeknél:



S(111) – $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ Me
Borítottság itt: 1/3

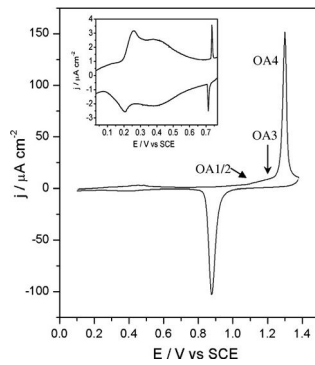
Amikor a hordozó felületi atomi elrendeződése és az adatomok elrendeződése nem azonos szimmetriát követ:

Sokszor csak az elemi cellák méretarányait jelölik meg.

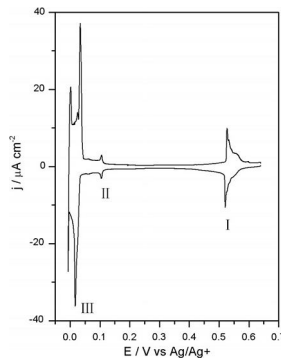
Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 7
Péter László, MTA SZFKI

Előleválás (UPD): Példák

Au(111)/Ag



Ciklikus voltammogram:
Au(111) elektród
Oldat: 0,1 M H₂SO₄



Ciklikus voltammogram:
Au(111) elektród
Oldat: 0,1 M H₂SO₄ + 1 mM Ag₂SO₄

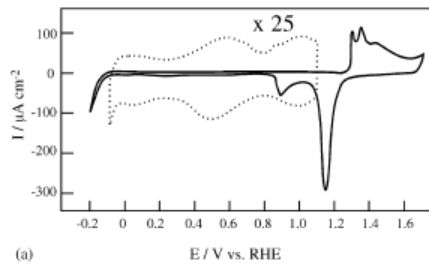
A jobb oldali görbe csúcsai a felület lefedettségében bekövetkező változásokkal vannak összhangban.

Au(111)/Ag rendszer tárgyalásának alapja:
J.W. Yan*, C.F. Sun, X.S. Zhou, Y.A. Tang, B.W. Mao;
Electrochem. Commun. 9 (2007) 2716.

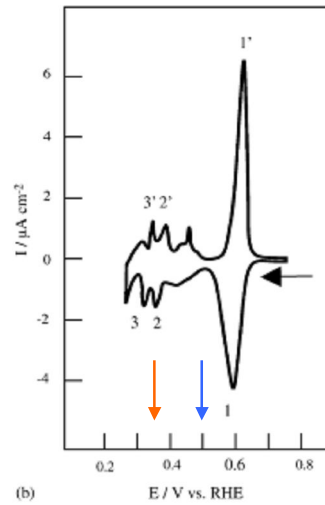
Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 8
Péter László, MTA SZFKI

Előleválás (UPD): Példák – Átmenet különböző felületi struktúrák között

Példa: Au(110)/ Bi



(a)



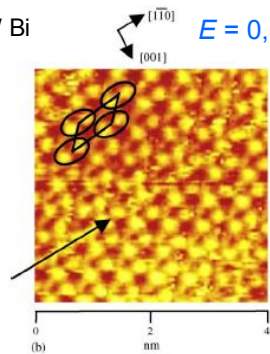
(b)

Au(111)/Bi rendszer tárgyalásának alapja:
M. Hara, Y. Nagahara, J. Inukai, S. Yoshimoto, K. Itaya;
Electrochim. Acta. 51 (2006) 2327.

Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 9
Péter László, MTA SZFKI

Előleválás (UPD): Példák – Átmenet különböző felületi struktúrák között

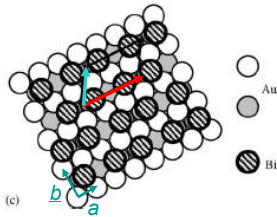
Példa: Au(110)/ Bi
(folytatás)



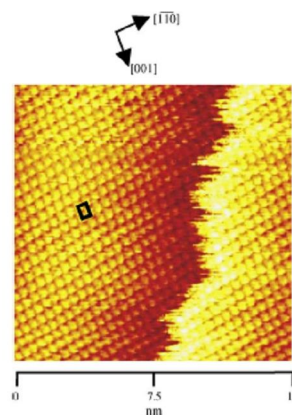
(b)

Struktúra:

$$\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} 3a \\ a+b \end{matrix}$$



(c)

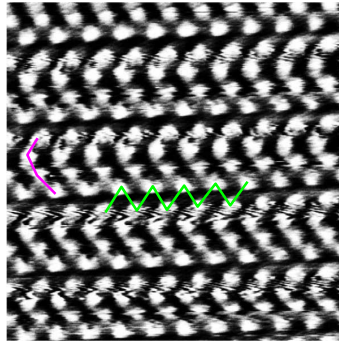
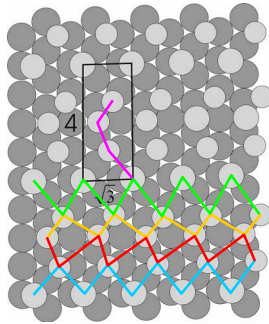


