



УДК 541.153

© 2008

О. Л. Берсирова

Зависимость размеров блоков электролитического серебра от перенапряжения разряда его комплексных ионов

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины А. Г. Белоусом)

The correlation between nanocrystal's sizes of silver coatings deposited from solutions of the coordinate compounds of silver (I) $[\text{Ag}(\text{CN})_2(\text{SCN})_2]^{3-}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ and the $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, and the overpotential of an electrochemical reaction is discussed. The dependence of grain's size of silver deposits on the general polarization has characteristic minimum at -0.5 V. This value doesn't depend on the nature of a silver electroactive complex.

Функциональная гальванотехника — наиболее перспективный и универсальный способ получения покрытий, обладающих необходимыми и уникальными свойствами. Структура и морфология управляет функциональностью электролитических осадков и зависит, главным образом, от кинетических параметров процесса осаждения: от плотности тока и общего перенапряжения процесса.

Цель работы автора настоящего сообщения — исследование серебряных осадков, полученных из различных типов электролитов в зависимости от параметров электролиза.

Для изучения были выбраны разные типы электролитов, приготовленных на основе дицианоаргентата калия: цианидный раствор с большим избытком свободного цианида, дицианоаргентатный раствор с боратно-фосфатно-карбонатным буфером (БФК) и дицианоаргентатно-роданидный (ДЦР) полилигандный электролит, т. е. рассмотрены процессы восстановления серебра из растворов одно-, двух- и трехзарядных его комплексов: $[\text{Ag}(\text{CN})_2(\text{SCN})_2]^{3-}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ и $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.

Количественный и качественный составы, а также ссылки для исследуемых типов электролитов приведены в табл. 1.

Кинетику процесса восстановления серебра изучали на серебряном электроде площадью $0,125 \text{ см}^2$ при температуре $(25 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$. Все измерения потенциалов осуществляли относительно хлоросеребряного электрода сравнения. Вольт-амперные зависимости получали на потенциостате ПИ-50-1 с программатором ПР-8.

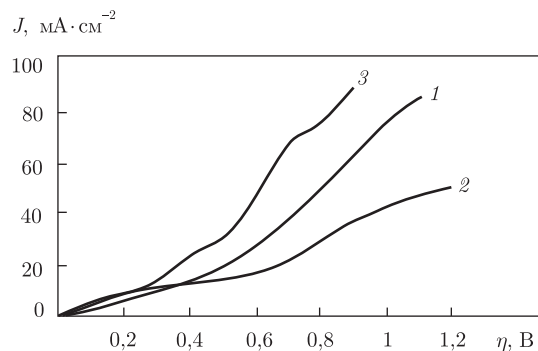
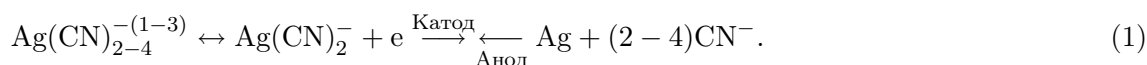


Рис. 1. Стационарные поляризационные кривые катодного выделения серебра из электролитов, содержащих комплекс: 1 – $[\text{Ag}(\text{CN})_2(\text{SCN})_2]^{3-}$; 2 – $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$; 3 – $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$

Стационарные поляризационные кривые восстановления серебра, полученные в исследуемых растворах, приведены на рис. 1. Видно, что начальные потенциалы серебра в этих растворах отличаются и составляют: $-0,6$ В для цианидного, $-0,4$ В для ДЦР и $-0,2$ В для БФК электролита.

Рассчитанные из начальных участков кривых, обработанных в тафелевских координатах, кинетические параметры (тангенс угла наклона b , коэффициент переноса α , ток обмена j_0) представлены в табл. 2. Судя из данных таблицы, механизмы разряда в этих трех электролитах сходны и могут быть представлены обобщенной схемой:



Некоторое отличие в величине предельных токов связано с несколько отличающимися для этих трех электролитов коэффициентами диффузии.

Процесс электровосстановления серебра последовательно проходит через стадию замедленного разряда, смешанную кинетику и переходит в область диффузионных ограничений, что определяется общим перенапряжением реакции. В этой связи должна проследиваться взаимосвязь структуры формирующихся осадков серебра с кинетикой процесса, а именно, — с общим перенапряжением, что и стало предметом исследования.

