

Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук

На правах рукописи

Руднев Александр Викторович

**Электросорбция и нуклеация меди на платиновых электродах
в присутствии ацетонитрила.**

02.00.05 - электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 2007

Работа выполнена в Лаборатории строения поверхностных слоев Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук.

Научный руководитель

доктор химических наук

Данилов Алексей Иванович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Цирлина Галина Александровна

доктор химических наук

Маршаков Андрей Игоревич

Ведущая организация

**Российский химико-технологический
университет им. Д.И.Менделеева**

Защита состоится 2 октября 2007 г. в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 002.259.03 по химическим наукам при Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук по адресу: 119991 Москва, ГСП-1, Ленинский пр., 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук

Автореферат разослан ____ августа 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук



Корначева Г.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Процессы электрохимической адсорбции и нуклеации металлов на инородных подложках имеют важное фундаментальное и прикладное значение, их изучение весьма актуально, поскольку модифицирование поверхности электродов наноразмерными объектами (монослои, островковые пленки, квантовые точки и проводники) стало одним из основных направлений развития электрохимической нанотехнологии. Процесс электрокристаллизации меди интересен в качестве модельной системы для изучения сложных электрохимических процессов со стадийным разрядом ионов.

Органические вещества часто используют в качестве добавок в электролиты (в том числе и в сернокислые электролиты меднения) для модификации свойств гальванических покрытий, например, для получения мелкокристаллических, блестящих, декоративных, пластичных, коррозионно-стойких осадков и т.д. Закономерности соадсорбции адатомов, органических молекул, воды и анионов, формирования и роста зародышей новой фазы в условиях конкурентной адсорбции компонентов раствора имеют фундаментальное значение, их понимание служит основой для осмысленной разработки современных технологий в области нанoeлектроники и дизайна электрокатализаторов. Хотя адсорбция ацетонитрила (AcN) довольно подробно изучена с помощью циклической вольтамперометрии и различных видов спектроскопии, в литературе имеются противоречивые данные по стабильности ацетонитрила на платине. Данных по механизму начальных стадий электроосаждения металлов в присутствии органических добавок пока явно недостаточно.

Очень мало информации о кинетике и механизме электрокристаллизации металлов на монокристаллических поверхностях, имеющих места с различной энергией адсорбции (террасы определенной ширины, ступени нужной ориентации, контролируемая концентрация кинк-позиций). Адсорбция водорода, анионов, адатомов металла весьма чувствительна к кристаллографической структуре поверхности электрода. Для выявления взаимосвязи структуры и реакционной способности нанообъектов требуется комплексное изучение влияния структуры и природы подложки на процессы адсорбции и фазообразования. Эти вопросы в значительной мере могут быть прояснены при использовании современных методов исследования, таких как сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) и атомно-силовая микроскопия (АСМ). Кроме того, использование монокристаллических электродов позволяет формировать упорядоченные наноразмерные массивы, а варьирование природы электрода и структуры его поверхности обеспечивает получение важной информации о кинетике и механизме изучаемых процессов и более надежную интерпретацию экспериментальных данных.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 04-03-32336 "Формирование наноструктур (адсорбция и нуклеация) на монокристаллических электродах в водно-органических растворах", программы Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» (проект "Физикохимия процессов формирования наночастиц и наноструктур на межфазных поверхностях"), гранта Президента РФ (грант НШ-658.2003.3), в соответствии с планом фундаментальных исследований ИФХЭ РАН (номер государственной регистрации № 01200506534).

Цель работы. Основной целью диссертационной работы является установление механизмов влияния адсорбции AcN на начальные стадии электрокристаллизации меди с учетом природы и структуры подложки (поликристаллические электроды и поверхности монокристаллов с контролируемым соотношением адсорбционных мест на террасах и моноатомных степенях), адсорбции анионов, формирования адатомных слоев и закономерностей образования промежуточных частиц при стадийном разряде ионов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- определить особенности адсорбционного поведения ацетонитрила на подложках различной природы (платина, золото, стеклоуглерод) и структуры (поликристаллические электроды, базисные грани (111), ступенчатые поверхности с террасами (111) различной ширины и ступенями с ориентацией (100) и (110)) в фоновом электролите;
- изучить кинетику и механизм формирования адатомных слоев (UPD) и трехмерной нуклеации меди на различных подложках в растворах с добавками ацетонитрила широкого диапазона концентраций, а также в растворах различной кислотности;
- выявить закономерности образования однозарядных ионов меди в растворах с различным содержанием ацетонитрила (0.004-2400 мМ), а также их роль в процессах UPD и трехмерной нуклеации.

Научная новизна и практическая значимость. Проведенные исследования являются новыми. Электрохимическими методами и методом *in situ* ИК-спектроскопии (FTIRS) изучено адсорбционное поведение ацетонитрила на платиновых электродах различной структуры и показана важная роль структурного фактора (ширина террас (111) и ориентация ступеней) в процессах конкурентной адсорбции водорода, анионов и органических молекул.

Впервые проведено подробное исследование начальных стадий кристаллизации меди на платиновых электродах различной структуры (в том числе на ступенчатых гранях монокристаллов), на $\text{Au}(111)$ и стеклоуглероде (СУ) из сернокислых растворов с добавками ацетонитрила 0.004-2400 мМ AcN . Обнаружено явление увеличения скорости UPD и фазового электроосаждения меди на платине в присутствии небольшого количества органической добавки (≤ 200 мМ AcN). Показано, что формирование монослоя адатомов на

Pt(poly) происходит путем двумерного островкового роста. Для Pt(111) в растворах с умеренными концентрациями АсN обнаружена и проанализирована экстремальная зависимость количества осадка меди от перенапряжения, реализуемая в условиях смешанной кинетики. Установлены закономерности образования промежуточных частиц на различных электродах в АсN-содержащих растворах. С помощью зондовой микроскопии показана корреляция между морфологией осадка и потенциостатическими транзидентами тока.

Исследования проведены на мировом уровне в условиях высокой чистоты с использованием современных методов исследований и автоматизированного оборудования. Анализ результатов проводился с учетом современных литературных данных.

Работа по сути является фундаментальной. Проведенные исследования могут служить основой для дальнейших работ в области изучения строения двойного электрического слоя (ДЭС) и начальных стадий электрокристаллизации металлов в присутствии органических добавок, а также процессов адсорбции и электрохимической нуклеации металлов на высокоиндексных гранях монокристаллов. Результаты работы дают возможность управления скоростью адсорбции и нуклеации меди на подложках различной природы и структуры, а также морфологией фазовых осадков.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на 55-ой (Салоники, Греция, 2004), 56-ой (Бусан, Корея, 2005), 57-ой (Эдинбург, Англия, 2006) ежегодных конференциях Международного Электрохимического Общества, на Международной конференции «Физико-химические основы новейших технологий XXI века» в Москве (2005), на VIII Международном Фрумкинском симпозиуме «Кинетика электродных процессов» в Москве (2005), на Международном симпозиуме «Упорядоченные и разупорядоченные наноструктуры» в г. Солнечный Берег, Болгария (2006), на Конференции молодых ученых в ИФХЭ РАН, Москва (2006, диплом I степени).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи и 6 тезисов докладов.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Первая глава представляет собой литературный обзор. Вторая глава содержит описание используемого оборудования и методик проведения экспериментов. В третьей главе проанализированы и обсуждены основные результаты.

Диссертационная работа изложена на 198 страницах, содержит 97 рисунков и 9 таблиц. Список литературы содержит 173 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обосновывается актуальность исследования, сформулированы цель работы и положения, выносимые на защиту, отражена научная новизна и практическая значимость.

В **Литературном обзоре** рассмотрены основы теории фазообразования, механизмы формирования адатомных слоев, данные по влиянию ацетонитрила на электрохимическое поведение поликристаллических платиновых электродов и граней монокристаллов Pt(hkl) (h, k, l - индексы Миллера) в условиях конкурентной адсорбции анионов, водорода, адатомов металлов, кислорода и молекул AcN, методы изучения начальных стадий электрокристаллизации.

В главе **Методика эксперимента** описаны электроды, реагенты и оборудование, используемые в работе, методики исследования, в том числе комбинирование электрохимических методов с методами сканирующей зондовой микроскопии и ИК-спектроскопии, подготовка зондов для СТМ-экспериментов. Ступенчатые монокристаллы Pt(hkl) высокого качества с контролируемой шириной террас и ориентацией ступеней были приготовлены в лаборатории профессора Хуана Фелью (Университет г. Аликанте, Испания) с использованием методики, разработанной Клавилье.

В **Результатах и обсуждении** представлены основные экспериментальные данные, проведен их подробный анализ и предложены объяснения наблюдаемых явлений.

Изучение адсорбционного поведения ацетонитрила на электродах различной природы и структуры в фоновом электролите 0.5 М H₂SO₄.

Для анализа влияния ацетонитрила на процессы электрокристаллизации меди необходима информация о закономерностях адсорбции AcN на поверхности изучаемых электродов в отсутствие ионов меди: область потенциалов адсорбции AcN, взаимодействие молекул поверхностно-активного адсорбата с анионами и возможность электрохимических превращений AcN. С этой целью были зарегистрированы ЦВА различных электродов в фоновом электролите 0.5 М H₂SO₄ с добавками ацетонитрила.

На Pt(111) (СТМ-изображение на рис.1а, видны ступени моноатомной высоты, средняя ширина террас более 100 нм) адсорбированный AcN частично блокирует места для адсорбции водорода при $E < 0.3$ В (кривые 3,5 на рис.1б). Острые пики фазового перехода в адсорбционной решетке сульфата при 0.42 В (все потенциалы приведены отн. НВЭ) исчезают при $[AcN] \geq 0.02$ мМ, вместо них наблюдаются почти обратимые пологие пики в области потенциалов 0.3-0.6 В, которые в литературе приписывались процессу обратимого восстановления-окисления AcN. Однако с увеличением $[AcN]$ заряд, протекающий в ходе этого процесса, снижается (рис.1). Сопоставление ЦВА Pt(111) и ступенчатых граней Pt(hkl) показывает, что пики при 0.3-0.6 В соответствуют в основном процессам адсорбции-десорбции (би)сульфата, которые в присутствии AcN происходят при более положительных потенциалах (с увеличением $[AcN]$ пологие пики адсорбции-десорбции сульфата на 16-

атомных террасах Pt(17 15 15) снижаются и смещаются вправо, а при 200 мМ АсN исчезают полностью, рис. 1г). Проведенные эксперименты (циклическая вольтамперометрия и *in situ* ИК-спектроскопия) показали, что молекулы АсN в растворе серной кислоты в области потенциалов 0.03-0.90 В адсорбированы на поверхности Pt(111) и блокируют часть адсорбционных мест для водорода и анионов (би)сульфата.

