

М.А. ГЛУШКОВА, магістр, НТУ "ХПИ", г. Харькoв, Україна,
М.В. ВЕДЬ, докт. техн. наук, проф., НТУ "ХПИ", г. Харькoв, Україна

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ СЕРЕБРА И КОБАЛЬТА ИЗ ЦИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В статті досліджено кінетичні закономірності відновлення іонів срібла та кобальту з цитратного електроліту. Визначено, що швидкість процесу лімітується стадією перенесення заряду, хімічною реакцією та ускладнена адсорбційними явищами. Встановлено, що співосадження срібла та кобальту в сплав можна проводити з нетоксичного електроліту при контролюванні співвідношення концентрацій сплавотвірних компонентів і лігандів.

В статье исследованы кинетические закономерности восстановления ионов серебра и кобальта из цитратного электролита. Определено, что скорость процесса лимитируется стадией переноса заряда, химической реакцией и усложнена адсорбционными явлениями. Установлено, что соосаждение серебра и кобальта в сплав можно проводить из нетоксичного электролита при контроле соотношения концентраций сплавообразующих компонентов и лиганда.

In the article the kinetic patterns of reduction both silver and cobalt ions from citrate electrolyte are studied. Process rate is limited by the stage of charge transfer, chemical reaction and is complicated by adsorption phenomena. Codeposition of silver and cobalt in the alloy may be carried out from non-toxic electrolyte under ratio of alloy components and leagand concentration control.

Актуальность темы. Покрyтия сплавом серебро-кобальт наносят на контактные детали и устройства микроэлектроники [1], известна также его высокая каталитическая активность в различных газофазных реакциях [2, 3]. Ранние исследования показали, что из цианистого и пирофосфатного электролитов совместное осаждение серебра и кобальта в сплав невозможно в связи с большой разницей их потенциалов [4]. Использование смешанного пирофосфатно-цианистого электролита позволяет сблизить потенциалы, однако его токсичность, как и проблемы, возникающие при эксплуатации, являются главными недостатками, ограничивающими использование в лабораторных и производственных условиях. Поэтому исследования, направленные на разработку нецианистого электролита для получения мелкокристаллических хорошо сцепленных с основой покрытий сплавом серебро-кобальт являются, безусловно, актуальными. Для обоснования состава электролита необходимо провести детальное исследование кинетических закономерностей и механизма соосаждения металлов.

Методика проведения эксперимента. Характеристические критерии катодных реакций определяли по результатам анализа поляризационных зависимостей восстановления серебра и сплава серебро-кобальт из цитратного электролита. Потенциодинамические вольтамперограммы регистрировали с использованием потенциостата ПИ-50-1.1 и программатора ПР-8 при варьировании скорости развертки потенциала (s) рабочего электрода в интервале $2 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$ В/с. Измерения проводили в стеклянной электрохимической ячейке с неразделенными электродными пространствами, в качестве рабочего электрода использовали серебряную проволоку площадью $0,285 \text{ см}^2$, вспомогательного – платиновую спираль; электродом сравнения служил хлорид-серебряный (ХСЭ) полуэлемент ($E = 0,199 \text{ В}$). Все потенциалы в работе приведены по ХСЭ. Исследования проводили при температуре $20 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Все растворы готовили из реактивов марки "х.ч.", "ч.д.а." на дистиллированной и бидистиллированной воде. В рабочие растворы на основе $1,0 \text{ М NaNO}_3$ и $0,5 \text{ М Cit}$ вводили нитраты серебра и кобальта различной концентрации.

Результаты эксперимента и их обсуждение. На основании анализа поляризационных зависимостей, полученных на серебряном электроде в различных электролитах (рис. 1) установлено, что при добавлении цитрата стационарный потенциал серебра смещается в отрицательную сторону, ток пика значительно уменьшается, а наклон первой восходящей ветви существенно возрастает. Исходя из этого, можно сделать вывод об образовании в растворе цитратных комплексов серебра.