Таблица 1. Наименования и составы электролитов для осаждения образцов

Комплексное соединение серебра	Электролит	Состав	Ссылка на лит-ру
$[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$	Цианидный	0,75 М $\text{KAg}(\text{CN})_2$ + 1,5 М KCN + 0,2 М KOH	[1, 2]
$[\text{Ag}(\text{CN})_2(\text{SCN})_2]^{3-}$	ДЦР	0,75 М $\text{KAg}(\text{CN})_2$ + 6 М KCNS + 1 М K_2CO_3	[2-4]
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	БФК	0,75 М $\text{KAg}(\text{CN})_2$ + 0,82 М KH_2PO_4 + +0,41 М H_3BO_3 + 0,15 М K_2CO_3	[5, 6]

Таблица 2. Кинетические параметры катодного процесса электровосстановления серебра в различных электролитах

Электролит серебрения	b , В	α	j_0 , $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
Цианидный	0,33	0,17	2,51
БФК	0,30	0,19	1,41
ДЦР	0,20	0,28	1,58

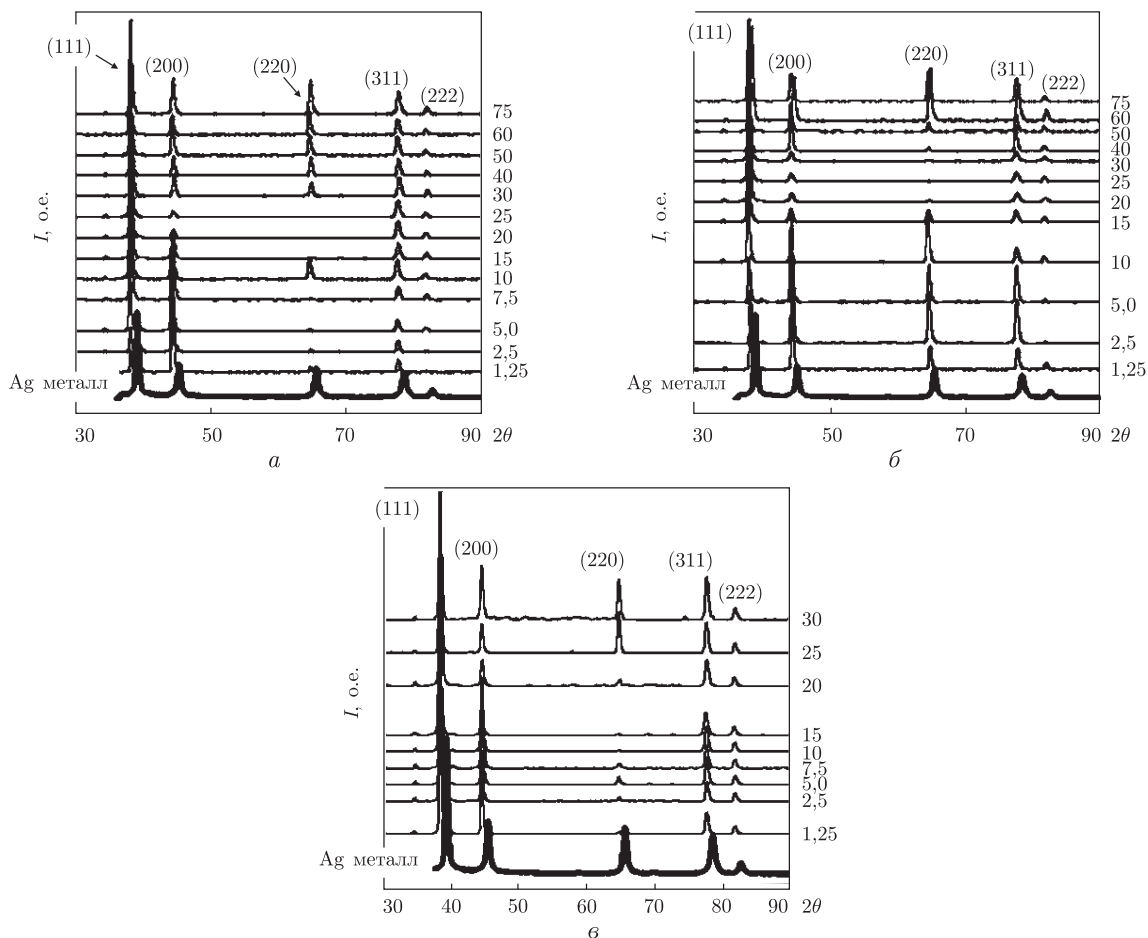


Рис. 2. Рентгенограммы металлургического серебра и пленок серебра, осажденных из различных электролитов: ДЦР (а); цианидный (б); БФК (в). Числа справа от рентгенограмм — плотность поляризующего тока осаждения серебра, $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

Рентгеноструктурный (XRD) анализ был проведен для электроосажденных покрытий серебра толщиной 10 мкм на установке ДРОН-3.0 с Ni фильтром $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -облучением (30 кВ и 30 мА, $\lambda = 0,15406$ нм) при непрерывной скорости сканирования $0,02^\circ 2\theta \text{ c}^{-1}$. В качестве подложки для серебряных образцов использовали отполированную латунную пластинку рабочей площадью 2 cm^2 .

