УДК 621.357.7

О.Л. СМИРНОВА, канд. техн. наук, ***Е.А. КРАСОВСКАЯ***,
С.Ю. МАРИНЕНКО, НТУ “ХПИ”, Харьков

АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ЗОЛОТОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ХЛОРИДНО – СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ

Досліджено кінетику анодного процесу та описані реакції, що перебігають при розчиненні золотого електроду в хлоридно – сульфатних розчинах в умовах анодної поляризації. Встановлено вплив концентрацій сульфатів і золота в електроліті на густину струму та електродну поляризацію. Визначені технологічні параметри розчинення золота в гальваностатичному режимі електролізу.

Kinetics of the anodic process is tested and reactions that take place during the dissolution of the gold electrode in chloride - sulphate solutions under the conditions of the anodic polarization are described. The influence of the concentration of sulphates and gold in electrolyte on the utmost density of the current and electrode polarization is determined. Technological parameters of the dissolution of gold under the assigned constant densities of the current are measured.

Введение. При разработке электролитов для осаждения золота и его сплавов с другими металлами немаловажную роль играет изучение анодных процессов, протекающих на растворимых золотых электродах. Хлоридные электролиты золочения относятся к комплексным и являются альтернативой цианидным электролитам. Несмотря на то, что качество получаемых осадков (мелкокристалличность, твердость, износостойкость) несколько уступает качеству покрытий, полученных из цианидов, хлоридные растворы можно использовать в защитно – декоративных целях.

В настоящее время хлоридные электролиты золочения на практике не применяются, хотя известны достаточно давно. Это обусловлено основным недостатком, присущим этим растворам, – высокой агрессивностью по отношению к основам из серебра, никеля, меди и ее сплавов. В процессе эксплуатации хлоридных электролитов обычно используются нерастворимые аноды (платина, углеграфит), на которых протекают реакции выделения хлора и других токсичных продуктов. Кроме того, угольные аноды в процессе работы постепенно загрязняют электролиты золочения.

В практике осаждения гальванических покрытий известны два кислых хлоридных электролита золочения. Один из них содержит 3.2 М HCl и 0.001 М $HAuCl_4$ [1]. Из него получают золотые покрытия до 0.5 мкм на не-

ржавеющей стали, характеризующиеся хорошей адгезией к основе. Другой электролит предназначен для наращивания толстых осадков золота (100 мкм) по подслою из золота или других благородных металлов [2]. В его состав входит 1.8 М HCl и (0.125 – 0.175) М $HAuCl_4$. Высокая концентрация соляной и золотохлористоводородной кислот делают этот электролит агрессивным к различным видам подложек.

Целью данной работы было изучение анодных процессов, протекающих на золотом электроде в хлоридно – сульфатных растворах для разработки оптимального состава электролита золочения и режима электролиза с применением растворимых анодов.

Методика проведения эксперимента. Анодные процессы на плоском золотом электроде марки Зл 999.9 изучали в стандартной электрохимической ячейке типа ЯСЭ – 2. Катодное и анодное пространство ячейки разделялось мембраной, а электродом сравнения служил хлорид – серебряный электрод. Полученные значения электродных потенциалов пересчитывались относительно нормального водородного электрода (н.в.э.). В качестве вспомогательного электрода использовали платину марки Пл 99.9 или серебро марки Ср 999.9.

Перед измерениями поверхность золотого электрода с рабочей площадью 1 $см^2$ механически зачищали и обезжиривали в растворе соды.

Для проведения исследований были выбраны растворы со следующими концентрациями компонентов в моль/$дм^3$: KCl – 1; H_2SO_4 – (0.25 – 0.5); K_2SO_4 – (0.25 – 0.5); Au (мет.) – (0.0025 – 0.025).

Поляризационные измерения осуществляли с помощью импульсного потенциостата ПИ 50 – 1.1 с программатором ПР – 8. Изменения тока и напряжения фиксировали самопишущим прибором ЛКД – 4. Электрический ток относили к геометрической поверхности образца. Анодный выход по току определяли при постоянной плотности тока гравиметрическим методом.