ЦВА для Pt(17 15 15) (СТМ-изображение на рис.1в - террасы (111) шириной в 16 атомов и параллельные ступени монокатомной высоты с ориентацией (100)) показывают, что в первую очередь АсN блокирует адсорбционные места на ступенях (рис.1г) - пики адсорбции-десорбции водорода на ступенях (100) при 0.23 В полностью исчезают даже при низком содержании АсN в растворе (кривая 2 на рис.1г). В этих условиях заблокированы частично и 16-атомные террасы (низкие токи UPD водорода при $E < 0.3$ В). В присутствии 200 мМ АсN

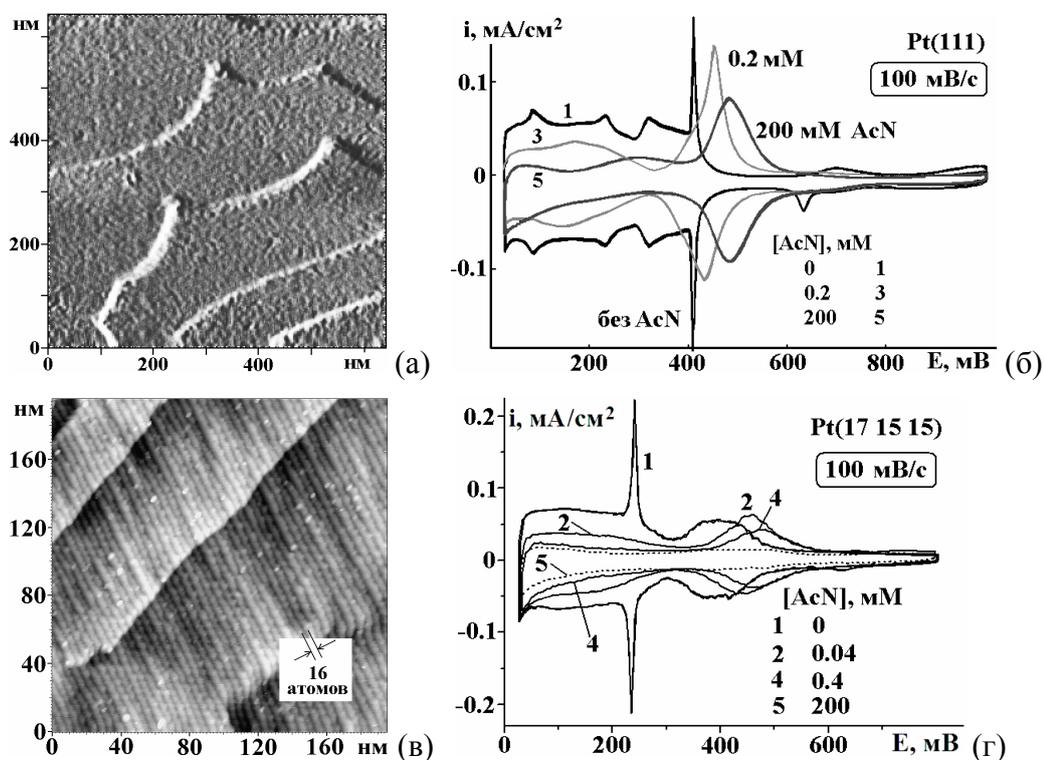


Рис. 1. СТМ-изображения поверхности Pt(111) (а) и Pt(17 15 15) (в). Шкала высот 1.2 нм. ЦВА Pt(111) (б) и Pt(17 15 15) (г) в растворе 0.5 М H₂SO₄ с добавками АсN (мМ): 1 - 0, 2 - 0.04, 3 - 0.2, 4 - 0.4, 5 - 200. Скорость развертки потенциала $V=100$ мВ/с.

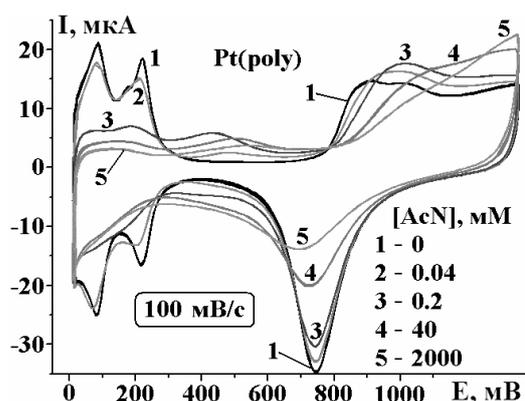


Рис. 2 ЦВА Pt(poly) электрода в растворе 0.5 М H₂SO₄ без добавки АсN (кривая 1) и с добавками АсN, мМ: 2 - 0.04; 3 - 0.2; 4 - 40; 5 - 2000. $V=100$ мВ/с.

заблокирована практически вся поверхность электрода. Однако при такой же концентрации добавки на широких террасах Pt(111) остается довольно много адсорбционных мест для водорода и анионов (кривая 5 на рис.1б), что демонстрирует важную роль структурного фактора в процессах конкурентной адсорбции водорода, анионов и органических молекул. Данные *in situ* ИК-спектроскопии также свидетельствуют о более высокой адсорбции AcN на ступенчатой грани Pt(17 15 15) по сравнению с широкими террасами Pt(111).

Адсорбированный AcN прочно связан с поверхностью поликристаллической платины (Pt(poly)) и блокирует значительное число адсорбционных мест для адатомов водорода и анионов при $E < 0.3$ В (рис. 2). При $[AcN] \geq 0.2$ мМ сульфат адсорбируется при более положительных потенциалах (пологие пики ЦВА при 0.3-0.6 В), чем в растворе без добавки. Заряд, протекающий при адсорбции, и количество сульфата на поверхности снижаются по мере роста $[AcN]$. Начальные стадии адсорбции кислорода при 0.8-0.9 В заторможены, однако при более положительных потенциалах ацетонитрил вытесняется кислородом и протекают повышенные анодные токи.

На Au(111) AcN адсорбируется значительно слабее, чем на платине. Профили ЦВА даже в присутствии 200 мМ AcN изменяются незначительно. AcN начинает адсорбироваться на катодном скане и десорбируется на анодном при потенциале около 0.9 В.

Признаков электрохимических превращений AcN на Pt и Au при $E < 1$ В не обнаружено, однако при $E > 1$ В возможны окисление AcN и десорбция продуктов (для Pt(poly) заряд, протекающий за время анодных сканов, превышает катодный заряд ЦВА на несколько процентов).

Начальные стадии электрокристаллизации меди на монокристаллах платины в присутствии ацетонитрила.

Для изучения влияния AcN на кинетику процессов UPD и фазового осаждения меди использовали циклическую вольтамперометрию в растворе 0.5 М H₂SO₄ + 0.01 М CuSO₄. Небольшие добавки AcN 0.04-4 мМ ускоряют первую стадию UPD меди - на Pt(111) это формирование соадсорбционной решетки адатомов Cu с анионами (би)сульфата ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° (катодные токи при 0.6 В растут, рис. 3а). Причиной ускорения являются локальные электростатические эффекты в ДЭС при специфической адсорбции электроотрицательных частиц (CN-группы ацетонитрила) на положительно заряженной поверхности платины. Наряду с ускорением первой стадии UPD, AcN тормозит вторую, фазовый переход образования эпитаксиального монослоя (МС) адатомов меди Cu(1x1) из решетки ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°, за счет частичного замещения сульфата в решетке ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° на прочно связанные с Pt молекулы AcN (кривая 4, рис. 3).

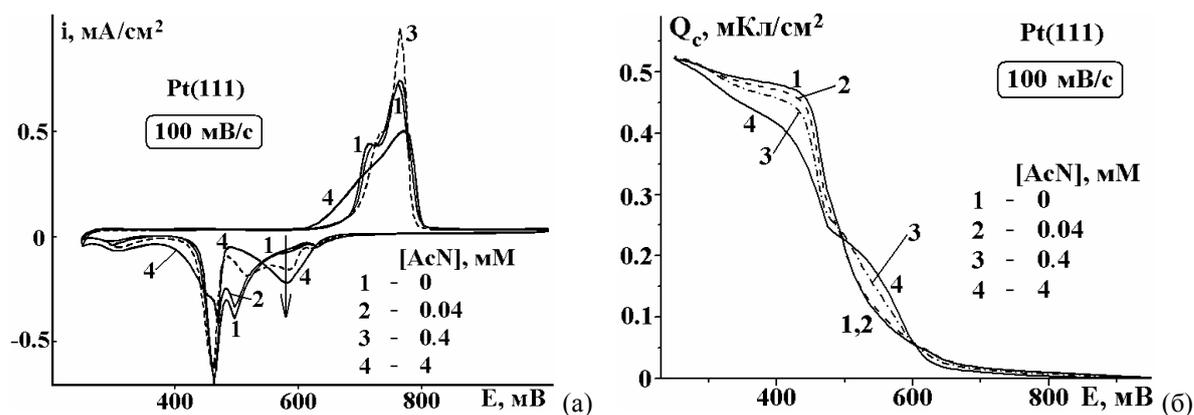


Рис. 3. Влияние адсорбции AcN на кинетику UPD меди на электроде Pt(111) при 100 мВ/с. ЦВА (а) и результаты интегрирования катодных сканов (б). Концентрация AcN в растворе, мМ: 1 - 0, 2 - 0.04, 3 - 0.4, 4 - 4.0.

