

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 420 (2016), 5 – 13

УДК 541.13

M.B. Dergacheva, K.A. Leont'eva, N.N. Gudeleva, G.M. Khussurova, K.A. Urazov

D.V. Sokolsky institute of fuel, catalysis and electrochemistry, Almaty, Republic of Kazakhstan

**INVESTIGATION OF NUCLEATION PROCESS
IN THE ELECTRODEPOSITION OF CADMIUM THIN FILMS
ON GLASSY CARBON ELECTRODE**

Abstract. It was investigated the initial stages electrocrystallisation cadmium on the surface of the glassy carbon electrode in the deposition of thin films in electrolytes based on sulfuric acid and sulfosalicylic acid. The study was performed by chronoamperometry. Deposition potentials are selected based on analysis of cyclic current-voltage (CV) of the glassy carbon electrode dependencies in respective electrolytes. To experimentally determine the type of nucleation fixed cadmium deposition current dependence on time and the results are analyzed in reduced coordinates I / I_{\max} , t / t_{\max} (2 D type) and $(I/I_{\max})^2$, t/t_{\max} (3D type). It is found that the first few seconds electrodeposition occurs spatial growth cadmium crystals in the type D 3. Analysis of the dependence of the current bilogarithmically electrodeposition of cadmium from time to time, $\lg I - \lg t$, confirmed the absence of signs of 2D nucleation at selected potentials. The experimental data are analyzed for the possibility of the deposition process of cadmium on glassy carbon electrode on the mechanism of instantaneous or progressive nucleation. It was found that the spatial growth of cadmium sludge can be described by the mechanism of instantaneous nucleation. It is shown that in an electrolyte based on sulfosalicylic acid diffusion coefficients of the ions of cadmium (II) is 2 times higher than the electrolyte based on sulfuric acid due to the formation of the complex with cadmium sulfosalicylic acid. The morphology cadmium film obtained from sulfate electrolyte glassy carbon electrode at a potential equal $-0,6V$ at 25C for 15 minutes and annealed at 100° S for 20 min. Confirmed volume nature of nanoparticles formed of the metal cadmium.

Keywords: chronoamperometry method, electroplating, nucleation, cadmium.

УДК 541.13

М.Б. Дергачева, К.А. Леонтьева, Н.Н. Гуделева, Г.М. Хусурова, К.А. Уразов

Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского, г.Алматы, Республика Казахстан

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НУКЛЕАЦИИ
ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК КАДМИЯ
НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ**

Аннотация. Исследованы начальные стадии электрокристаллизации кадмия на поверхности стеклоуглеродного электрода при осаждении тонких пленок в электролитах на основе серной и сульфосалициловой кислот. Исследование выполнено методом хроноамперометрии. Потенциалы осаждения выбраны на основе анализа циклических вольт-амперных (ЦВА) зависимостей стеклоуглеродного электрода в соответствующих электролитах. Для определения типа нуклеации экспериментально зафиксирована зависимость тока осаждения кадмия от времени, и результаты проанализированы в приведенных координатах I/I_{\max} , t/t_{\max} (2 D тип) и $(I/I_{\max})^2$, t/t_{\max} (3D тип). Найдено, что с первых секунд электроосаждения происходит пространственный рост кристаллов кадмия по 3 D типу. Анализ билогарифмической зависимости тока электроосаждения кадмия от времени, $\lg I - \lg t$, подтвердил отсутствие признаков 2D нуклеации при выбранных потенциалах. Экспериментальные данные проанализированы на возможность

осуществления процесса осаждения кадмия на стеклоуглеродном электроде по механизму мгновенной или прогрессирующей нуклеации. Установлено, что пространственный рост осадка кадмия может быть описан по механизму мгновенной нуклеации. Показано, что в электролите на основе сульфосалициловой кислоте коэффициенты диффузии ионов кадмия (II) в 2 раза выше, чем в электролите на основе серной кислоты, что обусловлено образованием комплекса кадмия с сульфосалициловой кислотой. Рассмотрена морфология пленки кадмия, полученной из сернокислого электролита при потенциале стеклоуглеродного электрода равном $-0,6\text{В}$ при 25°C в течение 15 мин и отожженной при 100°C в течение 20 мин. Подтвержден объемный характер наноразмерных частиц образующегося металлического кадмия.

Ключевые слова: метод хроноамперометрии, электроосаждение, нуклеация, кадмий.

Введение. Интерес исследователей к изучению начальных стадий электрокристаллизации, процессов нуклеации и роста пленок Cd на различных подложках связан отчасти с тем, что этот процесс активно влияет на электроосаждение соединений CdS, CdSe, CdTe, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ и др., которые в настоящее время успешно применяются при создании тонкопленочных фотоэлементов. Это перспективные и дешевые материалы для производства фотовольтаических элементов.

Процессы нуклеации при осаждении кадмия на подложки различной природы (никель, свинец, серебро, золото и медь) в электролите $1,5\text{M Cd}(\text{ClO}_4)_2$ с pH 4-6 изучены в работе [1]. Показано, что на таких подложках, как никель, свинец, золото вслед за нуклеацией происходит гранулированный рост, в то время как на подложках с большим сродством к кадмию (серебро) имеет место предпотенциальное осаждение (UPD) монослоя кадмия, на котором в дальнейшем происходит многослойный эпитаксиальный рост осадка. В случае осаждения кадмия на медь, может быть как неэпитаксиальный, так и эпитаксиальный рост. Процесс фотоэлектроосаждения кадмия на селеновые подложки также происходит по механизму предпотенциального осаждения (UPD) [2-5].