Результаты экспериментов и их обсуждение.В кислых хлоридных электролитах золочения на нерастворимых анодах протекают реакции выделения кислорода и хлора:

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-, E^0 = 1.229В; \quad (1)$$

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-, E^0 = 1.36В. \quad (2)$$

С применением растворимых золотых анодов основной электродной ре-

акцией становится ионизация металла с образованием в растворе простых и комплексных хлоридов золота.

На рис. 1 и 2 представлены анодные поляризационные потенциодинамические кривые, полученные на золотом электроде в хлоридно – сульфатных растворах. Стационарный потенциал золотого электрода равен ~ 0.95 В. Активное растворение реализуется при потенциалах свыше ~ 1.0 – 1.1 В.

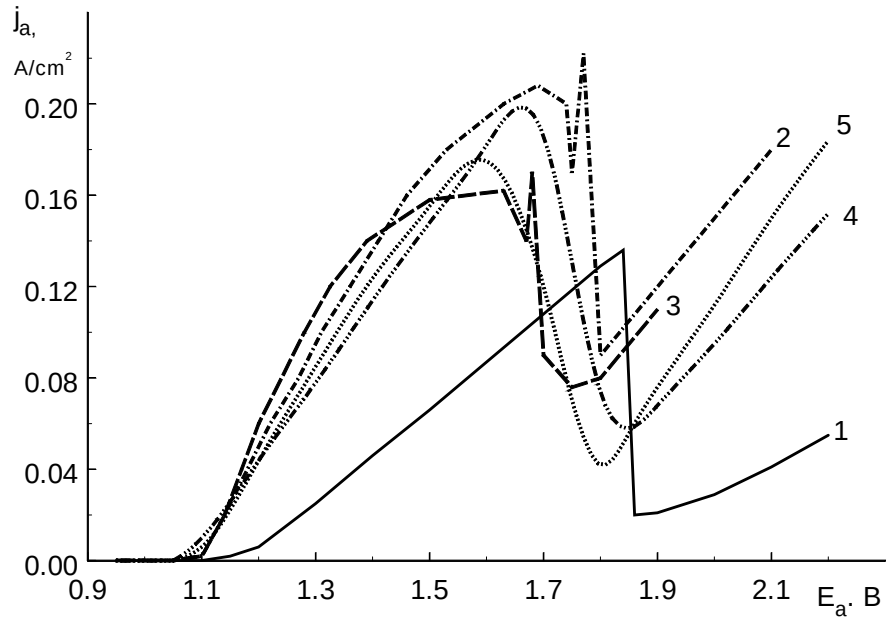


Рис. 1. Анодные поляризационные зависимости, снятые на золотом электроде, v = 10^{-2} В/с: 1 – 1 M KCl; 2 – 1 M KCl, 0.25 M H_2SO_4; 3 – 1 M KCl, 0.5 M H_2SO_4; 4 – 1 M KCl, 0.25 M K_2SO_4; 5 – 1 M KCl, 0.5 M K_2SO_4.

На золотом электроде в области активного растворения возможно протекание следующих реакций:

$$Au + 2Cl^- \rightarrow AuCl_2^- + e^-,\ E^0 = 1.15\ B; \quad (3)$$

$$AuCl_2^- + 2Cl^- \rightarrow AuCl_4^- + 2e^-,\ E^0 = 0.92B; \quad (4)$$

$$Au + 4Cl^- \rightarrow AuCl_4^- + 3e^-,\ E^0 = 1.00\ B. \quad (5)$$

После достижения максимума по току скорость анодного процесса резко падает, что обусловлено формированием на поверхности оксидно – солевой пленки, вызывающей пассивацию анода. Дальнейшее смещение потенциала

электрода в условиях анодной поляризации приводит к тому, что на его поверхности становится возможным протекание реакций (1) и (2).

