

**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ  
СЕРЕБРА**

**О.Л. Берсирова**

**С.В. Бык**

**В.С. Кублановский**

**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ  
СЕРЕБРА**

**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СЕРЕБРА**  
**БОРАТНО-ФОСФАТНО-КАРБОНАТНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ**



НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ  
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
ИМ.В.И.ВЕРНАДСКОГО

**О.Л. Берсирова, С.В. Бык, В.С. Кублановский**

---

# **ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СЕРЕБРА**

---

Киев «МЕДИНФОРМ» 2013

ББК 24.5  
УДК 544.654.2  
Б 519

Рекомендована к печати Ученым Советом Института общей и неорганической химии им.В.И.Вернадского НАН Украины  
Научные рецензенты: *Ф.И. Данилов*, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,  
*В.И. Ларин*, доктор химических наук, профессор, директор Научно-исследовательского института химии Харьковского национального университета им. В.Н.Каразина

**Берсирова О.Л., Бык С.В., Кублановский В.С.**

Электроосаждение серебра: Монография. – Киев: МИЦ МЕДИНФОРМ, 2013 – 168 с.  
ISBN 978-966-409-123-4

Монография посвящена вопросам теории и практики электроосаждения серебра из дицианоаргентатных растворов в присутствии буферов большой емкости (боратно-фосфатно-карбонатных). Описываются основные закономерности катодных и анодных процессов, кинетики разряда-ионизации серебра, влияния различных факторов на скорость электроосаждения, морфологию поверхности, структуру и свойства электролитических осадков. Значительное внимание уделено решению проблемы пассивации анодов, разработке стабильного электролита серебрения для микроэлектронной техники.

Для научных, инженерно-технических работников, аспирантов, преподавателей и студентов высших учебных заведений, специализирующихся в области электрохимии.

Библиография – 218; Иллюстраций – 89; Таблиц – 15.

Публикуется при финансовой поддержке Благотворительного фонда «Фонд освітніх ініціатив» Александра Кардакова.

УДК 544.654.2  
ББК 24.57

ISBN 978-966-409-123-4

© Берсирова О.Л., 2013  
© Бык С.В., 2013  
© Кублановский В.С., 2013

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	6
<b>РАЗДЕЛ 1. ОСОБЕННОСТИ НАНЕСЕНИЯ СЕРЕБРЯНЫХ ПОКРЫТИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ</b> .....	8
1.1 Функциональные свойства электролитических покрытий серебра.....	9
1.1.1. Свойства и применение серебряных гальванопокрытий.....	9
1.1.2. Методы нанесения покрытий серебром.....	11
1.2 Электролиты серебрения и механизм осаждения серебра....	12
1.2.1. Нитратные электролиты.....	13
1.2.2. Цианистые электролиты.....	
1.2.3. Нецианистые электролиты (железистосинеродистые, синеродистороданистые, роданистые, галлогенидные и другие электролиты серебрения).....	19
<b>РАЗДЕЛ 2. ИОННЫЙ СОСТАВ БОРАТНО-ФОСФАТНО-КАРБОНАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ СЕРЕБРЕНИЯ В ОБЪЕМЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА</b> .....	27
2.1. Моделирование состояния ионов в объеме электролита при стационарном потенциале (Компьютерный эксперимент).....	28
2.2. Моделирования распределения ионов в приэлектродном слое и на поверхности электрода при наложении поляризующего тока (Компьютерный эксперимент).....	32
2.3. Измерение рН приэлектродного слоя стеклянным микроэлектродом в процессе электролиза.....	36
2.4. Природа поляризации при электроосаждении серебра .....	37
<b>РАЗДЕЛ 3. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА ИЗ БФК ЭЛЕКТРОЛИТОВ</b> .....	38
3.1 Приготовление растворов, подготовка электродов, электрохимические ячейки.....	39

3.2 Методы изучения кинетики процесса разряда-ионизации серебра.....	40
3.2.1. Вольтамперометрические исследования.....	40
3.2.2. Хронопотенциометрические измерения.....	41
3.2.3. Определение кислотности прикатодного слоя.....	41
3.3. Стационарные и нестационарные вольтамперометрические исследования.....	42
3.3.1. Исследование природы предельных токов.....	42
3.3.2. Коэффициенты диффузии.....	53
3.3.3. Диагностические критерии разряда ионов серебра.....	55
3.4. Хронопотенциометрическое исследование процесса восстановления серебра в БФК электролитах.....	57
3.5. Кинетические параметры, порядки электрохимической реакции восстановления серебра и механизм процесса.....	62

#### **РАЗДЕЛ 4. ПАРЦИАЛЬНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ СЕРЕБРА ИЗ БФК ЭЛЕКТРОЛИТА НА РАЗЛИЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ.....**

65

4.1. Определение энергии активации переноса заряда по температурной зависимости токов обмена .....	67
4.2. Определение энергии активации переноса заряда по точке пересечения пучка прямых в области высоких перенапряжений..	67
4.3. Определение энергии активации диффузии.....	69

#### **РАЗДЕЛ 5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ И ПАССИВАЦИЯ СЕРЕБРА.....**

72

5.1 Анодное растворение серебра в БФК электролите и в водных растворах его отдельных составляющих компонентов.....	73
5.1.1 Вольтамперные характеристики процесса растворения и пассивации серебра в БФК электролите.....	73
5.1.2 Электрохимические параметры растворения и пассивации серебра в БФК электролите.....	81
5.1.3 Механизм и кинетика растворения и пассивации серебра в БФК электролите	87
серебрения.....	10
5.2 Природа пассивации серебра и изучение химического	2

состава пассивирующего слоя на аноде.....	10
5.3 Состав и свойства фазовых образований на поверхности серебряных анодов.....	5
5.4 Активация процесса растворения серебра в БФК электролите	11
5.4.1 Факторы увеличения скорости растворения серебряных анодов.....	0
5.4.2 Влияние активаторов и комплексообразователей на процесс растворения серебра.....	11 0
5.4.3 Зависимость скорости ионизации от температуры. Энергия активации растворения серебра.....	11 5
	11
	9

## **РАЗДЕЛ 6. ПРАКТИКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БФК ЭЛЕКТРОЛИТА. ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА**

<b>ЭЛЕКТРОЛИТА И РЕЖИМА ЭЛЕКТРОЛИЗА.....</b>	<b>12</b>
	7
6.1 Технологические параметры получения серебряных покрытий.....	12
6.1.1. Методы подготовки поверхности материала образцов перед нанесением функциональных серебряных покрытий...	12 7
6.1.1.1. Подготовка поверхности меди и ее сплавов перед нанесением серебряных покрытий.....	12 9
6.1.1.2. Подготовка поверхности никеля и его сплавов перед нанесением серебряных покрытий.....	13
6.1.2. Методы оценки качества полученных покрытий.....	0
6.2. Получение функциональных серебряных гальванопокрытий.	13
6.2.1. Определение выхода по току.....	0
6.2.2. Определение качества серебряных покрытий.....	13
6.3. Корректировка, регенерация и утилизация БФК электролита серебрения.....	0 13
6.4. Снятие некачественных покрытий серебра с медных подложек.....	1 13
	4
	13
	5

	13
	7
	13
	8
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	14
	6
<b>СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	14
	7

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие электронной промышленности, производство конкурентоспособных на мировом рынке микроэлектронных изделий предъявляет повышенные требования к качеству дешевых серебряных функциональных покрытий, не уступающих золотым, снижению затрат ресурсов, и ставят перед современной теоретической и прикладной гальванотехникой задачи по разработке эффективных высокопроизводительных и экономичных технологий серебрения. Основными способами совершенствования процессов электрохимического серебрения является разработка новых современных электролитов и оптимизация режимов осаждения.

Широкое распространение в практике нанесения функциональных гальванических покрытий серебром (особенно взамен золота) при производстве элементной базы в электронной промышленности находят электролиты, полученные на основе цианистых солей в присутствии различных добавок. Однако эти электролиты крайне токсичны и не позволяют наносить серебряные покрытия на основу из меди, латуни, а также сплавов никеля без специальной подготовки поверхности.

В настоящее время ведется усиленный поиск новых электролитов, позволяющих решить проблемы по получению покрытий, хорошо сцепленных с основой и имеющих заданные технические характеристики (переходное сопротивление, микротвердость, разварка, паяемость и т.д.).

Одними из лучших электролитов могут быть разработанные нами боратно-фосфатно-карбонатные (БФК) электролиты на основе дицианоаргентатного комплекса, не содержащие свободного цианида, в которых стабильность комплекса и процесса обеспечивается боратно-фосфатно-карбонатным буфером. Эти электролиты имеют ряд преимуществ перед цианистыми. Они менее токсичны, т.к. не имеют избытка цианид-ионов, и в то же время позволяют получать качественные, хорошо сцепленные с основой покрытия при длительной эксплуатации ванны.

Экологически чистые и более технологичные боратно-фосфатно-карбонатные электролиты серебрения могут быть перспективными и будут вытеснять высокотоксичные цианистые электролиты при оптимизации состава электролита по основным компонентам, усовершенствовании технологических режимов и параметров электролиза.

Поэтому, представленное в данной книге исследование механизма разряда комплексов серебра из боратно-фосфатно-карбонатных электролитов, определение концентрационных изменений на поверхности электрода и состава электрохимически активного комплекса (ЭАК), изучение механизма и кинетики анодного растворения и пассивации серебра в БФК электролите, необходимое для прогнозирования влияния той или иной составляющей раствора и параметров электролиза на структуру и функциональные свойства серебряного покрытия, стабильную работу электролизера, имеет не только теоретический, но и практический интерес.

## **РАЗДЕЛ 1. ОСОБЕННОСТИ НАНЕСЕНИЯ СЕРЕБРЯНЫХ ПОКРЫТИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ**

Интенсивно развивающаяся техника выдвигает новые требования к гальванопокрытиям, раскрывая их богатейшие возможности и расширяя области их применения.

Задача сегодняшней гальванотехники состоит в получении покрытий со строго определенными свойствами при минимальной затрате материалов и энергии, и минимальной потере воды и других ресурсов. Для оптимального решения такой задачи необходимо знать, какие факторы и как влияют на свойства покрытий, уметь управлять этими факторами [1-4].

Так, новым направлением в гальванотехнике стала функциональная гальванотехника, характерной чертой которой является получение гальванопокрытий с заранее заданными техническими характеристиками. Кроме степени прочности сцепления с основой, пористости, твердости, пластичности, внутреннего напряжения, блеска, степени выравнивания, коррозионной и износостойкости, к характеристике покрытий в функциональной гальванотехнике обычно добавляются: электропроводность и ее зависимость от частоты переменного тока, электрическое сопротивление, сверхпроводимость и ее температурная граница, диэлектрические и магнитные свойства, паяемость и ее изменение со временем, теплопроводность, жаростойкость, коэффициент температурного расширения, отражательная способность разной длины электромагнитных волн, экранирующее действие от разного рода лучей, абсорбционная способность нейтронов и т.д. [1].

Основным импульсом развития функциональной гальванотехники явилось быстрое развитие радиотехнической и

электронной промышленности, миниатюризации электронных приборов, изготовления печатных плат и интегральных схем. Большие и сложные требования к функциональной гальванотехнике предъявляют вычислительная техника, космонавтика, гальванопластика, а также атомное ракетостроение [2].

Функциональная гальванотехника, особенно применяемая в электротехнической и электронной промышленности, в основном использует те же металлы, что и большая гальванотехника (медь, никель, олово, золото, серебро), а также электрохимически полученные сплавы [4].

## **§ 1.1. Функциональные свойства электрохимических покрытий серебром**

### **1.1.1. Свойства и применение серебряных гальванопокрытий.**

Из драгоценных металлов наиболее широкое применение в гальванотехнике получило серебро. Серебро легко полируется и обладает высокой отражательной способностью. Оно характеризуется хорошей термо- и электропроводностью и химической устойчивостью [3-5]. Однако, серебро имеет и отрицательные качества; так, в атмосфере, содержащей даже незначительные количества сероводорода или другие соединения серы, серебро темнеет, покрываясь налетом сернистого серебра. Будучи намного благороднее железа, серебро не может защищать его от атмосферной коррозии, поэтому чаще всего серебром покрывают изделия из меди и медных сплавов [2].

Серебрение широко применяется в радиопромышленности – для создания высокой электропроводности (покрытия электрических контактов), для изделий пищевой и художественной промышленности (защитно-декоративное серебрение), для отражательных устройств (серебрение рефлекторов) и во многих других отраслях промышленности (антифрикционные покрытия и т.д.) [3].

Основной задачей при разработке радиоэлектронной аппаратуры (РЭА) является обеспечение электрических свойств покрытий и сохранение их стабильности как при многократном тиражировании деталей в условиях гальванического производства, так и в течение длительного срока службы (хранения) изделий [1,4].

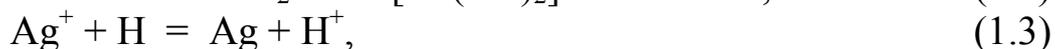
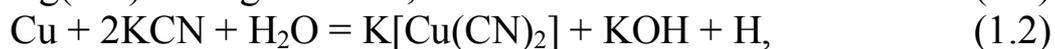
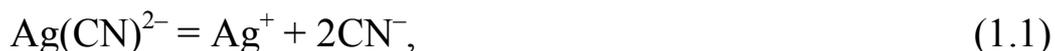
Гальванотехника располагает инструментом для решения задачи по обеспечению функциональных свойств серебряных покрытий, которые нельзя получить альтернативным способом.

### 1.1.2. Методы нанесения покрытий серебром.

Серебрение производят различными методами: электрохимическим, химическим, контактным и некоторыми другими [3]. Химическое серебрение чаще всего применяют для изготовления зеркал, для создания электропроводного слоя на изделиях из пластмассы, керамики и стекла. В ряде случаев серебряный подслоу, полученный химическим путем, служит подслоем для последующего осаждения гальванических покрытий. В настоящее время в технологии химического серебрения существует большое количество способов нанесения покрытий. При всем разнообразии составов эти способы характеризуются некоторыми общими чертами. Для всех процессов характерна реакция восстановления серебра из его комплексных солей, чаще всего аммиачных.

Контактный метод серебрения применяется в тех случаях, когда необходимы покрытия значительной толщины на небольших изделиях. Покрытие детали серебром происходит за счет работы короткозамкнутого элемента, в котором более электроотрицательный металл (цинк или алюминий) растворяется, а на более электроположительном (медь, латунь, бронза) осаждается серебро.

Разработан также способ иммерсионного серебрения [6], который заключается в погружении предварительно подготовленных изделий из меди и медных сплавов в раствор соли серебра (например,  $K[Ag(CN)_2]$ ). Механизм выделения серебра иммерсионным способом, по мнению Кайкариса [7], может быть представлен следующими реакциями:



Наиболее распространенный метод получения серебряных покрытий – электроосаждение серебра из различных электролитов.

## § 1.2. Электролиты серебрения и механизм катодного осаждения серебра

Существует большое количество электролитов серебрения. В зависимости от назначения покрытия применяют и простые растворы для нанесения серебряных покрытий и электролиты на основе комплексных солей серебра. В электронной промышленности наиболее широко применяются электролиты на основе комплексного цианистого соединения серебра (I) – дицианоаргентата калия. Структура покрытий, полученных из простых и комплексных электролитов, резко отличается. Только правильный выбор состава электролита и режима работы надежно гарантирует требуемые свойства функциональных серебряных покрытий [8].

Анализируя работы последних лет (с 1990г.), необходимо отметить, что в настоящее время исследования развиваются как в направлении совершенствования известных технологий серебрения, так и поиска новых лигандов для создания комплексных бесцианистых электролитов серебрения. Свойства и применение гальванических покрытий, используемых в электрических контактах, приведены во многих обзорах журнала “Galvanotechnik” [9]. Приведены свойства (твердость, электропроводность, переходное сопротивление, химическая стойкость и др.) гальванических покрытий на основе золота, палладия, серебра и олова (всего 21 тип покрытий сплавами на основе этих металлов) и перечислены области применения названных покрытий. Рекомендованы сочетания каждого типа контактных покрытий и подложки, наиболее благоприятные промежуточные и запирающие слои. Например, для серебряных покрытий и никелевой матрицы можно использовать только золотое покрытие. Там же описаны установки для селективного нанесения гальванических покрытий на поверхности контактов [9]. В справочнике “Гальванотехника для мастеров” [10] представлены сведения об основных процессах, применяющихся в гальванотехнике, включая подготовительные и заключительные операции, об оборудовании, технике безопасности и охране труда. Рассмотрены наиболее широко применяемые способы нанесения гальванических покрытий, в т.ч. серебрение, золочение, лужение.

На сегодняшний день разработаны электролиты серебрения, позволяющие наносить серебряные покрытия на подложки из меди и ее сплавов, обладающие хорошим сцеплением с основой и хорошей паяемостью.

### 1.2.1. Нитратные электролиты серебрения.

Нитратные электролиты из-за высокой растворимости азотнокислого серебра перспективны с точки зрения интенсификации процесса осаждения серебра. Но в таких растворах существенным недостатком является контактный обмен, кроме того, без соответствующих поверхностно-активных веществ осадки выделяются в виде дендритов, игл, губок [11].

Нитратные электролиты серебрения, содержащие  $\text{HNO}_3$  и  $\text{AgNO}_3$ , успешно используются при рафинировании серебра [12]. Чистота осажденного серебра составляет 99.95%. Рыхлое катодное серебро снимается с катодных листов из алюминия, нержавеющей стали или серебра. Сцепление серебра с основой практически отсутствует. Устойчивость катодных материалов обеспечивается наличием окисных защитных пленок.

В отличие от гидрометаллургии в гальванотехнике прочные окисные пленки мешают сцеплению и их необходимо удалить. На подложках из стали, алюминия, железа, меди возникает контактное осаждение неплотных осадков серебра, которое сопровождается растворением подложки. Азотная кислота является агрессивной средой для большинства металлов. В общем случае растворение металлов в растворах азотной кислоты (в широких пределах ее концентраций) сопровождается восстановлением самой кислоты. При этом, как правило, получается смесь различных продуктов восстановления. Анализ литературных сведений [13–15] позволяет заключить, что восстановление азотной кислоты или ионов нитрата происходит до продуктов со степенью окисления азота, главным образом, +2, –3. При использовании азотнокислых электролитов для нанесения серебряных покрытий параллельно восстановлению  $\text{NO}_3^-$  ионов происходит восстановление ионов серебра. Это вызывает дополнительное увеличение скорости растворения основного металла.

Таким образом, трудность применения нитратных электролитов в гальванотехнике связана, главным образом, с протеканием контактного обмена.

Практическое применение нитратных электролитов известно только в гидрометаллургии. Для получения плотных осадков при электрорафинировании (вместо рыхлых) предложены различные поверхностно активные вещества. Например, для улучшения структуры осадков серебра, вводили декстрин [16] (влияет на рост

нитевидных кристаллов), винную кислоту [17], сегнетову соль [18] (повышают катодную поляризацию и делают осадки равномерными), смачиватели ОП-7 и «Новость» [19] (увеличивают число кристаллов и уменьшают их размеры).

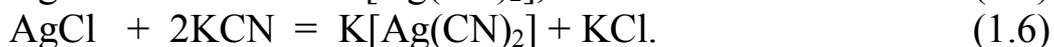
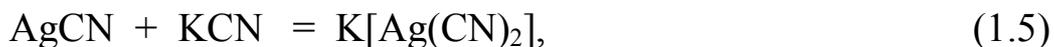
В гальванотехнике получение плотных гладких осадков серебра в азотнокислых растворах возможно в присутствии  $\alpha$ -аминокарбоновых кислот [20]. Такие электролиты позволяют применять высокие рабочие плотности тока и рекомендуются для наращивания осадка на подслое серебра [21].

Для предварительного серебрения меди и ее сплавов предложен азотнокислый электролит, содержащий производные тиомочевины, например диметилтиомочевину [22]. Скорость контактного обмена пары Cu-Ag в таких растворах снижается в 2-2.5 раза за счет торможения частных электродных реакций. Плотные и беспористые осадки серебра на меди можно получить из этого электролита контактно-химическим и электрохимическим способом.

В настоящее время для серебрения металлов, более электроотрицательных, чем серебро, известно много электролитов серебрения, но 98% из них приходится на цианосодержащие электролиты [23].

### 1.2.2. Цианистые электролиты серебрения.

Цианистые электролиты известны уже более ста лет. Главными компонентами серебряной цианистой ванны является комплексная серебряная соль и свободный цианистый калий [24].



Для приготовления цианистого электролита серебрения существует несколько способов:

- 1) из азотнокислого серебра предварительно получают хлористое, а затем уже его растворяют в избытке цианистого калия;
- 2) непосредственно растворением азотнокислого серебра в цианистом калии (позволяет вести электролиз при повышенных плотностях тока);
- 3) электролитическим путем [25].
- 4) непосредственно из азотнокислого серебра, не освобождаясь от иона  $\text{NO}_3^-$  [26].

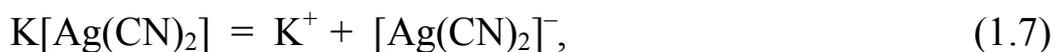
Кроме двух основных компонентов в электролит обычно вводится поташ ( $K_2CO_3$ ) или сода ( $Na_2CO_3$ ), чтобы не происходило разложение цианидного комплекса. Карбонаты, кроме того, увеличивают катодную и анодную поляризации, электропроводность электролита и улучшают рассеивающую способность [27].

Режим электролиза серебряной цианистой ванны находится в тесной связи с составом электролита. Пределы плотности тока зависят от концентрации серебра и свободного цианида калия в электролите. При повышении температуры, а также при перемешивании можно применять более высокую плотность тока (т.е. интенсифицировать процесс осаждения серебра), но в то же время концентрация серебра в электролите должна возрасти вместе с плотностью тока.

В [26] рекомендуется следующий состав электролита (в г·л<sup>-1</sup>) и режим электролиза без перемешивания:  $AgNO_3$  – 45;  $NaCN$  (общ.) – 45;  $Na_2CO_3$  – 40–45; температура электролита – 20<sup>0</sup>С; плотность тока  $D_k$  – 1.5 А·дм<sup>-2</sup>;  $D_{перем}/D_{пост}$  = 2.5 (по амплитуде переменного тока).

В работе [28] было установлено, что при использовании реверсивного тока производительность процесса возрастает в 2–2.5 раза.

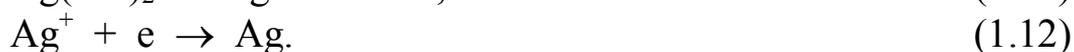
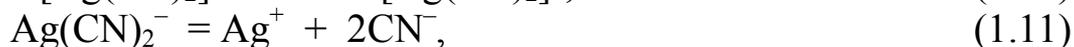
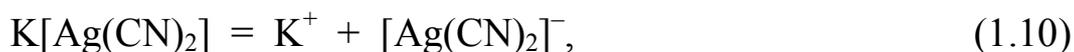
Механизм процесса электроосаждения серебра изучался многими исследователями [29-39]. Однако, до сих пор ряд вопросов, касающихся механизма катодного процесса нельзя считать окончательно выясненным. По одной из наиболее старых теорий предполагалось, что выделение серебра из цианистых растворов идет по следующей схеме:



Первичным процессом, таким образом, является разряд щелочного металла с последующим вытеснением выделяемого металла из его комплексных соединений. Несостоятельность этой теории заключается в том, что потенциалы, при которых идет процесс выделения серебра, значительно положительнее, чем потенциал выделения щелочных металлов.

По теории Леблана-Шика [40] разряд ионов выделяемого из комплексных соединений металла происходит непосредственно, а не является следствием разряда щелочных металлов, т.е. на катоде

происходит разряд простых ионов серебра, а наблюдаемая поляризация является только концентрационной:



В более поздних работах Есина [40] указывается, что кроме концентрационной поляризации имеется также химическая, вызванная замедленностью разряда ионов.

Представление о разряде простых ионов металла на катоде цианистых электролитов находится в противоречии с тем фактом, что концентрация выделяемого металла в прикатодном слое ничтожно мала. По мнению Глесстона и Глазунова [2, 40], выделение металлов на катоде из цианистых растворов является вторичным процессом, вызванным распадом разряженного комплекса, но в этом случае можно было бы предположить, что разложение комплексов может происходить не только у активных центров катода, но и на некотором расстоянии, например на стенках электролизера, однако серебро выделяется практически со 100%-ным выходом по току. Это говорит о несостоятельности теории Глесстона и Глазунова.

Габер и Бодлендер считают, что при электроосаждении серебра из комплексных цианистых электролитов вначале происходит адсорбция комплексных анионов  $[Ag(CN)_2]^-$ , а затем их разряд с выделением металла. Биллигер объясняет разряд комплексного аниона на катоде следующим образом. В двойном электрическом слое из-за наличия мощного электрического поля комплексные анионы деформируются и ориентируются, как диполи у поверхности электрода, вследствие чего положительный конец диполя направлен к катоду, а отрицательный – в противоположную сторону, что и облегчает их разряд [2].

Обычно образование мелкокристаллических осадков, получаемых из растворов комплексных солей, объясняют высокой катодной поляризацией при их осаждении. Однако химическая поляризация в цианистых растворах по сравнению с растворами простых солей хотя и выше, но незначительно.

По мнению Ваграмяна [29], резкое отличие в структуре электролитических осадков, полученных из растворов простых и комплексных солей, объясняется отсутствием пассивирования поверхности растущего кристалла в растворах комплексных солей

благодаря их высокой адсорбционной способности, препятствующей адсорбции других, чужеродных веществ на растущем кристалле. Выделение металла на электроде из раствора комплексных солей, можно полагать, происходит в результате восстановления самих адсорбированных ионов [42].

Ю.Ю.Матулисом и В.А.Кайкарисом [41], установлено, что на катодной поляризационной кривой (рис.1.1) имеется несколько перегибов, связанных с изменением кинетики катодного процесса. Полученная поляризационная кривая может быть разделена на шесть участков.

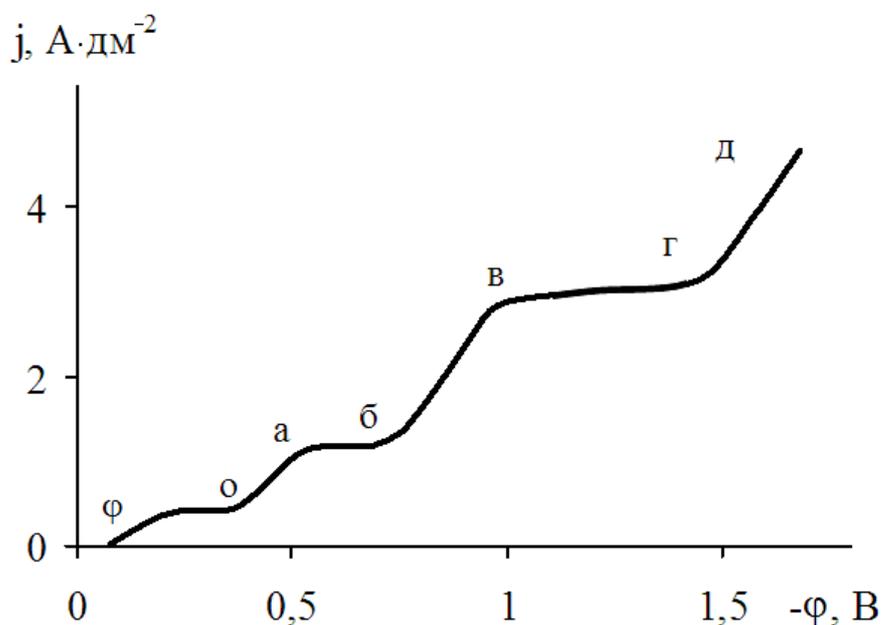
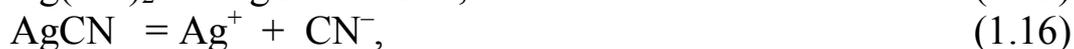


Рис. 1.1. Катодная поляризация в цианистом электролите серебра. Состав электролита, г·л<sup>-1</sup>: Ag – 40; KCN – 15.

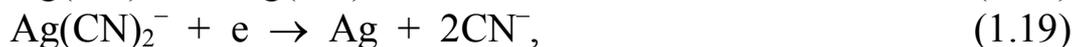
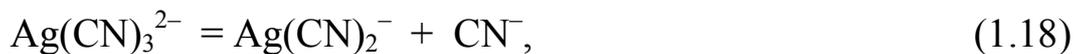
На первом участке  $\phi o$  до начала «первой волны» серебро выделяется по механизму Леблана-Шика:



На первой волне ( $oa$ ) при малом количестве свободных цианидов серебро осаждается по механизму Рауба [26]:

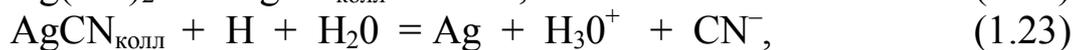
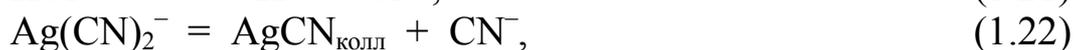


Первый предельный ток (участок *аб*) вызывается медленным протеканием реакции разложения  $\text{AgCN}$  на ионы. При больших концентрациях  $\text{KCN}$  наряду с механизмом Рауба серебро может выделяться по механизму, предложенному Матулисом и Молчадским:



и, следовательно, первый предельный ток вызывается медленным протеканием реакции отщепления иона  $\text{CN}^-$  от  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ .

Выделение серебра на второй волне (участок *бв*) происходит по Кайкарису [43] следующим образом:



Решающую роль играют реакции восстановления серебра из коллоидного  $\text{AgCN}$ .

На пятом участке (*вз*) вместе с серебром выделяется  $\text{H}_2$



В этой области наблюдается рост дендритов серебра.

На третьей волне (*зд*) происходит разряд ионов водорода.

Различный характер влияния на первый предельный ток температуры, ультразвука и вращения электрода, по мнению Вишомирска [44], указывает на то, что появление последнего с увеличением концентрации раствора не может быть удовлетворительно объяснено, например, ограниченной скоростью реакции:



По-видимому, в процессе электролиза вследствие изменения концентрационных соотношений в прикатодном слое возникают условия для образования на поверхности электрода трудно растворимых частиц типа  $\text{Ag}(\text{CN})_x$ . Пленка из таких частиц, уменьшая активную поверхность катода, ограничивает скорость разряда ионов и вызывает появление первого предельного тока [31,33].

Н.Т.Кудрявцев и Е.А.Нечаев [45, 46] изучали механизм разряда серебра из цианистого электролита, исследуя величины емкости двойного слоя и импеданса электрода; они показали, что при потенциалах меньших  $-0.7\text{В}$  внешнюю обкладку двойного электрического слоя составляют преимущественно катионы. Такой вывод был сделан на основании незначительного влияния на емкость двойного слоя концентрации ионов  $\text{CN}^-$  и других анионов и, наоборот, большой чувствительности ее к природе и концентрации катионов. По тем же соображениям авторы заключают, что в области потенциалов  $-0,45 \div -0,7\text{В}$  на поверхности катода адсорбированы преимущественно анионы. Таким образом, при сдвиге потенциала в отрицательную сторону вблизи потенциала  $-0.7\text{В}$  адсорбция анионов сменяется адсорбцией катионов.

Адсорбция ионов  $\text{CN}^-$  оказывает влияние не только на кинетику, но и на структуру осадков. Полублестящие мелкокристаллические осадки серебра образуются тогда, когда потенциал находится в области более положительных значений, чем  $-0.45\text{В}$ , так как вследствие сильной специфической адсорбции ионов  $\text{CN}^-$  адсорбция других ионов затруднена, и выделение серебра происходит равномерно по всей поверхности. При сдвиге потенциалов в сторону отрицательных значений связь ионов  $\text{CN}^-$  с поверхностью ослабляется и становится возможной их десорбция, что приводит к ускорению разряда на этих местах ионов  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  и благоприятствует образованию наростов.

Этому же могут способствовать примеси, которые теперь могут адсорбироваться на свободных участках и также могут вызывать образование наростов. Количество наростов достигает максимума при потенциалах  $-0.7 \div -0.8\text{В}$  что, вероятно, связано с наибольшей адсорбцией примесей вблизи потенциала нулевого заряда. При тщательной очистке электролита от примесей образования наростов не наблюдалось.