В работе [6] выполнено определение электролитического образования единичных центров кристаллизации кадмия на платиновом катоде в сульфатном растворе Cd при температуре 82°C в присутствии платинового анода, покрытого перед измерениями кадмием. Авторы отметили изменение центров кристаллизации кадмия и их критического размера во времени и в зависимости от перенапряжения. Установлена 3D электролитическая нуклеация кадмия и получена линейная зависимость $\log J$ от $1/\eta^2$, где J – скорость трех размерной электролитической нуклеации, η – перенапряжение.

Хроноамперометрическим методом изучены процессы нуклеации кадмия на электроде из оксида олова [7]. На этом электроде в перхлоратном растворе имеет место прогрессирующая нуклеация кадмия 3D типа.

Метод хроноамперометрии во многих работах используется для определения коэффициентов диффузии с учетом уравнения Коттрелла. Согласно уравнению Коттрелла, из зависимости $I = f(t^{-1/2})$ для стеклоуглеродного электрода определена величина коэффициента диффузии Cd^{2+} , равная $8,0 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ в $0,1\text{M KClO}_4$ [7]. Формирование пленки кадмия на оксиде олова в $0,1\text{M K}_2\text{SO}_4$ происходит посредством начального 2D роста, с последующей, при высоких перенапряжениях, прогрессирующей 3D нуклеацией. Величина коэффициента диффузии Cd^{2+} составляет $5,2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ в $0,1\text{M K}_2\text{SO}_4$ [7].

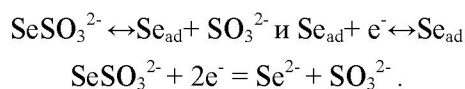
Метод хроноамперометрии, с использованием уравнения Коттрелла, был использован и авторами [8], получившими на ртутном пленочном электроде на серебряной подложке в $0,05 \text{ M KI}$ величину коэффициента диффузии Cd^{2+} равную $(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Определяемый свойствами среды и типом диффундирующих частиц коэффициент диффузии является количественной характеристикой скорости диффузии и равен количеству вещества (в массовых единицах), проходящего в единицу времени через участок единичной площади при градиенте концентрации, равном единице. Проводимый в электрохимических исследованиях при различных потенциалах электрода расчет коэффициентов диффузии [7-11, 15, 23] с помощью уравнения Коттрелла, включает связанную со значением используемого потенциала электрода величину тока и число участвующих в процессе электронов [9, 10]:

$$I = zFD \frac{C^0}{\sqrt{\pi Dt}}$$

(где: C^0 – объемная концентрация, моль, z – число электронов, F – число Фарадея, 96500 Кл/моль, D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$, t – время, сек).

Интересные данные получены авторами [11] на золотом электроде в щелочных растворах с pH 9.4÷9.6, содержащих водные аммиачные растворы селена и EDTA комплекс кадмия. Эффективный коэффициент диффузии, при предположении, что диффундирующей частицей является селеносульфат, образующейся в насыщенном селеном электролите по реакции $\text{Se} + \text{SO}_3^{2-} = \text{SeSO}_3^{2-}$, увеличивается с ростом отрицательного потенциала золотого электрода от $D = 1.5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для $E = -0.6\text{В}$ до $D = 5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для $E < -0.8\text{В}$ (н.к.э.). Небольшую величину эффективных коэффициентов диффузии авторы объясняют диффузией в электролит продукта реакции, образованного в равновесном процессе. Селеносульфат восстанавливается до селена и селенид-ионов:



Для получения пленок кадмия хорошего качества и формирования соединений, содержащих кадмий, важно понимание механизма нуклеации и роста в ходе его электроосаждения. Использование электрохимических методов исследования и, в частности, метода хроноамперометрии обеспечивает возможность управления электрохимическими процессами путем изменения величины прикладываемого потенциала и формирования заданных механизмов нуклеации и роста осадков.

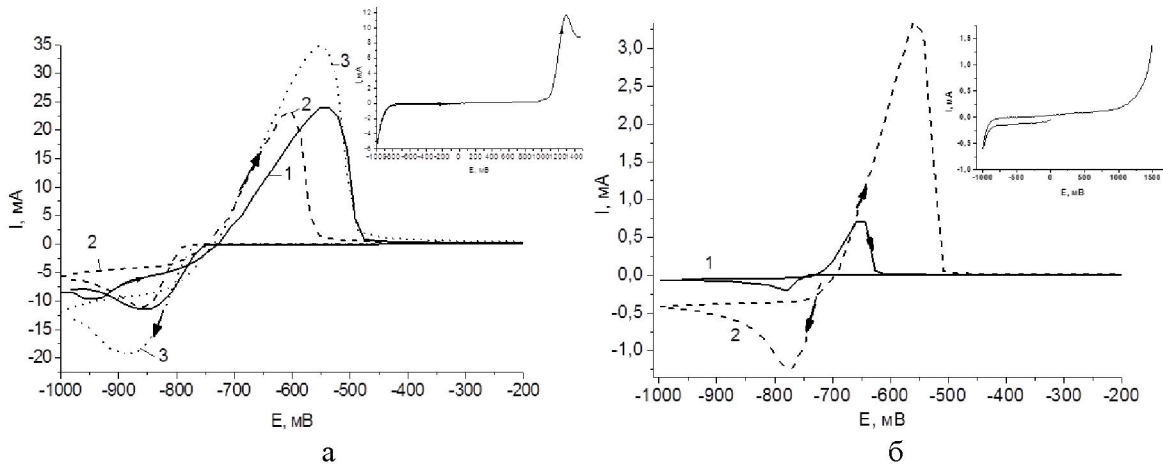
Целью настоящего исследования явилось применение метода хроноамперометрии для определения начальных стадий кристаллизации и роста пленок кадмия на стеклоглеродном электроде в электролитах на основе серной и сульфосалициловой кислот и оценка коэффициентов диффузии Cd^{2+} .