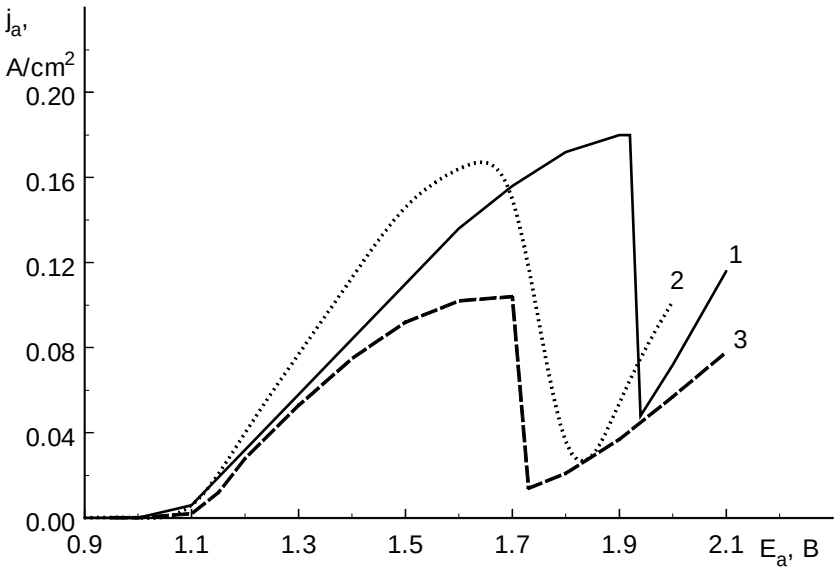


Рис. 2. Анодные поляризационные зависимости, снятые на золотом электроде в растворе, содержащем 1 М KCl, 0.25 М H_2SO_4, 0.25 М K_2SO_4, v = 10^{-2} В/с:
1 – 0.0025 М Au (мет.); 2 – 0.025 М Au (мет.);
3 – 0.025 М Au (мет.), 0.1 М $C_3H_4(OH)(CO_2H)_3$, 0.0017 М Co (мет.).

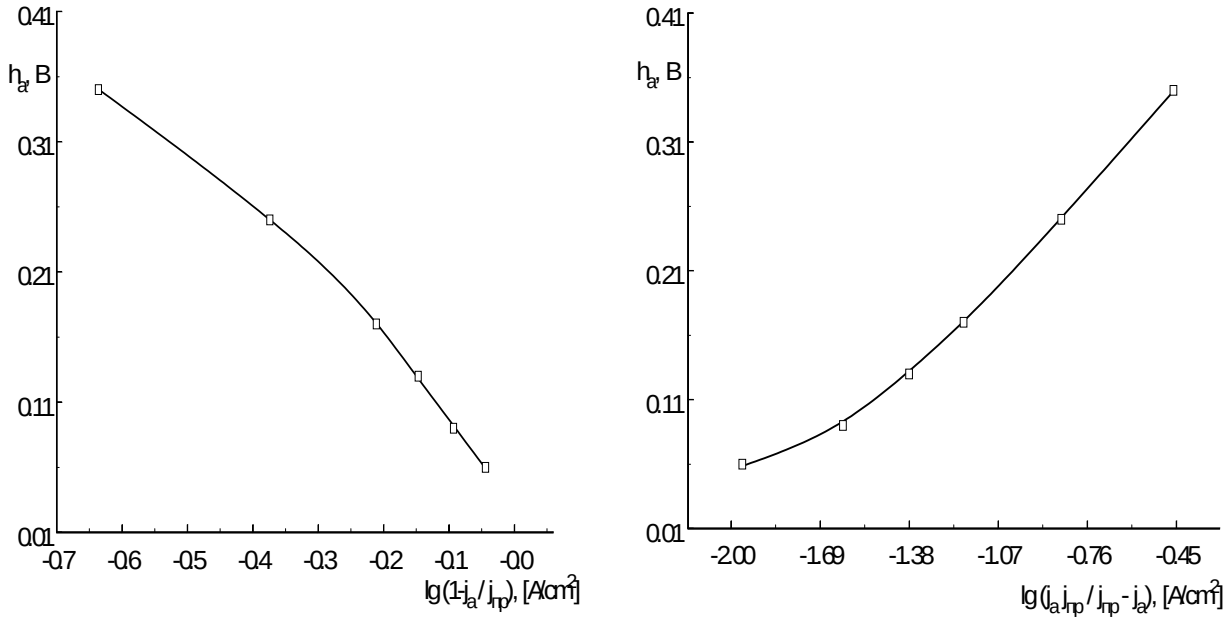
Анализ полученных зависимостей (см. рис. 1) показывает, что присутствие анионов SO_4^{2-} неоднозначно влияет на кинетику анодных реакций: поляризация золотого электрода уменьшается; предельная плотность тока сначала увеличивается, а затем падает с ростом концентрации сульфатов в растворе. Экспериментально установлено, что введение сульфатной кислоты в концентрации более 0.25 моль/дм^3 нежелательно, т.к. при этом проявляется химическая нестойкость материала катода (серебра).

