

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
МЕДИ ПРИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

**Хазикова Л.А. (lupin91@mail.ru), Бочаров С.Н. (bocharovsergei@mail.ru),
Крючкова Л.Ю. (2106@list.ru)**

Санкт-Петербургское отделение. Санкт-Петербургский Государственный Университет

EFFECT OF TEMPERATURE ON THE MORPHOLOGICAL FEATURES OF
COPPER IN ELECTROCRYSTALLIZATION

**Khazikova L.A. (lupin91@mail.ru), Bocharov S.N. (bocharovsergei@mail.ru),
Kryuchkova L.Yu. (2106@list.ru)**

Saint Petersburg branch. Saint Petersburg State University

Форма кристаллов является одним из важнейших свойств природных минералов, и ее особенности используются для реконструкции условий минералообразования. При монотонном характере зависимости формы от условий, зависимость кинетики роста граней от температуры носит сложный вид, на ней выделяются температурные области, где скорость роста испытывает резкое изменение («кинетические аномалии»). Аномалии были открыты в 1967 г. В.В. Сипягиным и А.А. Черновым у солей $KClO_3$, $NaClO_3$ и сейчас известны для десятка веществ, в том числе, электрохимически осажденных Cu и Hg , а также у изоморфно-смешанных кристаллов $Na(Cl,Br)_3$.

Температурные аномалии роста кристаллов оказывают влияние на кинетические зависимые свойства кристаллов, такие как морфология и химический состав. Эти закономерности были установлены на примере роста водорастворимых соединений и универсальность влияния кинетических аномалий в других системах остается не ясной. Исходя из этого, была поставлена задача работы – изучить влияния температуры на морфологию электрохимического осадка меди.

Выбор модельной системы определяется наличием литературных данных о температурной зависимости скоростей осаждения меди в растворе меди купороса. Для экспериментов были взяты температуры, соответствующие максимумам (48.8 и 49.6 °С) и минимумам (49.2 °С) скоростей роста кристаллов меди. Суть экспериментов состояла в получении электрохимического осадка меди при фиксированных условиях (концентрация раствора, время осаждения, значение равновесного потенциала) и изучении его морфологии ex-situ методом АСМ.

Осаждение меди проводили в растворе медного купороса, концентрацией 10 г на 100 г воды (реактив ч.д.а., вода монодистиллят) с добавлением 1 мл 0.1 М серной кислоты на 100 мл раствора при перенапряжении 100 мВ, в

течение 5 мин. Полученный электрохимический осадок изучался методом атомно-силовой микроскопии на СЗМ NTEGRA Prima в полуконтактном режиме. Данные полученные при исследовании АСМ статистически обрабатывались в программе NOVA при этом был получен следующий набор параметров: шероховатость поверхности по пяти выбранным максимальным высотам и впадинам, (S_z , нм), размах высот (S_y , нм), величина средней шероховатости (S_z , нм), отклонение от среднего значения высот, (D).

Электрохимический осадок меди, полученный при осаждении при разных температурах морфологически различен. Так, при температуре 48.8 °С поверхность покрыта ограниченными одиночными кристаллитами удлиненной формы с размером 1-2 мкм и характеризующимися наличием преимущественной ориентировки (рис. 1). При температуре 49.2 °С (рис. 2), поверхность покрыта кристаллитами с размером 0.5-2.5 мкм, где на более крупных, частично ограниченных кристаллах сидят мелкие, размером около 0.2 мкм округлые кристаллиты. При температуре 49.6 °С поверхность покрыта хорошо ограниченными одиночными кристаллитами с размером 1-10 мкм, имеющими форму октаэдра (рис.3).

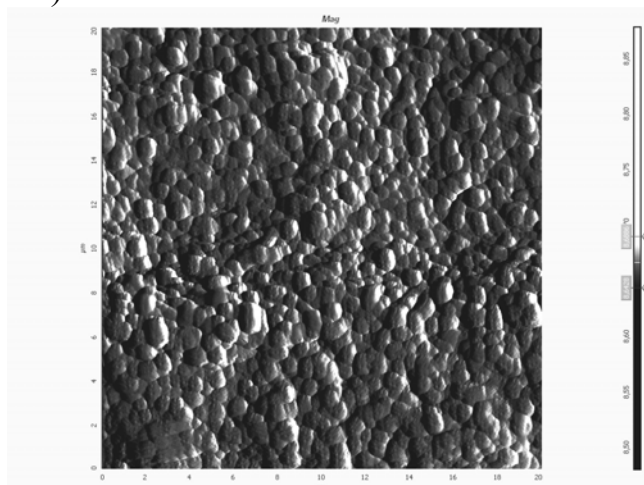


Рис. 1. Поверхность электрода. $T_{\text{осажд.}}=48.8\text{ }^{\circ}\text{C}$. Полуконтактный метод рассогласования.