Авторы считают, что на катодную поляризацию серебра кроме концентрации свободного цианистого калия, который вызывает ее

возрастание, оказывает влияние концентрация серебра. При увеличении концентрации серебра в электролите до 24 г·л<sup>-1</sup> поляризация падает, а при дальнейшем увеличении изменяется незначительно.

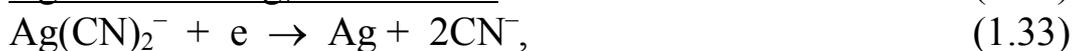
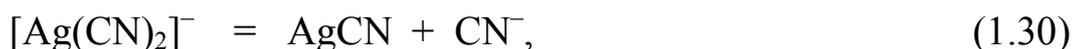
Для нормального течения процесса электроосаждения серебра очень важным является нормальное растворение анодов. Анодный процесс, заключающийся в растворении серебра, протекает без особых затруднений. Наиболее сильное влияние на характер анодных поляризационных кривых, оказывает концентрация серебра, KCN и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

### 1.2.3. Нецианистые электролиты серебрения.

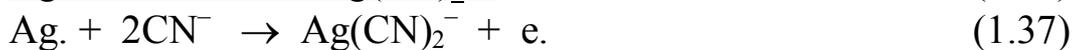
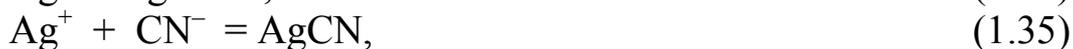
*Железистосинеродистые электролиты* серебрения известны давно. Недостатком этих электролитов является необходимость применения нерастворимых анодов, так как серебряные аноды в таких электролитах быстро пассивируются; работа с нерастворимыми анодами требует частой корректировки электролита [47].

В.А.Кайкарис и И.Ю.Пиворюнайте [48,49] предлагают следующий механизм разряда и растворения серебра из этих электролитов.

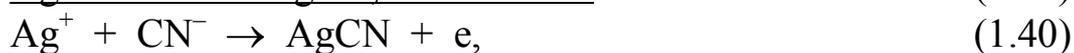
На катоде:



На аноде:



При истощении  $\text{CN}^-$  ионов реакция может пойти следующим образом:



т.е. при малых плотностях тока идет растворение анодов, но когда диффузией не обеспечивается доставка ионов  $\text{CN}^-$ , то на анодах образуется пленка  $\text{AgCN}$  и анод пассивируется.

По данным [50], увеличение концентрации железистосинеродистого калия в электролите смещает потенциал катода в сторону электроотрицательных значений, приводит к осаждению более мелкозернистых осадков и, кроме того, действует деполяризующе на анодный процесс. Авторы нашли, что положительное влияние на анодный процесс оказывает добавка 1-2 г·л<sup>-1</sup> трилона Б. Для уменьшения пассивации анодов они применяли периодическое изменение направления тока и наложение переменного тока на постоянный. Такой электролит работал длительное время, и пассивации анодов не наблюдалось. Хорошее влияние на качество осадков оказывает повышенная температура.

Доброкачественные осадки были получены из электролита следующего состава (в г·л<sup>-1</sup>):  $\text{AgCl}$  – 25–30;  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – 160;  $\text{K}_2\text{CO}_3$  – 15–20; трилон Б – 2–3.

В.И.Семерюк [47] изучил влияние каждого компонента электролита на растворимость серебряного анода и качество покрытия. Он установил, что замена  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на  $\text{K}_2\text{CO}_3$  несколько облегчает растворение анода, но накапливать большие количества карбонатов не рекомендуется, так как это приводит к уплотнению анодной пленки. При увеличении содержания  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  образующаяся на аноде пленка становится рыхлой и полной пассивации анода не наступает. Повышение температуры электролита способствует растворению образовавшейся пленки, а движение анодов в электролите обеспечивает нормальное растворение анода даже при плотности тока 3–5 А·дм<sup>-2</sup> [51].

В последнее время широкое применение находят железистосинеродистые электролиты, следующего состава, г·л<sup>-1</sup>:  $\text{AgCl}$  – 40;  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – 200;  $\text{K}_2\text{CO}_3$  – 210, которые работают при следующем режиме: температура электролита – 60-80<sup>0</sup>С, катодная плотность тока 1.0-1.5 А·дм<sup>-2</sup>. Анодная плотность тока - 1.0-

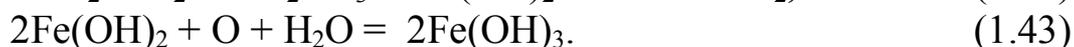
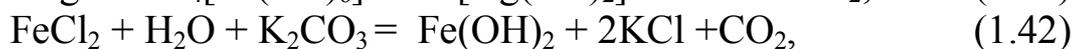
1.5 А·дм<sup>2</sup>, а при движении анода 1-5 А·дм<sup>2</sup>. Катодный и анодный выходы по току близки к 100%. Рассеивающая способность электролита очень высокая [47].

Из указанного электролита получают равномерные, плотные, мелкокристаллические осадки до 30 мкм и более без промежуточных крацовок.

Прочность сцепления осадка с основным металлом (медь, латунь) всегда была хорошей при испытании на изгиб. Электролит устойчив в работе. Известны также железистосинеродистые электролиты, указанного выше состава, с добавками тиомочевины 5 г·л<sup>-1</sup>, и тиосульфата натрия 0.01-0.03 г·л<sup>-1</sup> [52]. Авторы [10, 53] показали, что электроосаждение серебра с применением асимметричного несинусоидального тока позволяет осаждать прочно сцепленные с основой серебряные покрытия непосредственно на медный подслоя, однако, при загрузке деталей под током.

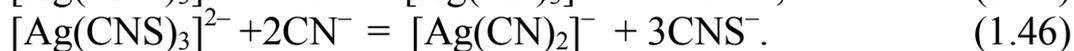
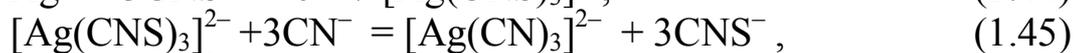
Микротвердость серебряных покрытий, нанесенных из железистосинеродистых электролитов составляет 90 – 100 кГ·мм<sup>-2</sup>. Коррозионная стойкость серебряных покрытий толщиной 3 и 10 мкм в условиях промышленной атмосферы с повышенной влажностью и перепадом температур очень высокая [54, 55]. Даже в тонких слоях (3 мкм) серебряное покрытие обладает повышенной коррозионной стойкостью, очагов коррозии не наблюдалось, отмечалось только пожелтение покрытия, которого можно избежать выдержкой покрытия в электролите серебрения без тока, а также обработкой его в водном растворе соляной кислоты 1:1 по объему.

При составлении электролита авторы [1, 5] применяют следующие исходные компоненты: свежесоаженное хлористое серебро, железистосинеродистый калий и кальцинированную соду либо поташ. Последние компоненты берут в 2,5 - 3 раза больше, чем хлористого серебра. Соду и желтую кровяную соль растворяют отдельно и нагревают до кипения. После кратковременного кипячения оба раствора сливают в емкость с хлористым серебром и кипятят, защитив от света, в течение 1,5 – 2ч. В период кипячения происходят следующие реакции:



Образовавшийся гидрат окиси железа бурого цвета проверяют на отсутствие хлористого серебра, после чего его отфильтровывают. Отфильтрованный электролит имеет светло-желтый цвет. Электролит обладает высокой рассеивающей способностью, дает светлые мелкокристаллические осадки. Длительный опыт эксплуатации этих электролитов в ваннах большой емкости показал их хорошую устойчивость.

**Синеродистороданистый электролит.** Железистосинеродистый электролит с добавкой роданистого калия был подробно исследован в работе В.И.Ильина [56]. Растворение серебра идет с образованием роданистого комплекса. В процессе взаимодействия роданидного комплекса с анионами  $\text{CN}^-$  образуется устойчивый цианистый комплекс серебра:



С целью выяснения особенностей при электроосаждении серебра из синеродистороданистого электролита Р.П.Андреевым [57] были сняты катодные поляризационные кривые и кривые «емкость электрода – потенциал». На поляризационной кривой наблюдалось две площадки предельного тока. Вторая площадка обусловлена предельным током диффузии по разряжающимся ионам серебра; первая, по-видимому, обусловлена образованием пленки адсорбированных молекул или мелкодисперсных частиц  $\text{Ag}_x(\text{CN})_y$  на поверхности катода по аналогии с цианистым электролитом [39, 41]. Минимум емкости в этой области потенциалов действительно указывает на адсорбцию поверхностного соединения, а радиометрическое измерение, проведенное Янкаускасом [58] показывает, что в составе адсорбированного соединения содержится углерод.

В.А.Ильиным [53] были предложены следующие электролиты (в  $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$ ) и режимы процесса:  $\text{AgCl}$  – 12–15 (30–40);  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – 30 (60–80);  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 20 (35);  $\text{KCNS}$  – 150; температура – 18–20 (18–60)  $^\circ\text{C}$ ; плотность тока  $D_k$  – 0,3–0,5 (0,5–1,0)  $\text{А}\cdot\text{дм}^{-2}$ ,  $D_a$  – 0,1–0,3 (0,3–0,5)  $\text{А}\cdot\text{дм}^{-2}$ .

**Роданистый электролит** в отличие от электролитов, в которых использован цианидный комплекс серебра стабилен не только в щелочной, но и в кислых средах. Это позволяет наносить

покрытия, например, на токопроводящие дорожки электрических схем, остальные компоненты которых изготовлены из материалов, нестойких в щелочных средах

При исследовании катодной поляризации в роданистом электролите [53], было установлено, что катодная поляризация в роданистом электролите складывается из химической и концентрационной. При малых величинах поляризации ее природа смешанная – химическая и концентрационная, при больших – чисто концентрационная. Анодная поляризация остается постоянной при изменении содержания серебра в электролите. Катодный и анодный выходы по току в роданистом электролите при достаточно высоких плотностях тока около 100%.

В.А.Ильин [53] рекомендует следующий электролит (в г·л<sup>-1</sup>) и режим процесса: Ag – 25; NH<sub>4</sub>CNS – 300; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 20; температура электролита – 15-25<sup>0</sup>С; плотность тока D<sub>к</sub> – 0.5–1 А·дм<sup>-2</sup>.

Э.И.Матулявичюте, В.А.Кайкарис и др. [59-61] исследовали действие блескообразующих добавок на покрытия серебра и его сплавов в роданистом электролите.

В.А.Кайкарис [59] также пришел к выводу, что в электролитах серебрения можно использовать цианистый комплекс серебра, но без избытка свободного цианистого калия. Чтобы не происходило разложение этого комплекса в отсутствие свободного KCN, в раствор рекомендуется вводить K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> или Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> до pH ≥ 9. Для предотвращения пассивации анодов добавляют KCNS или NaCNS. Таким образом, рекомендуемый электролит имеет следующий состав (в г·л<sup>-1</sup>) и режим процесса: цианистый комплекс серебра K[Ag(CN)<sub>2</sub>] (в пересчете на металл) – 40–80; KCNS (или NaCNS) – 150–400; K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (или Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) – 10–30; KNO<sub>3</sub> – 0–80; температура электролита – 18–25<sup>0</sup>С; плотность тока D<sub>к</sub> – 2–8 А·дм<sup>-2</sup>.

**Галлогенидные и другие электролиты серебрения.** Йодистые электролиты серебрения нашли промышленное применение в сравнительно небольших масштабах. Основой йодистого электролита является комплексная соль K<sub>2</sub>AgJ<sub>3</sub>, получающаяся при растворении хлористого или сернокислового серебра в концентрированном растворе йодистого калия.

В [62] проведено сравнительное изучение электроосаждения серебра в йодистом и цианистом растворах, содержащих (в моль·л<sup>-1</sup>): AgNO<sub>3</sub> – 0,1; KJ – 2,0; AgCN – 0,028; KCN – 1,15. Показано, что скорость контактного выделения серебра на меди в йодистом растворе незначительна, в связи с чем J<sup>-</sup> может использоваться для

электроосаждения серебряных покрытий на медную основу без нанесения серебряного подслоя в йодистом растворе.

Известны также йодистые электролиты, не содержащие цианид-ионов, и определен их оптимальный состав.

К.П.Баташев [63] рекомендует следующий электролит (в г·л<sup>-1</sup>) и режим процесса: AgCl – 27–60; KJ – 400–450; желатина – 1–2; температура электролита – 25–60<sup>0</sup>С; плотность тока  $D_k$  – 0,1–2,5 А·дм<sup>-2</sup>.

Основные недостатки этих электролитов заключаются в следующем: они малопроизводительны, неустойчивы в эксплуатации вследствие окисления аниона на аноде и обладают высокой стоимостью. Серебряные покрытия в значительной степени адсорбируют йод. Однако, йодистая ванна серебрения, несомненно, перспективна, так как дает ровные мелкозернистые осадки, кроме того, ванна проста по составу и имеет 100%-ный катодный и анодный выходы по току [1-4, 8].

В работе [7] исследован бромистый электролит, из которого можно получить хорошие мелкокристаллические осадки.

В работе [64] предлагается сульфитный электролит, содержащий серебро в виде комплексной соли Na[Ag(SO<sub>3</sub>)]. Единого мнения на работу сульфитного электролита нет.

Разработаны сульфаматные электролиты серебрения. Предложен состав электролита серебрения, содержащий (в г·л<sup>-1</sup>): AgCl – 25–35; Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 120–170; Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> – 10–30; NH<sub>4</sub>SCN – 10–30. Блескообразующая добавка не указывается; рН 4 – 6; температура – 18–25<sup>0</sup>С;  $D_k$  – 0,1–0,9 А·дм<sup>-2</sup>. Раствор стабилен, не разлагается и не требует корректировки. Серебряные аноды не пассивируются при  $D_a$  до 0.6 А·дм<sup>-2</sup>. Удельное электросопротивление, получаемых серебряных осадков в пределах (1.9 – 2.3)·10<sup>-6</sup> Ом·см, переходное сопротивление при нагрузке 5г и токе 20 мА составляет 2.5 – 5.0 мОм, микротвердость 950 – 1250 мПа. Покрытие обладает хорошим сцеплением с медью и ее сплавами, хорошей паяемостью.

Д.С. Исаковой предложен сульфосалициловый электролит. Много работ [65, 66] посвящено изучению пирофосфатного электролита. А.Н.Сысоев [67] предложил электролиты на основе аминоккомплексов, в частности, этаноламиновый.

При сопоставлении различных электролитов серебрения необходимо отметить, что предложенные нецианистые электролиты во многом уступают цианистому электролиту. Осадки серебра из цианистого электролита получаются мелкозернистые, а сам

электролит обладает наилучшей рассеивающей способностью [68]. Из сравнения катодных поляризационных кривых видно, что потенциал серебра намного отрицательнее в цианистом электролите, чем во всех остальных.

Наибольшей катодной поляризацией из числа рассмотренных электролитов характеризуется синеродистый электролит. Роданистый электролит занимает промежуточное положение (рис.1.2).

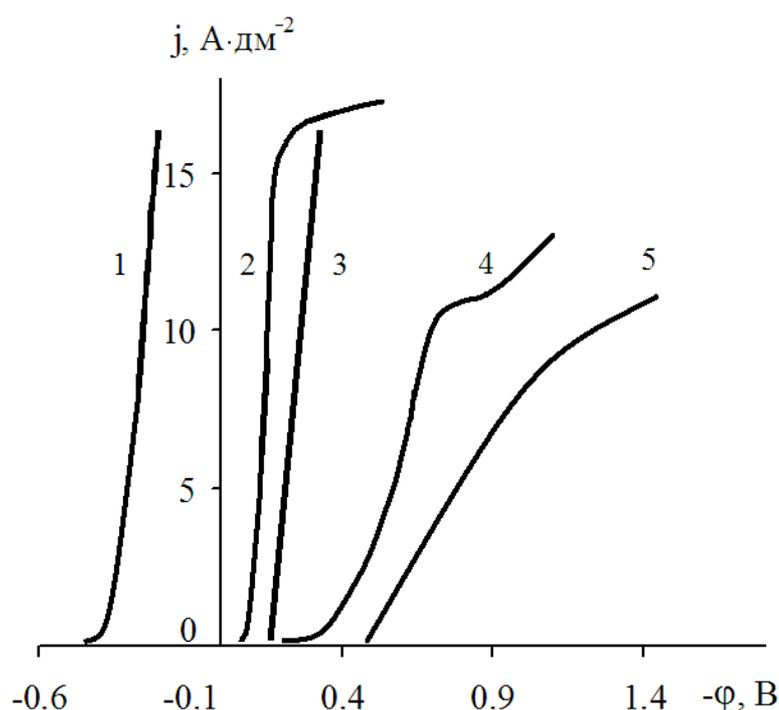


Рис. 1.2. Катодная поляризация при осаждении серебра из различных электролитов при одинаковом содержании серебра: 1 – пирофосфатный, 2 – роданистый, 3 – йодистый, 4 – железистосинеродистый, 5 – цианистый.

Синеродистый электролит обладает наибольшей рассеивающей способностью.

Стабильность электролитов, приготовленных из нецианистых комплексов различна: йодистые электролиты склонны к разложению, а катодные осадки даже адсорбируют йод.

Синеродистые электролиты без добавления роданидов быстро истощаются вследствие пассивации анодов и выделяют свободный циан. Введение в синеродистый электролит роданида или сульфата натрия повышает стабильность электролитов за счет увеличения

анодного выхода по току. Хорошей стабильностью и несложностью в приготовлении обладают роданистые и пиррофосфатные электролиты серебрения; это обстоятельство имеет большое значение для практического их применения.

В журнале «Metall Finishing» [69] приведен обзор, посвященный гальваническим серебряным покрытиям. Представлены составы электролитов и режимы электролиза для стандартных цианистых и нецианистых электролитов серебрения. Отмечено, что основным новшеством последних лет стала разработка технологии нанесения серебряных покрытий на полупроводниковые материалы с высокой скоростью (2,5–3,75 мкм серебра за 1–4 секунды). Приведен состав электролита и режимы электролиза:  $KAg(CN)_2$  – 65 – 85 г·л<sup>-1</sup>, электропроводная добавка и буферная соль – 60 – 120 г·л<sup>-1</sup>; pH 8,0 – 9,5; t – 60 – 70<sup>0</sup>С;  $D_k$  – 32,5 – 39,0 А·дм<sup>-2</sup>; аноды – платина или платинированный титан.

Таким образом, можно сделать вывод, что наиболее перспективными для практики кроме цианистых можно считать роданистые и железистосинеродистые электролиты, а также низкоцианистые электролиты серебрения, содержащие буферные добавки высокой емкости.

## **РАЗДЕЛ 2. ИОННЫЙ СОСТАВ БОРАТНО-ФОСФАТНО-КАРБОНАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ СЕРЕБРЕНИЯ В ОБЪЕМЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА**

Как было показано выше, наибольшее распространение в практике серебрения получили электролиты на основе дицианоаргентата калия, содержащие значительный избыток свободного лиганда, вводимого в раствор в виде цианистых солей щелочных металлов [44,70].

Изучение механизма серебрения также, как правило, проводят в электролитах с избытком цианид-ионов, присутствие которых облегчает задачу исследования процесса [71,72].

В работе [73] показано, что исследование механизма и кинетики электроосаждения металлов из комплексных соединений, содержащих небольшой избыток лиганда или в начальный момент времени не содержащих дополнительных количеств лиганда, имеет свои особенности. Это обусловлено тем, что зависимость состава приэлектродного слоя от плотности тока в этом случае иная, чем при большом избытке лиганда.

Поэтому для исследования механизма и кинетики электрохимического восстановления серебра из предложенного нами электролита на основе дицианоаргентата калия, содержащего боратно-фосфатно-карбонатный буфер, а именно боратно-фосфатно-карбонатного (БФК) электролита, а также для правильного выбора его оптимального состава, необходимо знать ионный состав раствора в объеме электролита и на поверхности электрода в процессе электролиза [74–77].

Кроме того, установление ионного состава исследуемого электролита, кинетики и механизма выделения из него серебра,

позволит с научной обоснованностью решить проблему замены высоко токсичных цианистых электролитов на наиболее перспективные в настоящее время электролиты на основе боратно-фосфатного-карбонатного буфера для получения функциональных покрытий в электротехнике, при изготовлении деталей радио- и микроэлектронной аппаратуры.

## § 2.1. Моделирование состояния ионов в объеме электролита при стационарном потенциале (Компьютерный эксперимент)

Поведение системы, содержащей в своем составе дицианоаргентат калия и боратно-фосфатный буфер и не содержащей в начальный момент свободных цианид-ионов, при протекании электрического тока и в его отсутствие можно представить в виде графа (рис.2.1.), из которого наглядно видны равновесия, наблюдающиеся в данной системе, и возможные пути выделения металла и водорода, а также подщелачивание прикатодного слоя.

С использованием следующих равновесий и их констант [78–80] был рассчитан ионный состав боратно-фосфатно-карбонатного электролита серебрения в объеме раствора и в прикатодном слое:



Учитывая, что в объеме электролита соблюдается материальный баланс вещества по всем компонентам, можно записать

$$C_{\text{Ag}^+} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] + [\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}], \quad (2.12)$$

$$C_{\text{CN}^-} = [\text{CN}^-] + [\text{HCN}] + 2[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] + 3[\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}], \quad (2.13)$$

$$C_{\text{P}} = [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4], \quad (2.14)$$

$$C_{\text{B}} = [\text{BO}_3^{3-}] + [\text{HBO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{BO}_3^-] + [\text{H}_3\text{BO}_3], \quad (2.15)$$

$$C_{\text{C}} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3], \quad (2.16)$$

и электронейтральность раствора

$$\sum_i z_i C_i = 0 \quad (2.17)$$

где  $C_i$  - концентрация  $i$ -го иона;  $z_i$  - заряд  $i$ -го иона.

Система уравнений (2.1) — (2.17), дополненная ионным произведением воды

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w, \quad (2.18)$$

является необходимым и достаточным условием нахождения равновесных концентраций ионов, существующих в объеме боратно-фосфатно-карбонатного электролита серебрения.

Система уравнений (2.1) – (2.18) численно решена на персональном компьютере с помощью программы “МАТНЕМАТИСА 3.0” при различных значениях равновесных концентраций цианид-ионов методом дробления шага при заданных общих концентрациях, моль·л<sup>-1</sup>:  $C_{\text{Ag}^+} = 0.128$ ;  $C_{\text{CN}^-} = 0.256$ ;  $C_{\text{P}} = 0.820$ ;  $C_{\text{C}} = 0.150$ ;  $C_{\text{B}} = 0.400$ , рН 7.0.

Диаграмма распределения ионных форм серебросодержащих частиц с изменением равновесных концентраций цианид-ионов в объеме раствора приведена на рис.2.2, из которого видно, что ион  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  присутствует в растворе в широком интервале концентраций.

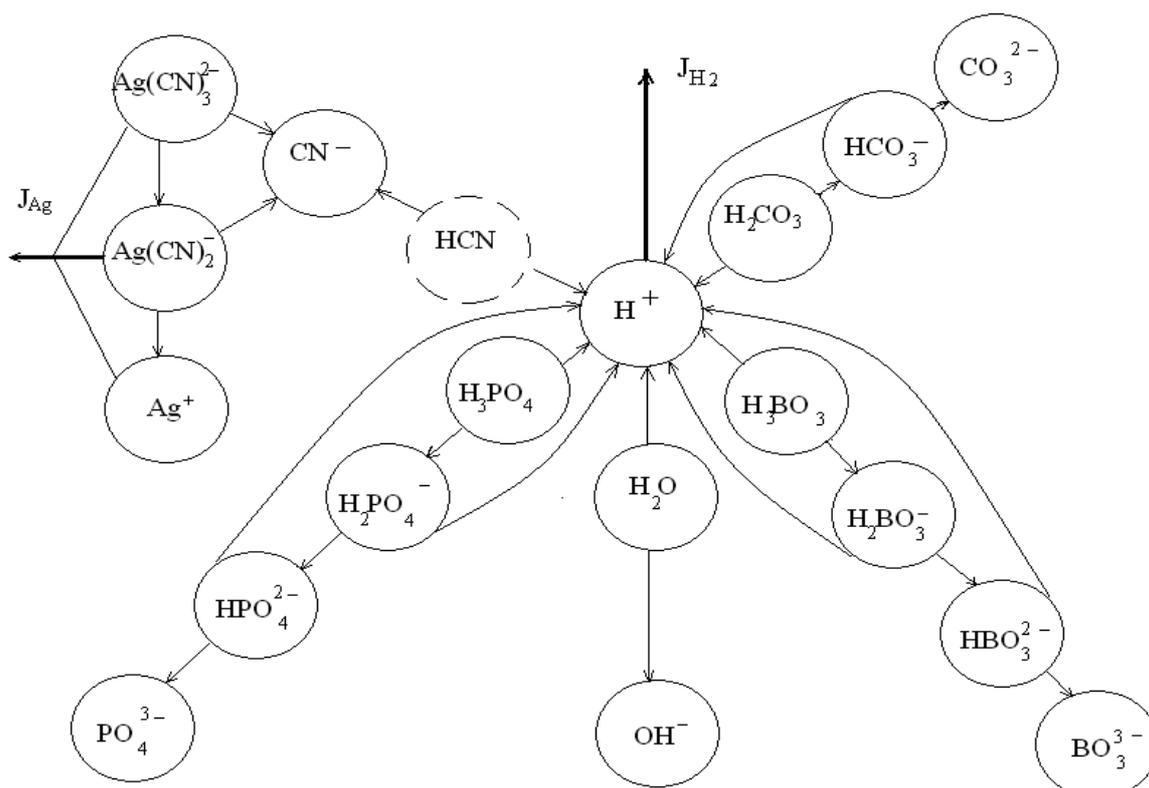


Рис. 2.1. Граф, иллюстрирующий процессы и равновесия, протекающие в объеме раствора и в прикатодном слое при электрохимическом выделении серебра (I) из боратно-фосфатно-карбонатного электролита.

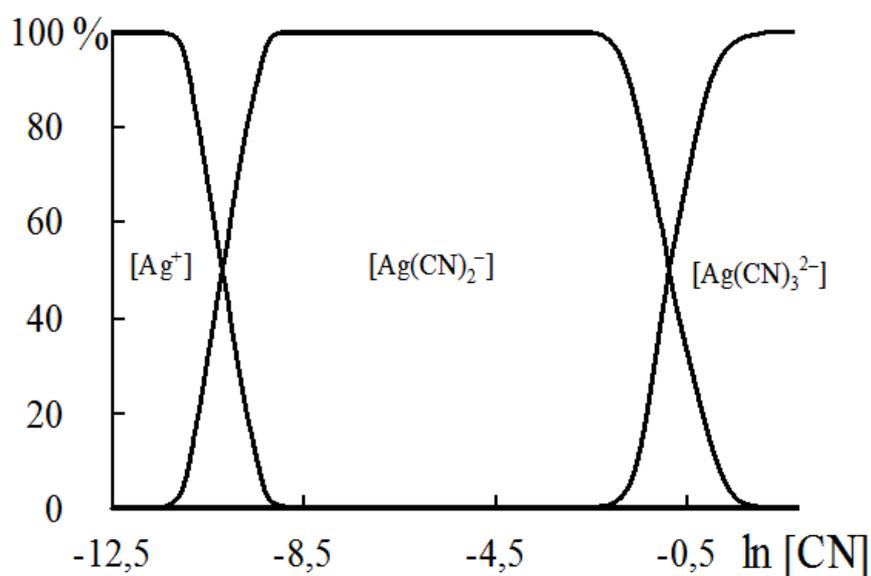


Рис. 2.2. Распределение ионов в боратно-фосфатно-карбонатном электролите серебрения в зависимости от концентрации  $\text{CN}^-$ . Концентрация  $\text{Ag}^+ - 0.128 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ , pH 7.0.

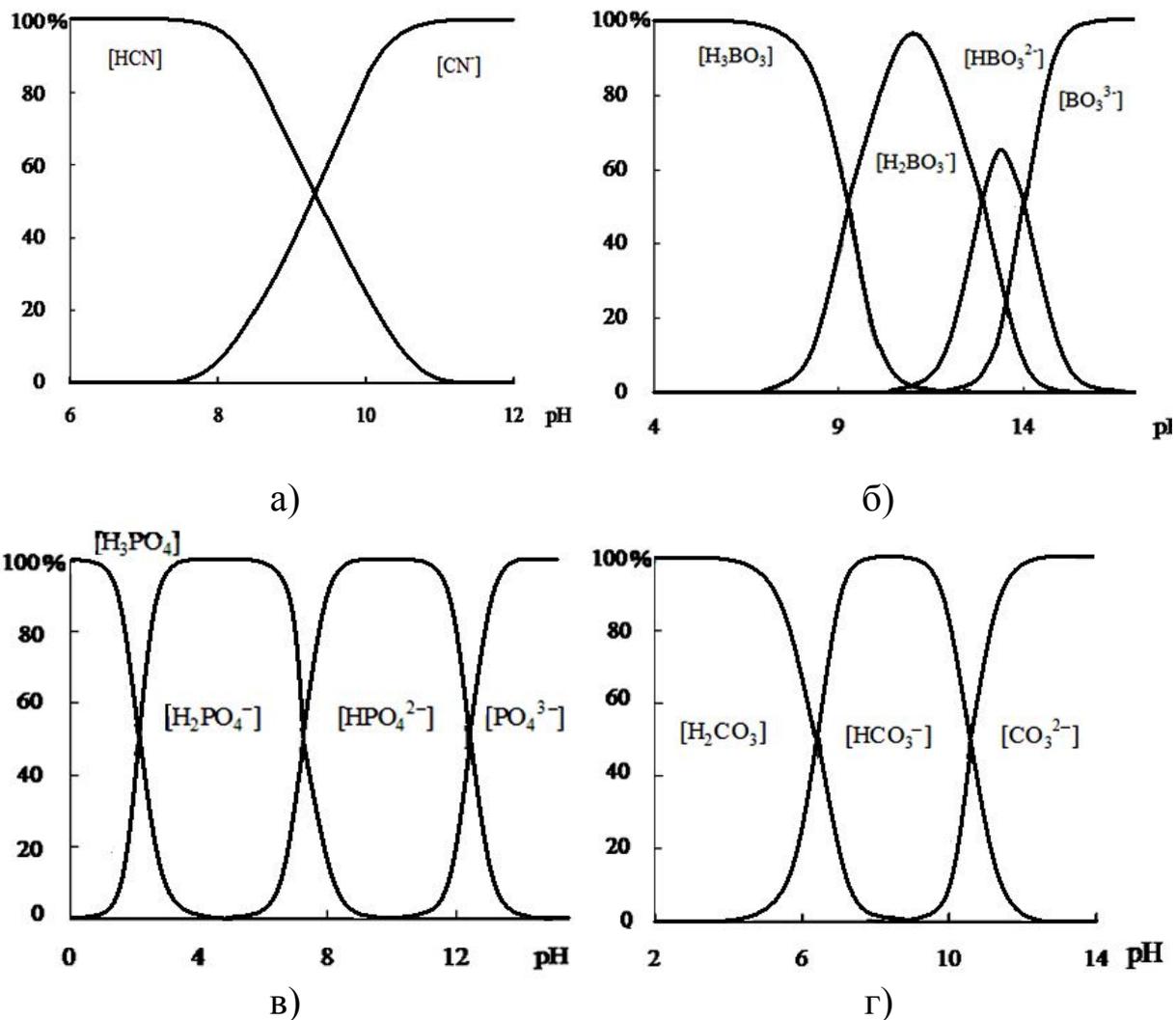


Рис. 2.3. Распределение ионов в боратно-фосфорнокислом электролите серебра в зависимости от pH раствора.

При  $p[\text{CN}^-] \leq 9$  количество свободных ионов серебра ( $\text{Ag}^+$ ) незначительно и все серебро содержится в виде устойчивого иона  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ , при  $p[\text{CN}^-] > 3$  начинает появляться  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ .

На рисунке 2.3 представлено распределение ионов боратно-фосфатно-карбонатного буфера при различных pH. Как видно из рисунков, данный буферный раствор удовлетворительно удерживает pH в требуемом диапазоне устойчивости  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  и свободных  $\text{CN}^-$ -ионов не образуется (рис.2.3, а).