Вид поляризационных зависимостей также изменяется с ростом концентрации золота в электролите (см. рис. 2, кр. 1 и 2). Насыщение раствора по золоту приводит к торможению скорости анодной реакции и уменьшению анодной поляризации. Кроме того, увеличение концентрации золота в растворе приводит к повышенному содержанию образующейся золотохлористоводородной кислоты, которая является высоко агрессивной по отношению к катоду. Введение в электролит золочения слабых блескообразующих добавок (лимонная кислота, соли кобальта) (см. рис. 2, кр. 3), приводит к увеличению анодной поляризации и снижению предельной плотности тока.

При малых отклонениях от стационарного потенциала (0.1В) наиболее вероятен электрохимический контроль электродной реакции. Экстраполируя начальный участок поляризационной зависимости (кр. 3, рис.2) в координатах $\eta_a - lgj_a$, получаем коэффициент наклона b прямой Тафеля, равный ~ 0.13В, что соответствует протеканию реакции с участием одного электрона. Следовательно, наиболее вероятной можно считать реакцию (3) или

$$Au + Cl^- \rightarrow AuCl + e^-, E^0 = 1.17B. \qquad (6)$$

Анализируя линейность зависимостей, приведенных на рис. 3 (а) и (б), можно сделать вывод, что в целом растворение золотого электрода подчиняется закономерностям сначала диффузионной, а затем – смешанной кинетики.



а) б)

Рис. 3. Интерпретация кр. 3 к рис. 2 в координатах диффузионной (а) и смешанной (б) кинетики.

В результате протекания реакции диспропорционирования по [3, 4]

$$3AuCl \rightarrow 2Au + AuCl_3 . \qquad (7)$$

и реакций (4) и (5) образуются простые и комплексные ионы Au (III).

Состав электролита, указанный для кр. 3 (рис. 2), был выбран для изучения растворения золотого электрода в гальваностатическом режиме. Уста-

новлено, что оно протекает при постоянном во времени потенциале. Анодный выход по току по Au (III) равен (98 – 100) % (см. табл.). Это указывает на то, что в данном случае выделение токсичного хлора на растворимом золотом электроде не происходит.

Таблица

Технологические характеристики растворения золотого анода в хлоридно – сульфатном электролите золочения

Рабочая плотность тока j_a, А/дм^2	Потенциал электрода E_a, В	Выход по току $ВТ_a$, %	Скорость растворения ν, г/дм^2·ч
0.5	1.11	100	1.23
1.0	1.13	100	2.46
2.0	1.15	99	4.87
4.0	1.23	98	9.64

Выводы:

1. Кинетика анодного растворения золотого электрода в хлоридно – сульфатных электролитах зависит от соотношения концентраций всех компонентов: хлоридов, сульфатов, золота, блескообразующих добавок. Перенапряжение электродной реакции определяется концентрационным перенапряжением.

2. Полученные технологические характеристики анодного процесса можно использовать как для приготовления электролитов золочения, так и при эксплуатации растворимых анодов.

Список литературы: 1. Справочное руководство по гальванотехнике. *Пер. с нем.* – М.: Металлургия, 1969. – 418 с. **2.** *Пурин Б.А., Цера В.А., Озола Э.А., Витиня И.А.*. Комплексные электролиты в гальванотехнике. – Рига: Лиесма, 1978. – 267 с. **3.** *Ерусалимчик И.Г.* Электрохимическое и коррозионное поведение золота и его сплавов. I. Электрохимическое поведение золота в растворах соляной кислоты. // Защита металлов. – 1995. – Т.31, N6. – С.574 - 578. **4.** *Козин Л.Ф.* Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. – Киев: Наукова думка, 1989. – 464с.

Поступила в редколлегию 12.04.07