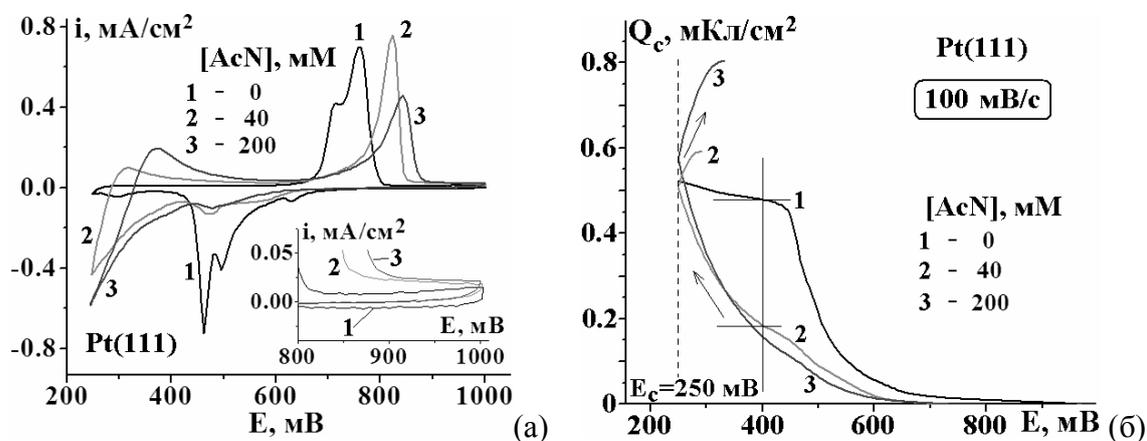


Рис. 4. Влияние адсорбции AcN на кинетику UPD меди на электроде Pt(111) при 100 мВ/с (а) и результаты интегрирования катодных токов (б). Вставка на рис. 4а - фрагменты анодных участков ЦВА в увеличенном масштабе. Пунктиром показан момент смены направления развертки потенциала. Концентрация AcN в растворе, мМ: 1 - 0, 2 - 40, 3 - 200.

При высоких концентрациях AcN в растворе и на поверхности платины процесс UPD меди заторможен (рис. 4). Если в чистом растворе при 0.4 В монослой меди почти сформирован, то для $[AcN]=40$ мМ при этом потенциале имеется лишь около 0.4 мС Cu_{ad} (рис. 4б). Имеет место конкурентная адсорбция между органическими молекулами и адатомами меди, которые постепенно вытесняют AcN с поверхности Pt электрода.

На катодном скане повышенные токи вблизи равновесного потенциала меди (0.25 В), обусловлены как осаждением адатомов меди, так и восстановлением Cu^{2+} до Cu^+ (из литературы известно, что AcN стабилизирует ионы Cu^+ в растворе в результате образования комплексов $Cu(AcN)_x^+$). Анодные пики при $E < 0.4$ В в растворах с добавкой обусловлены окислением ионов Cu^+ , поступающих на поверхность Pt из приэлектродного слоя раствора.

Стоит отметить, что вследствие повышенного количества дефектов монослоя $Cu(1 \times 1)$ в растворе с 4 мМ AcN анодный процесс десорбции меди начинается при менее положительном потенциале по сравнению с меньшими концентрациями добавки (кривая 4, рис. 3а). Для

[AcN]=40 и 200 мМ (кривые 2,3 на рис. 4а) заряды, протекающие при десорбции Cu, соответствуют ≈ 0.9 и 0.8 МС, и можно ожидать еще более высокую дефектность адслоя, однако пик десорбции регистрируется при более положительных потенциалах. Этот эффект обусловлен стабилизирующим действием достаточно большого количества молекул AcN, адсорбированных на слое адатомов меди.

При изучении механизма формирования адслоя на грани Pt(775) (террасы (111) шириной в 6 атомов и параллельные ступени моноатомной высоты с ориентацией (110)) в растворе сернокислой меди установлено, что первой стадией процесса является одномерное декорирование ступеней (110) адатомами меди при $E > 0.65$ В (рис.5а). Заряд Q_1 , протекающий в ходе этого процесса, составляет около 1/6 от заряда $(Q_1+Q_2)=0.48$ мКл/см², протекающего при образовании монослоя меди на 6-атомных террасах (111) электрода Pt(775)=Pt(S)-6(111)x(110) при $E > 0.4$ В (рис.5а). При 0.3-0.4 В происходит вторичное декорирование ступеней, частично заблокированных адатомами Cu (заряд Q_3 этого процесса близок к величине Q_1). В результате отталкивания между атомами меди, имеющими частичный положительный заряд, энергия адсорбции в данном случае меньше, чем при осаждении на террасах. Аналогичные результаты были получены для Pt(554)=Pt(S)-9(111)x(110) с 9-атомными террасами и ступенями (110) ($Q_1+Q_2 \approx 9Q_1 \approx 9Q_3$). Подобным образом формируется монослой меди на Pt(111) и ступенчатых гранях Pt(S)-n(111)x(100) в кислых растворах.

На Pt(775) в присутствии 0.04 мМ AcN слегка ускоряется декорирование ступеней (110) - наблюдается положительный сдвиг катодного пика при 0.67 В (кривая 2 на рис.5б), вероятно, вследствие локальных электростатических эффектов в ДЭС и ослабления адсорбции сульфата на ступенях. При увеличении [AcN] (например, до 4 мМ, кривая 3 на рис.5б) наблюдается торможение осаждения адатомов (отрицательный сдвиг катодных пиков, медь должна вытеснить молекулы AcN со ступеней и террас) и десорбции меди (положительный

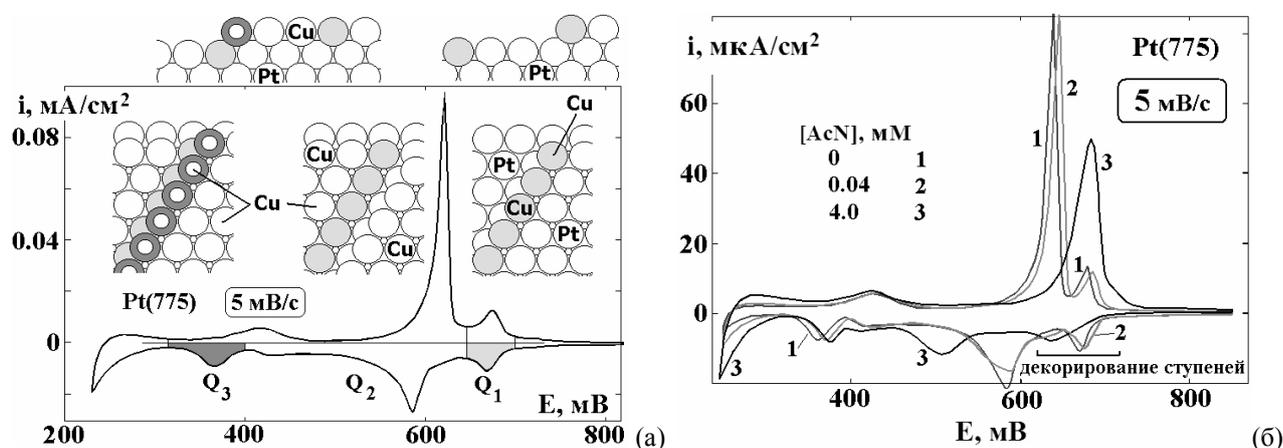


Рис. 5. (а) - ЦВА Pt(775) в растворе сернокислой меди при pH 0.3. (б) - Влияние адсорбции AcN на кинетику UPD меди на Pt(775). Концентрация AcN, мМ: 1 - 0, 2 - 0.04, 3 - 4.

сдвиг анодного пика, т.е. стабилизация адслоя меди адсорбированными на нем молекулами ацетонитрила). При $[\text{AcN}] \geq 40$ mM прочно адсорбированный ацетонитрил не позволяет сформироваться полному монослою адатомов меди. Для Pt(17 15 15) и Pt(755) в присутствии 0.04-200 mM AcN происходит торможение UPD меди, причем для грани с более узкими террасами (большей концентрацией ступеней) этот эффект выражен сильнее. Торможение первичного декорирования ступеней адатомами Cu происходит сильнее для ступеней (100).

ЦВА с переменным катодными пределами $E_c = 0.05-0.10$ В показывают, что для 0.4-40 mM AcN в растворе скорость осаждения металлической меди на Pt(111) выше, чем в отсутствие добавки. Локальные электростатические эффекты на межфазной границе обеспечивают повышенную скорость восстановления ионов меди и роста осадка.

Для раствора без добавки и в присутствии 40 и 200 mM AcN были получены серии потенциостатических транзиентов тока осаждения меди при потенциалах 0.05-0.25 В в течение 50 с (рис.6). После регистрации транзиентов тока осадок растворяли при постоянном потенциале 0.3 В (рис.6б), либо потенциал линейно увеличивали (100 мВ/с) до 1.0 В и фиксировали анодные ветви ЦВА при растворении осадка и/или окисления Cu^+ . В растворе без AcN с уменьшением потенциала осаждения E_{dep} (с ростом катодного перенапряжения η) токи роста осадка монотонно увеличиваются (кривые 1,3 на рис.6б). Эта ситуация характерна для диффузионного контроля роста или режима смешанной кинетики с перекрыванием диффузионных зон. При $[\text{AcN}] = 40$ mM с увеличением η токи роста осадка снижаются (кривые 3,4, $t > 5$ с), транзиенты пересекаются друг с другом (рис.6а). Следует отметить, что токи существенно выше, чем в растворе без добавки AcN.