Поскольку изученная нами боратно-фосфатно-карбонатная буферная система работает при pH 7.0, то равновесия, существующие при других значениях pH, в дальнейших расчетах не учитывались.

## § 2.2. Моделирование распределения ионов в приэлектродном слое при наложении поляризирующего тока (Компьютерный эксперимент).

С учетом ионного состава системы общий перенос тока по металлу, включающий диффузию и миграцию частиц, в плоскости, перпендикулярной к электроду, имеет вид [77].

$$D_{Ag^+} \frac{\partial [Ag^+]}{\partial x} + D_{Ag(CN)_2^-} \frac{\partial [Ag(CN)_2^-]}{\partial x} + D_{Ag(CN)_3^{2-}} \frac{\partial [Ag(CN)_3^{2-}]}{\partial x} + \frac{F}{RT} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \left\{ D_{Ag^+} [Ag^+] - D_{Ag(CN)_2^-} [Ag(CN)_2^-] - 2D_{Ag(CN)_3^{2-}} [Ag(CN)_3^{2-}] \right\} = \frac{J_{Ag}}{F} \quad (2.19)$$

а перенос тока по водороду –

$$D_{H^+} \frac{\partial [H^+]}{\partial x} - D_{OH^-} \frac{\partial [OH^-]}{\partial x} + \sum_{n=1}^{n=3} D_{H_nPO_4^{n-3}} \frac{\partial [H_nPO_4^{n-3}]}{\partial x} + \sum_{m=1}^{m=3} D_{H_mBO_3^{m-3}} \frac{\partial [H_mBO_3^{m-3}]}{\partial x} + \sum_{p=1}^{p=2} D_{H_pCO_3^{p-2}} \frac{\partial [H_pCO_3^{p-2}]}{\partial x} + \frac{F}{RT} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \left\{ D_{H^+} [H^+] + D_{OH^-} [OH^-] + \sum_{n=1}^{n=3} (n-3) D_{H_nPO_4^{n-3}} [H_nPO_4^{n-3}] + \sum_{m=1}^{m=3} (m-3) D_{H_mBO_3^{m-3}} [H_mBO_3^{m-3}] + \sum_{p=1}^{p=2} (p-2) D_{H_pCO_3^{p-2}} [H_pCO_3^{p-2}] \right\} = \frac{J_H}{F} \quad (2.20)$$

Для ионов, не участвующих в электрохимической реакции, можно записать

$$\frac{\partial [K^+]}{\partial x} + \frac{F}{RT} \frac{\partial \varphi}{\partial x} [K^+] = 0, \quad (2.21)$$

$$D_{CN^-} \frac{\partial [CN^-]}{\partial x} + D_{Ag(CN)_2^-} \frac{2\partial [Ag(CN)_2^-]}{\partial x} + D_{Ag(CN)_3^{2-}} \frac{3\partial [Ag(CN)_3^{2-}]}{\partial x} - \frac{F}{RT} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \left\{ D_{CN^-} [CN^-] + D_{Ag(CN)_2^-} [Ag(CN)_2^-] + 2D_{Ag(CN)_3^{2-}} [Ag(CN)_3^{2-}] \right\} = 0 \quad (2.22)$$

$$\sum_{n=1}^{n=3} D_{H_nPO_4^{n-3}} \frac{\partial [H_nPO_4^{n-3}]}{\partial x} + \frac{F}{RT} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \sum_{n=1}^{n=3} (n-3) D_{H_nPO_4^{n-3}} [H_nPO_4^{n-3}] = 0 \quad (2.23)$$

$$\sum_{m=1}^{m=3} D_{H_mBO_3^{m-3}} \frac{\partial [H_mBO_3^{m-3}]}{\partial x} + \frac{F}{RT} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \sum_{m=1}^{m=3} (m-3) D_{H_mBO_3^{m-3}} [H_mBO_3^{m-3}] = 0 \quad (2.24)$$

$$\sum_{p=1}^{p=2} D_{H_pCO_3^{p-2}} \frac{\partial [H_pCO_3^{p-2}]}{\partial x} + \frac{F}{RT} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \sum_{p=1}^{p=2} (p-2) D_{H_pCO_3^{p-2}} [H_pCO_3^{p-2}] = 0 \quad (2.25)$$

где  $D_i$  — коэффициенты диффузии соответствующих компонентов;  $j_{Ag}$ ,  $j_H$  - токи разряда ионов металла и водорода соответственно;  $\varphi(x)$  — электрический потенциал;  $x$  - расстояние от поверхности электрода; остальные обозначения общепринятые.

Эти уравнения должны быть дополнены соответствующими уравнениями констант образования ионов (2.1) – (2.11), условием электронейтральности раствора (2.17) и ионным произведением воды (2.18). Полученная система уравнений (2.1) – (2.11), (2.17) – (2.25) описывает изменение концентрации всех форм ионов, присутствующих в боратно-фосфатно-карбонатном электролите серебрения при любом значении катодного тока. Эта система была численно проинтегрирована методом Рунге-Кутты и решена на персональном компьютере с помощью программы ‘MATHEMATICA 3.0’ при исходном значении pH 7.0 и температуре 25°C.

Были приняты следующие граничные условия, которые определяются гидродинамикой подвода вещества к электроду:

$$[C_i]_{x=\delta} = [C_i]_v \quad (2.26)$$

$$[C_i]_{x=0} = [C_i]_s \quad (2.27)$$

где  $[C_i]_v$  и  $[C_i]_s$  - концентрации  $i$ -го компонента в объеме электролита и на поверхности электрода соответственно.

Обязательным условием достижения стационарного тока является равенство концентраций на конечном расстоянии от поверхности электрода ( $\delta$ ) объемной концентрации компонента в растворе. Под «концентрацией на поверхности электрода» понимают концентрацию вещества на внешней границе двойного электрического слоя, где еще соблюдается условие электронейтральности раствора (2.17). В области двойного слоя это уравнение нарушается.

Известно, что толщина диффузионного слоя ( $\delta$ ) зависит от плотности тока. При естественной конвекции эта зависимость согласно [76] выражается уравнением

$$\delta = \delta_0 j^{-0.2}. \quad (2.28)$$

Толщину диффузионного слоя ( $\delta$ ) определяли экспериментально на основании константы массопереноса по коэффициенту диффузии и экспериментально найденной величине предельного тока. Коэффициент диффузии  $D_{Ag(CN)_n}$  определяли из нестационарных поляризационных кривых, полученных при различных концентрациях  $Ag(CN)_n$ .

Выход серебра по току (ВТ) в зависимости от плотности катодного тока определяли экспериментально. Исходя из этого задавали распределение тока, которое представлено в табл. 2.1.

Таблица 2.1.

Зависимость выхода по току серебра от плотности тока.

$j$ , А·дм <sup>-2</sup>	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	1,0	1,2	1,4
ВТ, %	95,2	95,4	95,5	92,0	85,0	79,0	74,0	70,0

Исходные данные для расчета следующие:

$$D_{H^+} = 8,7 \cdot 10^{-7} \text{ дм}^2 \text{ с}^{-1}; \quad D_{OH^-} = 4,3 \cdot 10^{-7} \text{ дм}^2 \text{ с}^{-1};$$

$$D_{Ag} = 1,55 \cdot 10^{-7} \text{ дм}^2 \text{ с}^{-1}; \quad D_{Ag(CN)_2^-} = D_{Ag(CN)_3^{2-}} = 1,36 \cdot 10^{-7} \text{ дм}^2 \text{ с}^{-1};$$

$$D_{CN^-} = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ дм}^2 \text{ с}^{-1}; \quad D_{HCN} = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ дм}^2 \text{ с}^{-1};$$

$$D_{H_3PO_4} = D_{H_2PO_4^-} = D_{HPO_4^{2-}} = D_{PO_4^{3-}} = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ дм}^2 \text{ с}^{-1};$$

$$D_{H_2CO_3} = D_{HCO_3^-} = D_{CO_3^{2-}} = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ дм}^2 \text{ с}^{-1};$$

$$D_{H_3BO_3} = D_{H_2BO_3^-} = D_{HBO_3^{2-}} = D_{BO_3^{3-}} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ дм}^2 \text{ с}^{-1};$$

$$K_W = 1,00 \cdot 10^{-14};$$

$$j_{Ag} + j_H = j; \quad 0 \leq j \leq 2,0 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2};$$

$$\delta = 3,25 \cdot 10^{-3} \text{ дм}.$$

Таблица 2.2.

Ионный состав БФК электролита серебрения, моль л<sup>-1</sup>.

$j$ , А·дм <sup>-2</sup>	pH <sub>s</sub>	[H <sup>+</sup> ] <sub>s</sub>	[Ag <sup>+</sup> ]	[Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	[Ag(CN) <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]	[CN <sup>-</sup> ]	[HCN] <sub>s</sub>
0,00	7,00	1,00·10 <sup>-7</sup>	9,30·10 <sup>-8</sup>	0,128	3,00·10 <sup>-10</sup>	9,00·10 <sup>-8</sup>	1,80·10 <sup>-5</sup>
0,01	7,12	7,59·10 <sup>-8</sup>	4,51·10 <sup>-15</sup>	0,107	2,80·10 <sup>-4</sup>	3,61·10 <sup>-4</sup>	5,59·10 <sup>-2</sup>
0,02	7,23	5,90·10 <sup>-8</sup>	7,47·10 <sup>-16</sup>	0,080	4,93·10 <sup>-4</sup>	7,94·10 <sup>-4</sup>	9,56·10 <sup>-2</sup>
0,04	7,41	3,90·10 <sup>-8</sup>	8,47·10 <sup>-17</sup>	0,052	7,67·10 <sup>-4</sup>	1,90·10 <sup>-3</sup>	1,51·10 <sup>-1</sup>
0,06	7,53	2,95·10 <sup>-8</sup>	1,88·10 <sup>-17</sup>	0,032	7,85·10 <sup>-4</sup>	3,16·10 <sup>-3</sup>	1,90·10 <sup>-1</sup>
0,08	7,68	2,08·10 <sup>-8</sup>	3,76·10 <sup>-18</sup>	0,017	6,81·10 <sup>-4</sup>	5,16·10 <sup>-3</sup>	2,19·10 <sup>-1</sup>
0,10	7,78	1,66·10 <sup>-8</sup>	4,48·10 <sup>-18</sup>	0,004	2,25·10 <sup>-4</sup>	7,25·10 <sup>-3</sup>	2,46·10 <sup>-1</sup>

Вычисленные значения концентраций основных компонентов боратно-фосфатно-карбонатного электролита серебрения на поверхности электрода в зависимости от плотности тока, проходящего через систему, представлены на рис. 2.4. и в табл.2.2.

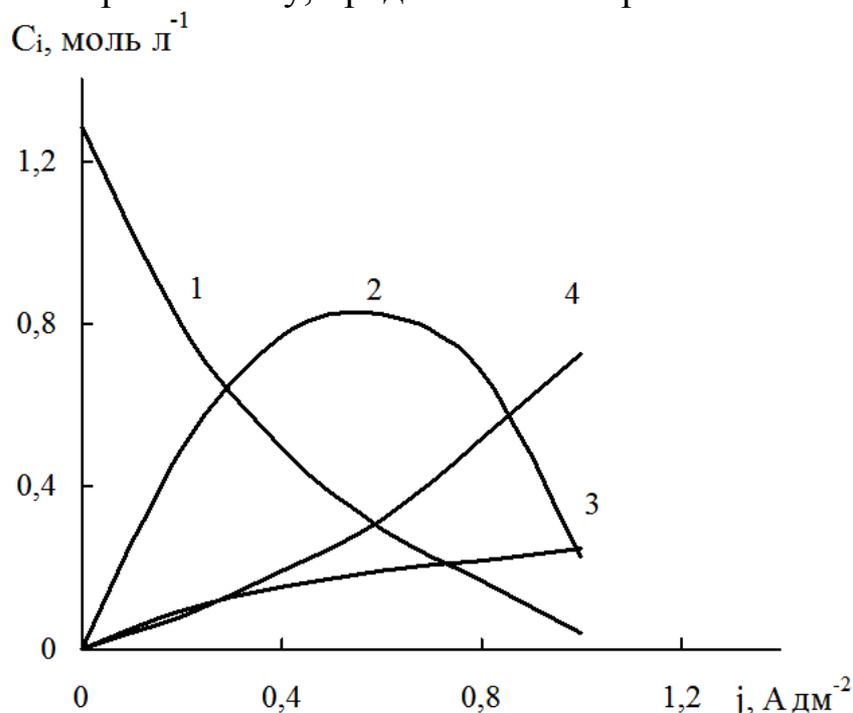


Рис. 2.4. Изменение концентрации ионов на поверхности электрода в зависимости от плотности тока: 1 –  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-_s$ , 2 –  $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}_s \cdot 10^2$ , 3 –  $[\text{HCN}]_s \cdot 10^{-1}$ , 4 –  $[\text{CN}]^-_s \cdot 10$ .

Как видно, с увеличением плотности катодного тока поверхностная концентрация иона  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  монотонно убывает и в области предельного тока приближается к нулю. Концентрация на поверхности катода свободных цианид-ионов  $[\text{CN}]^-$  с ростом плотности тока увеличивается и при высоких плотностях тока, например при  $j=1 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$  становится весьма ощутимой, составляя  $7.25 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ .

Как следует из табл.2.2, концентрация иона серебра  $[\text{Ag}]^+$  в равновесном состоянии мала –  $9,3 \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . При наложении поляризующего тока концентрация простых ионов  $[\text{Ag}]^+$  стремительно падает и при токе  $0,1 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$  составляет  $4.48 \cdot 10^{-19} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Концентрация  $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$  увеличивается с ростом плотности тока достигая максимального значения при достижении экспериментального значения предельной плотности тока.

Эти данные дают основания предполагать, что электрохимически активной частицей является  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ .

### § 2.3. Измерение pH приэлектродного слоя стеклянным микроэлектродом в процессе электролиза.

Зависимость pH прикатодного слоя от плотности тока в боратно-фосфатно-карбонатном электролите серебрения представлена на рис.3.5. Вычисленные значения pH (кривая) и экспериментально полученные величины кислотности прикатодного слоя (точки), определенные в данных условиях с помощью стеклянного микроэлектрода (рис.2.6), практически совпадают, что подтверждает достоверность полученных результатов.

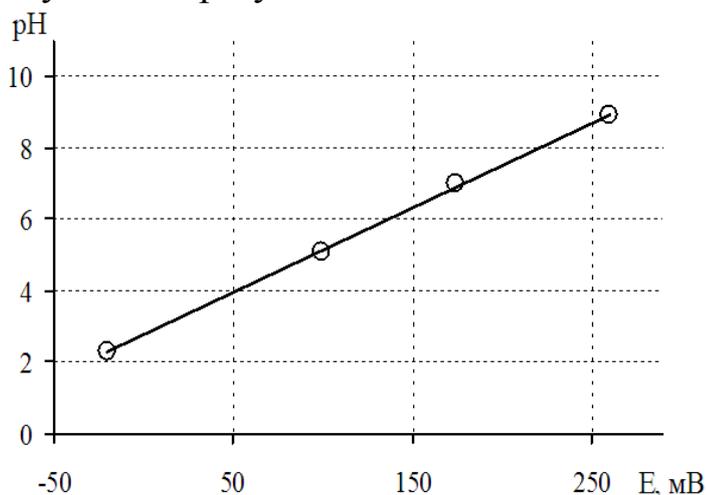


Рис. 2.5. Экспериментальная и вычисленная зависимость pH на поверхности катода от плотности тока при восстановлении серебра(I).

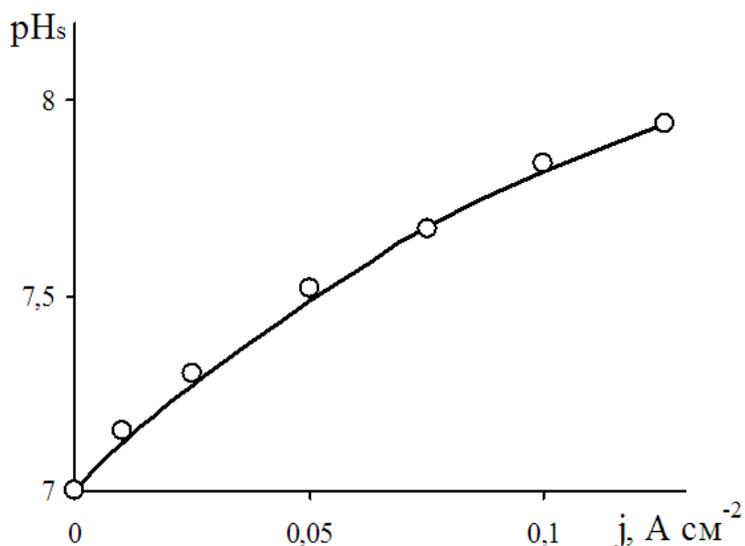


Рис. 2.6. Калибровочный график для определения величины кислотности прикатодного слоя.

## § 2.4. Природа поляризации при электроосаждении серебра.

Предполагая, что ионы  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  являются электрохимически активными и зная величину их концентрации на поверхности электрода и в объеме электролита, можно по уравнению

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]_s [\text{CN}^-]_0^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]_0 [\text{CN}^-]_s^2}, \quad (2.29)$$

оценить вклад в электродную поляризацию диффузионного перенапряжения, зависимость которого от плотности тока представлена на рис.2.7.

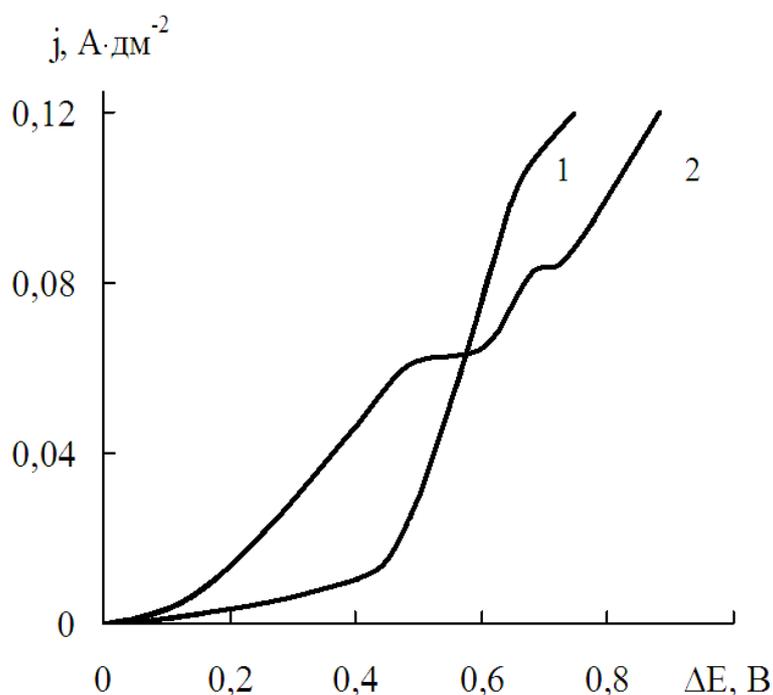


Рис. 2.7. Вычисленная кривая концентрационной поляризации (1) и экспериментальная поляризационная кривая (2) в боратно-фосфатно-карбонатном электролите серебрения.

Расхождение между расчетной (кривая 1) и экспериментальной (кривая 2) поляризационными кривыми свидетельствует о том, что кинетика электроосаждения серебра из боратно-фосфатно-карбонатных растворов носит смешанный характер.

### РАЗДЕЛ 3. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА ИЗ БФК ЭЛЕКТРОЛИТОВ.

Исследованию кинетики электроосаждения серебра из его дицианоаргентатных комплексов посвящен ряд работ [47, 79–98]. Так, в [83] показано, что на поляризационных кривых, полученных компенсационным методом, наблюдается один предельный ток, который авторы связали с концентрацией комплексов серебра в электролите. На аналогичных кривых, полученных в [82], авторы наблюдали два максимума тока и объяснили это тем, что в этих электролитах одновременно присутствуют несколько форм ионов серебра, а именно  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ , способных разряжаться на электроде при различных потенциалах. При введении в такой электролит избытка цианида калия на поляризационных кривых отсутствовал максимум при низких плотностях тока, что дало основание авторам сделать вывод о том, что выделение серебра в этом случае протекает из комплексных ионов по схеме



На поляризационных кривых, приведенных в [84], видно, что количество ступеней определяется концентрацией серебра и  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в электролите.

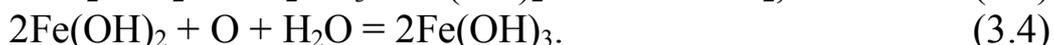
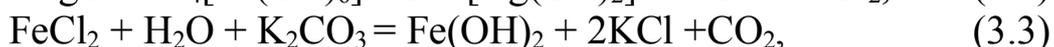
Анализируя приведенные выше данные, можно сделать вывод, что в литературе нет единого мнения о механизме процесса восстановления серебра из дицианоаргентатных комплексов – даже поляризационные кривые, полученные разными авторами одним и тем же способом различны. Кроме того, все имеющиеся в литературе данные, посвящены изучению электрохимического восстановления серебра из дицианоаргентатных электролитов не содержащих буфера

[47, 79–81], что затрудняет интерпретацию результатов. Поэтому, одной из задач настоящей работы было определение кинетических параметров и на основании этого установление механизма процесса восстановления серебра из дицианоаргентатных комплексов в присутствии боратно-фосфатно-карбонатного буфера.

### § 3.1. Приготовление растворов, подготовка электродов, электрохимические ячейки.

Рабочие растворы готовили из реактивов квалификации "х.ч." и "ч.д.а." на бидистиллированной воде. Все реактивы предварительно были перекристаллизованы. Величина рН составляла  $7.0 \pm 0.1$  и корректировалась борной кислотой.

Электролит готовили двумя способами. При составлении электролита по методике, изложенной в [1, 5], применяли следующие исходные компоненты: свежесожденное хлористое серебро, железистосинеродистый калий и поташ. Последние компоненты брали в три раза больше, чем хлористого серебра. Поташ и желтую кровяную соль растворяли отдельно и нагревали до кипения. После кратковременного кипячения оба раствора сливали в емкость с хлористым серебром и кипятили, защитив от света, в течение 1.5–2 часов. В период кипячения происходят следующие реакции:



Образовавшийся гидрат окиси железа(II) бурого цвета переводили в  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  перекисью водорода, осаждали и отфильтровывали. Отфильтрованный электролит имеет светло-желтый цвет. Полученный раствор анализировали на содержание серебра(I) и железа(II).

Кроме того, для сравнения с исследуемым электролитом, раствор также готовился непосредственно из дицианоаргентата калия. Навеску  $\text{KAg}(\text{CN})_2$  растворяли в бидистиллированной воде. В полученные различными способами растворы вводили боратно-фосфатно-карбонатный буфер, который повышал ионную силу раствора и стабилизировал состояние ионов в объеме электролита и в прикатодных слоях в процессе электролиза.

Эксперименты проводили в термостатированной электрохимической ячейке ЯСЭ-2, объемом 50мл, в широком диапазоне температур (15 – 70°C). Температура растворов поддерживалась с помощью термостата марки UTU-4 с точностью до  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ .

Рабочий электрод представлял собой платиновую проволоку, диаметром 1мм, запаянную в стекло. В качестве материала рабочего электрода использовали медь, платину и электрохимическое серебро. Для получения последнего, торец платиновой проволоки покрывали из рабочего электролита слоем электролитического серебра, толщиной 1.5 мкм, при поляризации 0.150В. Получаемые при этом покрытия были белого цвета, мелкокристаллические, хорошо сцепленные с основой. Определен состав покрытия и установлено, что в покрытии в качестве примеси присутствует 0.43% железа.

В качестве анода использовали серебряную пластинку. Все измерения потенциалов осуществляли относительно хлорсеребряного электрода сравнения марки ЭВЛ - 1М1, погруженного в насыщенный раствор хлорида калия.

Начальные потенциалы серебряного и платинового электродов в исследуемом растворе при температуре 16°C составляли +0.200В и -0.040В, соответственно, которые увеличивались прямо пропорционально повышению температуры, причем наклон  $\Delta\varphi_{\text{H,Ag}}/\Delta T = \Delta\varphi_{\text{H,Pt}}/\Delta T$  и составлял  $5.6 \cdot 10^{-4}$  мВ град<sup>-1</sup>.

## **§ 3.2. Методы изучения кинетики процесса электровосстановления серебра.**

### **3.2.1. Вольтамперметрические исследования.**

Стационарные и нестационарные вольтамперные характеристики получали на потенциостате ПИ-50-1 с задающим программатором ПР-8 в термостатируемой ячейке ЯСЭ-2 в интервале температур от 15 до 70°C. Зависимости тока от потенциала регистрировали при помощи двухкоординатного самопишущего прибора ПДА-1. Нестационарные поляризационные зависимости снимали в широком диапазоне скоростей задачи потенциала от  $1 \cdot 10^{-3}$  до  $5 \cdot 10^{-1}$  В·с<sup>-1</sup>.

Вольтамперные зависимости на серебряном электроде получали в растворах, которые содержали, моль·л<sup>-1</sup>:  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  – 0.128, 0.064,

0.032 и 0.016, т.е. представляли собой растворы, полученные разведением исходного раствора фоновым электролитом в 2, 4, и 8 раз, соответственно. На платиновом и медном электродах – в исходном растворе с концентрацией  $K[Ag(CN)_2]$  0.128 моль·л<sup>-1</sup>.

Каждая кривая снималась несколько раз. Применяемая методика обеспечивала хорошую воспроизводимость полученных результатов. При сопоставлении кривых, полученных в параллельных опытах при одинаковых условиях, наблюдалось их полное совмещение.

### **3.2.2. Хронопотенциометрические измерения.**

Хронопотенциометрические измерения проводились в термостатированной ячейке в диапазоне температур 25 – 65<sup>0</sup>С.

Принципиальная схема установки для получения кривых потенциал – время описана в [94]. Источником постоянного тока служил ЛИПС-35. Регистрацию  $\Delta E - t$  кривых осуществляли при помощи универсального запоминающего осциллографа С8-14.

В качестве катода использовали запаянный в стекло торец платиновой проволоки диаметром 1мм, на который перед каждым измерением наносили слой серебра, толщиной 10мкм из исследуемого электролита при плотности тока 10мА/см<sup>2</sup>. Анодом служила серебряная пластинка, площадью 5см<sup>2</sup>.

Воспроизводимость хронопотенциограмм была высокая: при наложении  $\Delta E - t$  кривых, снятых в параллельных опытах, наблюдалось их полное совмещение.

Кривые потенциал – время получали при разных температурах и различных плотностях поляризующего тока.

Величину переходного времени определяли графически по методу Куваны [95], который, по сравнению с другими графическими методами [96-98], наиболее точный.

### **3.2.3. Определение кислотности прикатодного слоя (рН<sub>s</sub>).**

Кислотность прикатодного слоя (рН<sub>s</sub>) в процессе поляризации электрода измеряли по методике, описанной в [99], при помощи микростеклянного электрода. Эксперименты проводили в ячейке из оргстекла. Катодом была серебряная пластинка с рабочей поверхностью 2см<sup>2</sup>, вспомогательным электродом – платиновая пластинка. Потенциал микроэлектрода измеряли электрометрическим усилителем У2-1.

Измерение рН прикатодного слоя проводили при различных плотностях поляризующего тока до установления постоянного значения  $pH_s$ . Схема измерения представлена на рис. 3.1.

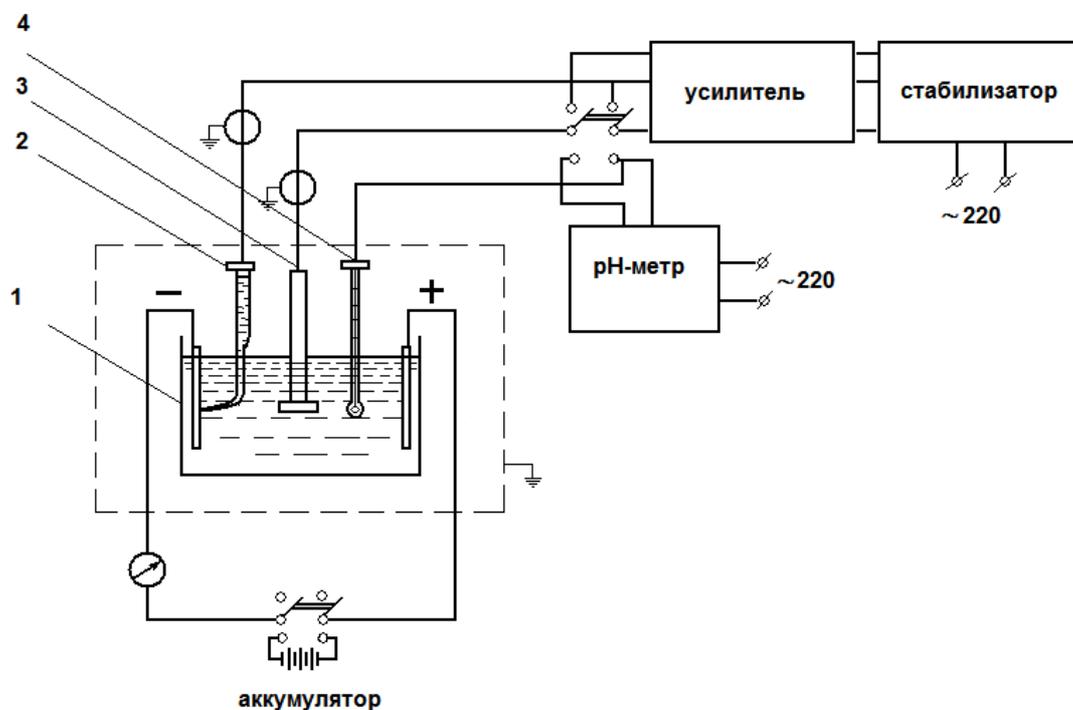


Рис. 3.1. Схема установки для определения рН приэлектродного слоя. 1 – электрохимическая ячейка, 2 – микростеклянный электрод, 3 – электрод сравнения, 4 – стеклянный электрод.

### § 3.3. Стационарные и нестационарные вольтамперметрические исследования.

#### 3.3.1. Исследование природы предельных токов.

На стационарных поляризационных кривых, полученных на серебряном и платиновом электродах (рис.3.2, кр.1,2), наблюдалось две площадки предельных токов.

При восстановлении серебра на медной подложке (рис.3.2, кр.3), независимо от условий получения поляризационной кривой, наблюдалась одна площадка предельного тока.

С разбавлением раствора (рис.3.3) и уменьшением температуры (рис.3.4 – 3.6) стационарные предельные токи, соответствующие первому плато, уменьшаются, и практически нивелируется площадка второго предельного тока на серебряном и платиновом электродах.

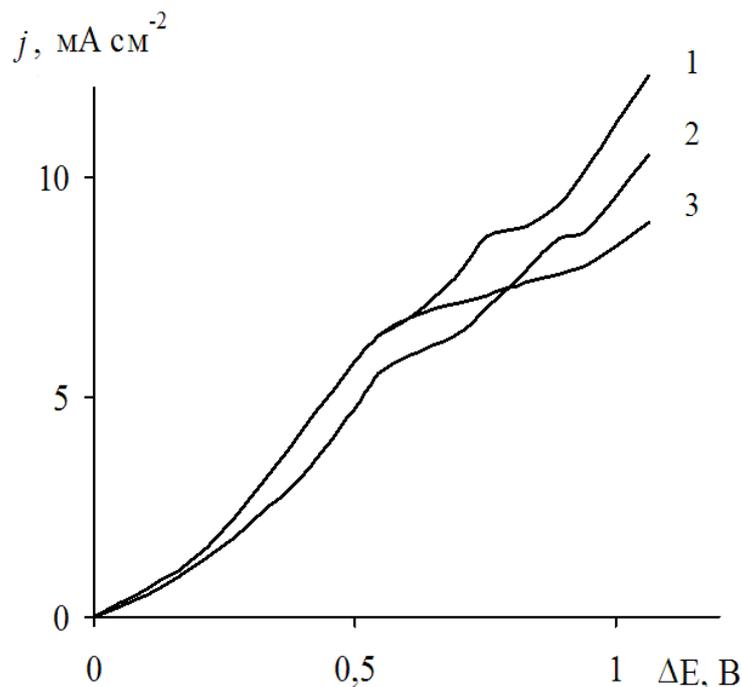


Рис. 3.2. Стационарные поляризационные кривые, полученные в растворе с концентрацией комплекса серебра  $1.28 \cdot 10^{-1}$  моль·л<sup>-1</sup> на различных электродах: 1 – серебряный, 2 – платиновый, 3 – медный электрод. Температура - 25<sup>0</sup>С.