$E = 0,35 \text{ V vs. RHE}$
(1x1) struktúra

Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 10
Péter László, MTA SZFKI

Előleválás (UPD): Példák – Átmenet különböző felületi struktúrák között

Példa: Au(111)/ Cd



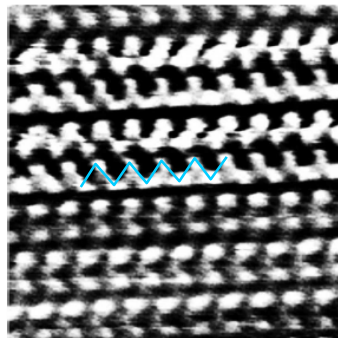
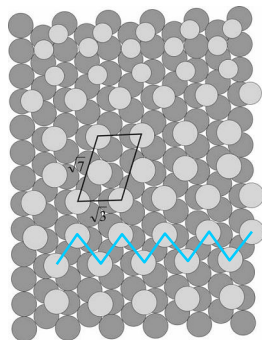
Több különféle Cd-Cd atomi távolság a felületen:
Az STM kép sávos elrendeződést mutat

Au(111)/Cd rendszer tárgyalásának alapja:
M. D. Lay, K. Varazo, N. Srisook, J. L. Stickney;
J. Electroanal. Chem. 554-555 (2003) 221.

Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 11
Péter László, MTA SZFKI

Előleválás (UPD): Példák – Átmenet különböző felületi struktúrák között

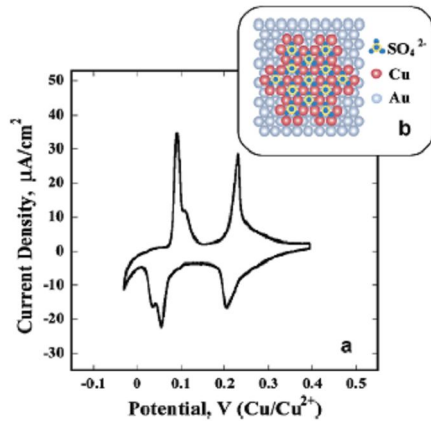
Példa: Au(111)/ Cd



Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 12
Péter László, MTA SZFKI

„Elektroszorpciós vegyérték” – az anionok együttes adszorpciója UPD során

Az UPD folyamatban leváló fém kölcsönhatása az oldatban lévő ionokkal más, mint az eredeti hordozó felületé. A fémionok semlegesítését követően létrejöhet az anionok ko-adszorpciója.



Az anionok adszorpciója az UPD rétegen a felület töltésének megváltozásával jár, ami miatt az UPD folyamat egésze során áthaladt töltés sokszor nincs összhangban a tömbi fém leválására érvényes Faraday-törvénnyel.

(Az ebből fakadó eltérést tulajdonították régen elektroszorpciós vegyértéknek.)

STM módszerrel sokszor nem is a levált fémréteg, hanem az azon adszorbeálódó anion réteg látszik!

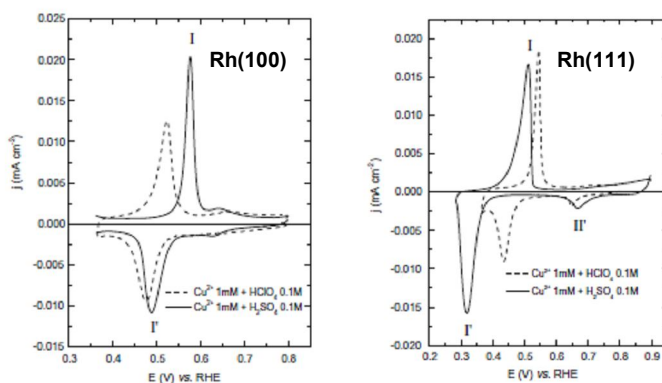
Forrás:
N. Vasiljevic, L. T. Vijanallage, N. Dimitrov, K. Sieradzki;
J. Electroanal. Chem. 613 (2008) 118.

Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 13
Péter László, MTA SZFKI

Anionhatás UPD folyamat során

Példa: Rh/Cu,
különböző hordozó kristálylapok

Forrás:
D.M. Anjos, M.A. Rigsby, A. Wieckowski;
J. Electroanal. Chem. 639 (2010) 8.