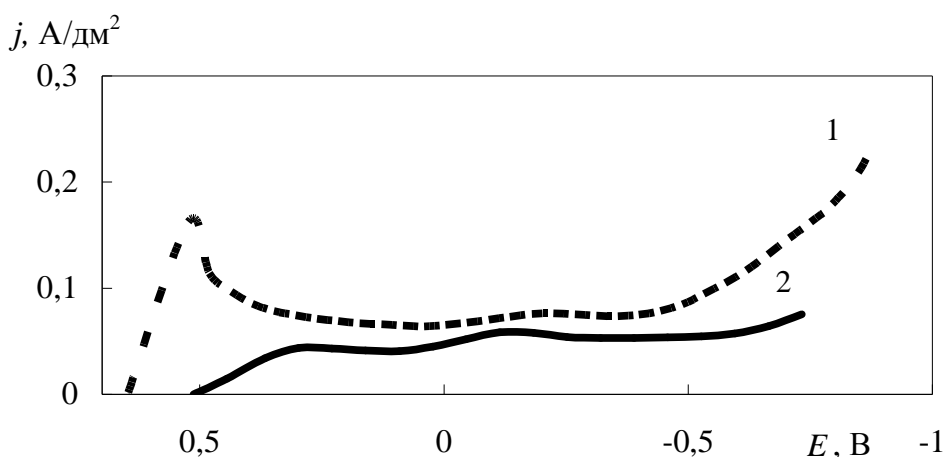


Рис. 1. Катодные поляризационные зависимости на серебряном электроде в электролитах:
 1 – $0,01 \text{ М AgNO}_3$, 1 М NaNO_3 ; 2 – $0,01 \text{ М AgNO}_3$, 1 М NaNO_3 , $0,5 \text{ М Cit}$
 при $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $s = 5 \cdot 10^{-2} \text{ В/с}$

Для определения механизма восстановления серебра из нитратного электролита и цитратных комплексов была проведена графоаналитическая обработка зависимостей (рис. 1) в координатах $j_{\text{п}} - \sqrt{s}$ и $j_{\text{п}}\sqrt{s} - s$ (рис. 2).

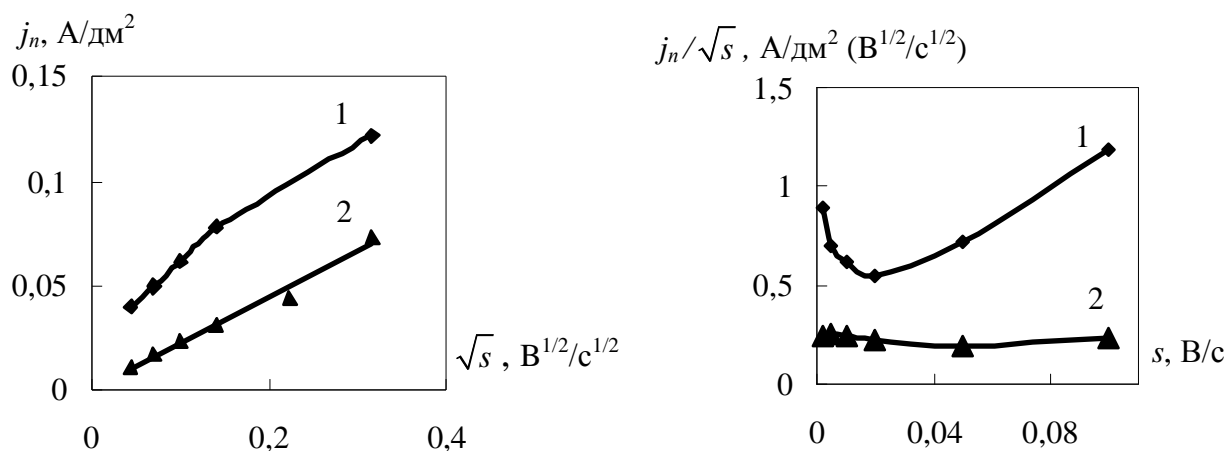
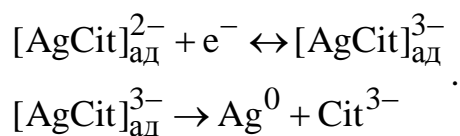


Рис. 2. Характеристические критерии реакций восстановления серебра из нитратного (1) и цитратного (2) электролитов.