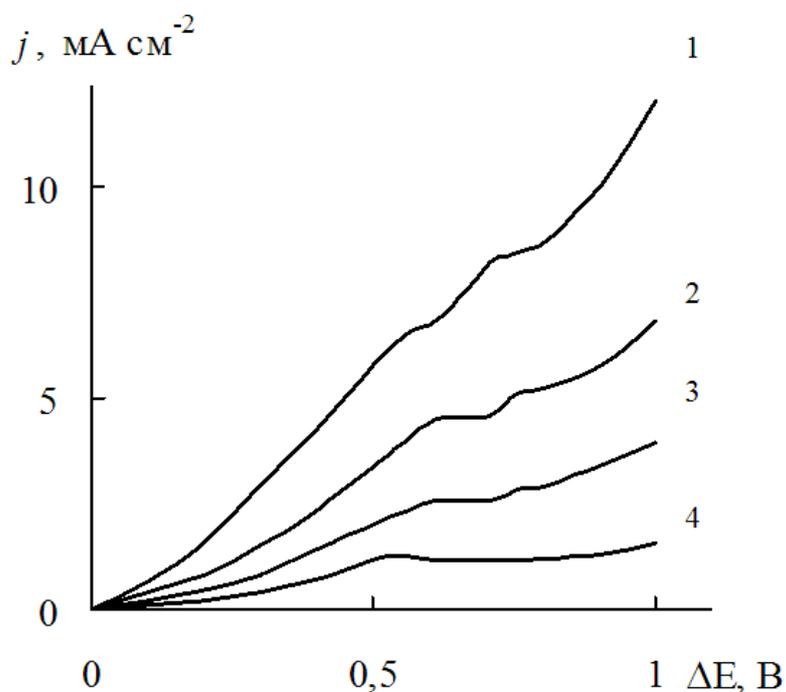


Рис. 3.3. Стационарные поляризационные кривые, полученные в растворе с концентрацией комплекса серебра, моль·л<sup>-1</sup>: 1 –  $1.28 \cdot 10^{-1}$ , 2 –  $6.4 \cdot 10^{-2}$ , 3 –  $3.2 \cdot 10^{-2}$ , 4 –  $1.6 \cdot 10^{-2}$ . Температура 25<sup>0</sup>С.

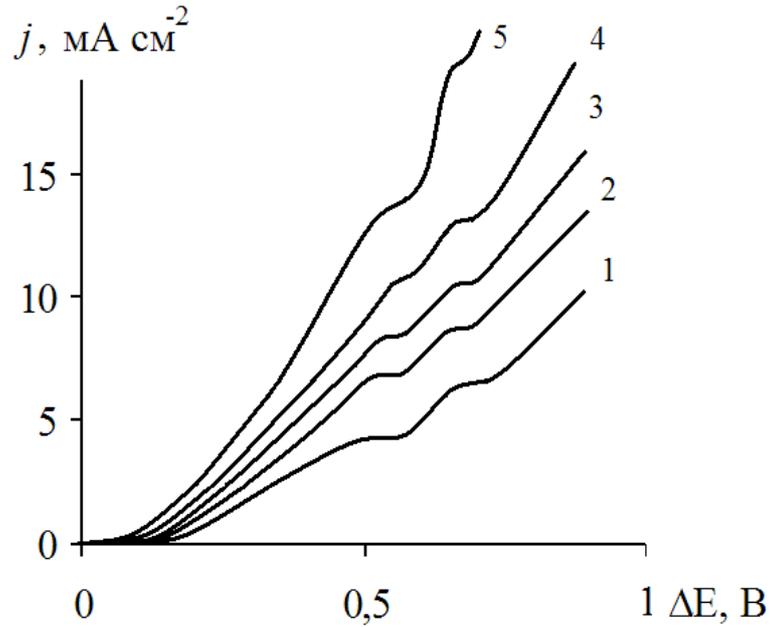


Рис. 3.4. Стационарные поляризационные кривые, полученные в растворе с концентрацией комплекса серебра  $1.28 \cdot 10^{-1}$  моль·л $^{-1}$  на серебряном электроде при различных температурах,  $^{\circ}\text{C}$ : 1 – 16, 2 – 25, 3 – 33, 4 – 40, 5 – 47.

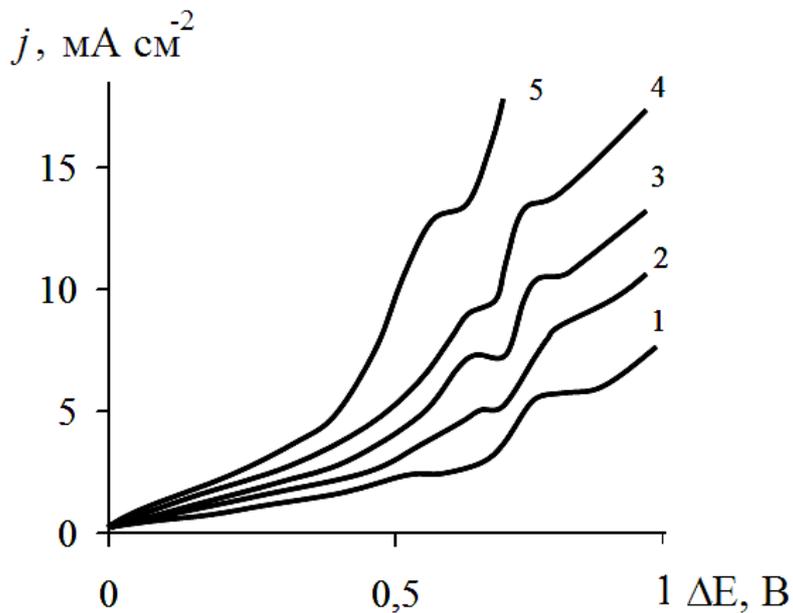


Рис. 3.5. Стационарные поляризационные кривые, полученные в растворе с концентрацией комплекса серебра  $1.28 \cdot 10^{-1}$  моль·л $^{-1}$  на платиновом электроде при различных температурах,  $^{\circ}\text{C}$ : 1 – 16, 2 – 25, 3 – 33, 4 – 40, 5 – 47.

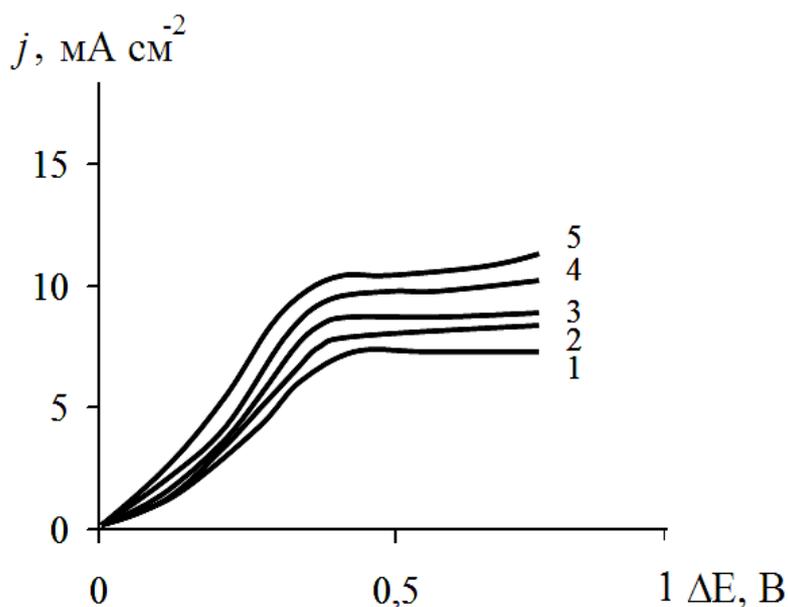


Рис. 3.6. Стационарные поляризационные кривые, полученные в растворе с концентрацией комплекса серебра  $1.28 \cdot 10^{-1}$  моль·л<sup>-1</sup> на медном электроде при различных температурах, °С: 1 – 16, 2 – 25, 3 – 33, 4 – 40, 5 – 47.

Зависимость предельных токов, полученных на серебряном электроде от концентрации комплекса серебра представлена на рис.3.7 (кр.1, 2). Как видно из рисунка, предельные токи изменяются прямопропорционально увеличению концентрации комплекса серебра только в разбавленных растворах. Причем зависимость  $j_{пр} - C_{(к)}$  в этом случае проходит через начало координат. Начиная с концентрации  $\sim 0.07$  моль·л<sup>-1</sup> и больше, значения экспериментальных предельных токов ниже предполагаемых диффузионных токов, определяемых общей концентрацией потенциалопределяющих ионов в растворе.

Это дает возможность предположить, что восстановление серебра на серебряной подложке в разбавленных электролитах протекает с диффузионным контролем при потенциале первой волны, а в более концентрированных по ионам серебра растворах процесс, очевидно, осложнен кинетическими явлениями в объеме электролита или в прикатодных слоях.

Стационарные поляризационные кривые в тафелевских координатах дали прямые линии, из наклонов которых были рассчитаны коэффициенты переноса  $\alpha$  и токи обмена. Результаты таких расчетов приведены в табл.3.1.

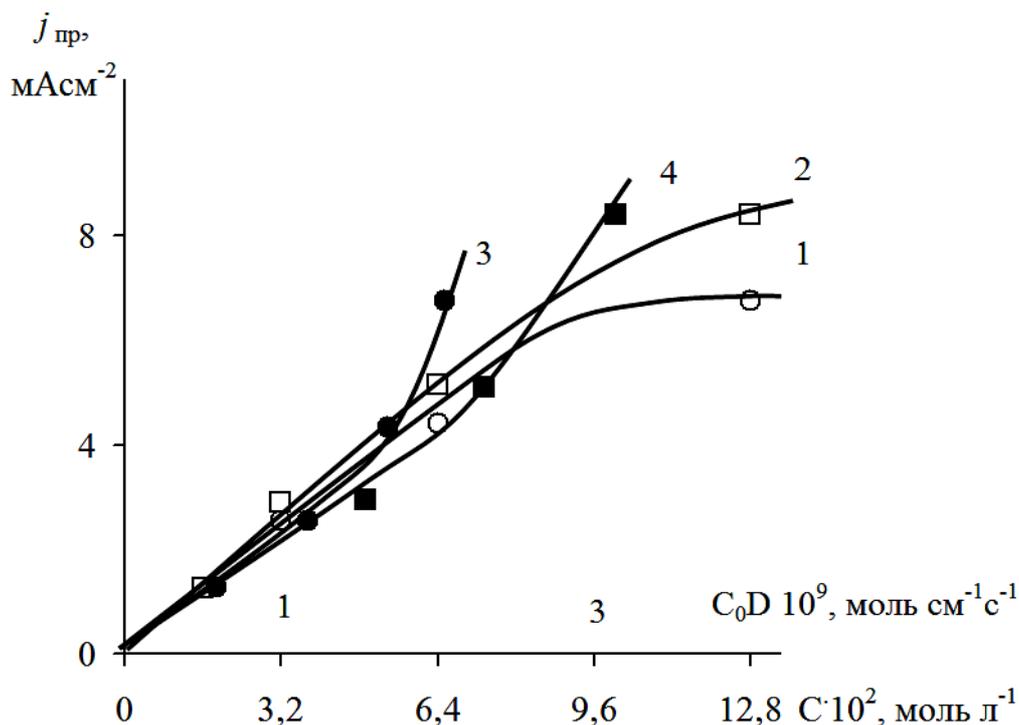


Рис. 3.7. Зависимость стационарных предельных токов (кр.1, 2) и произведений  $C_0D$  (кр.3, 4) от концентрации комплекса серебра в электролите: 1, 3 – первый предельный ток, 2, 4 – второй предельный ток. Температура  $25^{\circ}\text{C}$ .

Таблица 3.1.

Кинетические параметры и токи обмена при различных температурах, полученные в растворе с концентрацией комплекса серебра  $1,28 \cdot 10^{-1}$  моль·л<sup>-1</sup> на различных электродах.

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Материал подложки					
	Ag		Pt		Cu	
	$\alpha$	$j_o, \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$\alpha$	$j_o, \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$\alpha$	$j_o, \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
16	0,22	0,10	0,38	0,01	-	-
25	0,20	0,18	0,11	0,16	-	-
31	-	-	-	-	0,34	0,12
33	0,19	0,18	0,09	0,32	-	-
40	0,17	0,33	0,07	0,56	0,29	0,25
45	-	-	-	-	0,29	0,27
47	0,15	0,50	0,07	1,12	-	-
50	-	-	-	-	0,26	0,44
55	-	-	-	-	0,25	0,45

Анализируя данные табл.3.1 можно показать, что коэффициент переноса  $\alpha$  уменьшается с увеличением температуры. Однако наклоны  $\partial\alpha/\partial T$ , полученные на различных подложках разные. Так, при восстановлении серебра на меди величина наклона составляет  $3 \cdot 10^{-3}$  град $^{-1}$ ; на платине –  $2.6 \cdot 10^{-3}$ , а на серебре  $2 \cdot 10^{-3}$ .

Таблица 3.2.

Кинетические параметры процесса восстановления серебра при различных температурах, полученные в растворе с разной концентрацией комплекса серебра.

Температура $^{\circ}\text{C}$	Концентрация комплекса серебра, моль·л $^{-1}$					
	$C_1=0.128$		$C_2=0.064$		$C_3=0.032$	
	$\alpha$	$j_0, \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$\alpha$	$j_0, \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$\alpha$	$j_0, \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
16	0,22	0,15	0,23	0,14	–	–
25	0,20	0,18	0,23	0,15	0,23	0,07
33	0,19	0,20	0,21	0,16	0,22	0,09
40	0,17	0,33	0,22	0,23	0,22	0,10
47	0,15	0,50	0,22	0,25	0,22	0,12

Токи обмена процесса восстановления серебра на различных подложках в концентрированном растворе, как видно из табл.3.1, уменьшаются с повышением температуры, однако имеют практически одинаковый порядок.

В разбавленных растворах при восстановлении серебра на серебре (табл.3.2) коэффициенты переноса с увеличением температуры уменьшаются незначительно. В электролите, содержащем  $0.032$  моль·л $^{-1}$  комплекса серебра, токи обмена несколько ниже, чем в более концентрированных растворах.

На нестационарных поляризационных кривых, полученных на серебряном электроде, два пика предельных токов наблюдаются только в концентрированных электролитах. В разбавленных растворах пик, соответствующий потенциалам второго предельного тока, проявляется четко только при высоких скоростях задачи потенциала и низких температурах. При высоких температурах ( $65^{\circ}\text{C}$  и выше) и малых скоростях съемки в разбавленных электролитах на вольтамперных кривых наблюдаются осцилляции.

Нестационарные поляризационные кривые, полученные в электролите с концентрацией комплекса серебра  $0,032 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  при различных скоростях задачи потенциала представлены на рис.3.8. Из рисунка видно, что волна второго предельного тока наблюдается только при высоких скоростях задачи потенциала. При малых скоростях съемки  $10^{-2} \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$  и меньше на поляризационных кривых наблюдается одно четко выраженное плато предельного тока.

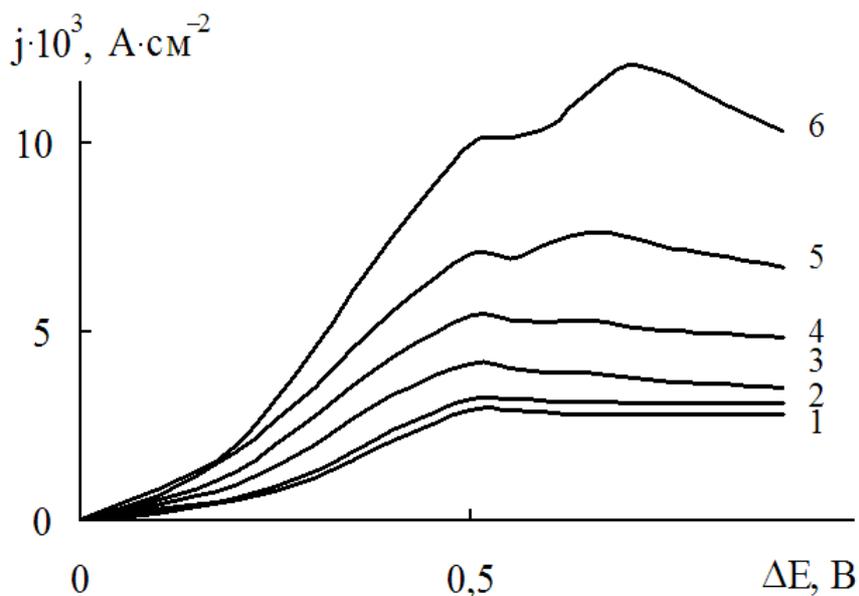


Рис. 3.8. Хроновольтамперограммы, полученные в электролите, содержащем  $0.032 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ , при различных скоростях задачи потенциала,  $\text{В}\cdot\text{с}^{-1}$ : 1 – 0.001, 2 – 0.01, 3 – 0.02, 4 – 0.05, 5 – 0.1, 6 – 0.5. Температура  $25^\circ\text{C}$ .

Зависимости нестационарных предельных токов от корня квадратного из скорости задачи потенциала для различных температур в концентрированном растворе, полученные на серебре (рис.3.9), представляли собой прямые линии, которые пересекаются в одной точке на оси токов, однако не проходят через «нуль», как для предельных токов, регистрируемых на первой площадке (рис.3.9, а), так и для предельных токов второго плато (Рис.3.9,б).

Аналогичные зависимости нестационарных предельных токов, регистрируемых на первой площадке в разбавленных электролитах, отличались тем, что прямые пересекались в одной точке на оси токов, соответствующей меньшему значению тока (рис.3.10), но также не проходили через «нуль».

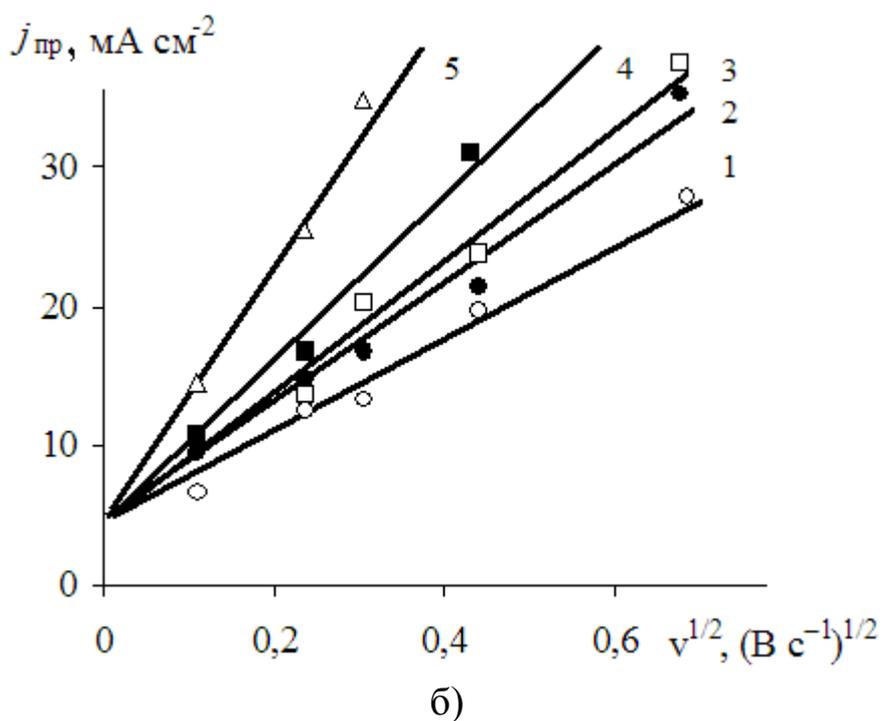
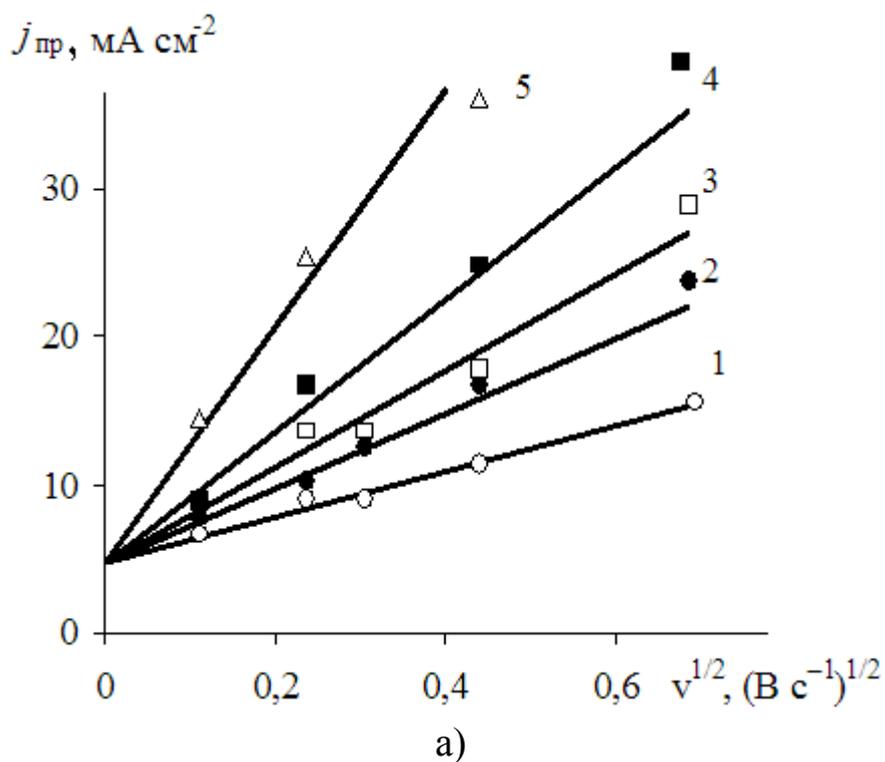


Рис.3.9. Зависимость токов первого (а) и второго (б) пиков, полученных на серебряном электроде, от корня квадратного из скорости задачи потенциала в растворе с концентрацией комплекса серебра  $0.128 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  для различных температур,  $^{\circ}\text{C}$ : 1– 16, 2 – 25, 3 – 33, 4 – 40, 5 – 47.

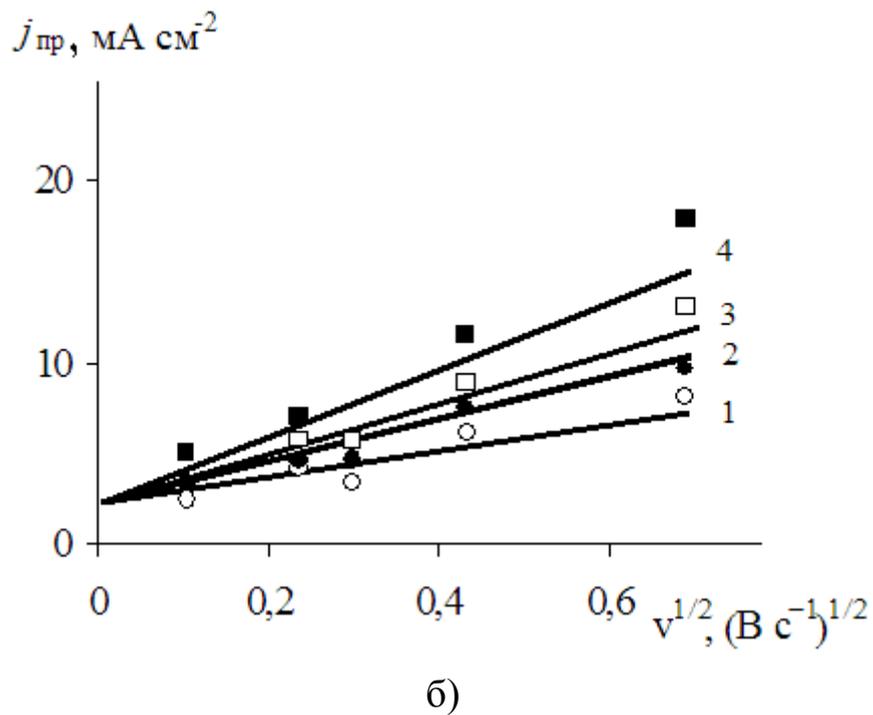
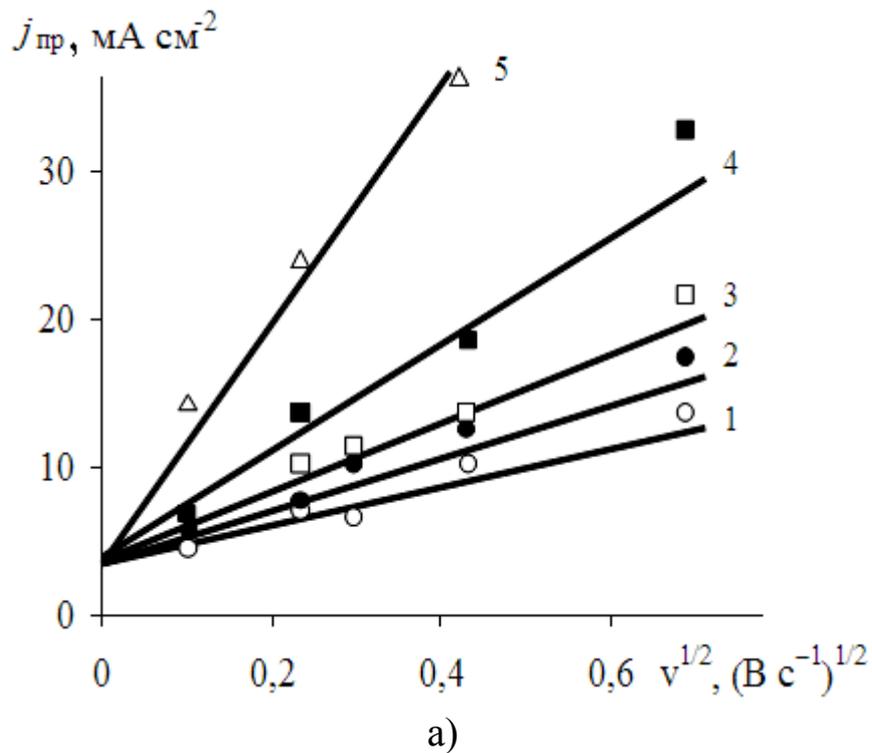


Рис.3.10. Зависимость токов пиков, полученных на серебряном электроде, от корня квадратного из скорости задачи потенциала в растворе с концентрацией комплекса серебра  $0.064 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  (а) и  $0.032 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  (б) для различных температур,  $^{\circ}\text{C}$ : 1- 16, 2 – 25, 3 – 33, 4 – 40, 5 – 47.

На рис.3.11 представлены зависимости  $j_p - f(v^{-1/2})$ , полученные при восстановлении серебра на серебре при температуре 25<sup>0</sup>С в растворах с различными концентрациями комплекса K[Ag(CN)<sub>2</sub>].

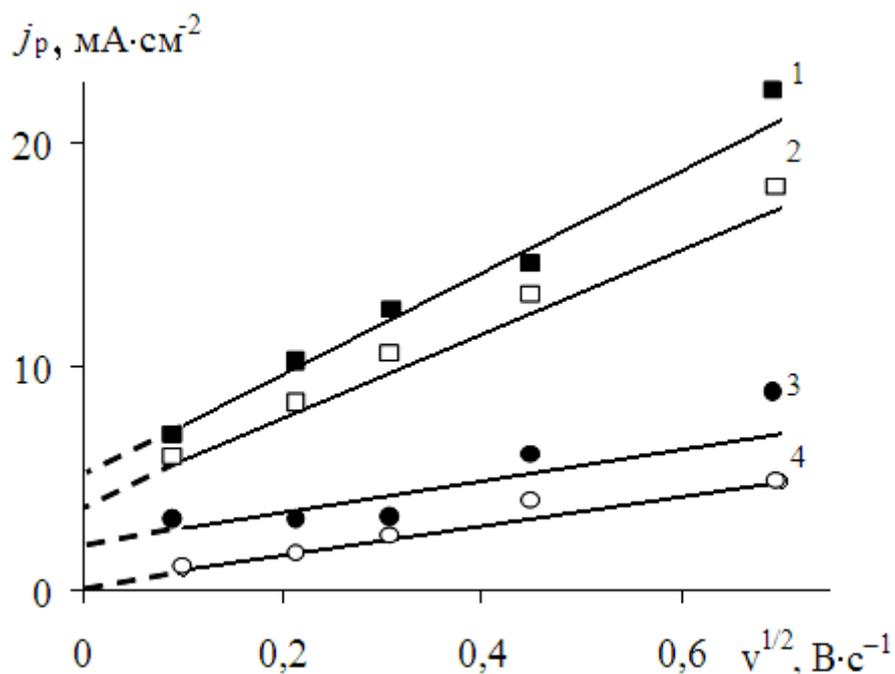
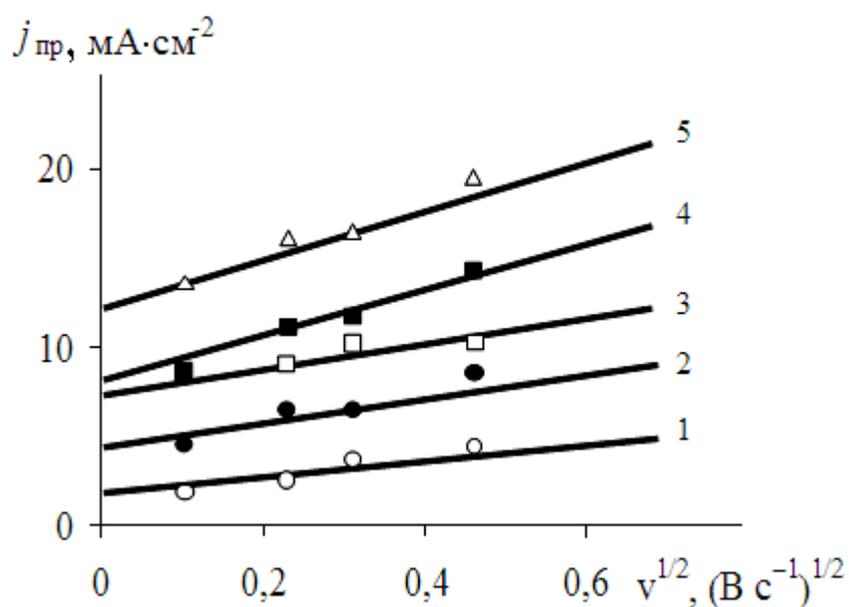


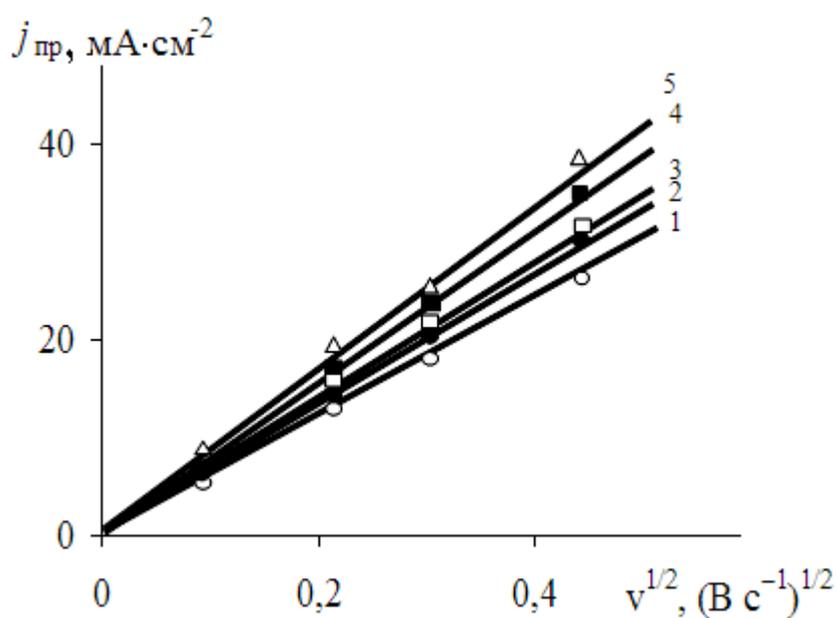
Рис. 3.11. Зависимость нестационарных предельных токов, полученных на серебряном электроде от корня квадратного скорости задачи потенциала в электролите с концентрацией комплекса серебра, моль·л<sup>-1</sup>: 1 – 0,128; 2 – 0,064; 3 – 0,032; 4 – 0,016. Температура 25<sup>0</sup>С.