Szaggatott görbék:
 HClO_4

Folytonos görbék:
 H_2SO_4

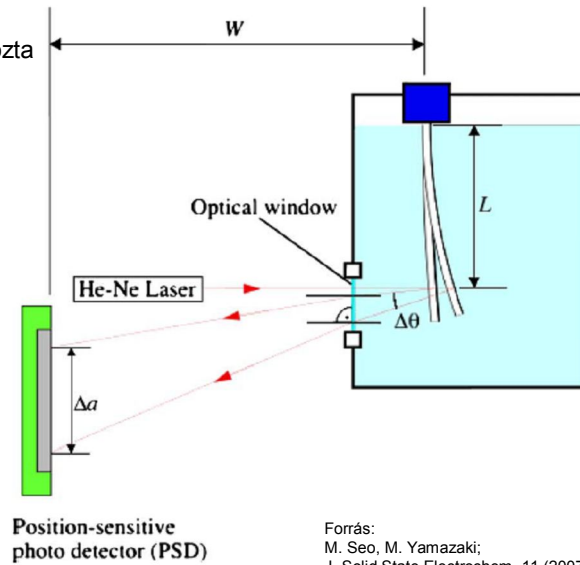
A különbséget valaminek indokolnia kellene: az anion komplexképző sajátsága, ill. az anionoknak az UPD réteggel együtt lezajló adszorpciója vagy azt a hordozón történő adszorpció miatt kizáró hatása.

Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 14
Péter László, MTA SZFKI

Adszorpció (UPD) és mechanikai feszültség

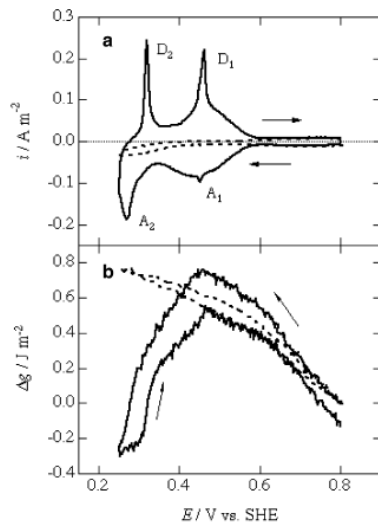
A mechanikai feszültség okozta alakváltozás in situ mérése

Magyarországon:
Láng Győző, ELTE



Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 15
Péter László, MTA SZFKI

Adszorpció (UPD) és mechanikai feszültség



Au(111)/Cu:
Ciklikus voltammogram és felületi energia együttes mérése deformáció alapján.

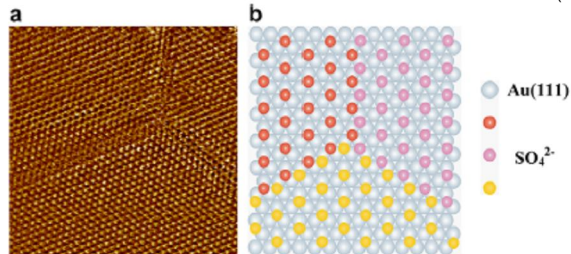
Látható, hogy a felület borítottságának növelésével a felületi energia-változás sebessége nő.

Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 16
Péter László, MTA SZFKI

Előleválás (UPD): Példák – Doménképződés

Példa: Au(111) felület, rajta $\text{Cu}/\text{SO}_4^{2-}$
(ill. HSO_4^-)

Forrás:
N. Vasiljevic, L. T. Viyannalage, N. Dimitrov, K. Sieradzki;
J. Electroanal. Chem. 613 (2008) 118.



A felület STM képe (a) és a részecskék sematikus azonosítása az UPD rétegben (b), a bal oldali kép doménhatárainak megfelelően.

Magyarázat: az adszorpció véletlenszerű folyamat, sok nukleációs ponton indulhat meg egy időben, és a domének növekedése nem feltétlenül olyan pozícióban indul meg, hogy a határon az illeszkedés megfelelő legyen.
(Hasonlóság egyéb szemcsenövekedési jelenségekhez.)

Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 17
Péter László, MTA SZFKI

ALE és ECALE

ALE: atomic layer epitaxy

(egyelőre nincs megfelelő magyar szakirodalmi kifejezésünk)

ECALE: electrochemical atomic layer epitaxy

Alapötlet:

Vegyünk olyan anyagot (vegyületet), amelyben az atomok réteges elrendeződést mutatnak. Példák: vegyület félvezetők (compound semiconductors): CdSe stb.; általánosan: AB

Hozzuk érintkezésbe a felületet az A anyagot tartalmazó közeggel

Válasszunk le a felületre egyetlen atomi réteget az egyik alkotóból (A)

Távolítsuk el az A anyagot tartalmazó közeg

Hozzuk érintkezésbe a felületet a B anyagot tartalmazó közeggel

Válasszunk le az így kialakított felületre egyetlen atomi réteget a következő alkotóból (B)

Távolítsuk el a B anyagot tartalmazó közeg

Ismételjük sokszor az eljárást, így atomi rétegenként epitaxiálisan felépíthetjük a váltakozó atomi rétegekből álló anyagot.

Jelentőség: Félvezetők leválasztása vékonyréteg formában UPD elvek alapján

Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 18
Péter László, MTA SZFKI

ALE és ECALE

Alapfeltétel:

Valóban *egyetlen* atomi réteget kell tudni létrehozni. Azaz: az A-B kölcsönhatásnak lényegesen erősebbnek kell lennie az A-A és B-B kölcsönhatásoknál, és ki kell tudni zárni egyszerre több atomi réteg kialakulását.