Результаты интегрирования транзиентов тока и кривых растворения осадков (интегрировали пики анодных сканов ЦВА после осаждения при E_{dep}) показывают, что в растворе без AcN количество осадка монотонно увеличивается с ростом перенапряжения

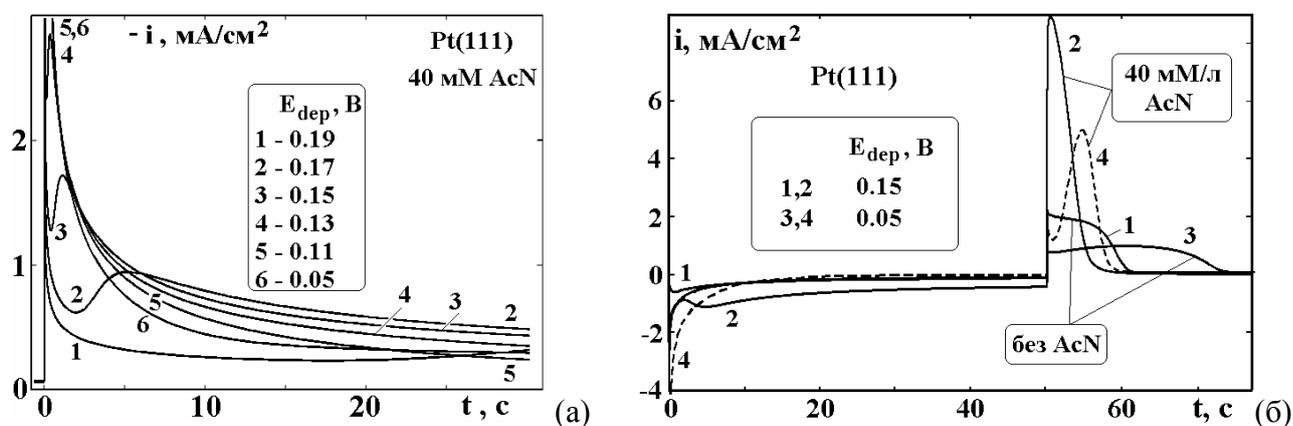


Рис. 6. Потенциостатические транзиенты тока осаждения металлической меди на Pt(111) ($t \leq 50$ с) и ее растворения при 0.3 В ($t > 50$ с). Потенциалы осаждения указаны на графиках. Концентрация AcN в растворе, mM: (а) - 40; (б) (1,3) - 0, (2,4) - 40.

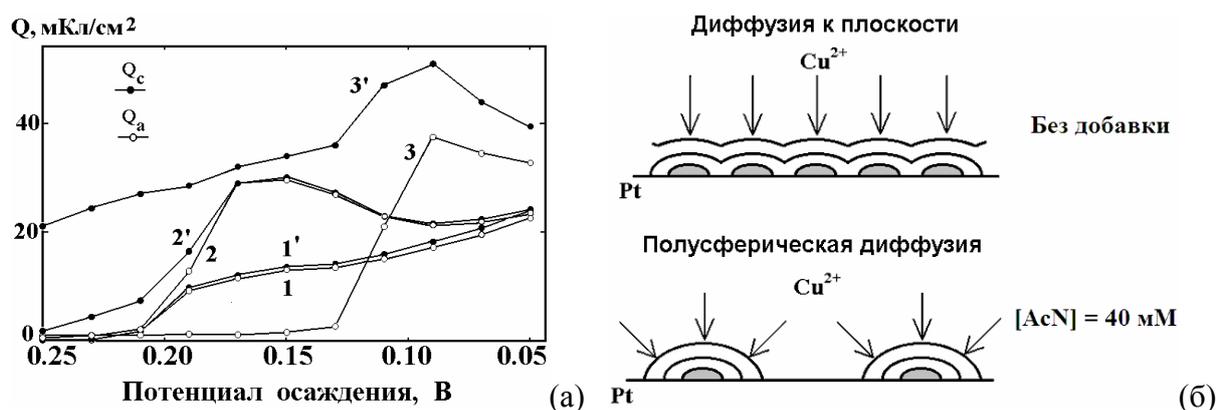


Рис. 7. (а) - Результаты интегрирования транзиев тока осаждения меди (Q_c , 1'-3') и кривых растворения осадков (Q_a , 1-3), полученных при разных потенциалах осаждения. Концентрация AcN в растворе, mM: 1,1' - 0, 2,2' - 40, 3,3' - 200. (б)- Схематичное изображение потока электроактивных ионов меди к электродной поверхности при линейной и полусферической диффузиях.

(кривые 1,1' на рис.7а). Анодные и катодные заряды примерно равны, процессы осаждения и растворения меди происходят практически со 100%-ным выходом по току.

В растворе с $[\text{AcN}] = 40 \text{ mM}$ при низких перенапряжениях ($E_{dep} > 0.17 \text{ V}$) катодные заряды выше анодных (кривые 2,2' на рис.7а), часть катодного тока расходуется на наработку ионов Cu^+ . Для $E_{dep} \leq 0.17 \text{ V}$ зависимости $Q_a(E_{dep})$ и $Q_c(E_{dep})$ практически совпадают, при $E_{dep} = 0.15 \text{ V}$ наблюдается максимум. Для $E_{dep} \leq 0.09 \text{ V}$ снова наблюдается увеличение зарядов. Аналогичный эффект мы впервые обнаружили при изучении кинетики осаждения меди на Pt(111) из растворов различной кислотности без добавок AcN.

Наличие этого максимума для растворов с добавками ацетонитрила можно объяснить следующим образом. Известно, что с увеличением перенапряжения возрастает скорость нуклеации и количество центров кристаллизации (зародышей), но может измениться лимитирующая стадия роста осадка - при низких η ток определяется скоростью переноса заряда (кинетический контроль), а при высоких - массопереносом (диффузионный контроль). Осаждение меди на платине происходит в условиях смешанной кинетики "диффузия + разряд", величина перенапряжения и длительность осаждения влияют на соотношение этих двух составляющих. Кроме того, скорость массопереноса зависит от морфологии растущего осадка. Как видно из рис.6, максимумы транзиев тока осаждения меди в растворе с AcN достигаются при больших временах, следовательно, образуется меньше зародышей (больше расстояния между ними), и перекрытие диффузионных зон происходит позднее, чем в чистом сульфатном растворе. В этом случае начальный рост кристаллитов контролируется смешанной кинетикой "полусферическая диффузия + перенос заряда". Следует отметить, что полусферическая диффузия обеспечивает больший поток электроактивных ионов к местам роста, чем диффузия к плоскости - такой режим реализуется после перекрытия зон

(рис.7б). Таким образом, повышенная скорость роста осадка меди в присутствии 40 мМ АсN для потенциалов осаждения 0.09-0.19 В (рис.6,7а) является следствием более интенсивного массопереноса благодаря образованию не слишком большого числа зародышей. Это подтверждается данными атомно-силовой микроскопии (рис.8а,б,г,д), на АСМ-изображениях видно, что при $E_{dep}=0.15$ В в растворе с добавкой образуется меньше зародышей, чем в растворе без добавки.

При $E_{dep}=0.05-0.07$ В количество осадка в растворах с 0-40 мМ АсN примерно одинаково (рис.7а). В этих условиях образуется большое количество центров кристаллизации (рис.8в,е), быстрое перекрывание диффузионных зон приводит к снижению скорости роста (рис.7а и кривые 3,4 на рис.6б) и элиминированию эффекта добавки.

В растворе с 200 мМ АсN осаждение фазовой меди начинается только при $E_{dep}=0.11$ В (существенное увеличение анодного заряда, кривая 3 на рис.7а). Однако даже при $E_{dep}=0.05$ В нарушен баланс катодного и анодного зарядов ($Q_k > Q_a$) вследствие значительного вклада процесса наработки ионов Cu^+ .

Анализируя потенциостатические кривые растворения осадков (рис.6б, $t > 50$ с), можно сделать следующие наблюдения. В растворе без добавки АсN транзиенты растворения соответствуют довольно компактным осадкам (наблюдается площадка тока), с уменьшением E_{dep} от 0.15 до 0.05 В степень компактности возрастает, осадок становится более однородным

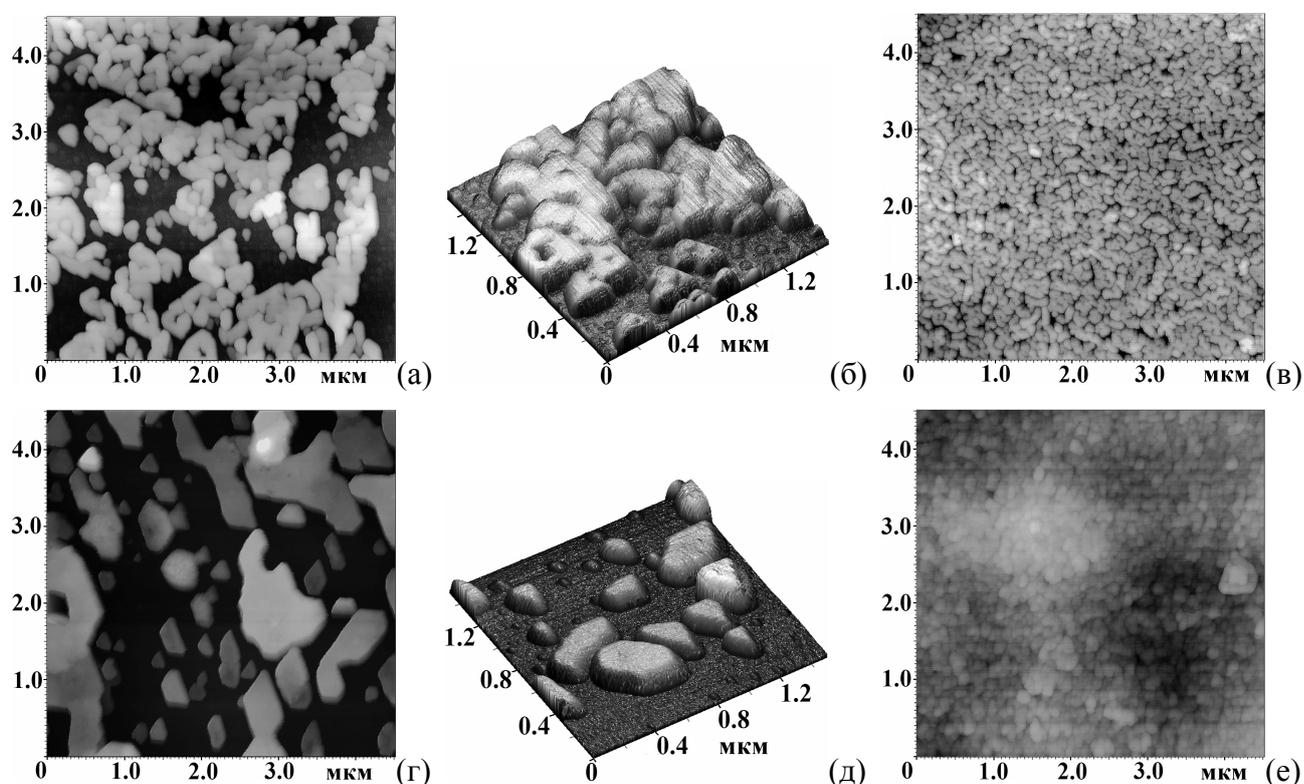
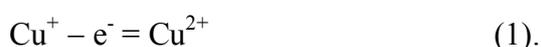


Рис. 8. Ex situ АСМ изображения осадков меди на Pt(111), полученных при потенциалах 0.15 В (а,б,г,д) и 0.05 В (в,е). Концентрация АсN в растворе, мМ: (а-в) - 0, (г-е) - 40. Вертикальный масштаб, нм: (а) - 95, (б) - 65, (в) - 40, (г) - 250, (д) - 110, (е) - 50.