Методы исследования. Электрохимические исследования (определение ЦВА зависимостей и зависимостей ток-время при постоянном потенциале) выполняли на стеклоглеродном электроде в термостатированной трехэлектродной ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами. Противоеlectродом служила спираль из платиновой проволоки площадью $1,5 \text{ см}^2$. Electrode potentials were measured relative to $\text{Ag}|\text{AgCl}$ (нас. KCl), all potentials are referred to this electrode. The area of the glassy carbon disk electrode was $0,07 \text{ см}^2$; the glassy carbon electrode with a geometric surface area of $\sim 1,0 \text{ см}^2$ was used for the recording of chronopotentiograms (current-time) at selected potentials of electrodeposition and for the study of properties and morphology of the surface of electrodeposited cadmium. Before each experiment the working electrode was polished with Al_2O_3 powder, washed with deionized water and then dried in air.

Electrodeposition was carried out from solutions of CdSO_4 in sulfuric acid electrolyte ($0,45 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) and electrolyte based on $0,1 \text{ M}$ sulfosalicylic acid. For the preparation of solutions were used, $3 \text{ CdSO}_4 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , H_2SO_4 , sulfosalicylic acid of qualification c.d.a. and deionized water.

Research was carried out at a temperature of 25°C . Used potentiostat-galvanostat Gill-AC with program control ACM Instruments Version 5. Morphology of the surface and composition of the films were studied after their thermal treatment at 100°C for 10 minutes using an electron microscope JSM 6610 (JEOL).

Результаты и их обсуждение. Оценка интервала потенциалов, в котором может происходить электроосаждение пленок Cd на стеклоглеродном электроде в электролитах на основе серной и сульфосалициловых кислот, была осуществлена на основе данных ЦВА.



Электродит: 0,1М сульфосалициловая кислота
 C_{CdSO_4} : (1)- 0,02М, (2) - 0,05М, (3) - 0,1М

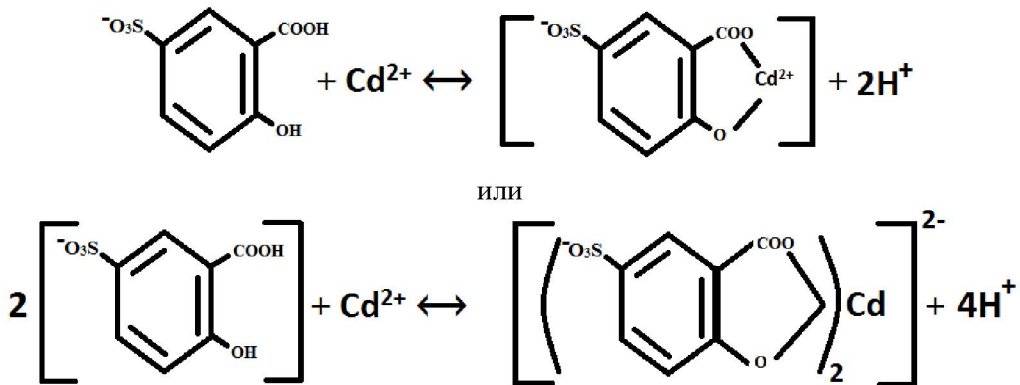
Электродит: 0,45 М Na_2SO_4 +0,05 М H_2SO_4
 C_{CdSO_4} : (1)- 0,01М, (2) - 0,1М,

Рисунок 1—ЦВА стеклоглеродного электрода ($S=0,07cm^2$) при $25^\circ C$, снятые со скоростью циклирования $v=20$ мВ/с, при осаждении кадмия(а) в сульфосалициловой кислоте, (б) в сернокислом электролите. На врезках представлены соответствующие фоновые кривые

ЦВА-кривые (рисунок 1) характеризуются наличием максимумов тока, отвечающих разряду (катодные токи) и ионизации (анодные токи) кадмия. Восстановление Cd^{2+} происходит по реакции:



В зависимости от применяемого электролита процесс происходит при различных потенциалах и с различными токами. В сернокислом электролите максимум тока осаждения наблюдается при потенциале -750 мВ, в сульфосалициловой кислоте максимум пика катодного тока сдвигается приблизительно на 100 мВ в отрицательную сторону и имеет место при E -850 мВ. Смещение потенциала разряда ионов Cd^{2+} в катодную область, может быть связано с образованием комплекса с сульфосалициловой кислотой [12]. Известно, что ионы кадмия могут образовывать с сульфосалициловой кислотой два вида хелатных комплексов [13]:



Экспериментальные данные свидетельствуют, что максимальные токи восстановления кадмия в сульфосалициловой кислоте превышают аналогичные токи в сернокислом электролите (рисунок 1а,б). Это может быть связано с тем, что адсорбированный на поверхности электрода лиганд (сульфосалициловая кислота) играет роль «мостика» между электродом и центральным ионом металла. Войдя в двойной электрический слой, комплексный ион претерпевает деформацию. При достижении достаточного потенциала сложный ион разрывается, при этом катион металла под влиянием электростатического поля входит в зону действия электрода и разряжается по реакции (1), а освободившийся лиганд выделяется из двойного слоя в раствор. При соответствующем потенциале не исключена возможность выхода электрона из катода на адсорбированный диполь и его разряд в жидкой фазе (туннельный эффект) [14].

На основании ЦВА для изучения начальной стадии электрокристаллизации кадмия были выбраны потенциалы электроосаждения равные -0,75, -0,80 и -0,85В.

Механизм нуклеации и роста может быть определен анализом транзиентов тока как функции потенциала из хроноамперометрических измерений [9, 10, 15-25].

На рисунке 2 представлены зависимости «ток электроосаждения-время» при постоянном потенциале стеклоуглеродного электрода в выбранных электролитах.

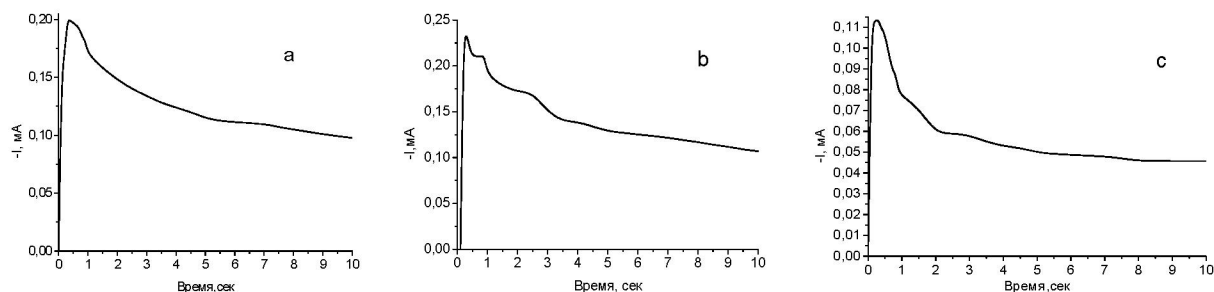


Рисунок 2 – I-t кривые электроосаждения ионов Cd^{2+} (0,01M) из электролитов на основе сульфосалициловой (a, b) и серной (c) кислот при 25°C при потенциалах (a) -0,8В, (b) -0,85В и (c) -0,75В

Как видно из рисунка 2, в первые доли секунды электроосаждения происходит мгновенный рост тока, который достигает максимальной величины, а затем падает.

Форму начального участка I-t кривой определяет ряд процессов. Резкое увеличение тока после начала осаждения связано с зарождением и ростом некоторого числа кристаллов и их активной поверхности при кинетическом контроле. Область максимума отвечает перекрыванию полусферических диффузионных зон или зон омического падения напряжения, образующихся вокруг растущих поверхностей. Эта область определяет число активных центров, соотношение скоростей разряда ионов и их массопереноса. Последующее медленное уменьшение катодного тока во времени до стационарного значения, при заданном потенциале, обусловлено процессами диффузии. Согласно [10], эта зависимость соответствует уравнению:

$$I = \text{const} \cdot t^n \quad (2)$$

Константа в уравнении (2) имеет различное значение для разных моделей нуклеации. При согласовании теоретических зависимостей уравнения (2) с экспериментальными данными для самых ранних этапов процесса электрокристаллизации появляется возможность получения общей характеристики процесса и выбора модели для описания транзиентов тока в широком интервале времени. Величина n дает возможность определения типа нуклеации и дальнейшего роста кристаллов.

Появление максимума тока и его смещение к более высоким плотностям тока при сдвиге потенциала к отрицательным величинам (рисунок 2), свидетельствует о существовании процессов нуклеации и роста при всех исследованных потенциалах. Установлено, что резкое увеличение тока после начала осаждения связано с зарождением и ростом некоторого числа кристаллов, а последующее медленное уменьшение катодного тока во времени до стационарного значения, при заданном потенциале, обусловлено процессами диффузии.

При электроосаждении конкуренция между ростом и нуклеацией определяет неоднородность осадка. В случае более высокой скорости нуклеации в ходе осаждения происходит образование мелких зерен кристаллов осадка.

Для исследования и описания процессов электрокристаллизации Cd, потенциостатические зависимости ток-время (рисунок 2) были проанализированы с применением уравнения Коттрелла, для процессов замедленной диффузии [10].

Коэффициенты диффузии ионов были оценены с учетом наличия в электролите ионов Cd(II) . Обработка экспериментальных результатов проведена с использованием модифицированного уравнения Коттрелла (3):

$$I = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}} = mt^{-1/2} + b \quad (3)$$

Постоянные m и b определены из наклона зависимости $I-t^{-1/2}$. Величина b представляет собой отрезок, отсеченный на оси I зависимостью $I-t^{-1/2}$. Значение m найдено из тангенса угла наклона зависимости $I-t^{-1/2}$. Данные представлены в таблице.