Зависимости нестационарных предельных токов, полученных при восстановлении серебра на электроде из платины от корня квадратного от скорости развертки при различных температурах представлены на рис.3.12, а. Они представляли собой прямые линии, которые не пересекаются на оси токов.

На нестационарных поляризационных зависимостях, полученных при восстановлении серебра на медной подложке во всех исследованных случаях наблюдалась одна площадка предельного тока (рис.3.6), причем зависимости нестационарных предельных токов от корня квадратного от скорости задачи потенциала при всех исследованных температурах (17–55<sup>0</sup>С) представляли собой прямые линии, проходящие через начало координат (рис.3.12, б).



а)



б)

Рис. 3.12. Зависимость нестационарных предельных токов, полученных на платиновом (а) и медном (б) электродах, от корня квадратного из скорости задачи потенциала в растворе с концентрацией комплекса серебра  $0.128 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  для различных температур,  $^{\circ}\text{C}$ : 1- 16, 2 – 25, 3 – 33, 4 – 40, 5 – 47.

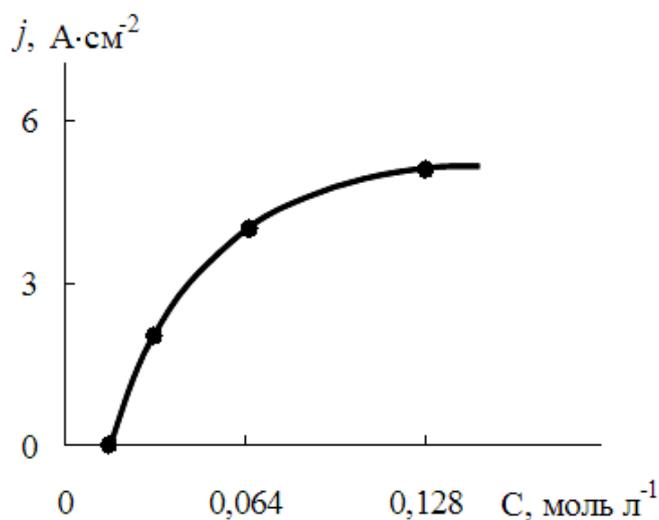


Рис. 3.13. Зависимость величин токов (при  $v^{1/2} \rightarrow 0$ ) от концентрации дицианоаргентата.

На рис.3.13 представлена зависимость величин токов (при  $v^{1/2} \rightarrow 0$ ) от концентрации дицианоаргентата. Кривая  $j_{(v \rightarrow 0)} = f(C_0)$  напоминает изотерму адсорбции Лэнгмюра [100], это дает основание предположить, что восстановление серебра из его дицианоаргентатного комплекса происходит из адсорбированного состояния. С увеличением концентрации комплекса величина адсорбции увеличивается и при концентрации  $C=0.128$  моль·л<sup>-1</sup> достигает предела. Это явление наблюдается на серебряном и платиновом электродах (рис.3.9 – 3.11, 3.12 а). На медном электроде (рис.3.12, б) комплекс, очевидно, не адсорбируется и прямые зависимости  $j_p$  от  $v^{1/2}$  проходят через начало координат.

### 3.3.2. Коэффициенты диффузии.

Из нестационарных вольтамперограмм, полученных на различных подложках в электролитах с разным содержанием комплекса серебра, по уравнению, приведенному в [101]

$$j_p = 3,0 \cdot 10^5 n (\alpha n_\alpha)^{1/2} D^{1/2} C^0 v^{1/2}, \quad (3.2)$$

определили коэффициенты диффузии при различных скоростях задачи потенциала для первого и второго пиков тока при температуре 25<sup>0</sup>С.

Результаты этих расчетов сведены в табл.3.3. Там же приведена величина произведения  $C_0 \cdot D$ .

Таблица 3.3.

Средние значения коэффициентов диффузии  $D$ , вычисленных по (3.2) при различных концентрациях комплекса серебра при восстановлении серебра на серебряном электроде, и величины произведений  $C_0 \cdot D$ . Температура  $25^\circ\text{C}$ .

	Концентрация комплекса серебра, моль·л <sup>-1</sup>						
	$C_1=0.128$		$C_2=0.064$		$C_3=0.032$		$C_4=0.016$
	пик1	пик2	пик1	пик2	пик1	пик2	пик 1
$D \cdot 10^5, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	1.6	2.48	2.63	3.6	3.64	4.82	3.62
$C_0 \cdot D \cdot 10^9, \text{моль} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	2.04	3.14	1.68	2.3	1.17	1.54	0.58

Как видно из рис.3.7 (кр. 3 и 4), зависимость  $j_p$  от произведения  $C_0 D$  только в области разбавленных растворов представляет собой прямую, проходящую через начало координат, согласно уравнения стационарной диффузии [102].

$$j_p = \frac{nFDC_0}{\delta}. \quad (3.3)$$

Величина  $\delta$  (толщина диффузионного слоя), вычисленная из тангенса наклона этой прямой, составляет  $3.25 \cdot 10^{-2}$  см, что близко к реальному значению для водных растворов [103].

Таблица 3.4.

Значения коэффициентов диффузии  $D$  ( $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ), вычисленные по (3.2) из хроновольтамперограмм, полученных на различных подложках в электролите, содержащем  $1,28 \cdot 10^{-1}$  моль·л<sup>-1</sup> цианида серебра.

Серебро		Платина		Медь
Пик 1	пик 2	пик 1	пик 2	
$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,48 \cdot 10^{-5}$	$0,83 \cdot 10^{-7}$	$1,85 \cdot 10^{-7}$	$2,88 \cdot 10^{-6}$

Из табл.3.3 и 3.4. видно, что по порядку величин, коэффициенты диффузии соответствуют литературным данным [104].

### 3.3.3. Диагностические критерии разряда ионов серебра.

Для определения лимитирующей стадии процесса восстановления серебра из цианидных комплексов использовали различные критерии [101]: концентрационный и скоростной или критерий Семерано:

$$x_v = \left( \frac{\partial \lg j_p}{\partial \lg v} \right)_{C,t}, \quad (3.4)$$

$$x_{C_0} = \left( \frac{\partial \lg j_p}{\partial \lg C_0} \right)_{v,t}. \quad (3.5)$$

На рис.3.14 представлены зависимости, согласно уравнения (3.4)  $\lg j_p = f(\lg v)$ . Для всех исследуемых концентраций эти зависимости представляли собой прямые линии, тангенс наклона которых составлял 0,3.

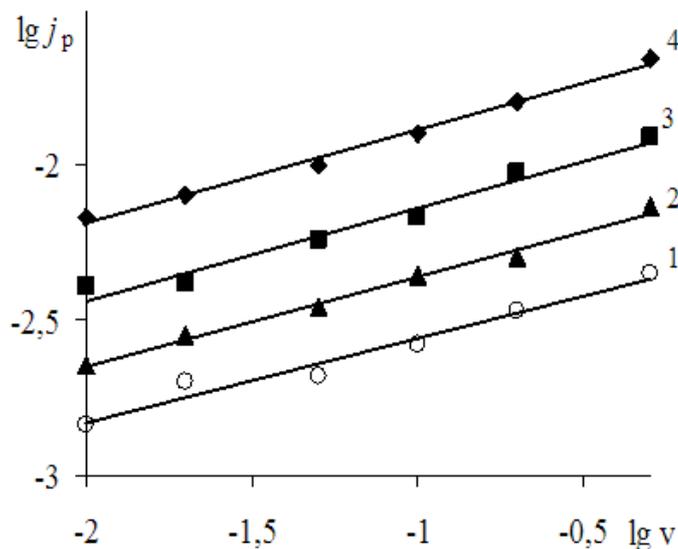


Рис. 3.14. Определение критерия Семерано для различных концентраций комплекса серебра, моль·л<sup>-1</sup>: 1 – 0.016; 2 – 0.032; 3 – 0.064; 4 – 0.128. Температура 25<sup>0</sup>С.

Определяли также наклон логарифмических зависимостей пиков тока от концентрации комплекса серебра в растворе, по уравнению (3.5)  $\lg j_p = f(\lg C)$ . При температуре 25<sup>0</sup>С во всем диапазоне скоростей развертки потенциала эти зависимости представляли собой прямые линии с наклоном 0,85 – 1,0 (рис. 3.15).

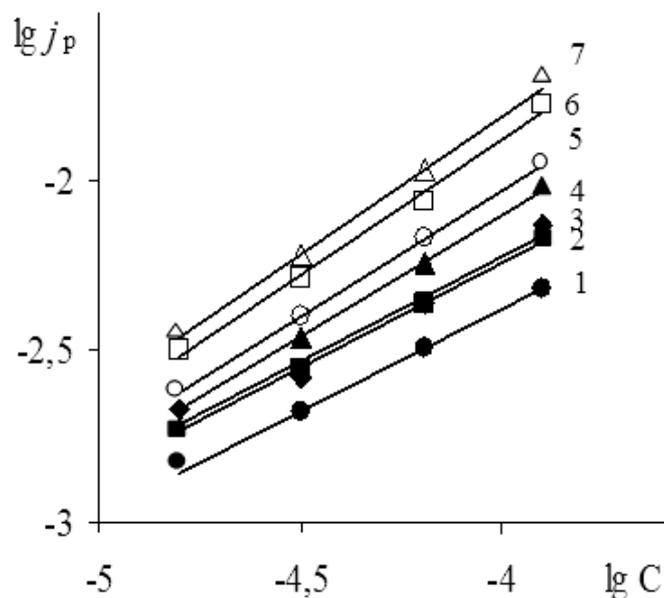


Рис. 3.15. Зависимость пиков тока от концентрации комплекса серебра в растворе при различных скоростях развертки потенциала,  $\text{В}\cdot\text{с}^{-1}$ : 1 – 0.001; 2 – 0.01; 3 – 0.02; 4 – 0.05; 5 – 0.1; 6 – 0.2; 7 – 0.5. Температура  $25^{\circ}\text{C}$ .

Отношения пиков тока к корню квадратному из скорости задачи потенциала от скорости задачи потенциала  $j_p/\sqrt{v} = f(v)$  представлены на рис.3.16.

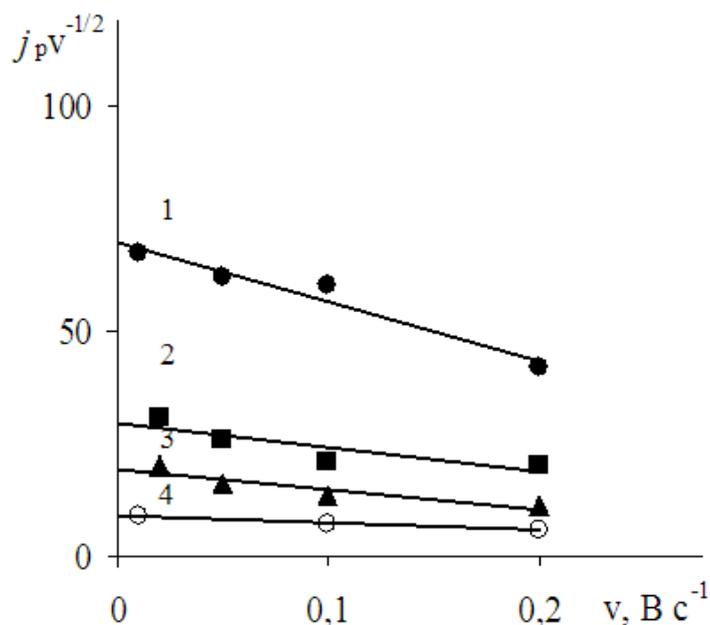


Рис. 3.16. Зависимость отношения  $j_p/v^{-1/2}$  от  $v$  для различных концентраций комплекса серебра,  $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$ : 1 – 0.128; 2 – 0.064; 3 – 0.032; 4 – 0.016.

Как видно из рисунка, с уменьшением концентрации деполяризатора тангенс наклона уменьшается и стремится к нулю, т.е. при  $C=0,016$  моль·л<sup>-1</sup> зависимости  $j_p/\sqrt{v}$  от  $v$  представляют собой прямые параллельные оси абсцисс.

На рис.3.17 представлены зависимости отношения  $j_p/C$  от концентрации деполяризатора при некоторых скоростях съемки. Как видно из рисунка, отношение  $j_p/C$  резко возрастает в области малых концентраций и практически остается постоянным в области больших концентраций.

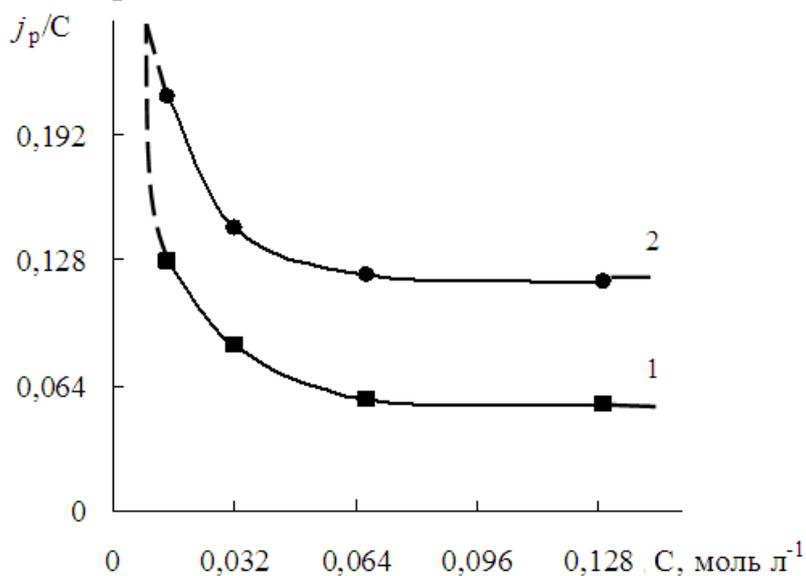


Рис. 3.17. Зависимость  $j_p/C$  от концентрации комплекса серебра. Скорость развертки, В·с<sup>-1</sup>: 1 - 0.01, 2 - 0.2.

Согласно [101], на основании полученных результатов можно сделать вывод, что все данные свидетельствуют о том, что процесс восстановления серебра протекает в кинетическом режиме .

### § 3.4. Хронопотенциометрическое исследование процесса восстановления серебра в БФК электролитах.

Изучение системы хронопотенциометрическим методом может дать дополнительные сведения об электродном процессе и о реакциях, осложняющих его.

Теория и методы изучения сопряженных химических стадий при помощи хронопотенциометрии изложены в [97].

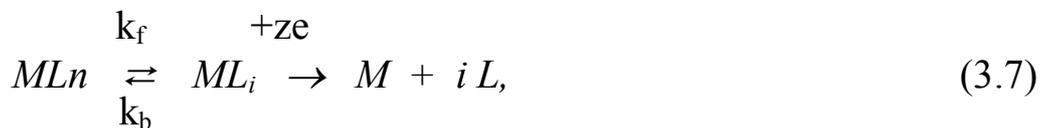
Известно, что при хронопотенциометрических измерениях величина переходного времени определяется соотношением

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} zFC_0 D^{1/2}}{2j}, \quad (3.6)$$

где  $C_0$  – концентрация электрохимически активных ионов в объеме электролита,  $D$  – коэффициент диффузии,  $j$  – плотность тока. Остальные обозначения общепринятые.

Согласно уравнению (3.6) произведение  $j\tau^{1/2}$  не должно зависеть от плотности тока в случае если контролирующей стадией является диффузия.

Если же электрохимическому процессу предшествует химическая реакция образования электрохимически активного комплекса



здесь  $k_f$  и  $k_b$  – формальные константы скорости.

Комплекс  $MLn$  не восстанавливается на электроде при тех потенциалах, при которых происходит восстановление  $ML_i$ . Следовательно, скорость восстановления вещества  $ML_i$  зависит как от скорости химического превращения, так и от скорости переноса к электроду веществ, участвующих в электрохимической реакции. Величина  $\tau_k$  в этом случае описывается уравнением

$$\tau_k^{1/2} j = \frac{\pi^{1/2} zFC_0 D^{1/2}}{2} - \frac{\pi^{1/2}}{2K(k_f + k_b)^{1/2}} j, \quad (3.8)$$

или

$$\tau_k = \tau_d - \frac{\pi^{1/2}}{2K(k_f + k_b)^{1/2}} j. \quad (3.9)$$

В уравнении (3.9)  $K = k_f/k_b$  – константа равновесия химической реакции, предшествующей электродному процессу.

Согласно уравнения (3.8) зависимость  $j\tau_k^{1/2}$  от  $j$  выражается прямой линией, из наклона которой можно вычислить константы скорости, если известна константа равновесия. Из уравнения (3.9) видно, что при достаточно больших значениях  $K(k_f + k_b)^{1/2}$  величины  $\tau_k$  и  $\tau_d$  практически совпадают.

Можно показать, что кинетический эффект поддается обнаружению если  $K(k_f+k_b)^{1/2} < 500\text{с}^{-1/2}$  [96]. Предельное значение произведения  $j\tau_k^{1/2}$  для больших плотностей тока имеет вид [96]

$$j\tau_k^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} zFC_0 D^{1/2}}{2(1 + 1/K)}. \quad (3.10)$$

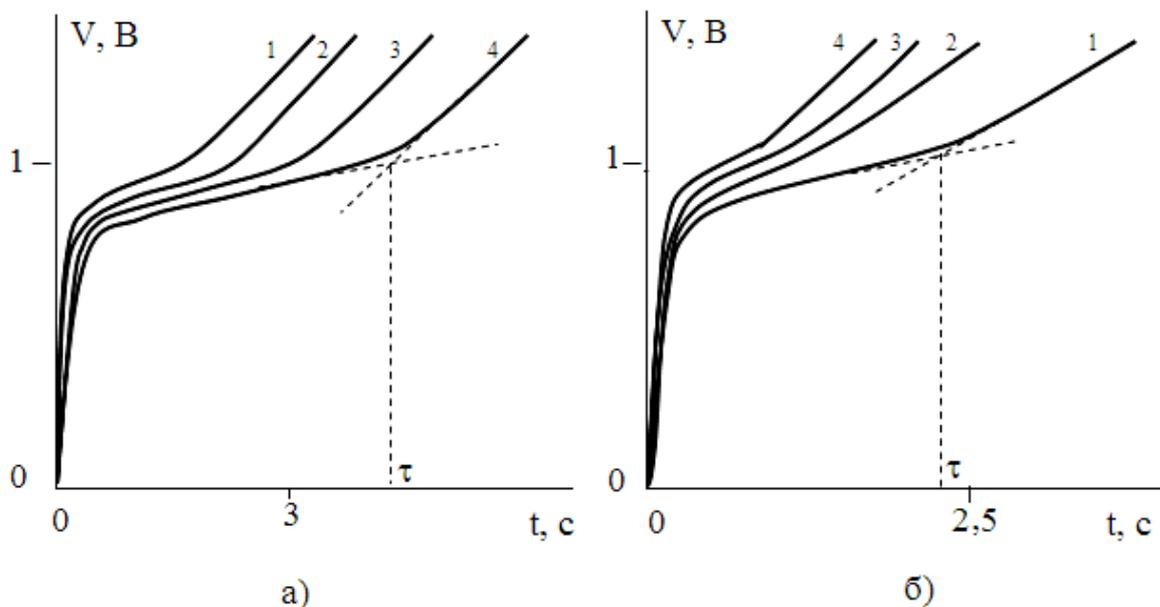


Рис. 3.18. Хронопотенциограммы, полученные при разных температурах, °С: 1 – 30; 2 – 40; 3 – 50; 4 – 60;  $j = 35 \text{ mA cm}^{-2}$  (а); и при разных плотностях поляризующего тока,  $j$ ,  $\text{mA cm}^{-2}$ : 1 – 25.5; 2 – 31.9; 3 – 38.2; 4 – 44.6; температура  $25^\circ\text{C}$  (б).

Из уравнения (3.10) видно, что предел произведения  $j\tau_k^{1/2}$  не зависит от плотности тока. Уравнение (3.10) позволяет вычислить константу равновесия  $K$ , если предельная величина  $j\tau_k^{1/2}$  достигается при плотностях тока, которые могут быть реализованы на опыте.

Кривые потенциал – время получали при разных температурах и различных плотностях поляризующего тока.

Типичные хронопотенциограммы, полученные при постоянной температуре и различных плотностях поляризующего тока представлены на рис.3.18(а). На рис.3.18(б) приведены хронопотенциограммы, полученные при постоянной плотности тока и различных температурах.

Как видно из рис.3.18, во всех случаях на хронопотенциограммах наблюдалась одна ступень. Это

свидетельствует о том, что в данных условиях электролиза на электроде восстанавливается один электрохимически активный комплекс [93].

Величину переходного времени определяли графически по методу Куваны [95], как это показано на рис.3.18. Полученные значения переходных времен сведены в табл.3.4. Экспериментальные значения произведений  $j\tau^{1/2}$  в зависимости от плотности тока  $j$  для различных температур представлены на рис.3.19. Из рисунка видно, что произведения  $j\tau^{1/2}$  практически постоянны и не зависят от плотности тока, однако увеличиваются с ростом температуры.

Эти данные использовали для вычисления коэффициентов диффузии электрохимически активных ионов при различных температурах [94]. Величины коэффициентов диффузии, вычисленные из произведений  $j\tau^{1/2}$  при различных температурах, сведены в табл.3.5.

Таблица 3.4.

Значения переходных времен  $\tau$  (с), определенные графически из хронопотенциограмм, полученных при различных плотностях тока и разных температурах.

$j$ , $\text{mA cm}^{-2}$	Температура, $^{\circ}\text{C}$							
	25	30	35	40	45	50	55	60
19.1	4.50	–	–	–	–	–	–	–
22.3	3.25	–	4,5	–	–	–	–	–
25.5	2.38	–	3,0	3,5	–	7,0	–	–
28.7	2.13	3,13	2.50	3,00	4,00	3,5	–	–
31.9	1.44	2,25	1,88	2.13	3.00	3,13	–	–
35.0	1.10	1,50	1,75	1,88	2.38	2,94	–	–
38.2	1.00	1,13	1,38	1,45	1.94	2,06	2,25	2.75
41.4	0.95	1,20	1,00	1,35	1.75	1,63	1,88	2.25
44.6	0.80	0,90	0,98	1,33	1.38	1,38	1,63	1.87
47.8	0.65	0,88	1.06	1,00	1,00	1,28	1,38	1.50

Таблица 3.5.

Величины коэффициентов диффузии электрохимически активных комплексов серебра при различных температурах.

$T$ , $^{\circ}\text{C}$	25	30	35	40	45	50	55	60
$D \cdot 10^5, \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	1.30	1.68	1.70	1.94	2.39	2.66	2.69	3.13

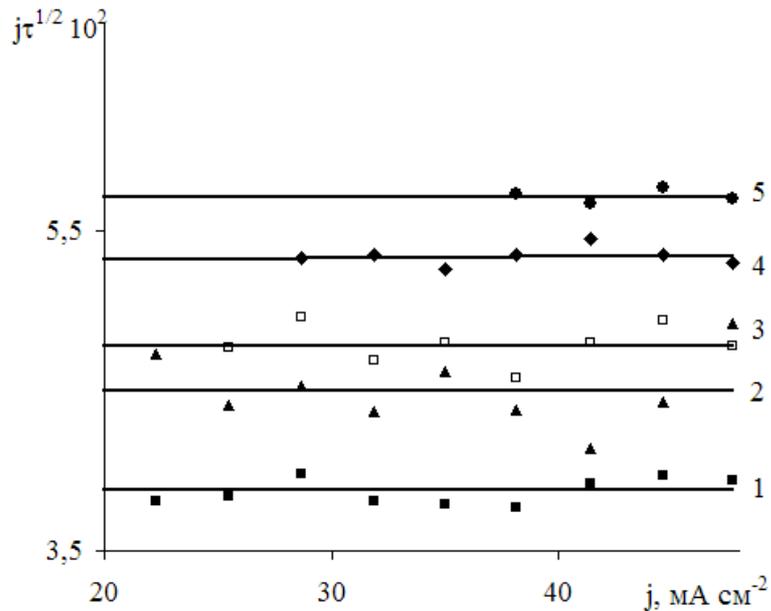


Рис. 3.19. Зависимость произведений  $j\tau^{1/2}$  от плотности тока  $j$  для различных температур,  $^{\circ}\text{C}$ : 1 - 25 , 2 - 35 , 3 - 40 , 4 - 45, 5 - 55.

Как видно из таблицы 3.5, значения коэффициентов диффузии удовлетворительно совпадают с литературными данными [94, 100].

Зависимость  $\ln D$  от обратной температуры (рис.3.20) представляет прямую линию. Величина энергии активации диффузии, вычисленная из тангенса угла наклона этой прямой, составила 21.5 кДж/моль, что хорошо согласуется с данными [108].

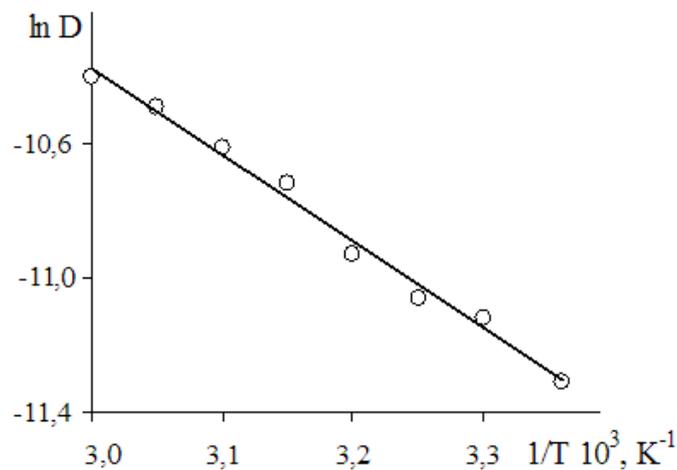
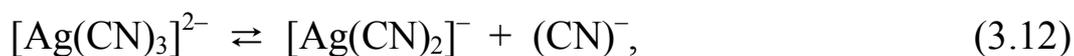


Рис. 3.20. Зависимость коэффициентов диффузии ЭАК серебра, рассчитанных по уравнению (3.6) от обратной температуры.

Анализируя приведенные выше экспериментальные данные можно сделать вывод, что электрохимически активной частицей является комплекс, преобладающий в объеме электролита, т.е.  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$



Учитывая образование в прикатодном слое  $[\text{CN}]^-$  [71] и судя по форме хронопотенциограммы не исключена возможность образования в приэлектродном слое комплекса  $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^-$ , который в данных условиях электрохимически не активный, а разряду серебра предшествует реакция диссоциации:



Однако значение  $K(k_f+k_b)^{1/2}$  уравнения (3.9) в этом случае достаточно велико ( $> 500\text{c}^{-1/2}$ ) и кинетический эффект не поддается обнаружению.

### § 3.5. Кинетические параметры, порядки электрохимической реакции восстановления серебра (I) и механизм процесса.

Для установления механизма процесса определяли порядки электрохимической реакции восстановления серебра по лиганду  $[\text{CN}]^-$ , используя уравнение [109]

$$\frac{\partial \lg j_0}{\partial \lg [C_k]} = z_{0,k} - \alpha v_k \frac{n_\alpha}{n}, \quad (3.14)$$

здесь  $j_0$  - плотность тока обмена;  $c_k$  - равновесная концентрация исследуемого компонента;  $z_{0,k}$  - порядок катодной реакции по данному компоненту;  $v_k$  - стехиометрический коэффициент с которым вещество входит в суммарную электродную реакцию;  $n_\alpha$  - валентность перехода;  $n$  - валентность реакции.

Равновесную концентрацию лиганда в исследованных электролитах рассчитывали с использованием равновесий и их констант, согласно [78, 81]. Результаты расчетов сведены в табл.3.6.

Таблица 3.6.

Ионный состав боратно-фосфатно-карбонатного электролита серебрения, моль·л<sup>-1</sup> (рН 7.0).

Ион	Концентрация, моль·л <sup>-1</sup>
H <sup>+</sup>	1.00·10 <sup>-7</sup>
Ag <sup>+</sup>	9.30·10 <sup>-8</sup>
[Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	0.128
[Ag(CN) <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	3.00·10 <sup>-10</sup>
CN <sup>-</sup>	9,00·10 <sup>-8</sup>
HCN	1.80·10 <sup>-5</sup>

Зависимости логарифмов плотности токов обмена от логарифма равновесной концентрации лиганда [CN<sup>-</sup>] и комплекса [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> представлены на рис. 3.21.

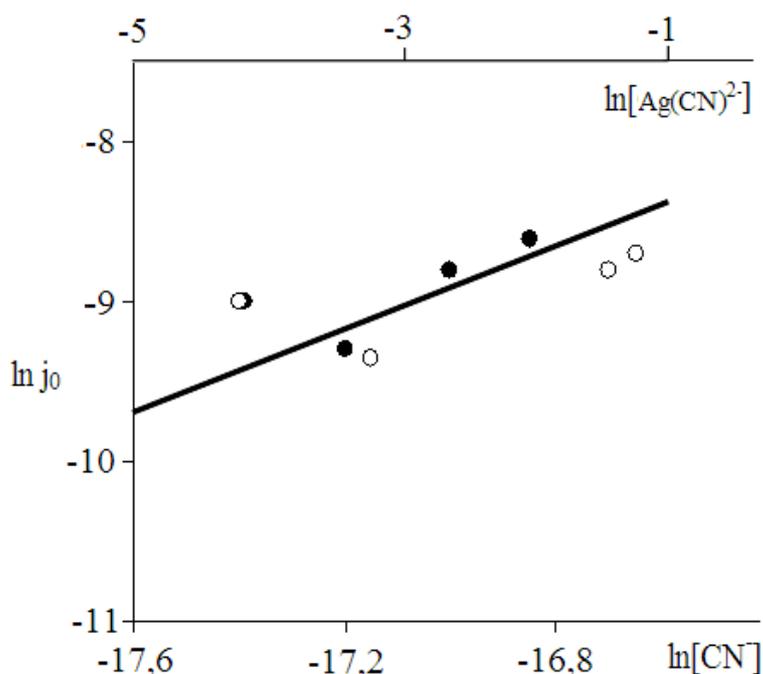


Рис. 3.21. Зависимость логарифмов плотности токов обмена от логарифма равновесной концентрации лиганда [CN<sup>-</sup>] – (o–o) и комплекса [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> – (•–•).

Величина  $\partial \lg j_0 / \partial \lg [C_k]$ , определенная графически из рис.3.21, составила  $-0.46$ , экспериментальное значение  $\alpha=0.22$ . Принимая  $\nu_k=2$ , а  $n_\alpha=n=1$ , порядок электродной реакции по лиганду, согласно уравнения (3.14), составляет  $0.02$ , что близко к «нулю».

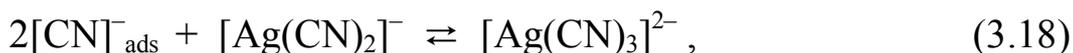
Наклон зависимости логарифма плотности тока обмена от логарифма концентрации комплекса (рис.3.21) равнялся 0.23, что согласно уравнения [110]

$$j_0 = j_0^0 C_0^\alpha C_B^{1-\alpha}, \quad (3.15)$$

где  $j_0^0$  – стандартный ток обмена, свидетельствует о первом порядке реакции по комплексу и, естественно, по серебру.

Таким образом, совокупность экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что электрохимически активной формой вещества, участвующего в реакции перехода является комплексный ион состава  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ . При достижении первого предельного тока, концентрация ионов  $\text{CN}^-$  в прикатодном слое становится ощутимой и, следовательно, увеличивается концентрация комплекса  $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ , который по нашему мнению, электрохимически неактивный. Кроме того, анионы  $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$  и  $\text{CN}^-$  могут адсорбироваться на серебряном электроде. В этой связи становится понятной кинетическая природа второго предельного тока.