Elektrokémiai körülmények között: Az UPD folyamat csak korlátozott borítottsághoz tud vezetni – az elektródpotenciál kézben tartásával a folyamat jól vezethető és megfelelő (korlátos, egyatomos) borítottságot képes eredményezni.

Nehézség: a közegek váltásakor alapos mosás kell, a folyamat lassú.

Példák:

Kétkomponensű rendszerek:
ZnSe, CdSe, CdTe, PbS stb.

Háromkomponensű rendszer:
CuInS₂: a váltakozó rétegek: S/Cu/S/In/S/Cu/S/In...

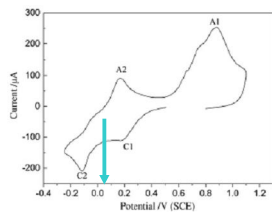
Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 19
Péter László, MTA SZFKI

ECALE

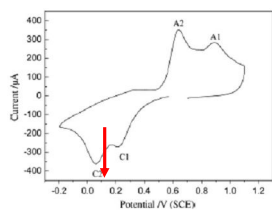
Leválasztás paraméterei:

A komponens a B felületen, B komponens az A felületen atomosan váljon le.

Példa: Bi₂Se₃



CV:
Bi reakciói az Se atomokkal fedett elektródon

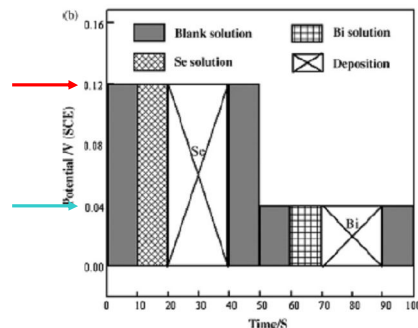


CV:
Se reakciói az Bi atomokkal fedett elektródon

Tárgyalás alapja:

C. Xiao, J. Yang, W. Zhu, J. Peng, J. Zhang;
Electrochim. Acta 54 (2009) 6821.

Az elektródpotenciál vezérlése és az oldatcsere program vázlatja:



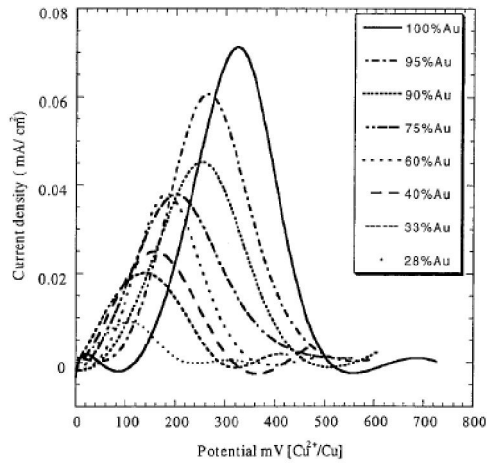
Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 20
Péter László, MTA SZFKI

Előleválás ötvözet felületén: Au-Ag / Cu

Au-Ag ötvözet mint hordozó, Cu előleválása

Cu előleválás Au felületen: +; Cu előleválás Ag felületen: –

Cu oldási csúcs az ötvözet összetétele függvényében:

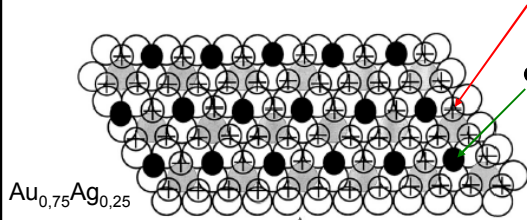


Au-Ag/Cu rendszer tárgyalásának alapja:
C. McCall, N. Dimitrov, and K. Sieradzki;
J. Electrochem. Soc. 148 (2001) E290.

Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 21
Péter László, MTA SZFKI

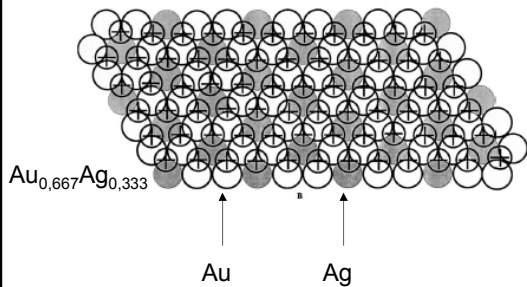
Előleválás ötvözet felületén: Au-Ag / Cu

A felület ideális atomi elrendeződése esetén:



⊕ UPD-re nézve blokkolt pozíció:
Ag atomok „kizáró hatása”

● UPD-re nézve megengedett pozíció:
Ag atomok „kizáró hatása”

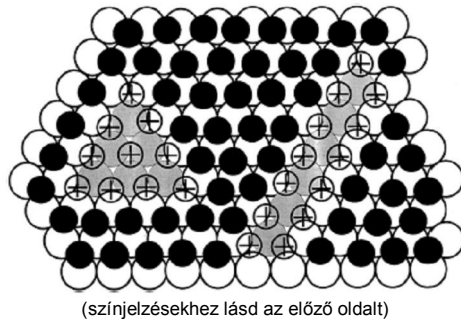


Ez az elképzelés nem engedne meg UPD folyamatot $\gamma(\text{Ag}) > 1/3$ esetben.