Таблица - Величины b и m (уравнение 3), полученные из потенциостатических транзитных кривых электроосаждения кадмия на стеклоглеродном электроде в серной и сульфосалициловой кислотах, и рассчитанные на их основании коэффициенты диффузии

| Потенциал (Ag AgCl), В | 0,01M CdSO ₄ +0,45 M Na ₂ SO ₄ +0,05 M H ₂ SO ₄ | | 0,01M CdSO ₄ + 0,1M сульфосали-циловая кислота | | D Коэффициент диффузии Cd(II) см ² ·сек ⁻¹ | |
|------------------------|--|------|---|------|--|----------------------------|
| | b | m | b | m | Серная кислота | Сульфосали-циловая кислота |
| -0,75 | 0,12 | 1,4 | 0,78 | 1,50 | 0,7·10 ⁻⁶ | 1,4·10 ⁻⁶ |
| -0,80 | 0,89 | 2,25 | 0,72 | 1,82 | 0,8·10 ⁻⁶ | 1,6·10 ⁻⁶ |
| -0,85 | 0,91 | 2,42 | 0,69 | 2,10 | 0,9·10 ⁻⁶ | 2,0·10 ⁻⁶ |

Из таблицы видно, что коэффициенты диффузии кадмия в сульфосалициловой кислоте приблизительно в 2 раза выше, чем в серной. Рост коэффициентов диффузии кадмия в сульфосалициловой кислоте по сравнению с сернокислым раствором также подтверждает, согласно литературным данным [12], предположение об образовании комплекса кадмия с сульфосалициловой кислотой, способного адсорбироваться на электроде.

С целью выявления механизма нуклеации роста осадка кадмия на стеклоглеродном электроде, на основе данных рисунка 2, была проанализирована бипологарифмическая зависимость тока электроосаждения от времени $\lg I - \lg t$, которая в случае 2D нуклеации должна иметь наклон равный 1 [15]. Как следует из данных приведенных на рисунке 3, наклоны кривых намного меньше единицы и свидетельствуют об отсутствии двухразмерного роста частиц при электроосаждении кадмия из электролитов на основе сульфосалициловой кислоты.

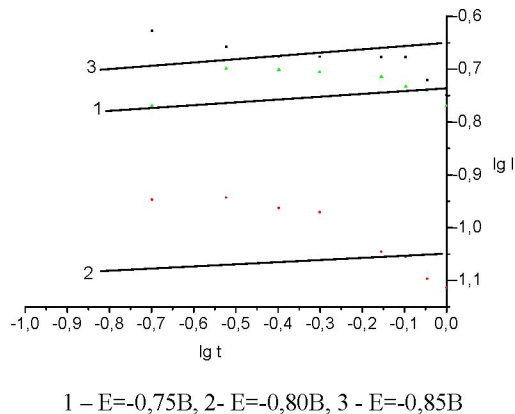


Рисунок 3 - Бипологарифмическая зависимость тока от времени при осаждении кадмия из электролита на основе 0,1M сульфосалициловой кислоты при различных потенциалах

Анализ экспериментальных транзитов тока удобно проводить в приведенных координатах I/I_{\max} и t/t_{\max} , при этом форма получаемой зависимости чрезвычайно чувствительна к природе медленной стадии, характеру нуклеации, геометрии зародыша и направлению его роста. Дополнительным критерием справедливости той или иной модели является количественное соответствие величин I_{\max} и t_{\max} , (в некоторых комбинациях) величинам, предсказанным теоретически. Был проведен анализ возможности нуклеации кадмия по 2D типу, когда рассматривается зависимость (I/I_{\max}) от (t/t_{\max}) и 3D типу, по зависимости $(I/I_{\max})^2$ относительно (t/t_{\max}) . По данным рисунка 3 видно, что в процессе электроосаждения кадмия на стеклоглеродном электроде в растворе сульфосалициловой кислоты, содержащей 0,01M Cd²⁺, имеет место механизм пространственной нуклеации 3D типа.

В случае протекания процесса нуклеации по 3D типу выбор в пользу мгновенной или прогрессирующей нуклеации авторы [16] предлагают осуществлять на основании зависимостей $(I/I_{\max})^2$ относительно (t/t_{\max}) согласно следующим формулам:

Для мгновенной нуклеации –

$$(I/I_{\max})^2 = [1,9542/(t/t_{\max})] \{1 - \exp [-1,2564(t/t_{\max})]\}^2 \quad (4)$$

Для прогрессирующей нуклеации -

$$(I/I_{\max})^2 = [1,2254/(t/t_{\max})] \{1 - \exp [-2,3367(t/t_{\max})^2]\}^2 \quad (5)$$

Анализ экспериментальных данных по уравнениям (4) и (5) свидетельствует о протекании нуклеации кадмия на стеклоглеродном электроде в растворе сульфосалициловой кислоты по механизму мгновенной нуклеации пространственного роста 3D типа (рисунок 4). Проведенные расчеты свидетельствуют о том, что нуклеация кадмия на стеклоглеродном электроде в электролите на основе серной кислоты также протекает по механизму мгновенной нуклеации 3D типа.