На основании изложенного выше, механизм процесса восстановления серебра из БФК электролитов можно представить так:



При избытке  $[\text{CN}]^-$  и/или высоких токах образуются электрохимически неактивные комплексы  $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$  в прикатодных слоях. В этом случае разряд идет по схеме:



т.е., разряду предшествует химическая стадия с образованием электрохимически активного комплекса  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ .

#### **РАЗДЕЛ 4. ПАРЦИАЛЬНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ СЕРЕБРА ИЗ БФК ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА РАЗЛИЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ.**

Скорость электродного процесса является функциональной зависимостью его энергетической характеристики - энергии активации, и потенциала электрода под током и определяется конкретной замедленной стадией, т.е. конкретным механизмом реакции. Поэтому энергия активации является важнейшей характеристикой электродного процесса.

Мы считаем, что величина энергии активации электродного процесса аддитивно складывается из энергий активации соответствующих лимитирующих стадий, которыми могут быть предшествующие гомогенные и гетерогенные химические реакции, диффузия и миграция, а также торможения, связанные с образованием ЭАК и другие.

В отсутствие предшествующей специфической адсорбции, температурная зависимость между током и перенапряжением электродного процесса описывается уравнением [111]

$$\ln j = \ln j_0 + \frac{\alpha z F}{RT} \eta. \quad (4.1)$$

Экстраполяция вольтамперных кривых, полученных при различных температурах, в координатах  $\ln j$  -  $\eta$  на нулевое перенапряжение ( $\eta=0$ ) даст возможность определить токи обмена ( $j_0$ ), которые связаны с энергией активации соотношением

$$\ln j_0 = \ln K - \frac{W_e}{RT}, \quad (4.2)$$

здесь  $W_e$  - энергия активации,  $K$  - константа скорости процесса, остальные обозначения общеизвестны.

Если энергия активации и коэффициент перехода ( $\alpha$ ) в изучаемой области температур не зависят от температуры и перенапряжения, то уравнение (4.1) в координатах  $\ln j - \eta$  для различных температур даст систему прямых линий, экстраполяция которых на высокие перенапряжения ( $\eta \rightarrow \infty$ ) приведет к пересечению их в одной точке с координатами  $\eta^* = W_e/\alpha zF$  и  $\ln j = \ln K$ . Перенапряжение ( $\eta^*$ ) согласно [111] называется "предельным" перенапряжением. При достижении этих значений перенапряжения осуществляется безактивационный перенос электрона через границы раздела фаз, т.е. энергия активации прямого процесса превращается в нуль.

Величины энергии активации, вычисленные по зависимости токов обмена от температуры (4.2) и по "предельному" перенапряжению ( $\eta^*$ ), должны совпадать. Если же они не совпадают, значит накладывается еще какая-то энергия активации, связанная с наличием других стадий торможения.

Энергия активации диффузии может быть определена из наклона зависимости логарифма стационарного предельного тока или логарифма коэффициента диффузии от обратной температуры, согласно соотношений

$$\ln j = \ln j_0 - \frac{W_D}{RT}; \quad \ln D = \ln D_0 - \frac{W_D}{RT}. \quad (4.3)$$

Вопросу определения величины энергии активации электрохимического восстановления серебра в электролитах серебрения, не содержащих буферной добавки, посвящены работы [83, 112]. В этих работах величину энергии активации находили из зависимости логарифма плотности тока от обратной температуры при постоянном перенапряжении. Величина энергии активации, полученная в [83], составляет  $24,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , что согласно [112], авторы связали с диффузионной природой торможения катодного процесса восстановления серебра из электролитов, не содержащих буферной добавки.

#### § 4.1. Определение энергии активации по токам обмена.

Энергия активации, определенная по температурной зависимости тока обмена, согласно уравнения (4.2) процессов электроосаждения серебра на серебряном, платиновом и медном электродах, составила 65.6, 64.2 и 58.2 кДж·моль<sup>-1</sup>, соответственно (рис.4.1).

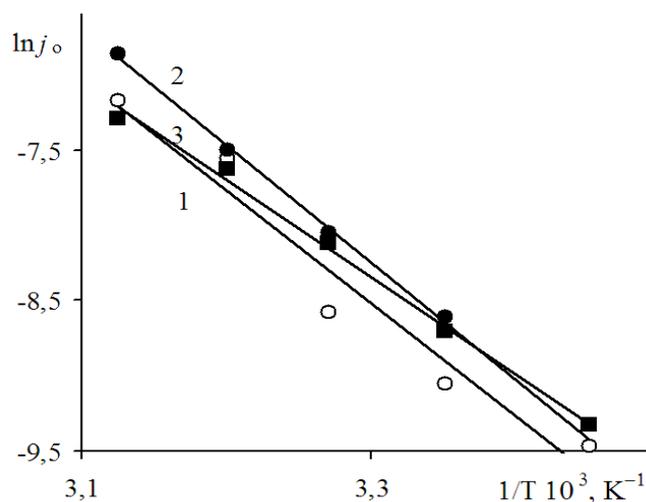


Рис. 4.1. Зависимость токов обмена, полученных на серебряном (1), платиновом (2) и медном (3) электродах, от обратной температуры.

При определении токов обмена путем экстраполяции прямолинейных участков кривых ( $\ln i - \eta$ ) к величине ( $\eta=0$ ), относительная погрешность составляла 10-15%. При определении энергии активации по наклону прямолинейных участков кривых ( $\ln i - 1/T$ ), погрешность не превышала 15%, а по предельному перенапряжению 12%.

#### § 4.2. Определение энергии активации по «предельному» перенапряжению

Стационарные кривые в координатах  $\ln j - \eta$  при различных температурах представляют собой прямые линии как для серебряного так и для платинового и медного электродов.

Для серебряного электрода эти прямые пересекаются в одной точке (рис.4.2) при перенапряжении  $\eta^* = -0,35$  В. Величина энергии активации, определенная по величине( $\eta^*$ ), составила 33,8кДж·моль<sup>-1</sup>.

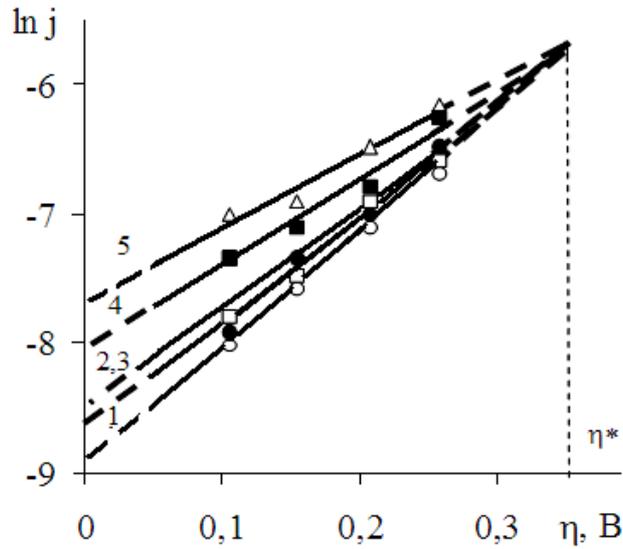


Рис. 4.2. Поляризационные кривые, полученные на серебряном электроде, при различных температурах ( $^{\circ}\text{C}$ ): 1-16, 2-26, 3-33, 4- 40, 5-47 ( $j$  в  $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

Аналогичные данные были получены при восстановлении серебра на платиновом электроде (рис.4.3). Однако, прямые  $\ln j - f(\eta)$  сходятся в одной точке при  $\eta^* = -0,3$  В. Энергия активации процесса восстановления серебра на платиновом электроде, определенная по "предельному" перенапряжению, составила  $28,9$  кДж·моль $^{-1}$ .

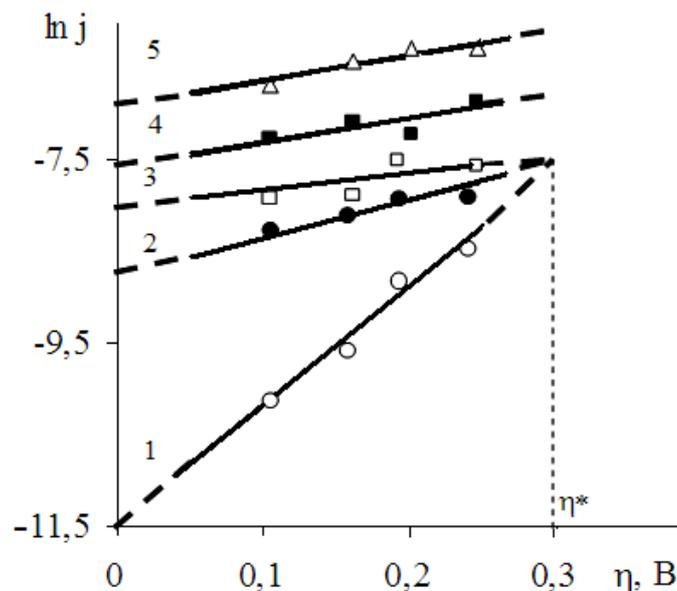


Рис. 4.3. Поляризационные кривые, полученные на платиновом электроде, при различных температурах ( $^{\circ}\text{C}$ ): 1-16, 2-25, 3-33, 4- 40, 5-47 ( $j - \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

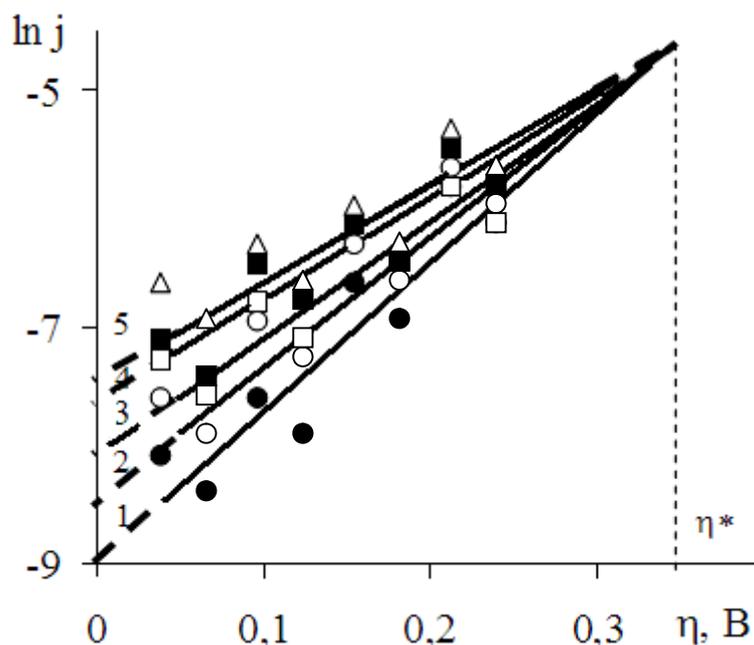


Рис. 4.4. Поляризационные кривые, полученные на медном электроде, при различных температурах ( $^{\circ}\text{C}$ ): 1-16, 2-25, 3-33, 4- 40, 5-47 ( $j - \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

При восстановлении серебра на медном электроде (рис.4.3) прямые  $\ln j - f(\eta)$  пересекаются при  $\eta^* = -0,35 \text{ В}$ , а величина энергии активации составила  $33,8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

### § 4.3. Определение энергии активации диффузии.

При определении энергии активации диффузии, согласно (4.3), величину коэффициента диффузии определяли из нестационарных поляризационных кривых, полученных при различных скоростях развертки по уравнению [96]

$$j_p = 3.0 \times 10^5 n(\alpha n_{\alpha})^{1/2} D^{1/2} C^0 v^{1/2}. \quad (4.4)$$

Величину экспериментальных предельных токов определяли из стационарных поляризационных кривых. Зависимости  $\ln j_{\text{пр}}$  и  $\ln D$  от обратной температуры для процесса восстановления серебра на серебряном электроде представлены на рис.4.5.

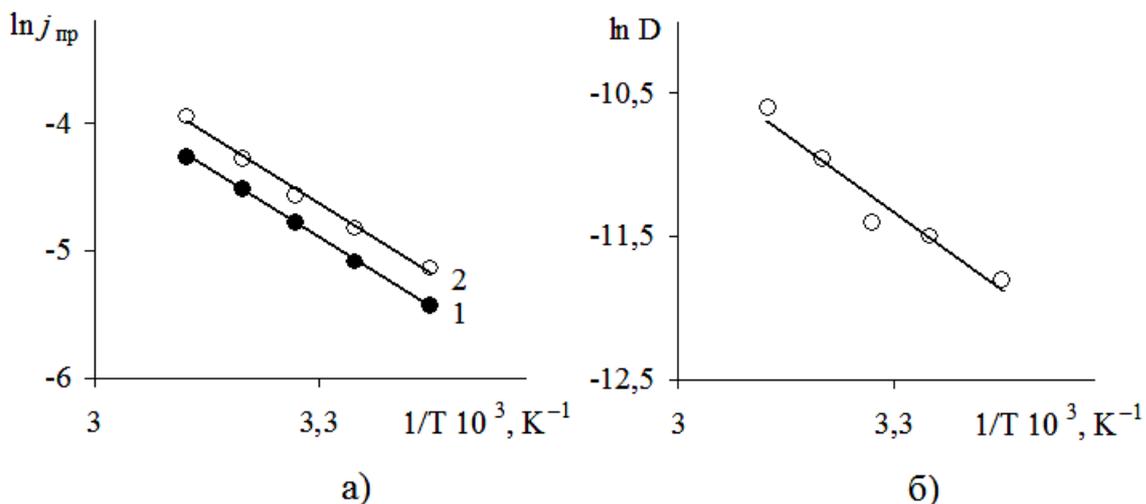


Рис. 4.5. Зависимости предельных токов (а) и коэффициентов диффузии (б) от обратной температуры для процесса восстановления серебра на серебряном электроде. (1 – первое, 2 - второе плато).

Как видно из рисунка, эти зависимости представляют собой прямые линии, наклоны которых практически совпадают. Значение энергии активации  $W_D$ , вычисленной из наклона составило  $30,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

Для процесса восстановления серебра на платиновом и медном электроде аналогично определена величина энергии активации  $W_D$  (рис.4.6, 4.7), которая составила  $30,1$  и  $24,7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , соответственно.

Результаты значений энергии активации, полученные различными методами, сведены в табл.4.1.

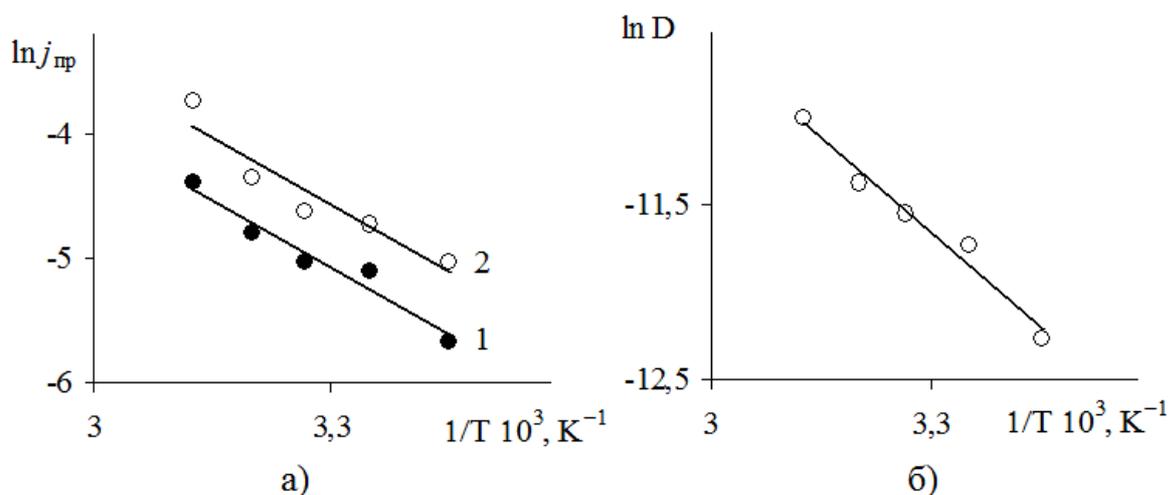


Рис. 4.6. Зависимости предельных токов (а) и коэффициентов диффузии (б) от обратной температуры для процесса восстановления серебра на платиновом электроде. (1 – первое, 2 - второе плато).

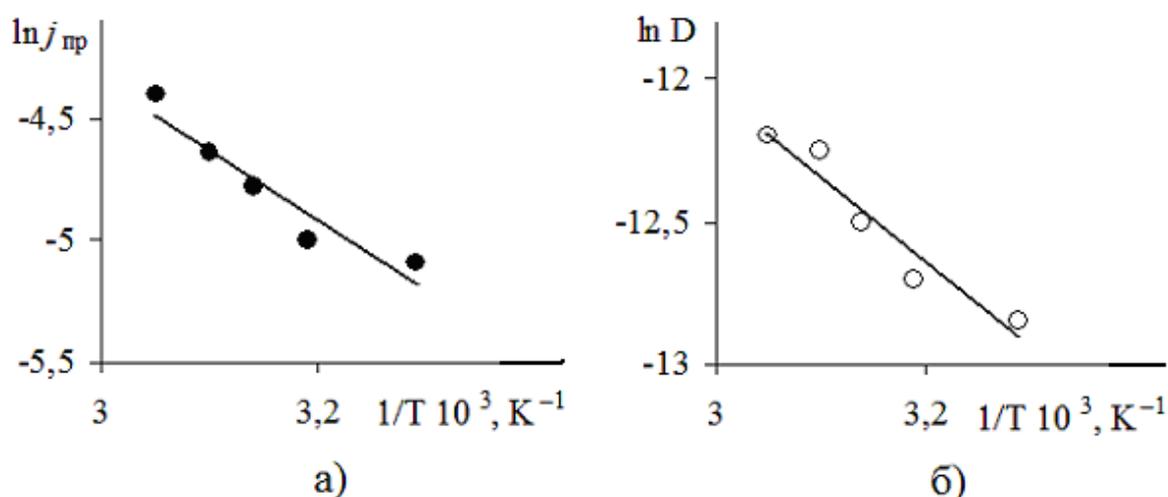


Рис. 4.7. Зависимость предельных токов (а) и коэффициентов диффузии (б) от обратной температуры для процесса восстановления серебра на медном электроде.

Таблица 4.1.

Энергия активации электрохимического восстановления серебра (I) на различных подложках, кДж·моль<sup>-1</sup>.

№ п/п	Способ определения	Материал подложки		
		Ag	Pt	Cu
1.	$W_p$ (по "предельному" перенапряжению)	33,8	28,9	33,8
2.	$W_D$ (по предельному току)	30,3	30,1	24,7
3.	$W_D$ (по коэффициенту диффузии)	30,3	30,1	24,7
4.	$\Sigma W = W_p + W_D$	64,1	59,0	58,5
5.	$W_e$ (по токам обмена)	65,6	64,2	58,2

Таким образом, значения энергии активации, определенные различными методами, близки в пределах 10% и есть основания предполагать, что общая энергия активации электрохимического процесса включает в себя несколько составляющих - энергию активации электрохимической реакции и энергию активации диффузии.

Естественно также предположить, что это не полный список величин, оказывающих сопротивление электродному процессу. По всей вероятности, сюда также можно включить энергию активации торможения электрохимического процесса, которой отвечает начальный участок поляризационной кривой, не подчиняющийся уравнению Тафеля.

## РАЗДЕЛ 5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ И ПАССИВАЦИЯ СЕРЕБРА

Изучение поведения серебра в растворах электролитов, не содержащих свободного цианида, представляет значительный интерес, что связано с большим вниманием к экологически безопасным методам производства.

Нестабильность работы этих электролитов проявляется в пассивировании анодов и неспособности сохранять рабочие характеристики при длительной эксплуатации.

Попытки устранения пассивации с помощью добавок к раствору  $K[Ag(CN)_2]$  роданистых солей не дали положительных результатов. Хотя пассивация была устранена, но при эксплуатации такого электролита происходило накопление роданистого комплекса, что приводило к ухудшению качества осадков [5]. Как отмечено в [113] явление пассивации наблюдалось и в цианистых растворах.

Как было показано выше, электролит на основе комплекса  $K[Ag(CN)_2]$ , стойкость которого обеспечивается наличием боратно-фосфатно-карбонатного буфера большой емкости, является одним из наиболее перспективных для замены цианистых электролитов функционального серебрения. Из этого электролита получают качественные осадки серебра, которые по некоторым характеристикам являются предпочтительными покрытиями, полученным из других известных электролитов серебрения. Недостатком такого электролита является пассивация анодов, поэтому сейчас его используют лишь с применением нерастворимых анодов, что приводит к частой корректировке по содержанию серебра.

Для устранения проблемы пассивации анодов необходимо понимание механизма и кинетики этого процесса.

## **§ 5.1 Анодное растворение серебра в БФК электролите и в водных растворах его отдельных составляющих компонентов.**

Одной из основных количественных оценок анодного процесса является величина анодного тока, а одним из методов характеристики протекания активного растворения или пассивации с образованием определенных соединений на поверхности электрода является получение стационарных и нестационарных поляризационных зависимостей.

Вольтамперометрические исследования анодного поведения серебра в растворах комплекса  $K[Ag(CN)_2]$  проводили в стеклянной термостатируемой трехэлектродной ячейке ЯСЭ-3 с помощью потенциостата ПИ 50-1.1. Поляризационные кривые регистрировали с помощью самописца ЛКД 4-003. Рабочим электродом служила пластинка серебра марки Ср999 площадью  $1 \text{ см}^2$ . Перед проведением каждого опыта электрод обезжировали, травили в азотной кислоте, промывали в дистиллированной воде. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод, соединенный с рабочим раствором с помощью солевого моста и капилляра Луггина.

Растворы  $K[Ag(CN)_2]$  и КОН готовили на основе реактивов марки „х.ч.” и дистиллированной воды.

### **5.1.1 Вольтамперные характеристики процесса растворения и пассивации серебра в растворе БФК электролита**

В растворах БФК электролита серебрения при использовании серебряных анодов, наблюдается их полная пассивация. Для выяснения факторов, ее обуславливающих, проведено вольтамперометрическое исследование процессов поляризации электрода непосредственно в водных растворах отдельных компонентов БФК электролита: растворе боратно-фосфатно-карбонатного буфера и растворе дицианоаргентата калия.

Поляризационные измерения в отсутствии некоторых компонентов, которые могут быть причиной пассивации серебряных анодов, показывают возможность протекания пассивации серебра по определенному механизму, а поляризационные измерения с использованием инертных электродов (платины) - вероятность анодного окисления компонентов электролита. Очень важным является знание равновесных процессов, которые устанавливаются на поверхности металла.

Для исследования влияния отдельных компонентов БФК электролита на протекание анодного процесса проведены сравнительные вольтамперометрические исследования на серебряном и платиновом электродах.

Вольтамперные характеристики поведения серебряного анода в БФК электролите, полученные в условиях съемки, близких к стационарным, а именно при скорости сканирования потенциала  $1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ , представлены на рис. 5.1.

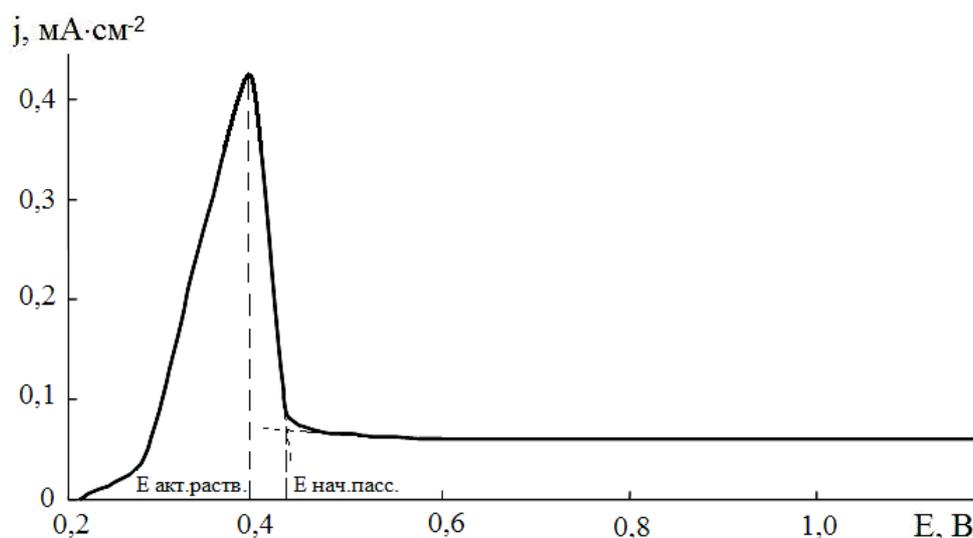


Рис. 5.1. Анодная поляризационная кривая серебряного электрода в растворе БФК электролита серебрения. Скорость развертки  $1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ . Температура  $20^\circ \text{C}$ .

Из представленных данных видно, что после активного растворения серебра при потенциале  $0,4 \text{ В}$  наблюдается резкое снижение тока, потенциал пассивации в этих условиях равен  $0,43 \text{ В}$ . Как видно из рисунка, в растворе БФК электролита происходит полная пассивация серебряного анода.

На рис. 5.2 представлена анодная вольтамперограмма, полученная при тех же условиях, но в растворе боратно-фосфатно-карбонатного буфера, без добавления соли серебра. Состав раствора в  $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$ :  $\text{K}_2\text{CO}_3 - 5$ ;  $\text{K}_2\text{HPO}_4 - 10$ ;  $\text{KH}_2\text{PO}_4 - 15$ ;  $\text{H}_3\text{BO}_3 - 20$ .

При сравнении рис 5.1 и рис 5.2 видно, что в случае поляризации серебряного электрода непосредственно в растворе буфера, потенциал начала пассивации существенно отличается ( $+2,5 \text{ В}$  и  $+0,43 \text{ В}$ , соответственно). Так, потенциал начала пассивации в буферном растворе, содержащем  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ , смещается в

отрицательную область более чем на 2В, что свидетельствует о сильном влиянии именно дицианоаргентата калия на начало пассивационного процесса. Как будет показано в дальнейшем, решающую роль в характере поведения серебряного анода играет именно комплексный анион  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ .

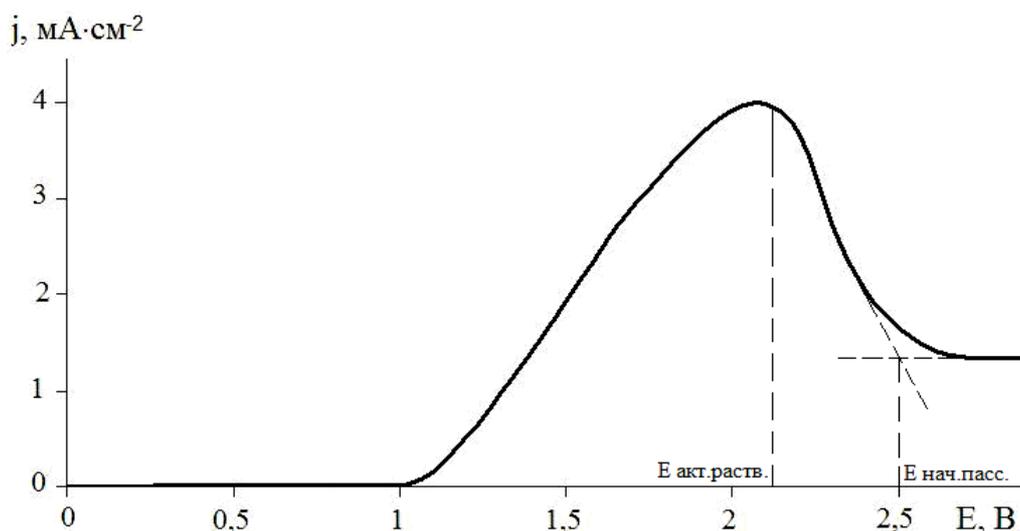


Рис. 5.2. Анодная поляризационная кривая серебряного электрода в растворе боратно-фосфатно-карбонатного буфера. Скорость развертки потенциала  $1\text{ мВ с}^{-1}$ . Температура  $20^\circ\text{C}$ .

Необходимо отметить, что рассматривая процесс пассивации серебра, как изменение состояния поверхности и образование адсорбционных или фазовых слоев окислов или солей, следует учитывать ионный состав раствора, его рН и наличие окислителей.

Анализ приведенных поляризационных зависимостей показывает, что определяющим в скорости растворения серебра и специфической пассивации является дицианоаргентат-ион поскольку значения потенциалов активного растворения и пассивации практически такие же, как и в электролите серебрения в диапазоне рН порядка 8 – 9. Снижение рН приводит к разрушению комплекса  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ , а его повышение к окислению серебра по механизму, подобному окислению в растворе  $\text{KOH}$ .

Изучение влияния отдельных компонентов БФК электролита на протекание анодного процесса в растворе БФК электролита на основе  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  проводили вольтамперметрическим методом на серебряном и платиновом электродах в модельных растворах компонентов электролита.

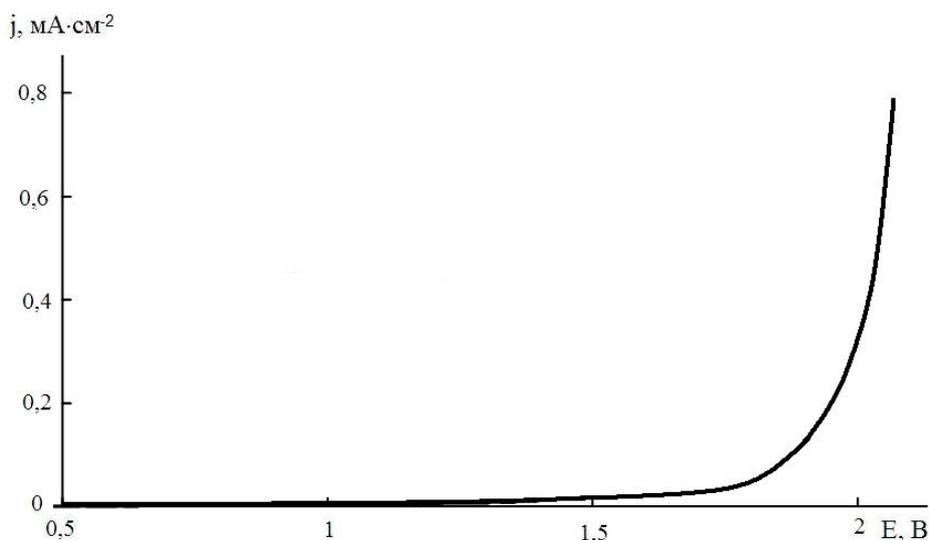


Рис. 5.3. Анодная поляризационная кривая платинового электрода в растворе боратно-фосфатно-карбонатного буфера. Скорость развертки потенциала  $1\text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ . Температура  $20^{\circ}\text{C}$ .

Возможность окисления компонентов раствора БФК электролита была исследована в растворе боратно-фосфатно-карбонатного буфера на платиновом (рис. 5.3) и серебряном (рис.5.2) электродах.

Согласно данным, представленным на рис. 5.3, при анодной поляризации платины в растворе буфера не замечено протекания каких-либо процессов окисления составляющих раствора, фиксируется лишь выделение кислорода из воды. Другими словами, буферный раствор устойчив при наложении анодного тока и на аноде протекает лишь реакция выделения кислорода (по механизму в нейтрально-щелочной среде) без разрушения на электроде компонентов буферной смеси.

На рис. 5.4 приведена стационарная вольтамперная зависимость для серебра, полученная в растворе  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  без каких-либо буферных добавок.

На вольтамперной зависимости отчетливо виден участок активного растворения серебра с последующей пассивацией, причем процесса выделения кислорода не наблюдается при потенциалах, соответствующих его выделению в том же растворе на платиновом электроде. Это свидетельствует о высоком перенапряжении выделения кислорода на образованном фазовом слое. Процесс растворения металла в пассивной области проходит с очень низкой скоростью.