(ток растворения снижается). Это согласуется с данными микроскопических исследований (рис.8а-в). В присутствии 40 мМ AcN кривые растворения резко отличаются от полученных в чистом растворе (как и АСМ изображения поверхности на рис.8). Наблюдается скачок тока, который свидетельствует о формировании островкового осадка.

**Особенности формирования адатомного слоя и нуклеации меди на
поликристаллической платине и стеклоуглероде в присутствии ацетонитрила.
Дисковый электрод с кольцом.**

Изучение влияния добавок AcN на начальные стадии электрокристаллизации меди на Pt(poly) и СУ проводили на вращающихся и неподвижных платиновом и стеклоуглеродном дисковых электродах с платиновым кольцом в растворе 0.5 М H₂SO₄ + 10 мМ CuSO₄. На кольцевом электроде поддерживали постоянный потенциал E_R=1 В (индекс "D" соответствует дисковому электроду, "R" - кольцевому), обеспечивающий протекание реакции



Для этих условий ток кольца I_R пропорционален количеству ионов Cu⁺, образующихся на диске по реакции



В фоновом растворе сульфата меди (рис.9, кривая 1) при линейной развертке потенциала со скоростью 100 мВ/с от 1.35 В происходит десорбция кислорода, и параллельно с этим процессом при 0.75 В начинается адсорбция меди и формирование соадсорбционных решеток с анионами Cu_θA_{1-θ}. Степень заполнения поверхности при циклировании в данных условиях θ_{Cu}<0.7 МС. В присутствии 0.04-4 мМ AcN в растворе катодные токи вблизи равновесного потенциала значительно возрастают, на анодном скане ЦВА возникает пик D₁, соответствующий разрушению островков или монослоя двумерной фазы Cu(1x1) при десорбции меди. В растворе с добавкой 4 мМ AcN формирование адслоя завершается в конце катодного скана, регистрируется пик A₁, наличие которого свидетельствует об

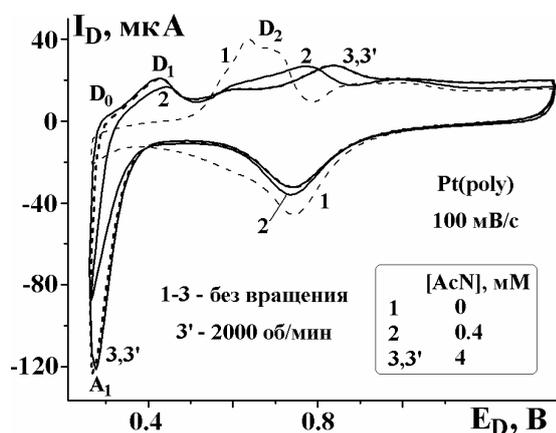


Рис. 9. Стационарные ЦВА Pt-диска в растворах 0.5 М H₂SO₄ + 10 мМ CuSO₄ + AcN. Концентрация AcN (мМ/л): 1 - 0, 2 - 0.4, 3,3' - 4. Скорость развертки потенциала 100 мВ/с. Кривая 3' зарегистрирована на вращающемся электроде (2000 об/мин), остальные - на неподвижном.

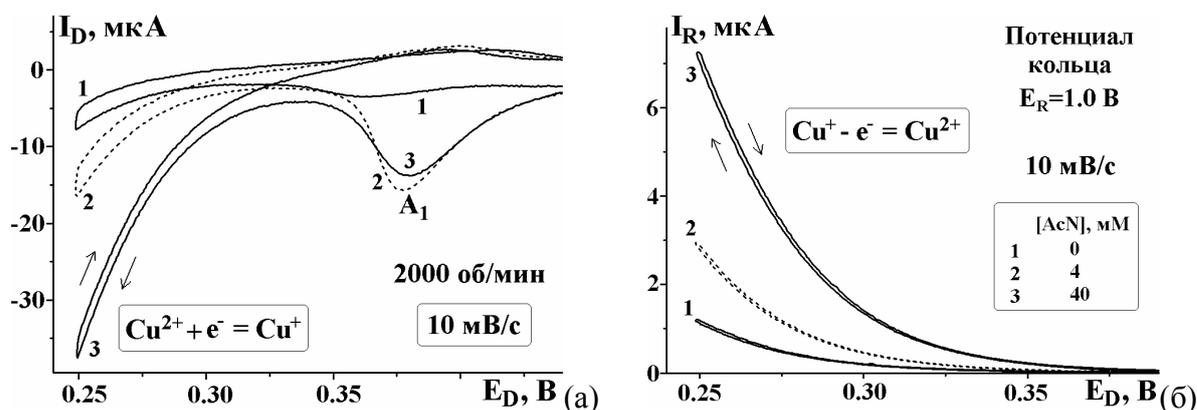


Рис. 10. Фрагменты ЦВА дискового (а) и кольцевого (б) электродов при $V=10$ мВ/с и $f=2000$ об/мин в растворе 0.5 М $H_2SO_4 + 10$ мМ $CuSO_4$ с добавками AcN, мМ: **1** - 0; **2** - 4; **3** - 40. Стрелками указано направление развертки потенциала.

осаждении в данных условиях полного (или близкого к полному) монослоя адатомов Cu. Эксперименты показали, что формирование монослоя адатомов происходит по механизму двумерного островкового роста.

Наряду с ускорением UPD меди наблюдается торможение десорбции адслоя, стабилизированного молекулами AcN, пик D_2 смещен в область более положительных потенциалов (кривые 2,3 на рис.9).

Сопоставление токов дискового и кольцевого электродов (рис.10) показывает, что с ростом [AcN] возрастает интенсивность процессов накопления ионов Cu^+ (повышенные катодные токи диска при $E < 0.35$ В, рис.10а) и соответствующего окисления их на кольце (рис.10б). Нарботка ионов однозарядной меди начинается после возникновения на поверхности электрода свободных адатомов Cu_{ad} (не связанных в прочные соадсорбционные решетки с анионами или молекулами AcN и не входящих в состав монослоя меди на платине), которые находятся в равновесии с ионами Cu^+



Их отвод из зоны реакции (диффузия Cu^+ из приэлектродного слоя в объем раствора, конвективный массоперенос или комплексообразование) приводит к протеканию одноэлектронной реакции (2) для поддержания равновесия (3). Скорость реакции (2) определяется интенсивностью отвода ионов Cu^+ от поверхности электрода.

Образование адслоя меди на стеклогуглероде при потенциалах положительнее обратимого медного электрода не обнаружено. При $E < 0.32$ В на поверхности СУ адсорбируется небольшое количество свободных адатомов Cu_{ad} , находящихся в равновесии с ионами Cu^+ . Однако в растворе, содержащем 200 мМ AcN, повышение катодного тока нарботки ионов Cu^+ начинается уже при ≈ 0.4 В. При этом потенциале на СУ свободные адатомы практически отсутствуют, и поэтому равновесие (3) маловероятно. В данном случае нарботка ионов Cu^+

происходит в результате протекания одноэлектронной реакции (2) вследствие положительного сдвига равновесного потенциала E_{eq} пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ - из литературы известно, что в сухом AcN ($[\text{H}_2\text{O}] < 0.1\%$) $E_{eq}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 1.34$ В. На Cu процесс наработки ионов Cu^+ протекает более интенсивно, чем на $\text{Pt}(\text{poly})$, как в чистом растворе, так и в растворе с добавками AcN . Основной причиной этого явления следует полагать различие в адсорбции молекул воды, анионов и ионов меди на поверхности Pt и Cu .

