

Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, д-р техн. наук, проф., НТУ “ХПИ”;

О.Н.БОРСУК, асп., НТУ “ХПИ”;

Д.С.СОФРОНОВ, канд.хим.наук, науч. сотруд.,

НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины;

П.В.МАТЕЙЧЕНКО, вед. инж.,

НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины.

КАТОДНОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ И СЕРЕБРА ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

В статье рассматриваются закономерности катодного осаждения меди и серебра из электролитов с концентрациями потенциалопределяющих ионов не превышающими $0,1 \text{ г/дм}^3$. Отмечены особенности кристаллообразования осадков и их характеристика.

Ключевые слова: ионы серебра, ионы меди, кристаллообразование, перенапряжение диффузии.

Процесс электрохимического осаждения металлов обусловлен рядом факторов, к которым относятся природа и концентрация потенциалопределяющих ионов, поляризация, а также состояние рабочей поверхности электродов. Каждый из этих факторов оказывает влияние на кинетические параметры процесса образования и свойства получаемых осадков. Особенно это влияние проявляется на катодные процессы восстановления ионов металлов из разбавленных растворов электролитов, тождественные растворам реализуемых в экологически опасных средах. Кинетические характеристики в этих средах сформированы преимущественно перенапряжениями диффузии и кристаллизации атомов. Кроме того, в разбавленных электролитах на перенапряжение диффузии оказывает влияние поляризационное сопротивление, которое линейно зависит от плотности тока.

Существенное влияние на структуру и на свойства осаждающихся слоев оказывают процессы кристаллообразования. Кристаллообразование можно рассматривать как управляющую величину, определяющую механизм роста покрытия. В свою очередь скорости кристаллообразования зависят от перенапряжения кристаллизации, так что в определенных диапазонах величины перенапряжения систематически проявляются типичные механизмы роста.

© Б.И. Байрачный, О.Н.Борсук, Д.С.Софронов, П.В.Матейченко, 2012

Так при осаждении меди из простых электролитов образовывается трехмерная гранецентрованная кубическая структура, а осаждение серебра характеризуется ростом игольчатых спиралей, усов, вискерсов и дендритов [1, 2]. Из этих электролитов осаждаются крупнокристаллические осадки с линейными размерами 1 – 10 мкм. При этом изучение особенностей осаждения металлов группы меди из разбавленных электролитов имеет важное теоретическое и прикладное значение.

В данной работе изучены закономерности катодного осаждения меди и серебра из электролитов концентрациями потенциалопределяющих ионов не превышающих 0,1 г/дм³. Исследовались растворы простых электролитов с содержанием меди 0,15 г/дм³ ($2,4 \cdot 10^{-3}$ М) и серебра 0,1 г/дм³ ($9,2 \cdot 10^{-4}$ М). Поляризацию и измерение потенциалов осуществлялось с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8 приборами, которые поддерживают постоянные значения и обеспечивают полное программированное изменения потенциала рабочего электрода или тока. В качестве катодов использовались медные, серебряные и никелевые пластины. Исследование морфологии поверхности полученных покрытий проводили с использованием сканирующего микроскопа (SEM) JSM-6390LV.

На рис. 1 представлены динамические вольтамперные зависимости восстановления простых гидратированных ионов меди (кр. 1) и серебра (кр. 2) из разбавленных растворов с концентрациями 0,1 – 0,15 г/дм³.