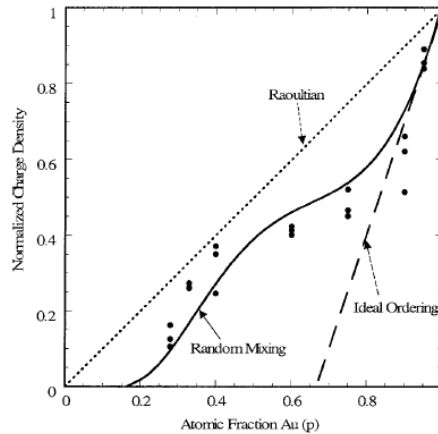
Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 22
Péter László, MTA SZFKI

Előleválás ötvözet felületén: Au-Ag / Cu

A felület atomi elrendeződése klaszterek képződése esetén:

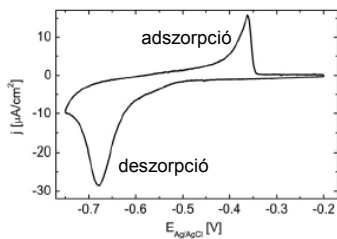


Eredmény:
Az UPD borítottság az ötvözet összetétele függvényében, különféle modellekre



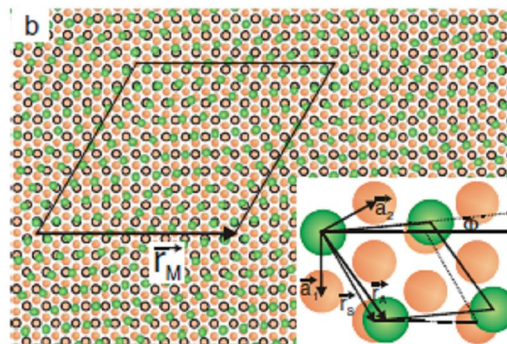
Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 23
Péter László, MTA SZFKI

Hasonló jelenség: Elektrokémiai anionadszorpció fém felületén



Cu(111), kloridion adszorpció

Felületi röntgendiffrakciós vizsgálat alapján számított felületi atomi elrendeződés ($E = -0,15$ V)



Inkommenzurábilis struktúra, nagyjából 6° -kal elforgatott S(111) – $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ Me
Hosszú távon a kis eltérések eltűnnek és periodikusnak látszik a szerkezet.

Moiré mintázat

Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 24
Péter László, MTA SZFKI

Elektrokémiai fémleválás idegen felületen: Egy más megközelítés

A tárgyalás alapja:

Atomi kölcsönhatások erőssége, ill. ennek függvényében a hordozó és a leváló fém atomi méretének viszonya

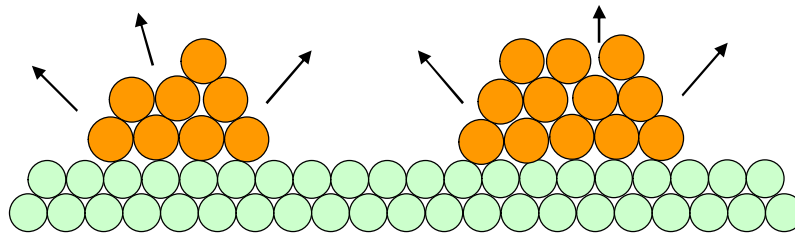
Volmer – Weber típusú növekedés:

Az Me-Me (vonzó) kölcsönhatás jóval erősebb, mint a S-Me kölcsönhatás:

$$E(S-Me) < E(Me-Me)$$

Ekkor: háromdimenziós göcök képződnek és növekednek.

Ha a kölcsönhatásokra vonatkozó feltétel fennáll, akkor ez a növekedési mód alakul ki az atomi méretektől függetlenül – a méretkülönbség és a nukleációt követő későbbi kristályilleszkedés viszont forrása lesz a bevonat belső feszültségének.



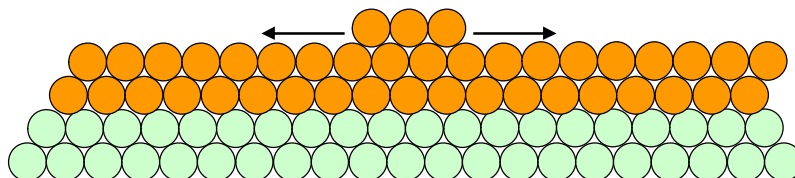
Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 25
Péter László, MTA SZFKI

Elektrokémiai fémleválás idegen felületen: Egy más megközelítés

Frank – van der Merwe típusú növekedés:

$$E(S-Me) \gg E(Me-Me) \text{ és } (d_{0,Me} - d_{0,S})/d_{0S} \approx 0$$

Ekkor: rétegről rétegre történő növekedés áll elő (egy darabig persze).