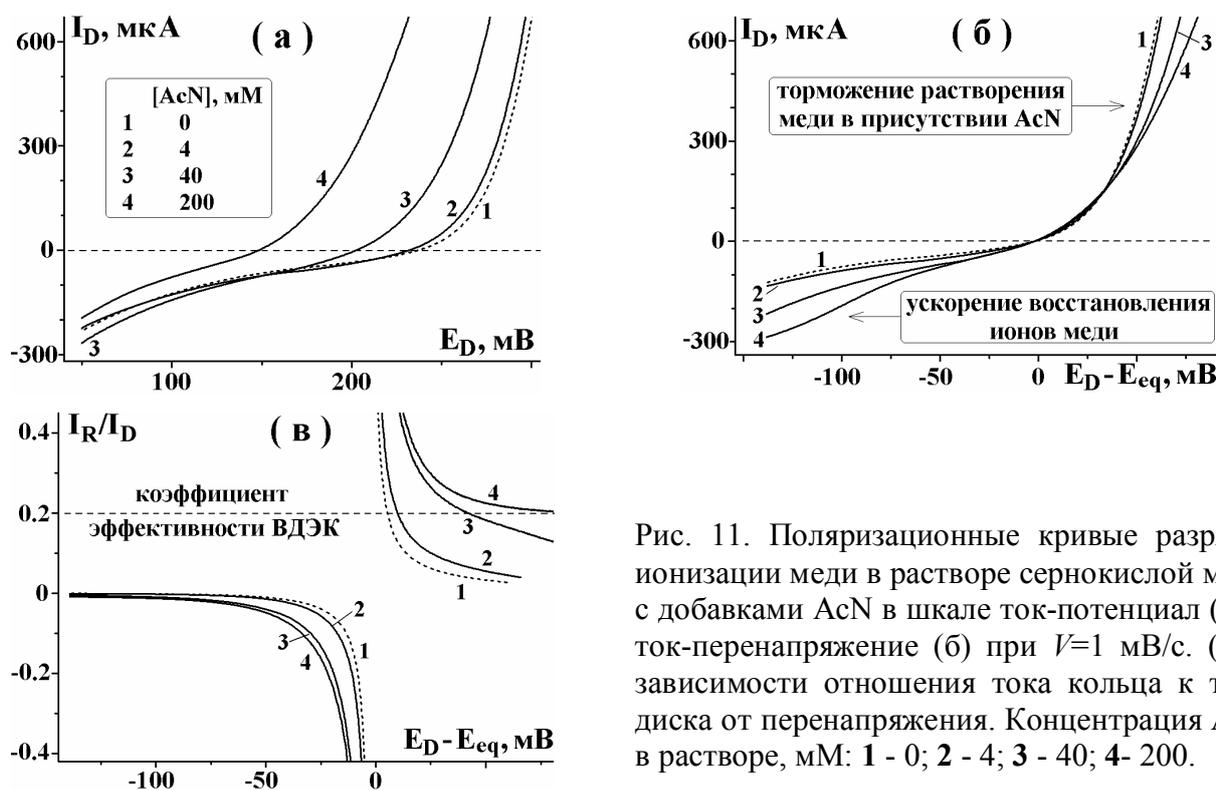


Рис. 11. Поляризационные кривые разряда-ионизации меди в растворе сернокислой меди с добавками AcN в шкале ток-потенциал (а) и ток-перенапряжение (б) при $V=1$ мВ/с. (в) - зависимости отношения тока кольца к току диска от перенапряжения. Концентрация AcN в растворе, mM: 1 - 0; 2 - 4; 3 - 40; 4 - 200.

В случае $[\text{AcN}] = 200$ mM квази-обратимый потенциал меди $E_{eq}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = 0.16$ В (рис.11а). Смещение поляризационных кривых омедненного платинового электрода обусловлено образованием комплексов однозарядной меди с AcN . В шкале "ток-перенапряжение" (рис.11б) видно, что с увеличением концентрации добавки восстановление ионов меди ускоряется, а анодный процесс растворения осадка тормозится. С ростом $[\text{AcN}]$ от 4 до 200 mM увеличивается вклад одноэлектронной реакции $\text{Cu} - e = \text{Cu}^+$ в анодном процессе растворения меди. Для 200 mM AcN при растворении осадка образуются в основном ионы Cu^+ , связанные в комплекс с ацетонитрилом - отношение I_R/I_D близко к величине 0.2, равной коэффициенту эффективности ВДЭК (кривая 4 на рис.11в, $E_D - E_{eq} \approx 70$ мВ). Поскольку при потенциалах осаждения величины I_R/I_D близки к нулю (то есть вклад процесса наработки ионов Cu^+ невелик, рис. 11в), можно сделать вывод о том, что в присутствии 4-200 mM AcN ускоряется осаждение фазовой меди (рис. 11б). ЦВА для $\text{Pt}(\text{poly})$ и Cu с переменным катодным пределом при 100 мВ/с также свидетельствуют об ускорении фазового осаждения

меди (ускоренный перенос заряда). Однако стадия нуклеации в растворах с добавкой заторможена за счет блокировки активных центров ацетонитрилом.

Начальные стадии электрокристаллизации меди на Pt(poly) и стеклоуглероде в присутствии большого количества AcN в растворе.

При $[AcN]=2$ М и циклировании потенциала в диапазоне 0.25-1.25 В со скоростью 100 мВ/с процесс UPD меди практически отсутствует. Небольшое увеличение анодных токов в области потенциалов 0.75–1.08 В на ЦВА в сернокислом растворе меди по сравнению с токами в фоновом растворе кислоты (кривые 2,8 на рис.12а), свидетельствует о наличии незначительного количества адатомов Cu на Pt(poly) электроде, интегрирование анодного скана с вычетом фоновой кривой дает $\theta_{Cu}=0.07$ МС. В присутствии 2 М AcN в приэлектродном слое и на поверхности электрода находится большое количество органических молекул. После присоединения первого электрона по реакции (2) образовавшиеся ионы Cu^+ комплексуются ацетонитрилом и уходят в объем раствора. В этом случае вероятность присоединения второго электрона и образования адатома очень низка.

После выдержек при потенциалах $E \leq 150$ мВ происходит увеличение анодных токов в области 1.0 В (рис.12б). Таким образом, во время выдержек наряду с наработкой ионов Cu^+ происходит и процесс накопления адатомов меди, причем с уменьшением потенциала выдержки степень заполнения (≈ 0.6 МС) слегка возрастает (рис. 12б).

ЦВА Pt(poly) с различными катодными пределами для раствора с 2 М AcN представлены на рис. 13а. Высокие катодные токи при $E_D = -0.25 \div -0.05$ В на катодном скане соответствуют выделению водорода на платине (на анодном скане кривой 1 рис.13а отсутствует пик

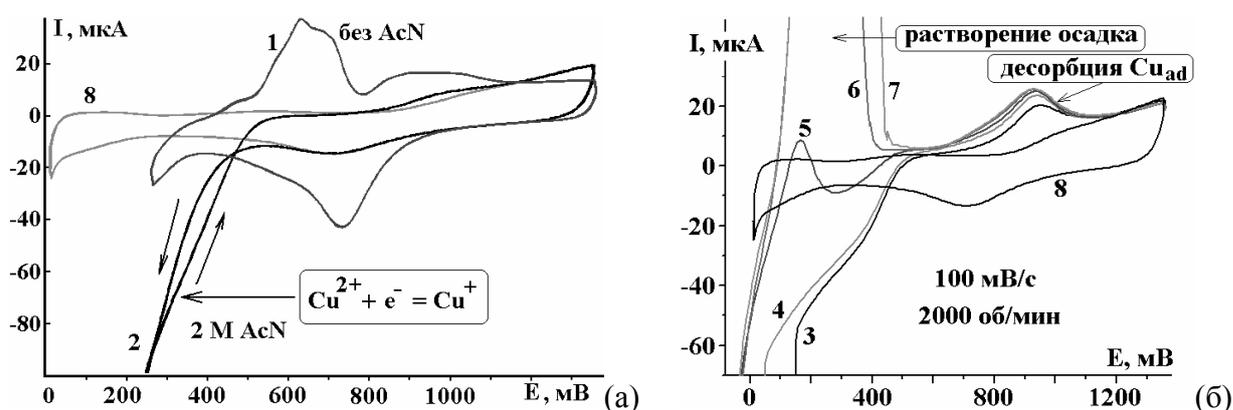


Рис. 12. (а) - ЦВА вращающегося (2000 об/мин) Pt(poly) электрода в растворе 0.5 М H_2SO_4 + 10 мМ $CuSO_4$ (1) и с добавкой 2 М AcN (2). (б) - фрагменты анодных сканов ЦВА в растворе сульфата меди с добавкой 2 М AcN, полученные после выдержки 20 с при различных потенциалах, мВ: 3 – 150, 4 – 50, 5 – -50, 6 – -150, 7 – -250. Кривая 8 получена в растворе 0.5 М H_2SO_4 + 2 М AcN. $V=100$ мВ/с.

растворения осадка меди). Осаждение фазовой меди начинается при $E_D = -0.15 \div -0.20$ В, токи восстановления водорода на катодном скане проходят через максимум: сначала растут по мере уменьшения потенциала, а затем скорость выделения водорода снижается за счет образования на поверхности электрода адатомов и зародышей меди, частично блокирующих поверхность Pt для адсорбции и выделения водорода.

На катодном скане при 0.45 В на дисковом электроде начинается наработка ионов Cu^+ , которые окисляются на кольце (рис.13б). На зависимости $I_R(E_D)$ при -0.05 В наблюдается перегиб, а при -0.2 В пик, эти особенности соответствуют окислению молекулярного водорода, образующегося на диске при потенциалах $-0.05 \div -0.25$ В. Наши эксперименты показали, что токи окисления молекулярного водорода на платиновом кольце при 1.0 В невелики. Дальнейшее уменьшение E_D приводит к ускорению осаждения фазовой меди, при -0.30 В начинает снижаться вклад наработки ионов однозарядной меди в результате ускоренного протекания реакции



при высоких отрицательных потенциалах. Меньшее число ионов меди, принявших первый электрон, успевает образовать комплексы с молекулами AcN в результате химической стадии



и уйти от поверхности дискового электрода в объем раствора. Еще одной вероятной причиной уменьшения скорости наработки ионов Cu^+ при $E < -0.30$ В может быть снижение поверхностной концентрации молекул AcN (лигандов при комплексообразовании с однозарядными ионами меди) на поверхности осадка при высоких отрицательных потенциалах. Стоит отметить, что ток кольца до нуля не снижается, то есть наработка ионов Cu^+ полностью не прекращается.