Из характера зависимостей (рис. 2) следует, что восстановление серебра из цитратных комплексов по механизму отличается от процесса, протекающего в нитратном электролите.

Согласно [4], линейная зависимость $j_{\text{п}}$ от \sqrt{s} , а также отсутствие зависимости $j_{\text{п}}\sqrt{s}$ от скорости развертки потенциала свидетельствуют о необратимом характере процесса, причем замедленными стадиями являются адсорбция реагента, разряд и последующая химическая реакция.

Очевидно, катодный процесс можно представить схемой:



Исследование вольтамперных зависимостей выделения серебра и кобальта в сплав в широком диапазоне концентраций ионов серебра и кобальта показало, что на вольтамперограмме появляется пик при потенциале 0,3 В только в электролите, содержащем 0,005 М AgNO_3 и 0,05 М $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (рис. 3, зависимость 3).

Можно предположить, что этот пик соответствует восстановлению кобальта с серебром в сплав.

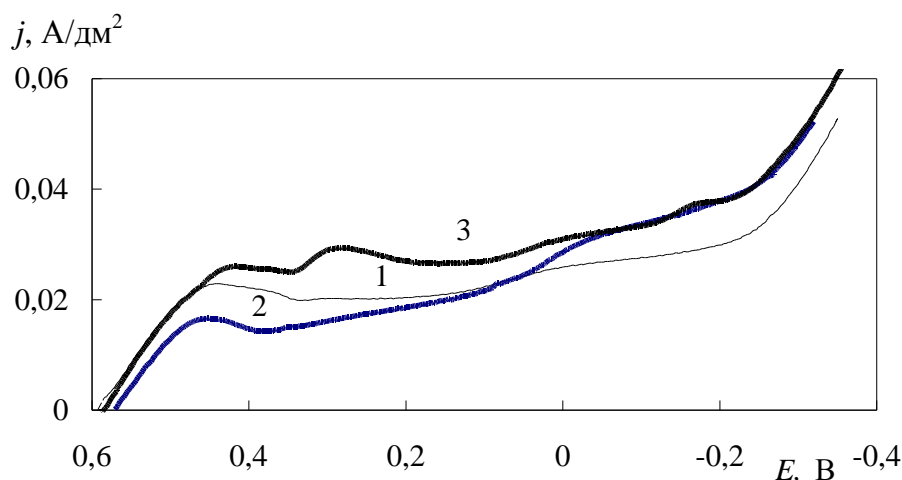


Рис. 3. Катодные поляризационные зависимости на серебряном электроде в электролите 1,0 М NaNO₃, 0,5 М Cit при добавлении:
 1 – 0,01 М AgNO₃; 2 – 0,005 М AgNO₃, 0,1 М Co(NO₃)₂;
 3 – 0,005 М AgNO₃, 0,05 М Co(NO₃)₂
 при $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $s = 5 \cdot 10^{-2}\text{ В/с}$.

Анализ характеристических критериев катодной реакции свидетельствует, что механизм восстановления металлов при указанном соотношении их концентраций меняется (рис. 4). Причем замедленной является уже предшествующая химическая реакция и адсорбция реагента.