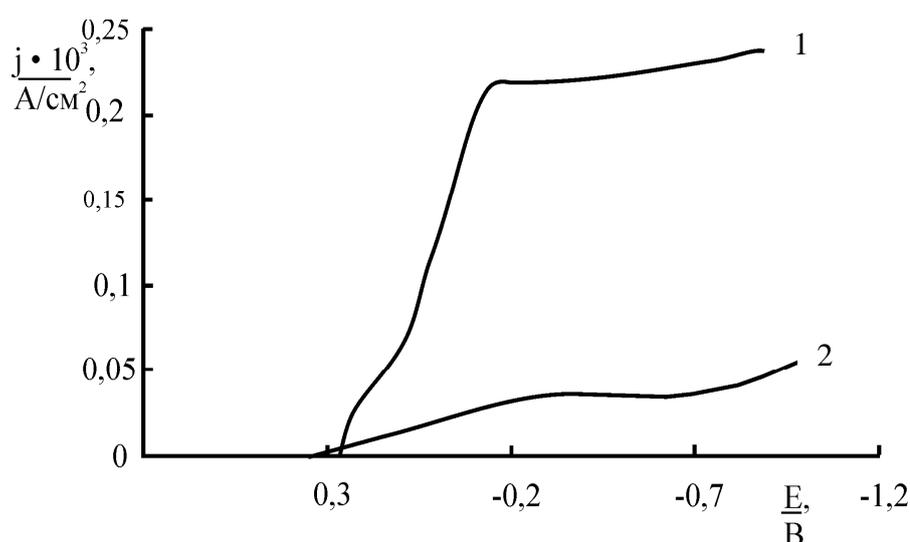


Рис. 1 – Потенциодинамические зависимости восстановления ионов меди 0,15 г/дм³ Cu^{2+} ($2,4 \cdot 10^{-3}$ М) (1) и серебра 0,1 г/дм³ Ag^+ ($9,2 \cdot 10^{-4}$ М) (2).

Осаждение меди характеризуется линейным ростом плотности тока при

смещении потенциалов от стационарных $E_i = 0,25 - (-0,1)$ В. При дальнейшем сдвиге потенциалов скорость осаждения замедляется с реализацией предельной плотности тока $j_{np} = 0,04 - 0,22$ мА/см^2 и сопровождается осаждением крупнокристаллических осадков переходящих в дендриты и порошкообразные отложения с выделением водорода.

Осаждения серебра (кр. 2) определяется также линейным ростом плотности тока при смещении потенциала поляризации в отрицательную область. Замедление скорости восстановления ионов серебра наблюдается в малом диапазоне потенциалов $E_i = - (0,2 - 0,25)$ В и сопровождается осаждением крупнокристаллических игольчатых осадков.

Для более подробного изучения условий осаждения осадков меди из разведенных сульфатных растворов электролитов были изучены осаждение меди в гальваностатических условиях, результаты исследований представлены хронопотенциограммы на рис. 2.

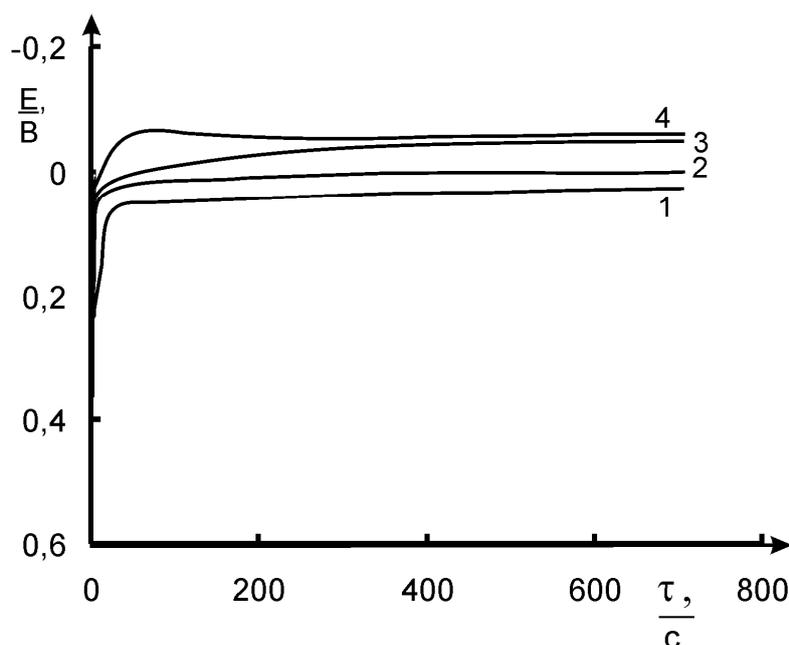


Рис. 2 – Гальваностатические хронопотенциограммы осаждения меди $0,15 \text{ г/дм}^3$ Cu^{2+} ($2,4 \cdot 10^{-3} \text{ М}$), при плотностях тока: 1 – $0,01 \text{ мА/см}^2$; 2 – $0,02 \text{ мА/см}^2$; 3 – $0,03 \text{ мА/см}^2$; 4 – $0,04 \text{ мА}$.

Кривые имеют два участка изменения потенциала. В начале процесса электролиза, при наложении поляризации наблюдается скачек потенциала (в течении 5 – 20 секунд), величина составила 200 – 300 В. Данное явление зависит от плотности тока и при продолжении процесса потенциал электролиза

стабилизируется. На отдельных участках пластины формируется осадок меди с характерной для данного режима структурой.