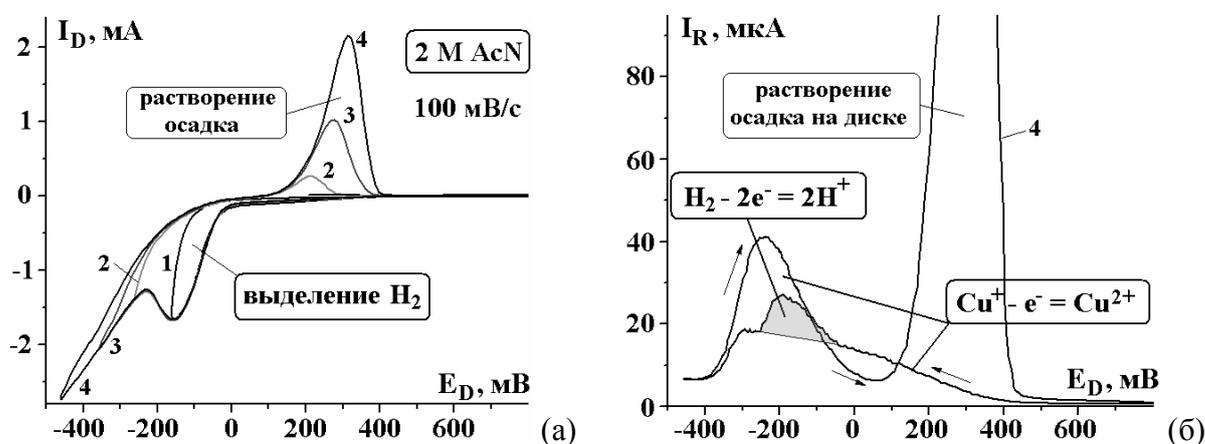


Рис.13. Фрагменты ЦВА вращающегося (2000 об/мин) дискового Pt электрода (а) и зависимость тока кольца от потенциала диска (б), полученные в растворе 0.5 М H_2SO_4 + 10 мМ CuSO_4 + 2 М AcN для различных катодных пределов E_c , В: 1 – -0.15, 2 – -0.25, 3 – -0.35, 4 – -0.45. $V=100$ мВ/с.

При изменении направления развертки потенциала диска на кольце наблюдается увеличение токов при -0.35 В (рис.13б). В этот момент поверхность платинового диска покрыта практически полностью адатомами и осадком меди, поэтому выделение водорода практически не происходит. Превышение токов в этой области над токами катодного скана обусловлено, по-видимому, тем, что с ростом количества осадка меди возрастает его активная поверхность (по сравнению с катодным сканом) и количество адсорбционных мест для молекул AcN (лиганда). Предполагается также, что адсорбция AcN на меди при этих потенциалах может быть выше, чем на платине, поскольку потенциал нулевого заряда меди отрицательнее, чем Pt. При -0.25 В на анодном скане зависимость $I_R(E_D)$ проходит через максимум: вероятно, на восходящей ветви происходит увеличение поверхностной концентрации AcN и соответствующее ускорение химической реакции комплексообразования (5) за счет увеличения концентрации реагента (AcN). Дальнейшее уменьшение скорости процесса наработки ионов Cu^+ по мере смещения потенциала в положительную сторону обусловлено снижением скорости присоединения первого электрона к иону Cu^{2+} и скорости суммарного процесса осаждения меди.

Растворение осадка меди на диске при $0.05 \div 0.45$ В происходит в основном до ионов Cu^+ , которые окисляются на кольце - пик при $0.10 \div 0.45$ В (рис.13).

Несмотря на различные механизмы фазового осаждения Cu на поликристаллической платине (механизм Странского-Крастанова) и стеклоглероде (механизм Фольмера-Вебера), характерные особенности осаждения меди и образования ионов Cu^+ в присутствии большого количества ацетонитрила (до 2 М) для этих двух электродов аналогичны.

На рис.14а представлена серия потенциостатических транзиентов тока осаждения меди на вращающемся дисковом Pt электроде при перенапряжениях $0.12-0.42$ В ($E_{eq}=0.07$ В) в присутствии 2 М AcN . С увеличением перенапряжения катодный ток возрастает, транзиенты имеют параллельный ход. Для $\eta \geq 0.22$ В ток после начального броска (зарядка двойного слоя и накопление адатомов) выходит на стационарное значение. Токи на кольце (рис.14б) соответствуют окислению ионов Cu^+ , образованных на дисковом электроде, наработка одновалентных ионов меди продолжается наряду с осаждением фазовой меди.

С увеличением перенапряжения от 0.12 до 0.32 В абсолютная скорость наработки ионов Cu^+ возрастает (кривые 1-3 на рис.14б), а при $\eta=0.42$ В - снижается (кривая 4 идет ниже кривой 3 на рис.14б). При этом отношение I_R/I_D (вклад наработки ионов Cu^+ в суммарном катодном процессе восстановления меди) монотонно снижается с увеличением перенапряжения катода (рис.14в), этот эффект характерен для растворов с любым содержанием ацетонитрила и обусловлен увеличением скорости встраивания атомов Cu в осадок. Однако обычно с увеличением перенапряжения на диске и суммарной скорости

роста осадка снижается и ток на кольце, поскольку скорости восстановления Cu^+ до Cu^0 и встраивания меди в осадок растут быстрее, чем скорость реакции $\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$.

По-видимому, аномальное увеличение тока наработки ионов Cu^+ при возрастании перенапряжения катода до 0.32 В в присутствии высокой концентрации адсорбированного АсN обусловлено зарождением малого числа центров кристаллизации, протеканием весьма быстрой реакции (5) и недостаточно быстрым встраиванием атомов меди в осадок при восстановлении комплексов $\text{Cu}(\text{AcN})_x^+$. Дальнейшее увеличение η до 0.42 В сопровождается уменьшением количества адсорбированных молекул АсN (частичная десорбции при достаточно отрицательном потенциале, см. рис.13б), снижением скорости химической реакции (5) и увеличением скорости встраивания меди в места роста по реакции (4). Стоит отметить, что при высоких перенапряжениях ($\eta=0.42$ В) ток кольца несколько снижается во времени при $t > 20$ с (кривая 4 на рис. 14б) в результате срастания кристаллитов Cu, уменьшения доли поверхности электрода, свободной от осадка меди, и уменьшения количества адсорбированного ацетонитрила, необходимого для сольватирования образующихся ионов Cu^+ . Однако для кривой 1 ($\eta=0.12$ В) наблюдается обратное явление: увеличение тока окисления ионов Cu^+ во времени, вызванное медленным накоплением адатомов меди на свободной поверхности Pt(poly) и постепенным ускорением наработки ионов Cu^+ для поддержания равновесия (3) (при таком низком перенапряжении металлический осадок представляет собой отдельные кристаллиты, см. рис. 8г,д и 12б).

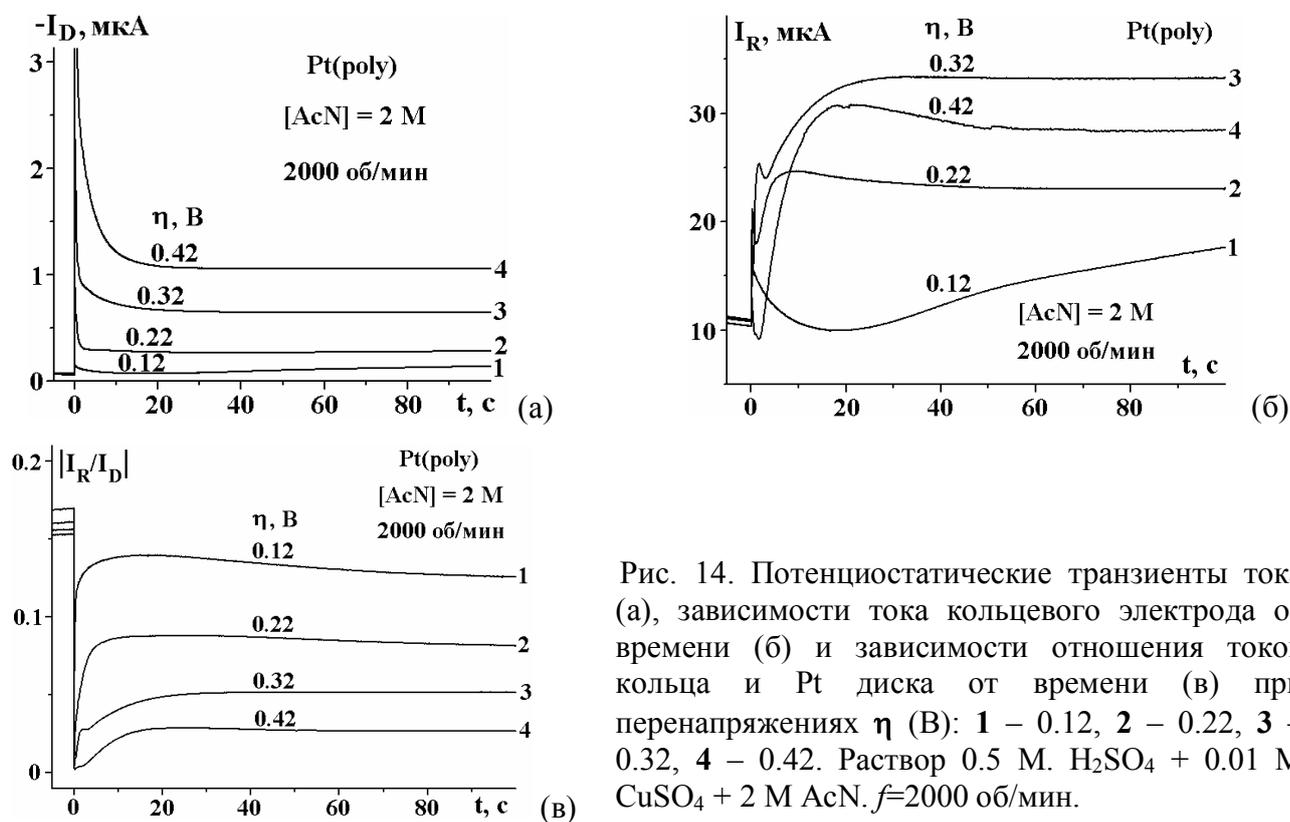


Рис. 14. Потенциостатические транзиенты тока (а), зависимости тока кольцевого электрода от времени (б) и зависимости отношения токов кольца и Pt диска от времени (в) при перенапряжениях η (В): 1 – 0.12, 2 – 0.22, 3 – 0.32, 4 – 0.42. Раствор 0.5 М. H_2SO_4 + 0.01 М CuSO_4 + 2 М АсN. $f=2000$ об/мин.