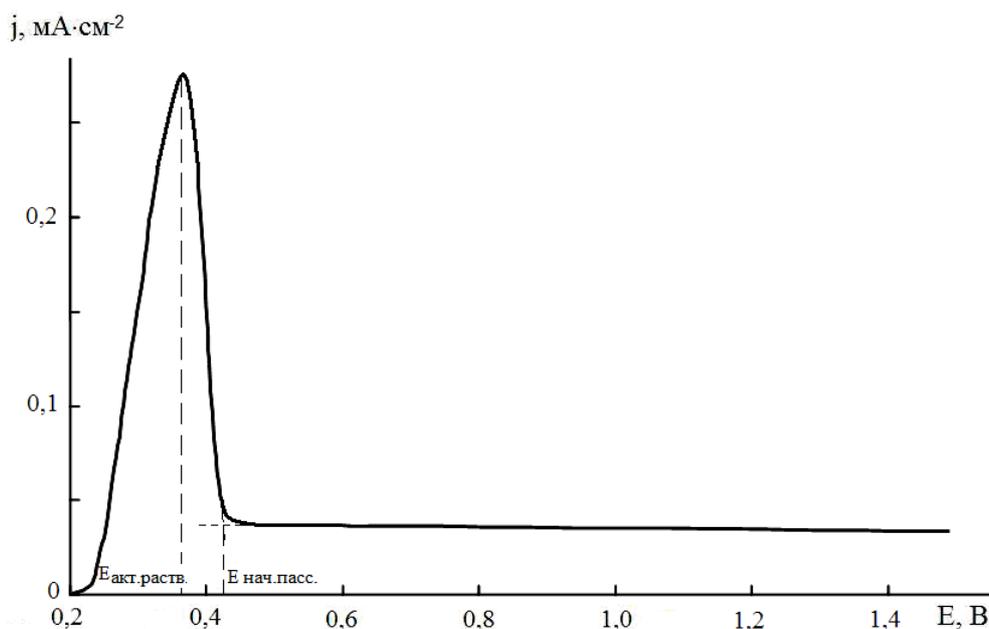


Рис. 5.4. Анодная поляризационная кривая серебра в 0,125М растворе  $K[Ag(CN)_2]$ . Скорость развертки потенциала  $1\text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ . Температура  $20^\circ\text{С}$ .

Ход вольтамперных кривых, представленных на рис.5.1 и рис.5.4, характерен для металлов при их полной анодной пассивации. Такую зависимость можно объяснить либо образованием сплошного полупроводникового оксидного слоя  $Ag_2O$  специфической структуры [114, 115], либо образованием окисно-гидроокисной соли с ионами цианида. Основным фактором для такого рода пассивации служит наличие такого компонента как дицианоаргентат калия  $K[Ag(CN)_2]$ . Нельзя не отметить также возможности блокирования участков поверхности серебра кристаллами  $AgCN$ , образующимися в незначительном количестве в прианодном слое, что приводит к резкому снижению активной поверхности и смещению потенциала анода, до значений, при которых образуются оксидные соединения.

При изучении анодного растворения серебра стационарными методами в нейтральных и кислых растворах установлено, что скорость процесса лимитируется диффузией [116-119]. Отмечается, что в области достаточно положительных потенциалов на поверхности серебра образуются пассивирующие пленки, которые, как показано в работе [118], обладают повышенной пористостью. Тогда как в БФК электролите, а также в растворе комплекса  $K[Ag(CN)_2]$  нами установлено образование сплошной тонкой пленки с полупроводниковыми свойствами. Оксидная пленка, образующаяся

при анодной поляризации в растворе комплексной соли на поверхности серебра имеет коричневый цвет. После образования тонкой сплошной пленки оксида  $\text{Ag}_2\text{O}$ , толщиной порядка 10 - 100 нм (рис.5.5), ток уменьшается до значения, соответствующего протеканию диффузии ионов серебра сквозь пленку оксида [30, 114, 120-122].

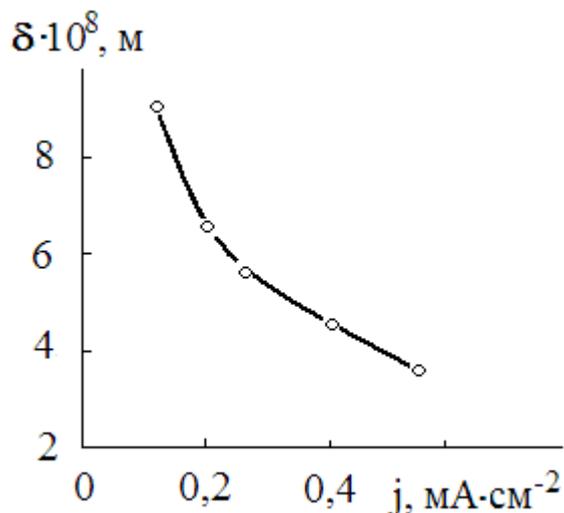


Рис. 5.5. Зависимость минимальной толщины пассивного слоя от плотности поляризующего тока в растворе 0,125M  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ .

Для детального анализа процессов, протекающих в БФК электролите, рассмотрим циклические вольтамперограммы на платиновом и серебряном электродах.

На рис. 5.6 приведена типичная циклическая хроновольтамперограмма, полученная на платине при скорости развертки потенциала  $20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ .

На циклической вольтамперограмме, полученной в растворе  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ , можно наблюдать анодные и катодные пики (рис. 5.6.). После катодной поляризации на обратном ходе кривой первый анодный пик соответствует растворению серебра по реакции (5.1) [115]:



На стационарной анодной поляризационной кривой этот пик отсутствует, так-как равновесный потенциал серебра более положительный и составляет примерно +0,2В. Второй анодный пик соответствует образованию оксида одновалентного серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,

причем после образования этого оксида других процессов не наблюдается. На обратном ходе зависимости после анодной поляризации в области потенциалов образования оксида, на металлургическом серебре иногда удается заметить пробой анодного тока, величина которого превышает ток пассивации. На катодной ветви наблюдается только один пик, соответствующий восстановлению оксида серебра(I), после чего происходит разряд комплекса с осаждением серебра. Низкой проводимостью оксидной пленки, образовавшейся при анодной поляризации, можно объяснить отсутствие дальнейшего окисления серебра до высшей валентности и выделения кислорода.

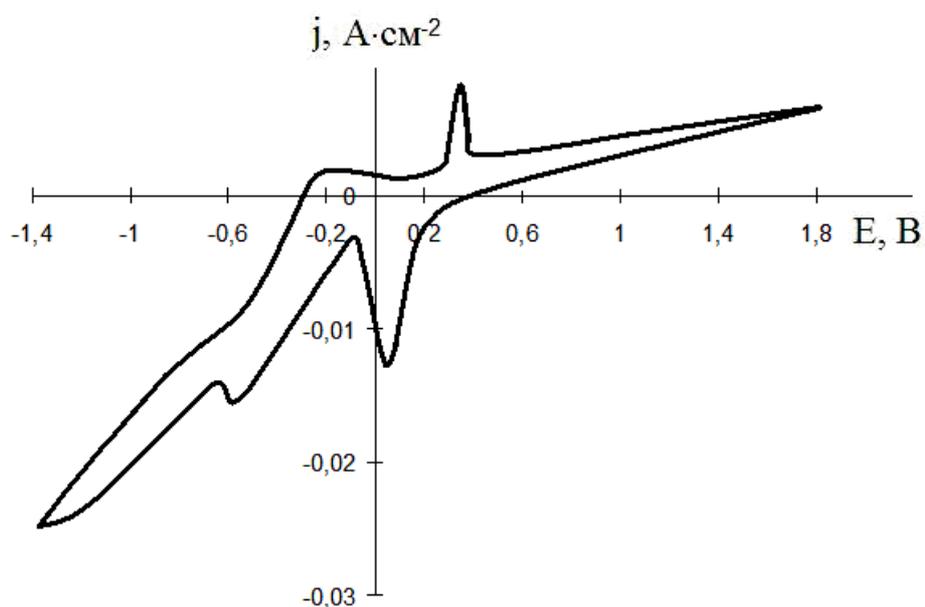


Рис. 5.6. Циклическая вольтамперограмма на платине в растворе 0,125М K[Ag(CN)<sub>2</sub>]. Скорость развертки потенциала 20 мВ с<sup>-1</sup>. Температура 20<sup>0</sup>С.

Серебро, которое покрыто оксидной пленкой, проявляет полупроводниковые свойства, при прохождении прямого анодного тока его величина не может быть значительной, так как сплошной слой оксида серебра не проводит ток, а имеющиеся в нем незначительные микропоры в результате электроосмотического эффекта при анодной поляризации не содержат электролита. Подобный вентильный эффект был обнаружен для серебра в растворах хлоридов и бромидов [123-125].

Циклические вольтамперограммы, полученные в том же растворе на серебряном электроде, имеют максимумы анодного и катодного

тока. Для условий съемки вольтамерограмм, близких к стационарным ( $v=1\text{мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ ), проведен расчет значения потенциала окислительно-восстановительного процесса ( $E_{ОВ}$ ) как полусуммы потенциалов катодного и анодного максимумов тока:  $E_{об} = (E_m^k + E_m^a) / 2 = (0,9 - 0,2) / 2 = 0,35$  В. Рассчитанная величина ( $E_{ОВ} = 0,350$  В) хорошо согласуется со значением равновесного потенциала окисдно-серебряного электрода в слабощелочном растворе (при рН 8–10):  $E_p = 0,342$  В [126]:



Согласно модели сопротивления пор [127], образование оксидного слоя проходит в результате возникновения и двумерного роста зародышей оксидной (солевой) фазы до тех пор, пока между ними не останутся узкие поры. Этот момент соответствует максимуму тока на потенциодинамической кривой, а скорость роста пленки определяется омическим сопротивлением электролита в порах пленки, т.е. миграцией ионов в них.

Обнаруженное явление пассивации характерно не только для боратно-фосфатно-карбонатного электролита. Для большинства анодных процессов в комплексных электролитах характерное явление пассивации за счет образования на поверхности труднорастворимых соединений. С целью растворения таких пленок и сохранения анодов в активном состоянии в комплексных электролитах поддерживается избыточная концентрация свободных лигандов [128].

После общего изучения процессов, протекающих на серебряном аноде в растворе БФК электролита, было проведено детальное исследование основных электрохимических параметров таких процессов.

Таким образом, путем анализа вольтамперных зависимостей при анодной и циклической поляризации серебряного и платинового электрода выявлено, что основным компонентом, который вызывает пассивацию серебряных анодов в БФК электролите является дицианоаргентат калия. При сравнении циклических вольтамперных зависимостей серебряного электрода в растворах КОН и  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  обнаружено различие в поведении, что указывает на специфику механизма пассивации, а также состава и структуры пассивной пленки.

### 5.1.2 Электрохимические параметры растворения и пассивации серебра в БФК электролите

Наиболее полное представление о процессах, протекающих на серебряном электроде в растворе  $K[Ag(CN)_2]$ , определение основных кинетических параметров и установление механизмов процессов растворения-пассивации серебра, дают сравнительные стационарные и нестационарные поляризационные измерения [99, 129 -136].

Для определения основных электрохимических параметров, которые характеризуют процессы, протекающие на электроде, и позволяют установить механизм растворения-пассивации, необходимо рассмотреть начальные участки полученных стационарных вольтамперных зависимостей в тафелевских координатах.

На рис.5.7 приведен линеаризованный начальный участок поляризационной зависимости полученной для серебряного электрода в растворе БФК электролита серебрения (рис.5.1), перестроенной в полулогарифмических координатах.

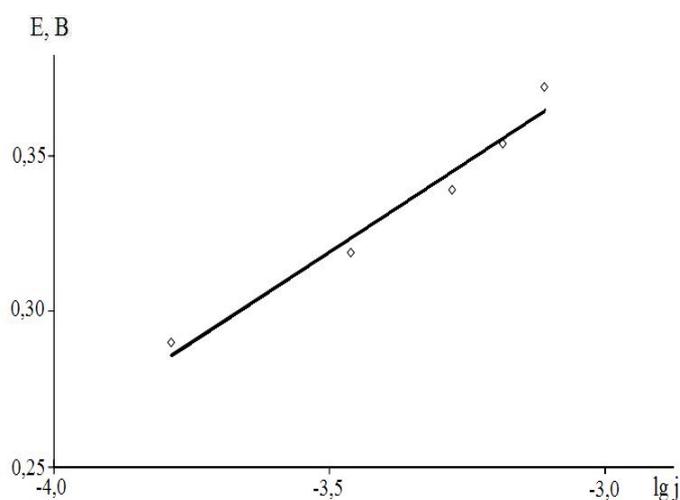


Рис. 5.7. Вольтамперная анодная кривая в полулогарифмических координатах на серебре в 0,125М растворе БФК электролита.

Исходя из угла наклона полученной прямой и величины участка, отсекаемого на оси токов, согласно уравнению Тафеля, определили основные параметры электрохимического процесса:  $a=0,6$ ;  $b=0,12$  и коэффициент переноса  $\beta=0.5$ .

На рис. 5.8. приведены вольтамперные поляризационные кривые, полученные на серебре в растворах  $K[Ag(CN)_2]$ , в широком диапазоне концентраций комплекса.

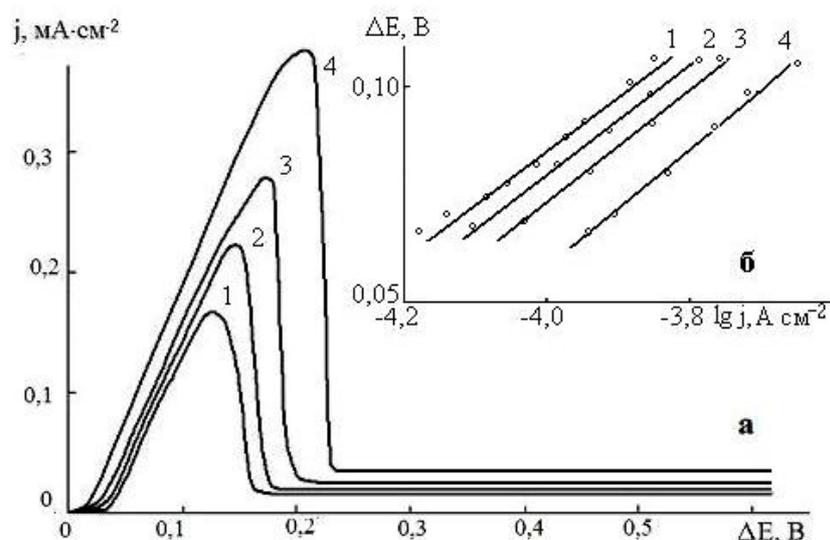


Рис. 5.8. Вольтамперные поляризационные зависимости на серебре в растворе дицианоаргентата калия (а) и их начальные участки в координатах Тафеля (б). Концентрация  $K[Ag(CN)_2]$ , моль·л<sup>-1</sup>: 1 – 0,015; 2 – 0,125; 3 – 0,25; 4 – 0,5. Температура 20°C.

На вольтамперограммах отчетливо видны участки активного растворения серебра с последующей пассивацией, процесса выделения кислорода не наблюдается.

Начальные участки приведенных на рис.5.8,а вольтамперных зависимостей в тафелевских координатах дали прямые линии (рис.5.8,б), из наклонов которых рассчитаны коэффициенты переноса ( $\beta$ ) и токи обмена ( $j_o$ ). Результаты расчетов приведены в табл.5.1.

Таблица 5.1.

Кинетические параметры электрохимического растворения серебра в растворе дицианоаргентата калия в зависимости от концентрации комплекса.

$C_{K[Ag(CN)_2]}$ , моль·л <sup>-1</sup>	$a_a$	$b_a$	$\beta$	$j_o$ , А·см <sup>-2</sup>
0,015	0,54	0,118	0,50	$2,65 \cdot 10^{-5}$
0,125	0,60	0,121	0,49	$2,10 \cdot 10^{-5}$
0,250	0,58	0,123	0,48	$1,90 \cdot 10^{-5}$
0,500	0,58	0,121	0,49	$1,77 \cdot 10^{-5}$

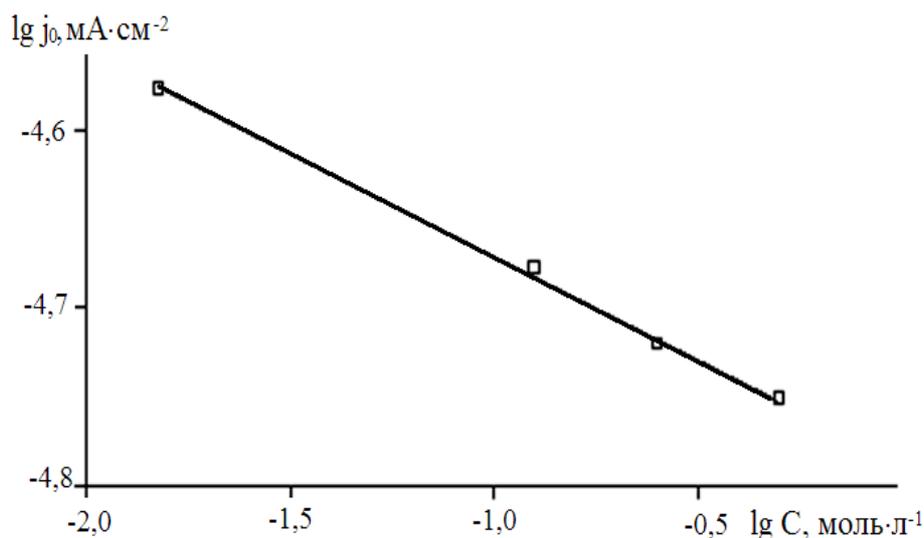


Рис. 5.9. Логарифмическая зависимость плотностей тока обмена от концентрации комплекса  $K[Ag(CN)_2]$ . Температура  $20^\circ C$ .

Анализируя значения токов обмена, можно сделать вывод, что, согласно [101], процесс лимитируется переносом одного электрона. Логарифмическая зависимость плотности тока обмена от концентрации  $\frac{\partial \lg j_o}{\partial \lg C}$ , приведенная на рис. 5.9, дает возможность определить порядок анодной реакции  $p$ , согласно уравнения [109]:

$$\frac{\partial \lg j_o}{\partial \lg C} = p + \beta v \frac{z}{n}, \quad (5.4)$$

где  $\frac{\partial \lg j_o}{\partial \lg C}$  – наклон логарифмической зависимости;  $z$  – валентность перехода;  $\beta$  – коэффициент переноса,  $v$  – стехиометрический коэффициент;  $n$  – валентность электродной реакции.

Порядок электродной реакции по дицианоаргентат-ионам равен  $-0,11$ , что близко к нулю и свидетельствует об отсутствии участия ионов  $[Ag(CN)_2]^-$  в электрохимической реакции переноса электрона на аноде. Так как в большинстве случаев только один из двух порядков для определенного вещества равен нулю, то, соответственно, для катодной реакции разряда ионов  $[Ag(CN)_2]^-$  порядок не должен равняться нулю [109], что и было показано в Разделе 3.

Зависимость предельных токов от концентрации комплекса серебра приведена на рис. 5.10. Предельные токи изменяются прямо пропорционально увеличению концентрации комплекса серебра.

Зависимость  $j_{np}$  -  $C$  не проходит через начало координат и имеет вид прямой, отсекающей на оси токов значение, которое соответствует плотности тока растворения серебра в отсутствии ионов комплекса серебра ( $0,16 \text{ mA cm}^{-2}$ ).

Коэффициент диффузии ионов серебра рассчитан по уравнению стационарной диффузии [109]

$$I_{np} = \frac{zFDC_0}{\delta}, \quad (5.5)$$

где  $I_{np}$  – предельный ток, А;  $z$  – количество электронов, участвующих в реакции,  $C_0$  – концентрация деполаризатора в объеме раствора, моль·л<sup>-1</sup>;  $\delta$  – эффективная толщина диффузионного слоя, см.

Рассчитанный коэффициент диффузии составил  $4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{c}^{-1}$ . Такое значение коэффициента диффузии соответствует диффузии ионов серебра через образовавшуюся пленку.

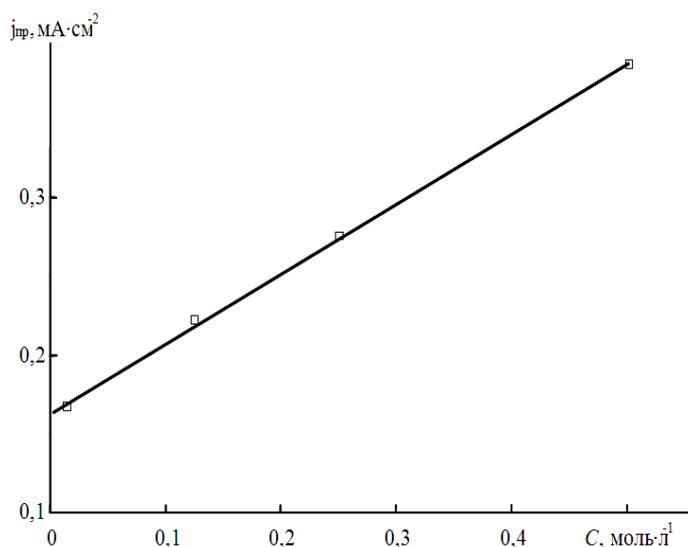


Рис. 5.10. Зависимость предельной плотности анодного тока от концентрации комплексной соли  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  в растворе.

Нестационарные поляризационные измерения состояли в получении хроновольтамперометрических зависимостей на серебре в широком диапазоне концентраций раствора дицианоаргентата калия.

Для примера, на рис. 5.11 (а и б) приведены хроновольтамперограммы, полученные при разных скоростях задачи потенциала (от  $1 \cdot 10^{-3}$  до  $2 \cdot 10^{-1} \text{ В} \cdot \text{c}^{-1}$ ), для растворов 0,25М и 0,5М  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ .

На всех зависимостях отчетливо виден один пик тока активного растворения. Потенциал пика с ростом скорости развертки смещается в положительную сторону и зависит от скорости развертки, что свидетельствует о необратимости анодного процесса.

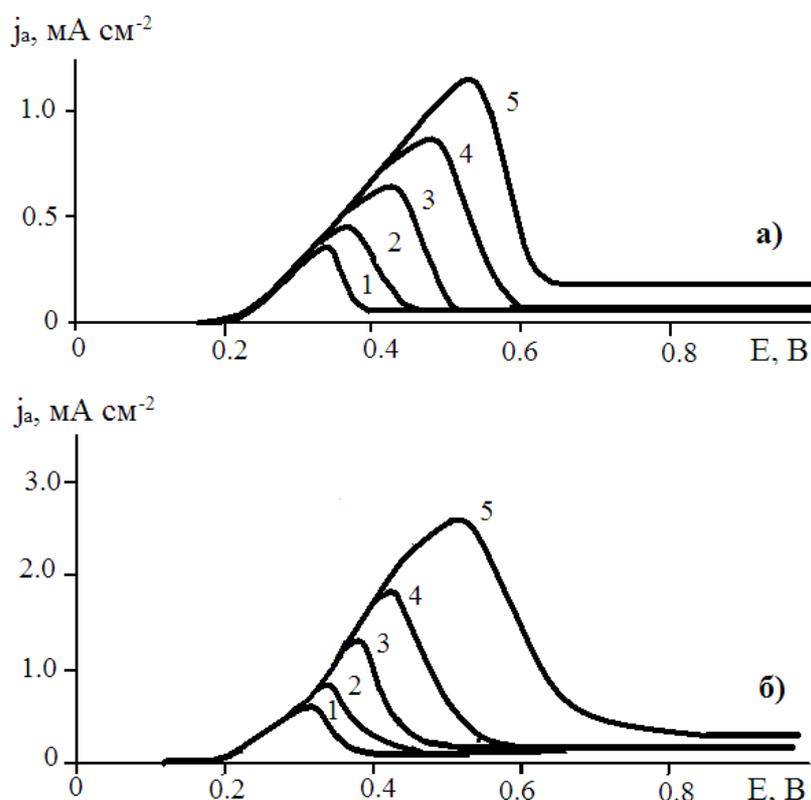


Рис. 5.11. Хроновольтамперограммы, полученные на серебре в зависимости от концентрации дицианоаргентата в растворе  $C_{K[Ag(CN)_2]}$ , моль·л<sup>-1</sup>: 0,25 (а) и 0,50 (б). Скорость развертки, мВ·с<sup>-1</sup>: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 20. Температура 20°C.

Величины токов пика также увеличиваются с ростом скорости развертки. Высота максимума линейно зависит от корня квадратного скорости развертки потенциала (рис. 5.12), что свидетельствует о диффузионной природе процессов.

Анализ зависимостей  $j_p - \sqrt{v}$  позволяет сделать вывод об отсутствии предварительной специфической адсорбции (величина плотности тока при малой скорости изменения потенциала имеет то же значение, что и при низкой концентрации  $K[Ag(CN)_2]$ , наблюдаемое на зависимости плотности предельного тока от концентрации комплексной соли) (рис.5.9) [101].

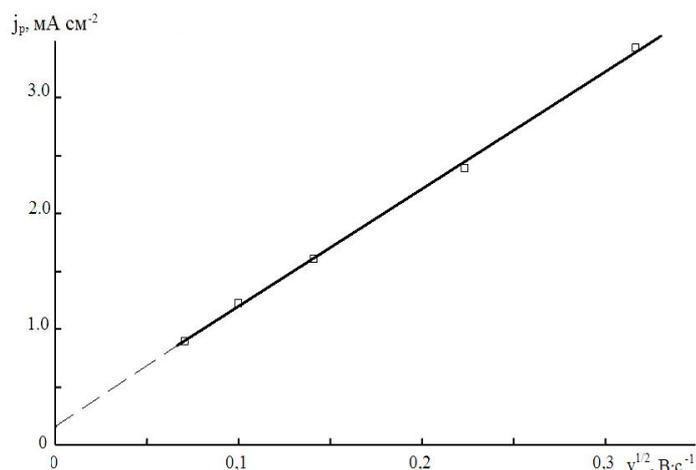


Рис. 5.12. Зависимость плотности тока пика от корня квадратного скорости развертки потенциала. Концентрация  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  -  $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Температура  $20^\circ\text{C}$ .

Из наклона приведенной на рис. 5.12 зависимости рассчитано значение коэффициента диффузии по уравнению для необратимых процессов с образованием нерастворимого продукта [101]:

$$j_p = 3,67 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot c_0 \quad (5.6)$$

Величина коэффициента диффузии ионов  $\text{Ag}^+$ , которые диффундируют из объема раствора, рассчитанная из полученных нестационарных поляризационных кривых, составила  $7,7 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ .

На основе проведенных исследований, механизм анодного процесса растворения-пассивации серебра в растворе дицианоаргентата калия может быть представлен следующим образом:



То есть, содержит следующие стадии:

- 1) предшествующая быстрая химическая стадия адсорбции - образование адсорбционного слоя ионов  $\text{AgOH}_{\text{адс}}^-$ ;
- 2) электрохимическая стадия ионизации с образованием  $\text{AgOH}_{\text{адс}}$ ;
- 3) электрохимическая десорбция;

4) стадия разложения с образованием оксида серебра (I).

Толщина промежуточного адсорбционного слоя  $\text{AgOH}$  не превышает трех-четырех монослоев, которые формируют фазовую полупроводниковую пленку оксида серебра(I) и в слабощелочном растворе дицианоаргентата калия не происходит последующего образования  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Доказательством этому является отсутствие пика образования оксида серебра(II) на циклических вольтамперограммах, полученных в растворе  $\text{KAg}(\text{CN})_2$  [114], между тем в растворе щелочи  $\text{KOH}$  это явление четко наблюдается [126].

### **5.1.3 Механизм и кинетика растворения и пассивации серебра в БФК электролите серебрения**

Кинетика анодного образования оксида, все еще остается недостаточно изученной, особенно на начальном этапе зарождения центров оксидного слоя. В значительной степени это связано с трудностями в определении парциальных скоростей процессов, протекающих при потенциалах образования оксида: активного растворения металла из свободных участков или сквозь поры оксидной пленки, роста фазы оксида и другими сопутствующими процессами на поверхности раздела фаз и в объеме раствора.

Значительную информацию можно получить анализируя циклические вольтамперные зависимости. В циклической вольтамперометрии содержание основного реагента электролита определяет высоту пиков.

Как видно из рис. 5.13, по мере роста скорости развертки потенциала, потенциал пика все больше смещается от первоначального значения: анодный – в более положительную сторону значений потенциала, а катодный – в отрицательную. Смещение потенциала достаточно существенное, при увеличении скорости развертки потенциала от 10 до 100  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  анодный пик смещается на 0,5 В, от +0,5 до +1,0 В, катодный на 0,2 В с 0 до -0,2 В. Исходя из этого, можно сделать вывод о существенном замедлении процессов при анодном растворении серебра.

Одновременный учет положения и величины катодного и анодного пиков ценен для интерпретации механизма электродного процесса и идентификации различных веществ. Однако анодные пики дают меньше информации, чем катодные. Чем медленнее электродный процесс тем меньше величина тока пика.

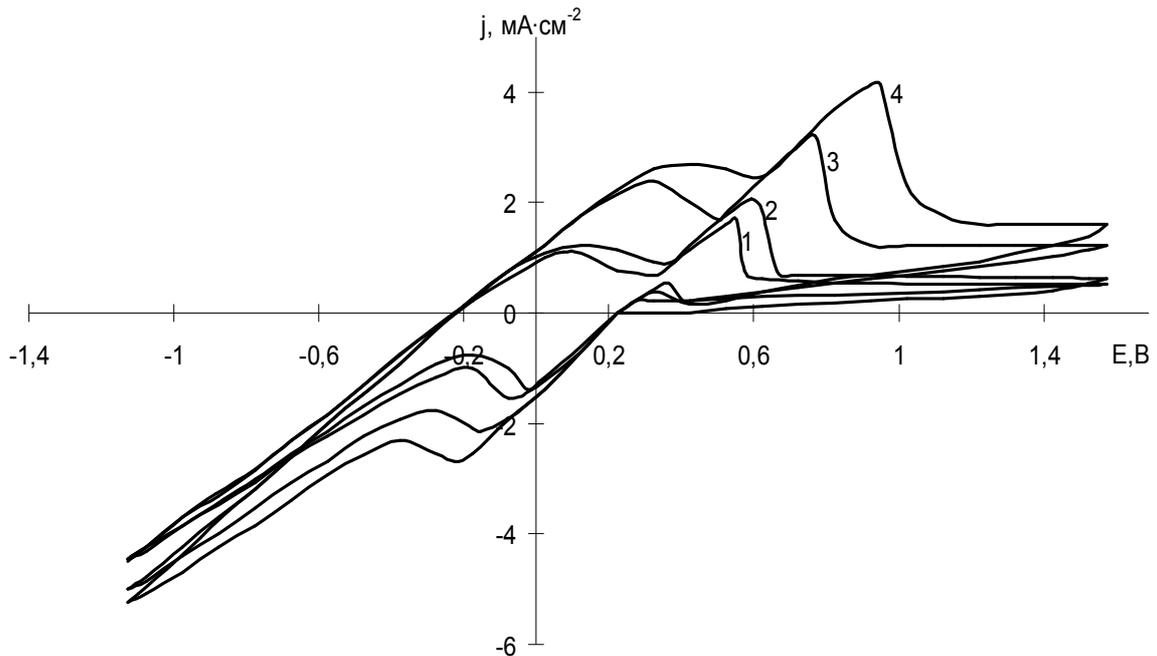


Рис. 5.13. Циклические вольтамперограммы, полученные на серебре в БФК электролите, при скорости развертки,  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ : 1–10; 2 – 20; 3 – 50; 4 – 100. Температура  $20^{\circ}\text{C}$ .

Скорость линейной развертки потенциала и время поляризации влияют на параметры вольтамперных кривых. Поэтому методы с линейной разверткой имеют дополнительные параметры информации в виде: соотношения анодного и катодного токов пика  $j_{pa}/j_{pk}$ , зависимости  $j=f(v)$  и  $j=f(t)$ , разности потенциалов пика и полупика  $E_p-E_{p/2}$ , разности потенциалов катодного и анодного пиков  $E_{pk}-E_{pa}$ , и полупиковые  $E_{p/2,k}-E_{p/2,a}$  (для катодного и анодного процессов).