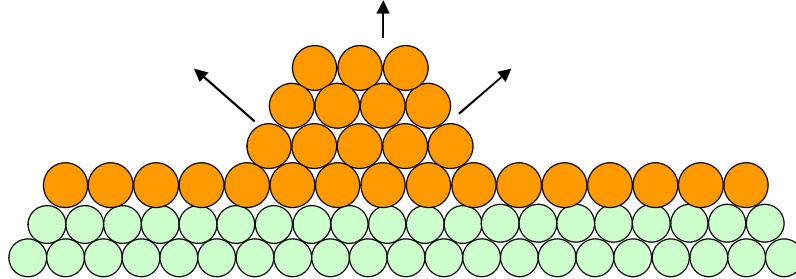
Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 26
Péter László, MTA SZFKI

Elektrokémiai fémleválás idegen felületen: Egy más megközelítés

Stranski – Krastanov típusú növekedés:

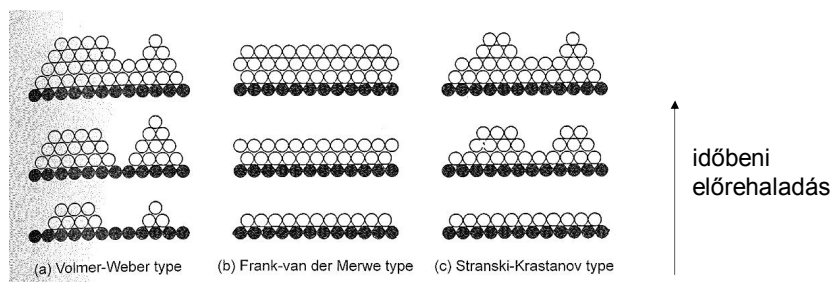
$E(\text{S-Me}) \gg E(\text{Me-Me})$, de $(d_{0,\text{Me}} - d_{0,\text{S}})/d_{0\text{S}} > 0$ vagy $(d_{0,\text{Me}} - d_{0,\text{S}})/d_{0,\text{S}} < 0$
 rácsillesztetlenség (misfit); pozitív vagy negatív

Ekkor: az első atomsor réteges növekedését követően tömbi (háromdimenziós) növekedés indul meg. Az erős S-Me kölcsönhatás stabilizálni képes az első réteget a rácsillesztetlenségéből fakadó feszültség ellenében, de ez a hatás rövidtávú.



Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 27
 Péter László, MTA SZFKI

Összefoglalás az említett három leválási módról



Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 28
 Péter László, MTA SZFKI

Nukleációs jelenségek elektrokémiai fémleválasztáskor

Általános megnevezések:

Instant nukleáció:

A leválasztás elején létrejön az összes olyan góc, ami a továbbiakban növekedni képes, és a kísérlet időskálája alatt a további gócképződési sebesség elhanyagolható.

Progresszív nukleáció:

A gócképződés a vizsgálat folyamat bármely fázisában összemérhető valószínűségű.

Kvantitatív összefüggésekkel:

$$\frac{dN}{dt} = A(N_0 - N)$$

A : sebességi állandó

N : gócok felületi sűrűsége

N_0 : nukleációra alkalmas pontok felületi sűrűsége

A differenciálegyenletet megoldva:

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

A két jellemző határeset:

$$A \gg (\Delta t)^{-1}$$

$$N = N_0$$

instant

$$A \ll (\Delta t)^{-1}$$

$$N = N_0 At$$

progresszív

Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 29
Péter László, MTA SZFKI

Nukleációs jelenségek elektrokémiai fémleválasztáskor

A jellemző kísérleti módszerek:

Potenciosztatikus polarizáció, áram-idő függvény felvétele;

Inert hordozó, teljes áramkihasználással leválasztható fém;

Kis fémion-koncentráció ($c < 80$ mM; a gyakorlati galvántechnikai feltételeknél jóval kisebb koncentrációk tartománya);

A kísérlet során a potenciál mindig elég negatív ahhoz, hogy a nukleációt követően a leválási sebességet az egyes gócknál a diffúziós kontroll határozza meg;

Ay egyes gócok körül szférikus diffúziós mező alakul ki, és csak igen hosszú idő után (lényegében a teljes felület lefedése után) válhat a diffúziós mező planárisá;

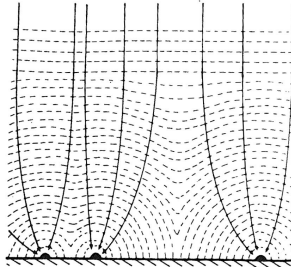
A nukleációra alkalmas pozíciók felületi koncentrációja jóval kisebb, mint a felületi atomsűrűség: $N_{\text{ATOM}} \approx 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, $10^4 \text{ cm}^{-2} < N_0 < 10^{10} \text{ cm}^{-2}$