Начальные стадии электрокристаллизации меди на Au(111) в присутствии AcN.

Циклирование потенциала с катодным пределом 0.25 В с высокой скоростью развертки не позволяет сформировать полный монослой адатомов меди на золоте. При 100 мВ/с влияние AcN на скорость UPD заметно лишь при $[AcN] \geq 4$ мМ (рис.15). Изменения профиля ЦВА Au(111) в присутствии AcN значительно меньше, чем для платины (рис.3,4). Положение и высота острых пиков при ≈ 1.0 В (образование упорядоченной решетки сульфата) слабо зависит от концентрации AcN в растворе (наблюдается небольшой отрицательный сдвиг для $[AcN] \geq 4$ мМ, вставка на рис.15), в этой области потенциалов AcN слабо адсорбируется на золоте. В присутствии значительного количества добавки (200 мМ AcN) повышенные катодные токи при $E < 0.4$ В (кривая 4) и повышенный фоновый анодный ток на протяжении всего анодного скана обусловлены наработкой и окислением ионов Cu^+ , соответственно. В присутствии 200 мМ AcN наработка ионов Cu^+ начнется на катодном скане сразу после формирования решетки $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, в которой часть анионов сульфата может быть замещена на молекулы AcN. В смешанной решетке следует ожидать повышенную концентрацию дефектов структуры. В этом случае осаждение незначительного количества адатомов меди приводит к появлению островков монослоя $Cu(1 \times 1)$, и создаются условия для образования свободных адатомов Cu_{ad} на поверхности островков. Находящиеся в равновесии с Cu_{ad} , ионы Cu^+ связываются в комплексы с ацетонитрилом и диффундирует в объем раствора.

Анализ ЦВА с переменным катодным пределом при 100 мВ/с показывает, что ускорения осаждения фазовой меди на Au(111) не происходит. По-видимому, это обусловлено слабой адсорбцией AcN на золоте и отсутствием ускоряющих электростатических эффектов в ДЭС, наблюдаемых на Pt.

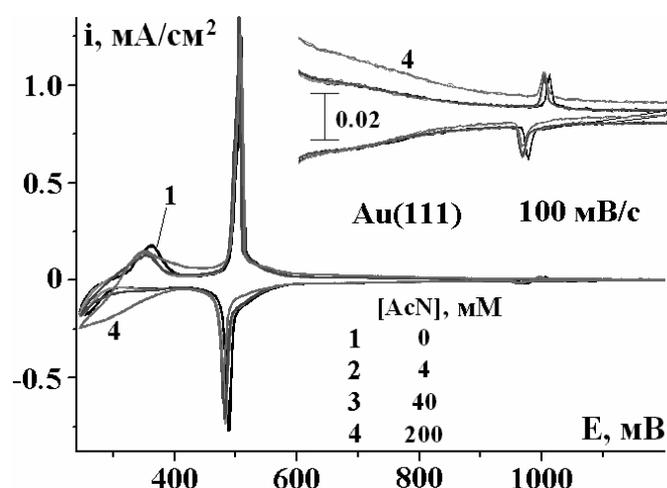


Рис.15. ЦВА Au(111) для катодного предела 0.25 В в растворе 0.5 М H_2SO_4 + 10 мМ $CuSO_4$. Концентрация AcN, мМ: 1 - 0, 2 - 4, 3 - 40, 4 - 200. $V=100$ мВ/с.

ВЫВОДЫ

Варьирование природы электрода и структуры его поверхности (использование ступенчатых граней монокристаллов с контролируемой шириной террас и определенной ориентацией ступеней), а также комбинирование электрохимических методов со сканирующей зондовой микроскопией и ИК-спектроскопией позволили сделать следующие выводы.

1. В растворе серной кислоты молекулы AcN адсорбированы на поверхности платины в области потенциалов 0.03-0.90 В и частично блокируют адсорбционные места для водорода и (би)сульфата, смещая область адсорбции анионов к более положительным потенциалам. В первую очередь AcN блокирует адсорбционные места на ступенях. Адсорбция (би)сульфата на террасах ступенчатых Pt(hkl) электродов в растворе 0.5 М H₂SO₄ в присутствии AcN зависит от ширины террас. На Au(111) адсорбция AcN значительно слабее, чем на платине, AcN начинает адсорбироваться на катодном скане и десорбируется на анодном скане при потенциале ≈0.9 В. Признаков электрохимических превращений AcN на Pt и Au при $E < 1$ В не обнаружено.

2. При небольших объемных концентрациях добавки ($[AcN] \leq 4$ мМ) адсорбированные молекулы AcN ускоряют процесс UPD меди на Pt(poly) и формирование соадсорбционной решетки адатомов Cu с анионами на Pt(111) вследствие локальных электростатических эффектов в двойном электрическом слое. Для Au(111) ускоряющего эффекта не обнаружено.

3. При $[AcN] \geq 40$ мМ процесс UPD меди на платине заторможен, но десорбция адатомов Cu происходит при более положительных потенциалах, чем в растворах с низким содержанием добавки. Этот эффект обусловлен стабилизирующим действием молекул AcN, расположенных на адслое меди и частично на платине.

4. Впервые влияние ацетонитрила на адсорбцию водорода, анионов и адатомов металлов было изучено на ступенчатых гранях монокристаллов. Исследования на ступенчатых гранях Pt(hkl) демонстрируют важную роль структурного фактора (ширина террас и ориентация ступеней) в процессах конкурентной адсорбции анионов, водорода, адатомов металла и органических молекул.

5. При $[AcN] = 0.4 \div 40$ мМ адсорбированный ацетонитрил ускоряет рост объемного осадка Cu на Pt и Cu, но стадия нуклеации заторможена вследствие блокировки поверхности ацетонитрилом. Зависимость количества осадка меди на Pt(111) от потенциала осаждения имеет максимум при 0.15 ÷ 0.17 В для $[AcN] = 40$ мМ. Подобный эффект наблюдается для Pt(111) в слабокислых растворах без добавки ацетонитрила. В условиях смешанной кинетики "диффузия + перенос заряда" максимальная скорость роста осадка соответствует

оптимальному числу кристаллитов (не слишком большому) и оптимальному расстоянию между растущими центрами.

6. С увеличением содержания добавки в растворе наблюдается увеличение вклада реакций образования ионов Cu^+ в катодном и анодном процессах в результате образования комплексов $\text{Cu}(\text{AcN})_x^+$, особенно для $[\text{AcN}] \geq 4$ мМ, когда концентрации ацетонитрила и ионов меди сравнимы по величине или имеется избыток AcN .

7. В растворах с большим содержанием AcN (до 2.4 М) протекают параллельные процессы наработки ионов Cu^+ , образования их комплексов с ацетонитрилом, выделения водорода, формирования зародышей меди и роста осадка. Вклад того или иного процесса в суммарный ток зависит от количества адсорбированного AcN на поверхности платины и медного осадка и от потенциала электрода.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Danilov A.I., Molodkina E.B., Rudnev A.V., Polukarov Yu.M., Feliu J. M., Herrero E., Climent V. Copper UPD at stepped Pt(hkl) electrodes. // Abstracts of 55th Annual Meeting of ISE. Thessaloniki, Greece, September 19-24, 2004. V. 1. P. 41.
2. Danilov A.I., Molodkina E.B., Rudnev A.V., Polukarov Yu.M., Feliu J.M. Kinetics of copper deposition on Pt(111) and Au(111) electrodes in solutions of different acidities. // *Electrochim. Acta*. 2005. V. 50. P. 5032-5043.
3. Данилов А.И., Молодкина Е.Б., Руднев А.В., Полукаров Ю.М., Фелью Х.М. Природа активных центров и механизм формирования адсорбционных и фазовых слоев меди на монокристаллических электродах. // Международная конференция «Физико-химические основы новейших технологий XXI века». Москва, 30 мая – 4 июня 2005. С. 200.
4. Danilov A.I., Molodkina E.B., Rudnev A.V., Polukarov Yu.M., Feliu J. M. Kinetics and mechanism of copper UPD at stepped Pt(hkl) electrodes in the presence of acetonitrile. // Abstracts of 56th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Busan, Korea, September 25-30, 2005. P. 1013.
5. Rudnev A.V., Molodkina E.B., Danilov A.I., Polukarov Yu.M., Feliu J.M. Kinetics of copper UPD and nucleation on Pt(111) electrode in presence of acetonitrile. // VIII Международный Фрумкинский симпозиум “Кинетика электродных процессов”. Москва, 18-22 октября 2005. С. 312.
6. Руднев А.В., Молодкина Е.Б., Данилов А.И., Полукаров Ю.М., Фелью Х.М. Кинетика формирования адатомного слоя и нуклеации меди на электроде Pt(111) в присутствии ацетонитрила. // *Электрохимия*. 2006. Т. 42. № 4. С. 432-444.

7. Руднев А.В., Молодкина Е.Б., Данилов А.И., Полукаров Ю.М. Особенности формирования адатомного слоя и нуклеации меди на поликристаллической платине в присутствии ацетонитрила. Дисковый электрод с кольцом. // Электрохимия. 2006. Т. 42. №7. С. 771-781.
8. Rudnev A.V., Molodkina E.B., Danilov A.I., Polukarov Yu.M. RRDE study of underpotential deposition and nucleation of Copper on Platinum in the presence of acetonitrile. // Innovative electrochemistry, enterprising science. Abstracts of 57th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Edinburgh, UK, 27 Aug. - 1 Sept., 2006. S8 P-13.
9. Danilov A.I., Molodkina E.B., Rudnev A.V., Polukarov Yu.M., Feliu J. M. Mechanism of Cu UPD on stepped and/or kinked Platinum single crystals.// Shedding light in the nanoworld: ordered and disordered nanostructures. International Workshop. Sunny Beach, Bulgaria, September 23-28, 2006. P. 22.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'S. Q.' or similar, located in the lower right quadrant of the page.