Из рис. 2 видно, что ход рентгеновских дифрактограмм зависит от плотности поляризующего тока осаждения и от типа электролита, используемого для осаждения. Из полученных XRD-спектров для электроосажденных серебряных пленок и металлургического серебра были рассчитаны межплоскостные расстояния (d_{hkl}) и параметры решетки (a_0). Эти параметры не показывают очевидной зависимости ни от типа электролита, ни от плотности тока осаждения серебряных покрытий.

Функциональность электролитических покрытий строго зависит от морфологии поверхности, а именно размеров кристаллов осадка. Во всех случаях полученные серебряные покрытия нанокристалличны. Размеры блоков (τ) вычислены нами по формуле [7]:

$$\beta^2 = \beta_\tau^2 + \beta_\varepsilon^2 = \left(\frac{K\lambda}{\tau \cos \theta} \right)^2 + (4\varepsilon \tan \theta)^2, \quad (2)$$

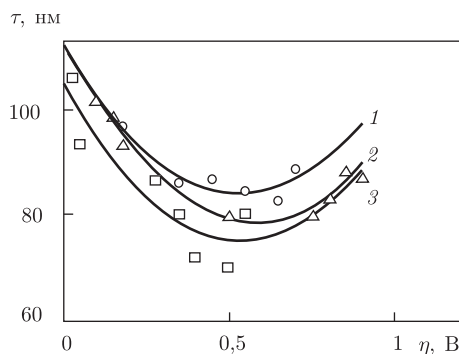


Рис. 3. Размер блоков как функция перенапряжения для серебряных пленок, осажденных из электролитов, содержащих комплекс: 1 – $[\text{Ag}(\text{CN})_2(\text{SCN})_2]^{3-}$; 2 – $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$; 3 – $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$

где β_τ и β_ε – ширина пика, индуцируемая размером блока и напряжением соответственно, рад; K – постоянная Шеррера, равная 0,94 для кубической структуры; τ – размер блоков, Å; ε – безразмерная величина (“микронапряжение”).

Важно отметить, что зависимости размера блоков для серебряных покрытий, осажденных из растворов, содержащих различные комплексы серебра, от перенапряжения проходят через минимум, значение которого, независимо от природы разряжающегося комплексного иона, приходится на $-0,5$ В (рис. 3).

Таким образом, установлена взаимосвязь между размерами нанокристаллов полученных покрытий электролитического серебра и перенапряжением электрохимической реакции и показано, что зависимость размера блоков осадков серебра от поляризации при осаждении имеет характеристический минимум, который не зависит от природы разряжающегося комплекса и приходится на $-0,5$ В.

1. Baltrunas G., Pakalniene E., Popkirov G., Schindler R. The Surface Roughness of a Silver Electrode during Electrocrystallization in Cyanide Electroplating Bath // Z. Phys. Chem. – 2002. – **216**. – P. 791.
2. Cesiulis H., Tilingaitė R., Jankauskas T. Adsorption of surfactants and electrode processes. 3. The dependence of electrodeposits' brilliance on current density // Chem. Lithuan. Higher Schools. – 1990. – No 32. – P. 44–49.
3. Baltrunas G., Jankauskas T., Norkus E. Passivierung der Kathodenoberflächen während der Silberabscheidung aus cyanidischen Elektrolyten. Teil 1 // Galvanotechnik. – 1997. – No 88. – (10). – P. 3269–3278.
4. Valkova T., Krastev I. Electrodeposition of Silver from Thiocyanate-Cyanide Electrolytes Investigated by Cyclic Voltammetry // Trans. Inst. Met. Finish. – 2002. – No 80. – part 1. – P. 13–15.
5. Bersirova O., Kublanovsky V., Emelianov V., Anufriev L. Electrodeposition of Functional Silver Coatings from Borate-Phosphate-Carbonate Baths // Chemija. – 2003. – No 1. – P. 16–21.
6. Bersirova O., Kublanovsky V. Functional silvering baths non-containing of free cyanide-ions. Proceeding of International Conference “Modern electroplating processes” // Szklarska Porenba, Poland. – 2004. – P. 103–106.
7. Klug H., Alexander L. X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. – New York: Wiley, 1974. – 690 p.

Институт общей и неорганической химии
и.м. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 19.10.2007