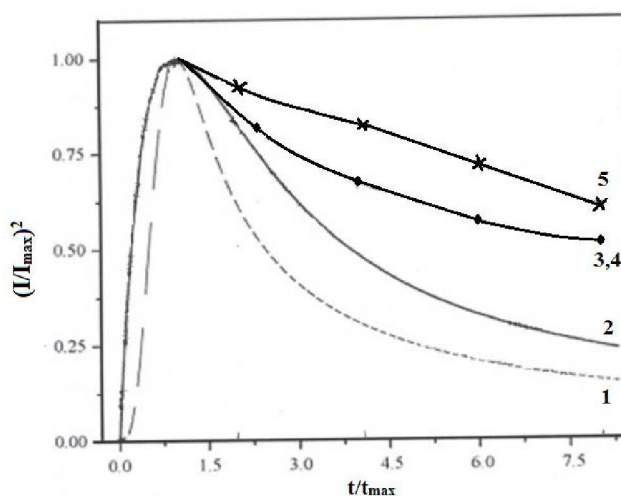


Рисунок 4 - Сопоставление теоретических безразмерных величин, $(I/I_{\max})^2$ относительно (t/t_{\max}) для мгновенной (кривая 1) и прогрессирующей (кривая 2) нуклеации с экспериментальными данными (поддерживаются потенциалы: (3) -0,75В, (4) -0,8В, (5) -0,85В) в электролите 0,1М сульфосалициловая кислота

Морфология поверхности осажденного из сернокислого электролита кадмия (рисунок 5) подтверждает объемный характер наноразмерных частиц образующегося металлического кадмия. Частицы имеют вид близкий к полусферическому, формирующиеся в агломераты.

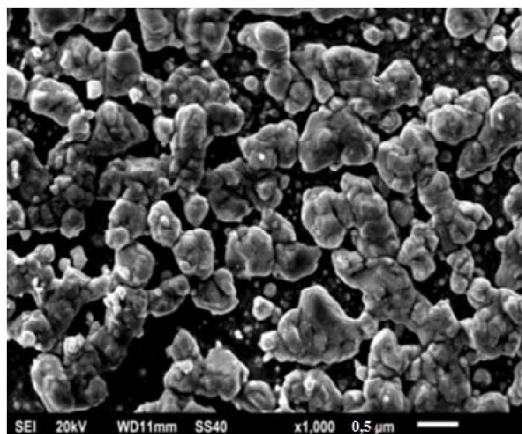


Рисунок 5 – Микрофотографии пленки, полученной из сернокислого электролита при $E=-0,6В$, $25^{\circ}C$, в течение 15 минут на стеклоглеродном электроде. Отжиг проведен при $100^{\circ}C$ в течение 10 минут

Таким образом, изучено электроосаждение кадмия на стеклоуглеродном электроде в электролитах на основе серной и сульфосалициловой кислот. Рассчитаны коэффициенты диффузии и показана их зависимость от природы электролита. Коэффициенты диффузии кадмия в сульфосалициловой кислоте приблизительно в 2 раза выше, чем в серной. Рост коэффициентов диффузии кадмия в сульфосалициловой кислоте по сравнению с сернокислым раствором обусловлен, по-видимому, образованием комплекса кадмия с сульфосалициловой кислотой. Электроосаждение кадмия на стеклоуглеродном электроде в электролитах на основе серной и сульфосалициловой кислот с первых секунд осаждения происходит по механизму мгновенной нуклеации по 3D типу пространственного роста. Установлен объемный характер наноразмерных частиц образующегося металлического кадмия.