При низких плотностях тока ионы меди покрывают отдельные участки поверхности, а при предельной плотности тока (j_{np}) покрывается вся поверхность катода. При малых поляризациях образуются кубические структуры, которые с увеличением поляризации переходят в сложную, а при еще больших в поликристаллические осадки гранецентрованной формы с размерами 0,5 – 1 мкм. Такие данные подтверждены РЕМ образцов (рис. 3), на которой показан фрагмент поверхности катода с осадком меди.

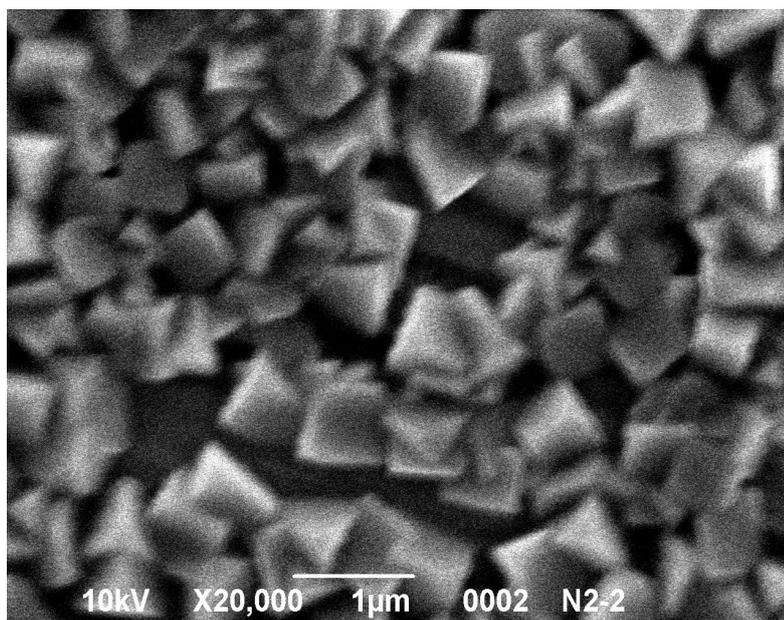


Рис. 3 – РЕМ поверхности образца осаждения меди из раствора с концентрацией $0,15 \text{ г/дм}^3 \text{ Cu}^{2+}$ ($2,4 \cdot 10^{-3} \text{ М}$).

Грани определенных индексов зерен осадка ориентированы относительно оси, совпадающей с направлением роста осадка, другими словами текстурирован. На поверхности катода видны участки поверхности не покрытые ионами меди и имеют место участки наложения частиц.

Осаждение серебра в гальваностатических условиях имеет некоторые отличия. Судя по характеру изменения потенциалов катода (рис. 4), восстановление ионов реализуется при более положительных потенциалах.

Аналогично осаждению меди для серебра характерно участки с быстрым ростом потенциала (первые 5 – 20 секунд) 300 – 400 В. Затем в процессе электролиза потенциал стабилизируется. Осадок образованный в данных условиях характеризуется по форме направленным ростом спиралей и тонких

одинокими нитями преобразующихся в дендриты (рис. 5).