A gócokat mindig félgömbnek veszik, a határszög eltérését a derékszögtől rendszerint elhanyagolják

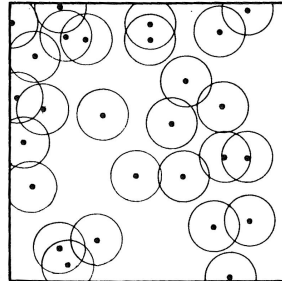
Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 30
Péter László, MTA SZFKI

Nukleációs jelenségek elektrokémiai fémleválasztáskor

A diffúziós mező alakulásának szemléltetése a növekvő gócok körül



Keresztmetszeti ábrázolás:
A vonalak az oldat kimerülésének adott fokát jelzik és a polarizáció kezdetétől eltelt idővel változnak (távolodnak az elektródtól)



Felülnézeti ábrázolás:
A pontok a góccokat jelzik, és a körvonalak az oldat kimerülésének adott mértékét mutatják arra az esetre vonatkozóan, mintha a szomszédos gócok diffúziós mezője nem fedne át

Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 31
Péter László, MTA SZFKI

Diffúzió igen kis elektród körül – általános eset

Diffúziós viszonyok igen kicsi elektród körül: Hemiszférikus diffúziós mező
A megoldandó egyenlet: Fick-II, gömbi polárkoordinátákkal
Ebből a kronoamperometriás kísérletre kapható áram-idő függvény mikroelektród esetén (egyelőre levezetés nélkül):

$$I = (zFADc^*/r) \left[b + r(\pi Dt)^{-1/2} \right]$$

A leggyakoribb eset: sík korong alakú mikroelektród, csak a stacionárius áramot tekintve; az alakra jellemző b állandó értéke $4/\pi$, és az időtől függő tényező elhagyandó:

$$I = 4zFrDc^*$$

(diffúziós együttható mérésének lehetősége mikroelektródon a stacionárius áram mérésén keresztül)

Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 32
Péter László, MTA SZFKI

Diffúzió igen kis elektród körül – a növekvő góc esete

Különbség az állandó méretű mikroelektródon lezajló $O + e = R$ típusú reakció és a fémleválás között: a fenti reakciónál az elektród minden egyes pontja elektronát lépés szempontjából egyformán aktív, fémleválasztáskor viszont ez nem feltétlenül igaz!

Ha az elektród (ill. nukleációs centrum) méretének változása lényegesen befolyásolja a diffúziós viszonyokat, félgömb alakú góccal számolva:

$$I = 2\pi zFrDc^* = zF \frac{dn}{dt} = zF \frac{\rho}{M} \frac{dV}{dt} = zF \frac{\rho}{M} 2\pi r^2 \frac{dr}{dt}$$

$$Dc^* \frac{M}{\rho} dt = r dr$$

$$r = \left[\frac{2Dc^* M(t-t_0)}{\rho} \right]^{1/2}$$

Tárgyalás alapja:
G. J. Hills, D. J. Schiffrin, J. Thompson;
Electrochim. Acta 19 (1974) 657.

Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 33
Péter László, MTA SZFKI

Diffúzió igen kis elektród körül – a növekvő góc esete

Az elektród méretének időfüggését visszahelyettesítve a mikroelektródon folyó áram egyenletébe:

$$I = 2\pi zFrDc^* \quad r = \left[\frac{2Dc^* M(t-t_0)}{\rho} \right]^{1/2}$$

$$I(t) = zF\pi(2Dc^*)^{3/2} \left(\frac{M}{\rho} t \right)^{1/2} \quad \text{egyetlen gócra, ha a keletkezési idő } t_0=0$$

Instant nukleáció esetére, amikor minden góc egyszerre jön létre a folyamat elején:

$$I(t) = N_0 zF\pi(2Dc^*)^{3/2} \left(\frac{M}{\rho} t \right)^{1/2} \quad (\text{egyszerű szorzás a gócsűrűséggel})$$

Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 34
Péter László, MTA SZFKI

Diffúzió igen kis elektród körül – a növekvő góc esete

Progresszív nukleáció esetére, amikor a góccok folyamatosan jönnek létre, miközben a leválás már zajlik a korábban képződött góccokon:

Ha a potenciálugrás időpontja $t = 0$ volt, az adott t időpontban a $t' < t$ időpontban keletkezett góc járuléka a teljes áramhoz:

$$dI = zF\pi(2Dc^*)^{3/2} \left(\frac{M}{\rho} (t-t') \right)^{1/2} dN(t')$$

A t' időpontban keletkezett góccok száma: $dN = N_0 A dt'$

$$I(t) = \int dI = zF\pi(2Dc^*)^{3/2} \left(\frac{M}{\rho} \right)^{1/2} AN_0 \int_0^t (t-t')^{1/2} dt'$$

$$I(t) = \frac{2N_0 AzF\pi(2Dc^*)^{3/2} M^{1/2}}{3\rho^{1/2}} t^{3/2}$$

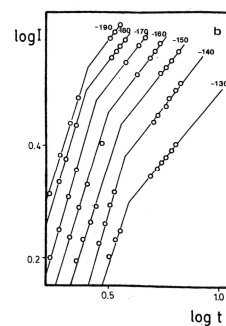
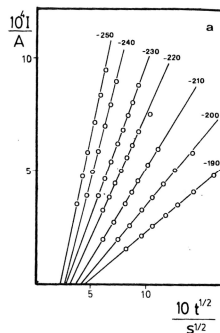
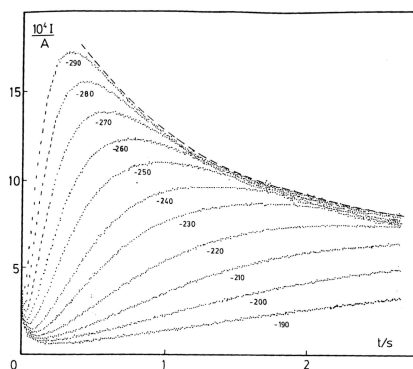
Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 35
Péter László, MTA SZFKI

Átmenet progresszív és instant nukleáció között

Hg góccok képződése C elektródon 0,01 M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{KNO}_3$ oldatból különféle túlfeszültségek mellett

Az áramtranziensek:

Az áramtranziensek különféle transzformáltjai:



A nukleáció jellegét a túlfeszültség is befolyásolja, illetve a progresszív nukleáció megszűnhet az elektród környéki oldatrteg kimerülésével.

Tárgyalás alapja:
B. Scharifker, G Hills; Electrochim. Acta 28 (1983) 879.

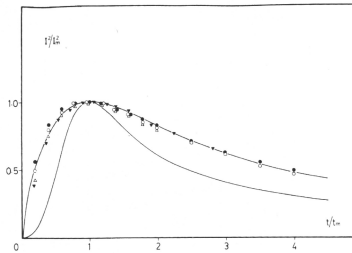
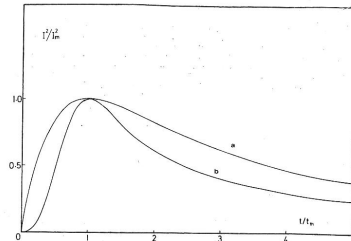
Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 36
Péter László, MTA SZFKI

Klasszikus Scharifker-Hills féle analízis

Kiindulás: redukált grafikont kell készíteni: $(I/I_{MAX})^2$ vs. t/t_{MAX}

Instant nukleációra:
$$\left(\frac{I}{I_{MAX}}\right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_{MAX}} \{1 - \exp[-1.2564(t/t_{MAX})]\}^2$$

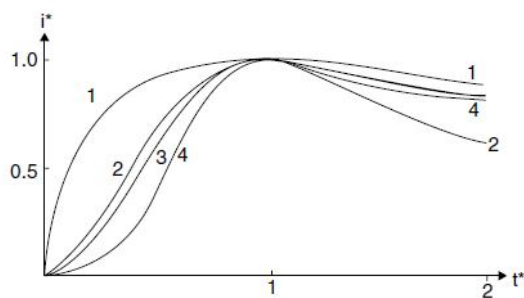
Progresszív nukleációra:
$$\left(\frac{I}{I_{MAX}}\right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_{MAX}} \{1 - \exp[-2.3367(t/t_{MAX})^2]\}^2$$



Tárgyalás alapja:
B. Scharifker, G Hills; Electrochim. Acta 28 (1983) 879.

Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 37
Péter László, MTA SZFKI

Túl a klasszikus tárgyaláson: összetettebb esetek



Forrás:
Y. D. Gamburg, G. Zangari;
Theory and Practice of Metal Electrodeposition
Springer, 2011.

- 1: Instant nukleáció, diffúziós kontroll
- 2: Progresszív nukleáció, diffúziós kontroll
- 3: Instant nukleáció, kinetikai kontroll
- 4: Progresszív nukleáció, kinetikai kontroll

Elektrokémiai fémleválasztás – Előleválás, kölcsönhatás idegen hordozóval - 38
Péter László, MTA SZFKI

Az elektrokémia trükkje: Instant nukleáció akkor is, amikor nem...

Elektrokémiai leválasztás két potenciállépcső alkalmazásával:

1. Nagy túlfeszültség, rövid idő: Nukleációs impulzus, csekély szemcsenövekedés
2. Kis túlfeszültség, a kísérlet fennmaradó időtartamára: Csak szemcsenövekedés, a fürdő kimerülése a hordozó körül már nem tesz lehetővé további nukleációt.
(A módszer egyenletes szemcseméret elérésére is alkalmas.)