Источник финансирования: грант МОН РК № 0143/ПЦФ-14

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Jovicevic J.N., Despic A.R., Drazic D.M. Studies of the deposition of cadmium on foreign substrates // *Electrochim. Acta.* - 1977. - V. 22. - № 5. - P. 577-587.
- [2] Nguen V.N.H., Amal R., Beydoun D. Photodeposition of CdSe using Se-TiO₂ suspensions as photocatalysts // *J. Photochem. And Phoobiology A: Chemistry.* - 2005. - V. 179. - P. 57-65.
- [3] Rabchynski S. M., Ivanou D. K., Streltsov E. A. Photoelectrochemical formation of indium and cadmium selenide nanoparticles through Se electrode precursor // *Electrochem. Comm.* - 2004. - V. 6. - P. 1051-1056.
- [4] Ragoisha G.A., Streltsov E.A., Rabchynski S.M., Ivanou D.K. Cadmium cathodic deposition on polycrystalline p-selenium: Dark and photoelectrochemical processes // *Electrochim. Acta.* - 2011. - V. 56. - P. 3562-3566.
- [5] Рабчинский С.М., Рагойша Г.А., Стрельцов Е.А. Катодное осаждение кадмия на поверхность поликристаллического p-Se: сопоставление темнового и фотоэлектрохимического процессов // Свиридовские чтения: Сб. статей. В. 6. Минск: БГУ, 2010, с. 83-91.
- [6] Toshev S., Markov I. Electrolytic nucleation of cadmium // *Electrochim. Acta.* - 1967. - V. 12. - P. 281-286.
- [7] Gunawardena G., Hills G., Montenegro I. Electrochemical Nucleation. Part V. Electrodeposition of cadmium onto vitreous carbon and tin oxide electrodes // *J. Electroanal. Chem.* - 1985. - V. 184. - P. 371-389.
- [8] Стась И.Е., Паутова И.Н. Влияние высокочастотного электромагнитного поля на устойчивость иодидных комплексов свинца и кадмия // *Изв. Алтайского гос. Универ.: Химия.* - 2006. - В. 3. - С. 24-28.
- [9] Valderrama R.C., Miranda-Hernandez M., Sebastiana P.J., Ocampoba A.L. Electrodeposition of indium onto Mo/Cu for the deposition of Cu(In,Ga)Se₂ thin films // *Electrochim. Acta.* - 2008. - V. 53. - P. 3714-3721.
- [10] Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. *Электрохимия.* - М.: КолосС, 2006. - 672 с.
- [11] Kutzmutz St., Lang G., Heusler K.E. The electrodeposition of CdSe from alkaline electrolytes // *Electrochim. Acta.* - 2001. - V. 47. - P. 955-965.
- [12] Агасян П.К., Николаева Е.Р. Основы электрохимических методов анализа (потенциометрический метод). - М.: МГУ, 1986. - 196с.
- [13] Практикум по физико-химическим методам анализа. - М.: Химия, 1987. - 248с.
- [14] Левин А.И. Теоретические основы электрохимии. - М.: Металлургия, 1972. - 544с.
- [15] Mori E., Rajeshwar R. The kinetics of electrocrystallization of tellurium and cadmiumtelluride at the glassy carbon surface // *J. Electroanal. Chem.* - 1989. V. 258. - P. 415-429.
- [16] Scharifker B., Hills G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation // *Electrochim. Acta.* - 1983. - V. 28. - №7. - P. 879-889.
- [17] Scharifker B.R., Mostany J. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site // *J. Electroanal. Chem.* - 1984. - V.177. - P. 13-23.
- [18] Mostany J., Mazota J., Scharifker B. R. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part II. The nucleation of lead on vitreous carbon // *J. Electroanal. Chem.* - 1984. - V. 177. P. 25 - 37.
- [19] Abyaneh M.Y., Fleischmann M. The role of nucleation and of overlap in electrocrystallisation reactions // *Electrochim. Acta.* - 1982. - V. 27. - №10. - P. 1513-1518.
- [20] Abyaneh M.Y. Calculation of overlap for nucleation and three-dimensional growth of centres // *Electrochim. Acta.* - 1982. - V. 27. - №9. - P. 1329-1334.
- [21] Gunawardena G., Hills G., Montenegro I. Electrochemical Nucleation. Part II. The electrodeposition of silver on vitreous carbon // *J. Electroanal. Chem.* - 1982. - V. 138. - № 2. - P. 241-254.
- [22] Gunawardena G., Hills G., Montenegro I. Electrochemical Nucleation. Part III. The electrodeposition of mercury on vitreous carbon // *J. Electroanal. Chem.* - 1982. - V. 138. - № 2. - P. 255-271.
- [23] Palomar-Pardave M., Scharifker B. R., Arce E.M., Romero-Romom M. Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactivecentres. Reduction of protons during cobalt electrodeposition // *Electrochim. Acta.* - 2005. - V. 50. - P. 4736-4745.
- [24] Данилов А.И., Молодкина Е.Б., Байтов А.А., Побелов И.В., Полукаров Ю.М. Изучение начальных стадий электрокристаллизации меди из сульфатных электролитов различной кислотности на стеклоуглероде методом дискового электрода с кольцом. Потенциостатические транзистенты тока // *Электрохимия.* - 2002. - Т.38. - № 7. - С. 836-847.
- [25] Руднев А.В., Запрянова Т., Молодкина Е.Б., Данилов А.И., Полукаров Ю.М. Начальные стадии электрокристаллизации меди на поликристаллической платине и стеклоуглероде в присутствии ацетонитрила // *Электрохимия.* - 2008. - Т.44. - № 7. - С. 906-913.