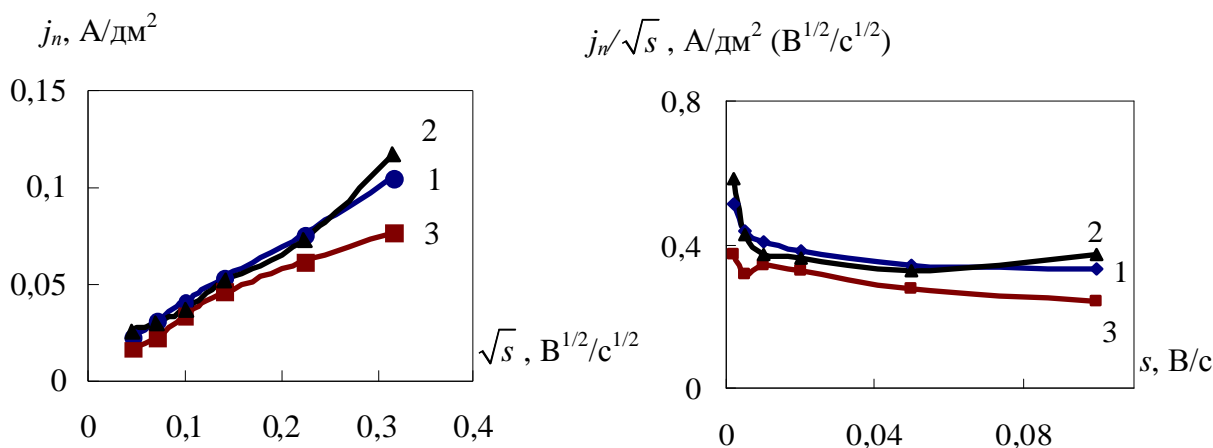


Рис. 4. Характеристические критерии реакций восстановления серебра (1) и соосаждения серебра с кобальтом (2, 3) из цитратных электролитов при соотношении солей:
 2 – 0,005 М AgNO₃, 0,1 М Co(NO₃)₂; 3 – 0,005 М AgNO₃, 0,05 М Co(NO₃)₂.

Кинетические параметры (стационарный потенциал E_c , потенциалы пика E_n и полупика $E_{n/2}$, ток пика j_n , критерий Семерано X_s и эффективное число электронов αz) реакции восстановления серебра и кобальта из цитратных комплексов изменяются при варьировании содержания нитрата кобальта в

электролите (таблица). Это свидетельствует об участии ионов кобальта в катодной реакции, а, следовательно, о возможности соосаждения кобальта с серебром в сплав из цитратного электролита при контролируемом соотношении концентраций сплавообразующих металлов.

Таблица

Кинетические характеристики восстановления металлов
из электролита 1 М NaNO₃, 0,5 М Cit (рН 2)

Состав раствора		E_c , В	E_p , В	j_p , А/дм ²	$E_{p/2}$, В	X_s	αz
0,005 М	0,05 М Co(NO ₃) ₂	0,587	0,406	0,026	0,523	0,58	0,4
AgNO ₃	0,1 М Co(NO ₃) ₂	0,57	0,452	0,016	0,567	0,66	0,41

Выводы.

На основании результатов исследования кинетических закономерностей совместного восстановления кобальта и серебра в присутствии цитрат-ионов установлено, что скорость процесса лимитируется стадией переноса заряда и осложнена предшествующей химической реакцией и адсорбционными явлениями.

При соотношении концентраций ионов серебра и кобальта в цитратном электролите 1 : 10 возможно образование сплава.

Список литературы: 1. Глушкова М.А. Электроосаждение сплава серебро – кобальт / М.А. Глушкова, Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь // IV Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів та молодих вчених [Хімічні проблеми сьогодення], (Донецьк, 16-18 березня 2010 р.): тези доповідей / М-во освіти і науки України, Донецький нац. ун-т ім. Л.М. Литвиненка НАНУ. – Донецьк: Донецький нац. ун-т ім. Л.М. Литвиненка НАНУ, 2010. – 312 с. 2. Яцимирський В.К. Вплив природи носія та умов формування Со-вмісних каталізаторів на їх активність в реакції окиснення СО / В.К. Яцимирський, Л.П. Олексєнко, Л.В. Луценко // Укр. хім. журн. – 2003. – Т. 69, № 8. – С. 94 – 99. 3. Олексєнко Л.П. Природа активних центрів нанесених Со-вмісних каталізаторів окиснення СО / Л.П. Олексєнко // Укр. хім. журн. – 2006. – Т. 72, № 3. – С.40 – 43. 4. Баніна М.В. Синтез функціональних покриттів на металах та сплавах / [М.В. Баніна, М.О. Глушкова, В.В. Штефан, В.О. Савченко]: III Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, (Київ, 20 – 23 квітня 2010 р.): тези доповідей / М-во освіти і науки України, НТУУ "КПІ". – К. : НТУУ "КПІ", 2010. – 258 с.

Поступила в редакцію 15.05.2010