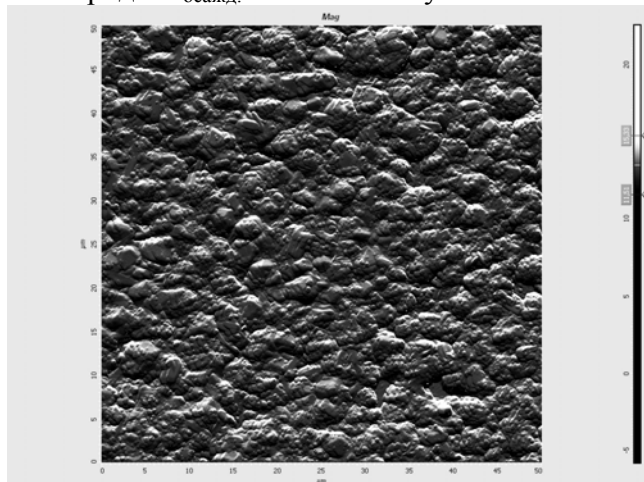


Рис. 2. Поверхность электрода. $T_{\text{осажд.}}=49.2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Полуконтактный метод рассогласования.

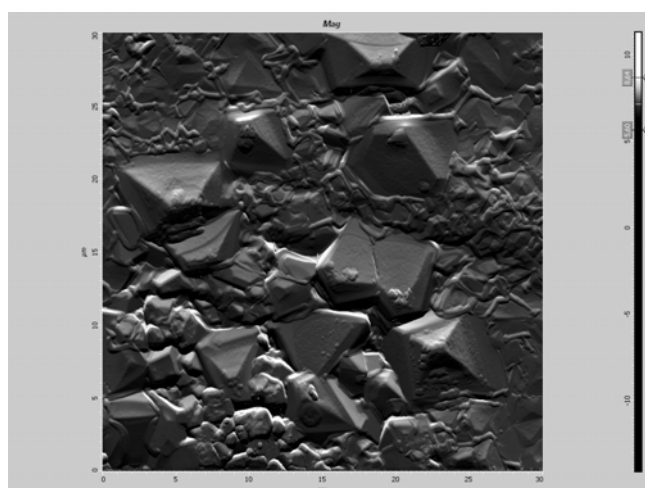


Рис. 3. Поверхность электрода. $T_{\text{осажд.}}=49.6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Полуконтактный метод рассогласования.

Результаты статистической обработки изображений приведены в таблице. Видно, что параметры при 48.8 и 49.6 $^{\circ}\text{C}$ близки между собой и отличаются от параметров для температуры 49.2 $^{\circ}\text{C}$. При этом параметры для температуры 48.8 $^{\circ}\text{C}$, кроме дисперсии, могут рассматриваться как промежуточные для температур 49.2 и 49 $^{\circ}\text{C}$. Эти результаты хорошо согласуются с данными по кинетике кристаллизации меди. Так, скорость осаждения при температуре 48.8 $^{\circ}\text{C}$ является промежуточной, в то время как скорость роста при температуре 49.2 $^{\circ}\text{C}$ является минимальной, а при 49.6 $^{\circ}\text{C}$ – максимальной.

Табл. Статистические характеристики электрохимического осадка меди.

Хар-ка	48.8, $^{\circ}\text{C}$	49.2, $^{\circ}\text{C}$	49.6, $^{\circ}\text{C}$
Sz, nm	840	1335	820
Sa, nm	220	305	180
D	815	1250	1030
Sy, nm	1680	2680	1635

Таким образом, статистические характеристики морфологии электрохимического осадка меди меняются с температурой не монотонно и согласованно с кинетикой кристаллизации меди. В то же время, малое количество данных и низкая их плотность по температуре не позволяют уверенно судить о характере изменения морфологии с температурой.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента для молодых кандидатов наук (МК-442.2009.5).