REFERENCES

- [1] Jovicevic J.N., Despic A.R., Drazic D.M. *Electrochim.Acta*, **1977**, 22, 5, 577-587 (in Eng.)
- [2] Nguen V.N.H., Amal R., Beydoun D. *J. Photochem. And Phoibiology A: Chemistry*, **2005**, 179, 57-65 (in Eng.)
- [3] Rabchynski S. M., Ivanou D. K., Streltsov E. A. *Electrochem. Comm.*, **2004**, 6, 1051-1056 (in Eng.)
- [4] Ragoisha G.A., Streltsov E.A., Rabchynski S.M., Ivanou D.K. *Electrochim. Acta*, **2011**, 56, 3562-3566 (in Eng.)
- [5] Rabchinsky S.M., Ragoyscha G.A., Streltsov Ye.A. *Sviridovskiye chteniya: Sb. statey.*, 6. Minsk: BGU, **2010**, 83-91 (in Russ.)
- [6] Toshev S., Markov I. *Electrochim.Acta*, **1967**, 12, P. 281-286 (in Eng.)
- [7] Gunawardena G., Hills G., Montenegro I. *J. Electroanal. Chem.*, **1985**, 184, 371-389 (in Eng.)
- [8] Stas I.E., Pautova I.N. *Izv. Altayskogo gos. Univer.: Khimiya*, **2006**, 3, 24-28 (in Russ.)
- [9] Valderrama R.C., Miranda-Hern'andez M., Sebastiana P.J., Ocampoba A.L. *Electrochim. Acta*, **2008**, 53, 3714-3721 (in Eng.)
- [10] Damaskin B.B., Petry O.A., Tsirlina G.A. *Electrochemistry. M.: KolosS*, **2006**, 672 p. (in Russ.)
- [11] Kutzmutz St., Lang G., Heusler K.E. *Electrochim. Acta*, **2001**, 47, 955-965 (in Eng.)
- [12] Agasyan P.K., Nikolayeva Ye.R. *Theory of the electrochemical methods of analysis (potentiometric metod). M.: MGU*, **1986**, 196 p. (in Russ.)
- [13] *Practical training session on physicochemical methods of analysis. M.: Khimiya*, **1987**, 248 p. (in Russ.)
- [14] Levin A.I. *Theoretical basis of electrochemistry. M.: Metallurgiya*, **1972**, 544 p. (in Russ.)
- [15] Mori E., Rajeshwar R. *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, 258, 415-429 (in Eng.)
- [16] Scharifker B., Hills G. *Electrochim. Acta*, **1983**, 28, 7, 879-889 (in Eng.) [17] Scharifker B.R., Mostany J. *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, 177, 13-23 (in Eng.)
- [18] Mostany J., Mazota J., Scharifker B. R. *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, 177, 25 - 37 (in Eng.)
- [19] Abyaneh M.Y., Fleischmann M. *Electrochim. Acta*, **1982**, 27, 10, 1513-1518 (in Eng.)
- [20] Abyaneh M.Y. *Electrochim. Acta*, **1982**, 27, 9, 1329-1334 (in Eng.)
- [21] Gunawardena G., Hills G., Montenegro I. *J. Electroanal. Chem.*, **1982**, 138, 2, 241-254 (in Eng.)
- [22] Gunawardena G., Hills G., Montenegro I. *J. Electroanal. Chem.*, **1982**, 138, 2, 255-271 (in Eng.)
- [23] Palomar-Pardave M., Scharifker B. R., Arce E.M., Romero-Romom M. *Electrochim. Acta*, **2005**, 50, 4736-4745 (in Eng.)
- [24] Danilov A.I., Molodkina Ye.B., Baitov A.A., Pobelov I.V., Polukarov Yu.M. *Elektrokhimiya*, **2002**, 38, 7, 836-847 (in Russ.)
- [25] Rudnev A.V., Zapryanova T., Molodkina Ye.B., Danilov A.I., Polukarov Yu.M. *Elektrokhimiya*, **2008**, 44, 7, 906-913 (in Russ.)

М.Б. Дергачева, К.А. Леонтьева, Н.Н. Гуделева, Г.М. Хусурова, К.А. Уразов

Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы қ.,
Қазақстан Республикасы

ШЫНЫКӨМІРТЕГІ ЭЛЕКТРОДЫНДА КАДМИЙ ЖҰҚА ҚАБЫҚТАРЫН ЭЛЕКТРОТҰНДЫРУ КЕЗІНДЕГІ НУКЛЕАЦИЯ ҮРДІСІН ЗЕРТТЕУ

Аннотация. Күкірт қышқылы мен сульфосалицилді қышқыл негізіндегі электролиттерден шыныкөміртегі электрод бетінде жұқа қабықтарды тұндыру кезіндегі кадмийдің алғашқы электрокристаллизациялау сатысы зерттелді. Зерттеу хроноамперометрия әдісімен орындалды. Сәйкес электролиттерден шыны электродында алынған циклді вольтамперлі тәуелділіктері анализдеу негізінде тұндыру потенциалы таңдалды. Нуклеация типін анықтау үшін экспериментальді түрде кадмийдің тұндыру тоғының уақытқа тәуелділігі көрсетілді және көрсетілген координаттарда I/I_{\max} , t/t_{\max} (2 D тип) мен $(I/I_{\max})^2$, t/t_{\max} (3D тип) нәтижелер анализденді. Электротұндырудың бірінші секундынан бастап кадмий кристалдары 3 D типі бойынша аумақты өсетіні анықталды. Кадмийдің электротұндыру тоғының уақытқа тәуелділігін бислогарифмді $\lg I - \lg t$ анализдеу кезінде таңдалған потенциалдарда 2D нуклеацияның жоқ екенін расталды. Кадмийді шыныкөміртегі электродына шапшаң немесе үдемелі нуклеация механизмі бойынша тұндыру әдісін орындау мүмкіндігіне арналған экспериментті мәліметтер талданды. Кадмий тұнбасының аумақты өсуі шапшаң нуклеация механизмі бойынша жүретіні анықталды. Сульфосалицил қышқылының негізіндегі электролитте кадмий(II) иондарының диффузия коэффициенті күкірт қышқылының негізіндегі электролитке қарағанда 2 есе жоғары екені көрсетілді, оның себебі кадмийдің сульфосалицил қышқылымен комплекс түзуімен байланысты. Шыныкөміртегі электродында күкірт қышқылынан тұрақты потенциал -0,6В-те 15 мин аралығында 25°C-де алынған кадмий қабығының морфологиясы 100°C –де 20 минут ішінде күйдіруден кейін анықталды. Металл кадмийдің нано өлшемді бөлшектері аумақты болатыны дәлелденді.

Кілттік сөздер: хроноамперометрия әдісі, электротұндыру, нуклеация, кадмий.