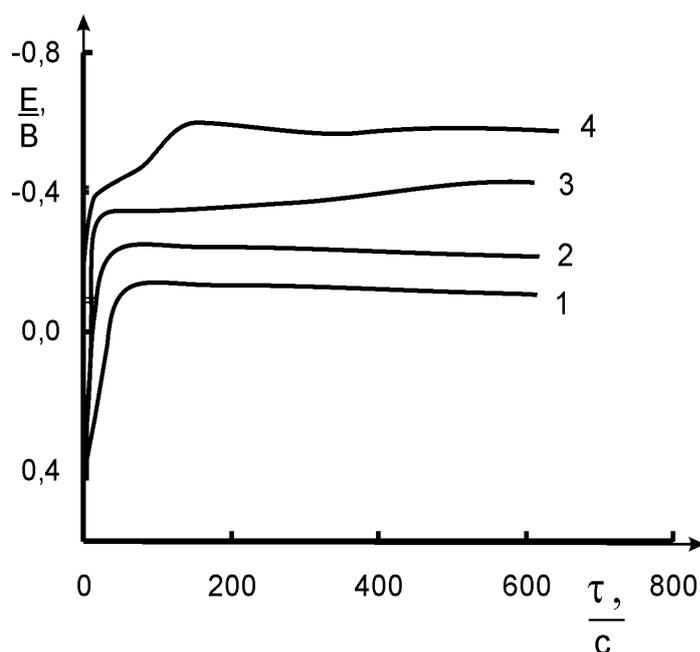


Рис. 4 – Гальваностатические хронопотенциограммы осаждения серебра с концентрацией $0,015 \text{ г/дм}^3 \text{ Ag}^+$ ($1,4 \cdot 10^{-3} \text{ М}$), при плотностях тока: 1 – $0,01 \text{ мА/см}^2$; 2 – $0,02 \text{ мА/см}^2$; 3 – $0,03 \text{ мА/см}^2$; 4 – $0,04 \text{ мА/см}^2$.

Отдельные фрагменты осадков имеют нитеобразную форму с линейной формой роста. Такой характер роста осадков оказывает существенное влияние на свойства покрытий в практическом использовании осадков серебра.

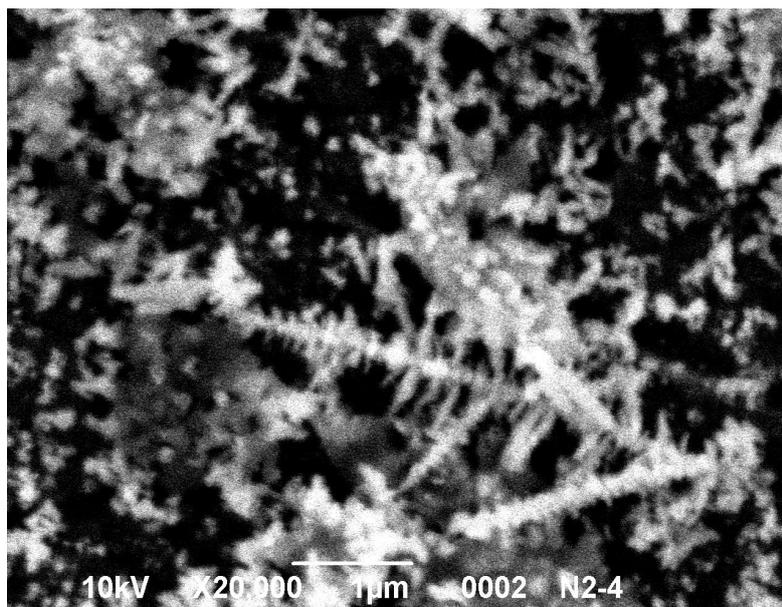


Рис. 5 – РЕМ поверхности образца осаждения серебра из раствора с концентрацией $0,1 \text{ г/дм}^3 \text{ Ag}^+$ ($9,2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$).

Выводы:

1. Изучены условия формирования катодных осадков меди и серебра из разбавленных растворов, концентрация которых не превышает $0,1 \text{ г/дм}^3$;
2. Структура образующихся осадков оказывает влияние на свойства слоев и объясняет эксплуатационные показатели при использовании этих покрытий в гальванотехнике, хемотронике и химических источниках тока.

Список литературы: 1. Антропов Л.И. Теоретична електрохімія: підручник / Антропов Л.И. – К.: Либідь, 1993. – 544 с. 2. Мурашова И.Б. Динамика изменения удельной поверхности рыхлого осадка меди в процессе его электрокристаллизации / Мурашова И.Б., Якубова Т.В., Рудой В.М. // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1994. – Т. 3, № 3. – С. 14 – 19.

Потупила в редколлегию 28.11.12

УДК 620.197

Катодное осаждение меди и серебра из разбавленных растворов / Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, О.Н.БОРСУК, Д.С.СОФРОНОВ, П.В.МАТЕЙЧЕНКО // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 63 (969). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 15 – 20. – Бібліогр.: 2 назв.

В статті розглянуті закономірності осадження міді та срібла із електролітів з концентраціями потенціалвизначаючих іонів, що не перевищують $0,1 \text{ г/дм}^3$. Зазначені особливості кристалоутворення осадів та їх характеристика.

Ключові слова: іони срібла, іони міді, кристалоутворення, перенапруга дифузії.

The article deals with regularities of cathode deposition of copper and silver from the electrolyte concentrations of exceeding $0,1 \text{ g/dm}^3$. The peculiarities of crystal precipitation and their characteristics were marked.

Keywords: silver ions, copper ions, crystal formation, diffusion overstrain.