Связь между информативными параметрами поляризации (скоростью развертки и временем поляризации) в зависимости от типа электродного процесса выражается математическими уравнениями. Общий вид уравнения для тока пика:

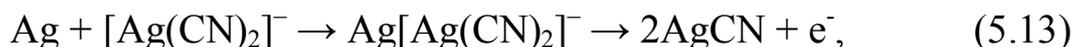
$$j_p = \chi z^m v^x t^y C \quad (5.11)$$

где  $\chi$  - коэффициент пропорциональности;  $z$  - число электронов, участвующих в данной стадии электродного процесса;  $v$  - скорость линейной развертки напряжения;  $t$  - время, проходящее от начала поляризации до достижения потенциала пика;  $C$  - концентрация деполяризатора;  $m$ ,  $x$ ,  $y$  - показатели степени при соответствующих переменных, которые зависят от типа процесса [101].

Из рис. 5.13 видно, что при анодной поляризации происходит пассивация серебряного электрода, и не наблюдается ни образования соединений с более высокой валентностью, ни выделения кислорода. Ток уменьшается до минимального значения, из-за образования тонкой полупроводниковой пленки, пассивирующей поверхность. При катодной поляризации образовавшаяся пассивная пленка восстанавливается:



На циклических вольтамперных кривых при анодной поляризации заметно еще один пик перед активным растворением серебра и его пассивацией, который, согласно [137], соответствует растворению серебра по реакции:



Но тогда возникает вопрос об отсутствии соответствующего пика на катодной ветви кривой. Существует предположение, что этот первый анодный пик соответствует образованию промежуточного соединения  $\text{AgOH}$ , которое на стационарной поляризационной кривой не регистрируется ввиду более положительного значения равновесного потенциала  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$ , которое составляет 0,2 В.



На рис. 5.14 показана зависимость высоты пика анодного тока от корня квадратного скорости развертки потенциала. Заметно, что зависимость не идет точно в ноль, что свидетельствует о квазиобратимости процесса. Известно, что для всех токов, контролируемых скоростью переноса заряда, ток у основания пика не зависит от параметров массопереноса, поскольку концентрационные ограничения не накладываются. Уравнение тока для квазиобратимого процесса без диффузной составляющей имеет вид:

$$I = zFS\bar{k}_e c_0^0, \quad (5.16)$$

или

$$I = zFS\bar{k}_e \exp\left[-\frac{\beta n_a F}{RT} E\right], \quad (5.17)$$

При логарифмировании (5.17) получим, что зависимость  $\lg j$  от  $E$  должна быть линейной, а угловой коэффициент  $X_v = \left( \frac{\partial \lg I_{pa}}{\partial \lg v} \right)_{t,c}$  зависеть от  $\beta$ .

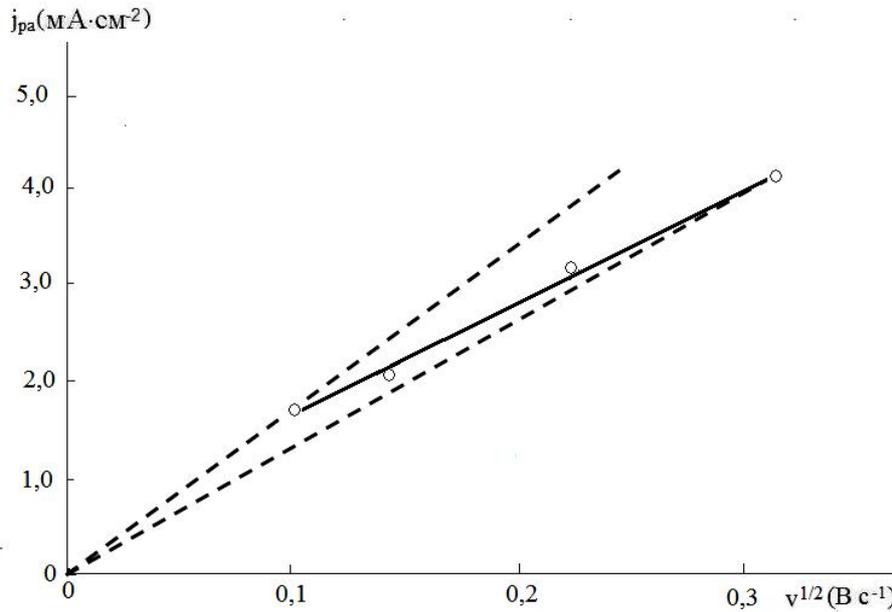


Рис. 5.14. Зависимость высоты пика анодного тока от корня квадратного скорости развертки потенциала. Температура 20<sup>0</sup>С.

Если скоростьюопределяющим процессом является не диффузия, а перенос электронов, то концентрацию восстановленной формы можно не учитывать. Предельные условия должны включать кинетический параметр, который выражается через константу скорости процесса переноса заряда. Начальные и граничные условия выражаются следующими уравнениями [101]:

$$D_o \left( \frac{\partial c_o(x,t)}{\partial x} \right)_{x \rightarrow \infty} = \overline{k}_e c_o(x,t), \quad (5.18)$$

При граничных условиях  $t > 0, x = 0$ :

$$f_o(t) = D_o \left( \frac{\partial c_o(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = \overline{k}_{e,i} c_o(0,t) \exp(bt), \quad (5.19)$$

где  $b = \frac{\beta n_a F}{RT} v$ ,  $\overline{k}_{e,i}$  - гетерогенная константа скорости при начальном потенциале поляризации  $E_i$ .

При замедленной стадии переноса заряда концентрация деполяризатора на поверхности электрода определяется константой скорости, а при наложении развертки напряжения - еще и скоростью развертки.

Как видно из рис.5.14, зависимость высоты анодного тока пика от корня квадратного скорости развертки потенциала является линейной и не идет в ноль, что свидетельствует о необратимости диффузионного процесса.

Зависимость тока пика от скорости развертки на рис.5.15 представлена в логарифмических координатах. Рассчитанное значение наклона  $\left(\frac{\partial \lg I_{pa}}{\partial \lg v}\right)_{t,c}$  составило 0,5. Такое значение скоростного критерия в принципе характерно для процессов, которые лимитируются скоростью переноса заряда, диффузией и кинетикой химической реакции и исключает каталитические и связанные с адсорбционными осложнениями процессы.

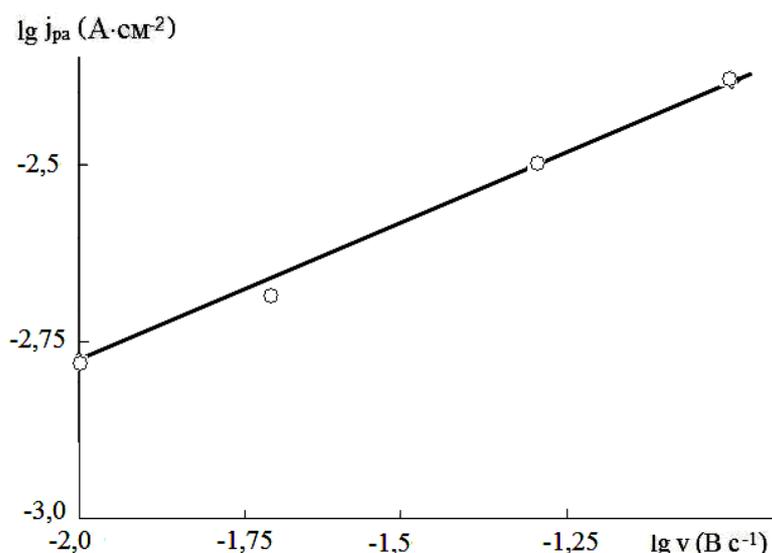


Рис. 5.15. Логарифмическая зависимость плотности тока анодного пика от скорости развертки потенциала в БФК электролите. Температура 20<sup>0</sup>С.

На рис.5.16 можно проследить как изменяется скоростной диагностический критерий с увеличением концентрации потенциалопределяющих ионов в электролите.

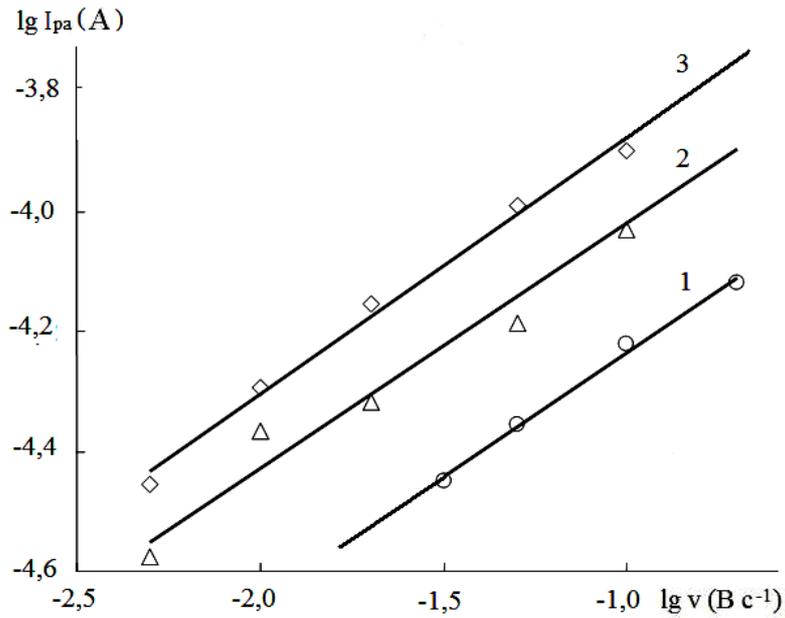


Рис. 5.16. Логарифмические зависимости высоты анодного пика от скорости развертки потенциала. Концентрация  $K[Ag(CN)_2]$ , г·л<sup>-1</sup>: 1 – 3; 2 – 15; 3 – 60. Температура 20°C.

Как видно из рисунка, тангенс наклона зависимостей  $\frac{\partial \lg I_{pa}}{\partial \lg v}$  от концентрации депполяризатора не изменяется, что свидетельствует об отсутствии осложнений кинетических процессов.

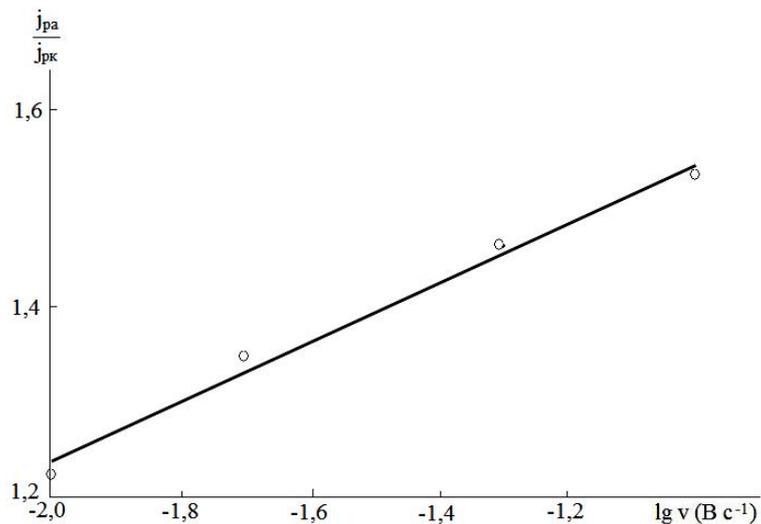


Рис. 5.17. Зависимость отношения токов анодного и катодного пика от логарифма скорости развертки потенциала.

Зависимость отношения величин токов анодных и катодных пиков от скорости развертки потенциала, приведенная на рис. 5.17, свидетельствует о электрохимической необратимости процессов [101, 130, 138-142].

Графическая зависимость электрохимического процесса анодного растворения серебра, приведенная на рис. 5.18, представляет собой вторую производную потенциала полупика по логарифму скорости развертки, а именно, постепенный рост потенциала полупика с увеличением скорости сканирования.

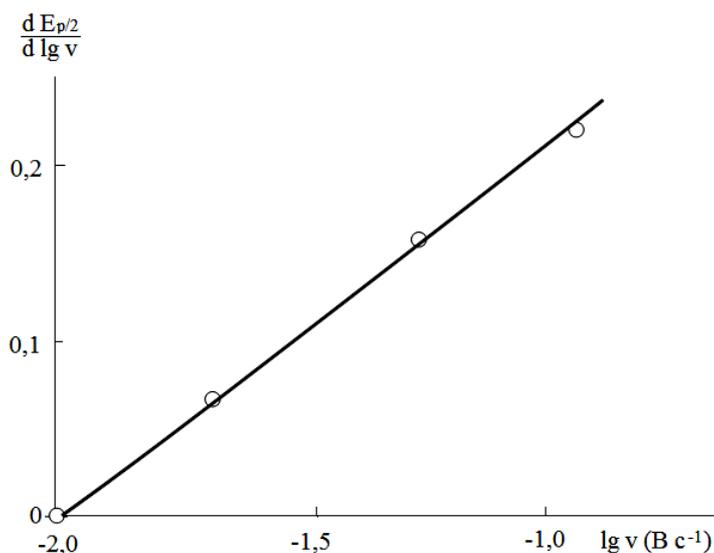


Рис. 5.18. Зависимость сдвига потенциала полупика от логарифма скорости развертки потенциала. Температура 20°C.

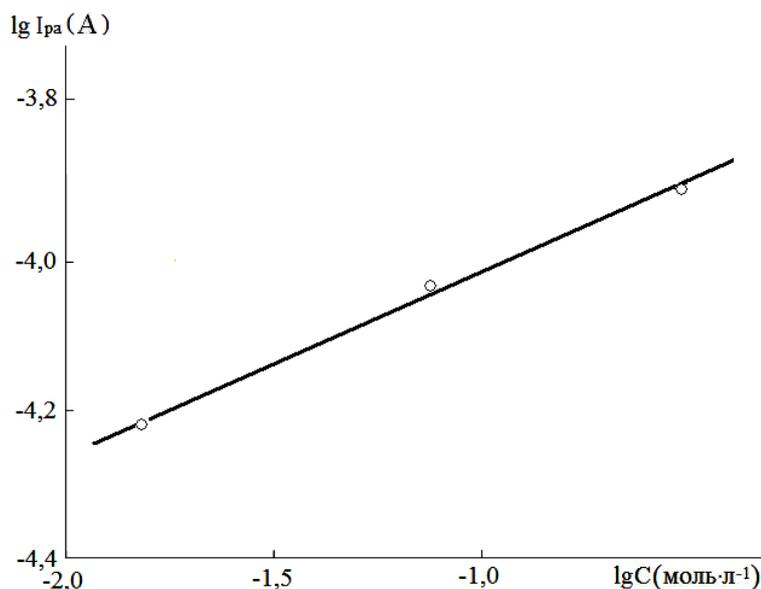


Рис. 5.19. Логарифмическая зависимость высоты тока пика от концентрации дицианоаргентатного комплекса. Температура 20°C.

Линейная зависимость тока анодного пика от логарифма концентрации (рис. 5.19) представляет собой концентрационный диагностический критерий  $X_c = \left( \frac{\partial \lg I_{pa}}{\partial \lg C} \right)_{v,t}$ , его значение составило 0,25.

Отклонение значения от единицы свидетельствует о химической необратимости диффузионного процесса.

Итак, при анодной поляризации серебра в растворе боратно-фосфатно-карбонатного электролита на основе дицианоаргентата калия наблюдается рост пассивирующего слоя. Как известно, такой же рост характерен и для других пассивирующихся металлов и может иметь место только в случае прохождения через этот пассивирующий слой катионов или анионов, его образующих, или ионов обоих видов. Для этого внутри слоя должен возникнуть градиент концентраций  $\frac{da_j}{d\xi}$  (точнее - активностей) или градиент потенциала поля  $\frac{d\varphi}{d\xi}$ . Именно на основе таких представлений Вагнер развил теорию окисления металлов, использование которой оправдано также для объяснения процессов роста пассивирующих слоев в электролите. Движение ионов в пассивирующем слое определяется величиной градиента  $\frac{dE}{d\xi}$  электрохимического потенциала  $E_i$  иона  $S_i$  внутри пассивирующего слоя.

$$\frac{dE_i}{d\xi} = \frac{d\mu_i}{d\xi} + z_i F \frac{d\varphi}{d\xi}, \quad (5.20)$$

При комнатной температуре характеристикой движения ионов практически служат не столько градиенты концентраций, сколько разность электрических потенциалов внутри слоев. При значительных напряженностях поля, порядка  $10^6 - 10^7 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$ , ионный ток внутри слоев не подчиняется закону Ома. Фервей, Мотт и Кабрера для объяснения законов роста беспористых слоев вывели на основе экспериментальных данных Гюнтершульца и Бетца уравнение экспоненциальной зависимости плотности ионного тока от напряженности поля  $\Delta\varphi/\delta$  ( $\Delta\varphi$  - разность потенциалов внутри слоя,  $\delta$  - толщина слоя) [109]:

$$I = I_0 \cdot e^{\frac{\beta \Delta\varphi}{\delta}} = I_0 \cdot e^{\frac{\beta z F}{RT} \cdot a \cdot \frac{\Delta\varphi}{\delta}} = \nu n V \cdot e^{-\frac{E_0 - \beta z F a \Delta\varphi / \delta}{RT}} \quad (5.21)$$

Энергия активации, необходимая для изменения положения иона, снижается под действием электрического поля на величину  $\beta zF \cdot \Delta\varphi \cdot a/\delta$ . Расстояние  $a$  означает скачкообразное перемещение иона,  $z$  – заряд (валентность) иона. Для оценки зависимости ионного тока и толщины слоя  $\delta$  от потенциала  $\varepsilon_h$  электрода, необходимо прежде рассмотреть влияние разности потенциалов внутри пассивирующего слоя на электродный потенциал. Для этого можно использовать фазовую схему, аналогичную представленной на рис. 5.20.

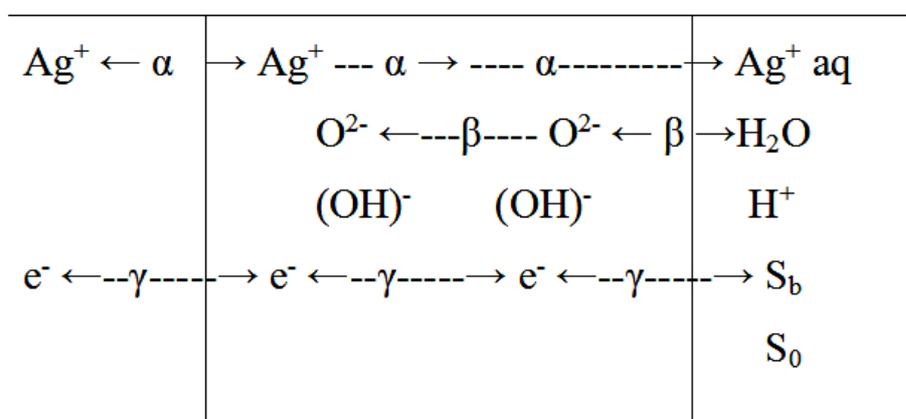


Рис. 5.20. Схема перехода ионов через фазовые границы системы «серебро - пассивирующий слой – электролит» для различных возможных суммарных реакций.

Анодный ионный ток вызывает рост слоя по закону Фарадея. Если в то же время слой растворяется со скоростью  $I_k$ , то на построение слоя расходуется лишь часть тока  $I$ , что составляет разницу  $I - I_k$ . Тогда скорость роста толщины слоя от потенциала описывается уравнением [109]:

$$\frac{d\delta}{dt} = (I - I_k) \frac{M}{zFs\delta} = \frac{1}{E} \cdot \frac{d\varepsilon}{dt}, \quad (5.22)$$

где  $M$  – молекулярный вес, г·моль<sup>-1</sup>;  $z$  – валентность электродной реакции;  $s$  – плотность слоя;  $\delta$  – коэффициент шероховатости;  $\varepsilon$  – напряженность поля, В. При выведении уравнения предполагалось, что ток является лишь ионным, но не электронным током.

При независимости плотности коррозионного тока от потенциала, для электролитов, свободных от окислительно-восстановительных систем, потенциал линейно растет со временем. Из температурной зависимости плотности тока, согласно теории Мотта и Кабреры, вытекает зависимость энергии активации от напряженности поля:

$$E_a = E_0 - \beta z F a \Delta E / \delta, \quad (5.23)$$

Проблема с которой приходится сталкиваться при попытке определить химический состав и структуру пассивирующих слоев, заключается в том, что слои имеют мизерную толщину и, соответственно, количество вещества слоя для анализа чрезвычайно малое. Кроме того, необходимо исследование пассивирующих слоев в сухом или отделенном от основного металла состоянии. При соответствующем анализе есть опасность, что исследуемое вещество по своей структуре и составу не идентично пассивирующему слою [143-147].

Для идентификации состава пассивирующего слоя можно воспользоваться сравнительным анализом циклических вольтамперограмм, полученных для серебра в растворе  $K[Ag(CN)_2]$  и  $KOH$  (рис. 5.21). На основе анализа экспериментальных исследований, можно сделать предположение, что именно структура оксидного слоя, образующегося на поверхности серебра в растворе  $K[Ag(CN)_2]$ , отлична от той, которая образуется в растворе  $KOH$ .

Для протекания процесса пассивации необходимо, чтобы в отсутствие окислительно-восстановительных систем плотность тока на активной поверхности превышала максимальную плотность тока, что соответствует активному растворению при Фладе-потенциале. После прохождения зависимости плотность тока – потенциал через максимум, плотность тока снижается (см., напр., рис. 5.1). Это условие должно выполняться также и при пассивации в электролитах с окислителем. Только в таком случае к зависимости плотность тока - потенциал, характеризующей растворение металла в активном и пассивном состоянии, приводятся зависимости, соответствующие восстановлению или окислению окислительно-восстановительной системы.

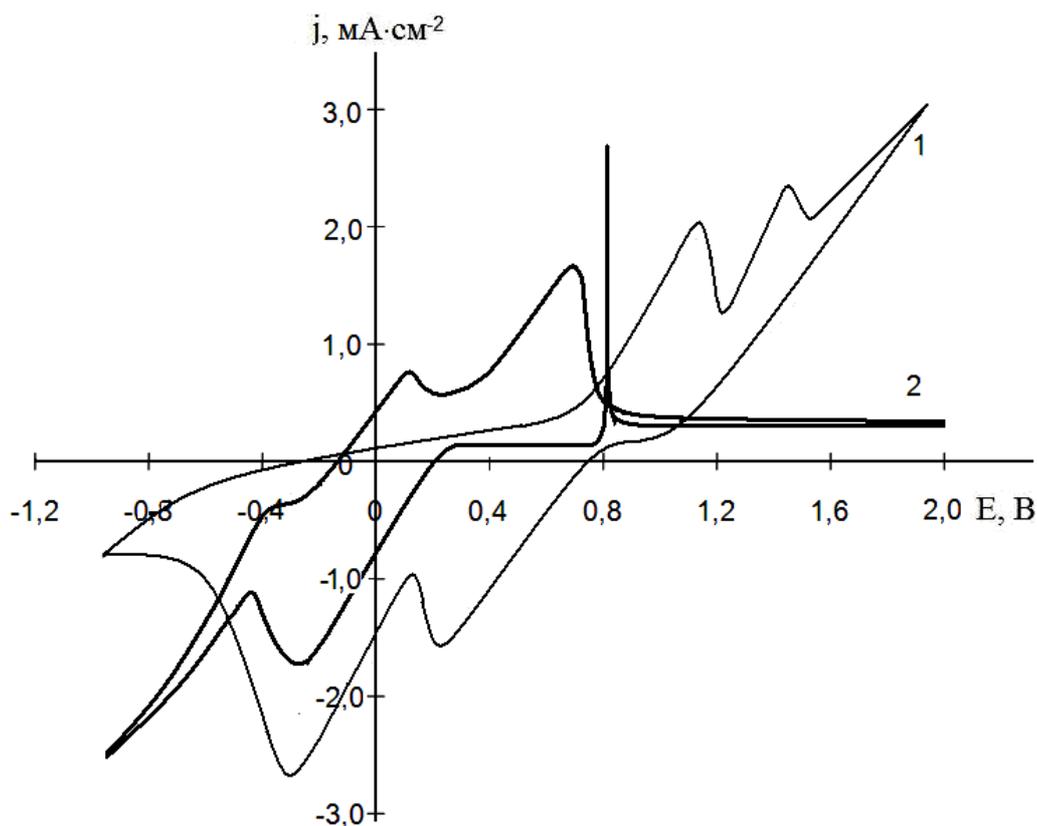


Рис. 5.21. Циклические вольтамперограммы серебряного электрода в растворе 1 – 0,125 М KOH, 2 – 0,125 М K[Ag(CN)<sub>2</sub>]. Скорость развертки потенциала 25 мВ·с<sup>-1</sup>. Температура 20°С.

Важным для исследования данной системы является рассмотрение условий при которых достигается способность пассивного слоя растворяться под действием различных факторов. Процесс растворения пассивного слоя в электролите, при выключении анодного тока, когда через некоторое время металл становится активным, называется самоактивацией.

Время активации зависит от плотности коррозионного тока и толщины пассивного слоя.

Одним из самых действенных факторов является активация катодным током. Катодный ток может активировать металл по двум различным механизмам. Теоретически, простейшим случаем является восстановление оксида с образованием металла по реакции:



при потенциале, меньшем чем Фладе-потенциал, является обратимым потенциалом образования оксида, где Н<sup>+</sup> может образовываться в результате подкисления прианодного слоя.

Еще одним из возможных механизмов катодной активации является растворение пассивирующего оксида с одновременным его частичным восстановлением (Эванс и Прайор) [148]. При этом, как минимум, на поверхности, оксид с высокой валентностью восстанавливается до оксида с низкой валентностью, который растворяется в электролите значительно быстрее. Поскольку в нашем случае образования оксидов высшей валентности не наблюдается, то возможно использование данного метода для растворения тонкого пассивирующего слоя включением коротких импульсов катодного тока.

Проведение измерений в потенциостатических условиях на твердых электродах  $\text{Ag}/\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  и  $\text{Ag}/\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ , подтвердили предполагаемую зависимость для силы тока в соответствии с уравнением (Фильштих и Геришер),  $I = I(0) \frac{1}{\sqrt{\pi \lambda \sqrt{t}}}$ , для  $t \gg 1/\lambda^2$ .

Линейная зависимость  $I$  от  $1/\sqrt{t}$  соответствует потенциостатическому чистому перенапряжению диффузии  $\Delta E_d$ . В гальваностатических условиях, при прохождении через электрод тока постоянной плотности, происходит расходование одного из компонентов суммарной электродной реакции, а через некоторое переходное время после включения тока происходит обеднение раствора этим компонентом. Это обеднение можно заметить по скачку потенциала. При анодном токе компонент, содержание которого уменьшается - комплексообразователь. В отсутствие комплексообразователя переходный период для анодного процесса определить невозможно.

Одним из методов предотвращения пассивации является введение дополнительных веществ способствующих растворению пассивной пленки, и недопущению ее образования – в результате взаимодействия ионов серебра, из оксидной пленки со свободными лигандами образуются комплексы, которые в объеме раствора будут по реакции обмена образовывать устойчивые цианистые комплексы. Параметры комплексообразования, а именно: количество координированных групп ( $p$ ) лиганда в комплексе, образование деполаризатора в растворе или на поверхности электрода при катодном процессе ( $q_k$ ), а также число координированных групп ( $q_a$ ) лиганда в комплексе, который образуется на электроде при анодном процессе) рассчитываются по уравнениям [109, 128]

$$p = -\frac{nF}{RT} \left( \frac{\partial E_e}{\partial \ln c_L} \right)_{c_M, c_{ML}}, \quad (5.25)$$

$$q_k = \frac{\beta nF}{RT} \left( \frac{\partial E_e}{\partial \ln c_L} \right)_{c_M, c_{ML}} - \frac{\alpha \beta nF}{RT} \left( \frac{\partial \Delta E_{p/2,k,a}}{\partial \ln c_L} \right), \quad (5.26)$$

$$q_a = \frac{\beta nF}{RT} \left( \frac{\partial E_{pa}}{\partial \ln c_L} \right)_{c_M, c_{ML}}, \quad (5.27)$$

где  $\Delta E_{p/2,k,a} = \frac{RT}{\beta nF} - \ln \frac{j_k^\beta j_a^\alpha}{j_o}$ ,  $j_o$  – плотность тока обмена;  $\Delta E_{p/2,k,a}$  – разность потенциалов катодного и анодного полупиков.

Значение максимального тока пассивационных пиков, как диффузионных, линейно изменяется с корнем квадратным из скорости развертки, причем зависимость  $j_p - \sqrt{v}$  проходит через начало координат [149].

В процессе  $Red \rightarrow Ox + n\bar{e}$ , образующееся вещество имеет низкую растворимость, равную  $C_H$ . Для такого процесса путем решения системы параболических уравнений, выражающих изменения  $C_{Ox}$  и  $C_{Red}$  во времени и пространстве в соответствии с уравнением второго закона линейной диффузии Фика, в работе [150] найдено выражение для определения времени, в течение которого при выбранной скорости изменения потенциала концентрация  $Ox$  на поверхности электрода  $C_{Red}^s$  достигает значения  $C_H$ .

$$T = \frac{1}{a} \ln \frac{\gamma C_H}{\gamma C_{Ox}^0 - C_H} \quad (5.28)$$

На основе этого уравнения и последующего выражения для функции (5.29),

$$f(t) = D_{Ox} \frac{\partial C_{Ox}}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (5.29)$$

получим функцию, которая отражает характер зависимости тока от времени поляризации. При достижении концентрации продукта реакции, соответствующей его предельной растворимости в данном электролите  $C_H$ , происходит блокировка электрода и достигается максимальное значение тока. По уравнению (5.30) можно рассчитать высоту катодного пика для любых условий проведения эксперимента [149]:

$$j_p = zFC_{Ox}^0 \sqrt{\frac{D_{Ox}}{\pi}} \left[ \frac{1}{(1 + \gamma\theta)\sqrt{\tau}} + 2\gamma\theta\alpha \int_0^{\sqrt{\tau}} \frac{e^{-a(\tau-y^2)} dy}{(1 + \gamma\theta e^{-a(\tau-y^2)})^2} \right] \quad (5.30)$$

где  $\beta$  – коэффициент переноса;  $z$  – количество электронов;  $D$  – коэффициент диффузии,  $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $\theta$  – степень заполнения поверхности.

Для определения тока, при котором  $C_{Ox}^s$  достигает значения  $C_n$ , допустив, что при достижении концентрации продукта  $Ox$ , которая соответствует предельной растворимости в данном электролите ( $C_n$ ), происходит блокировка электрода и достигается максимальное значение тока, по уравнению (5.30) можно рассчитать высоту анодного пика для любых условий проведения эксперимента.

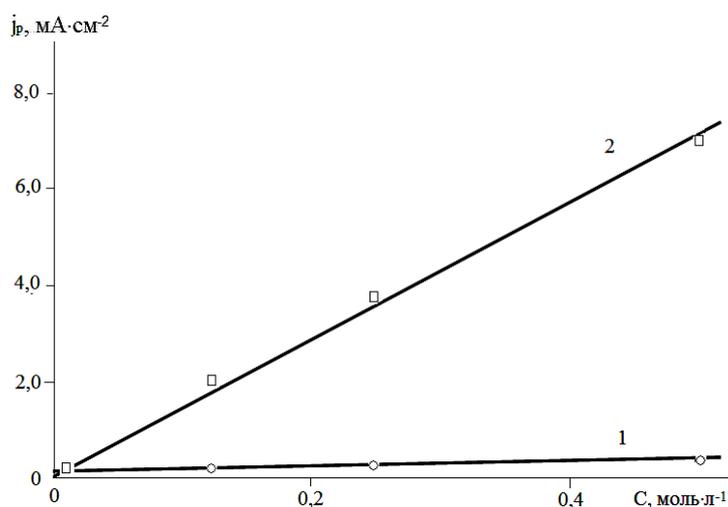


Рис. 5.22. Зависимость высоты пассивационных пиков от концентрации: 1 - экспериментальная, 2 - теоретически рассчитанная по ур. 5.30.

Зависимость высоты пассивационных пиков от концентрации  $K[Ag(CN)_2]$ , полученная экспериментальным путем (рис.5.22), отличается от теоретически рассчитанной по уравнению 5.30, поскольку на высоту пассивационных пиков влияет в основном растворимость продуктов реакции. Совпадение наблюдается лишь при малых концентрациях. Однако время достижения пассивного состояния, рассчитанное по уравнению 5.28, совпадает с определенным экспериментально.

Электрохимическое растворение металла в режиме предельного тока, возникновение которого связано с конечной скоростью переноса реагентов и продуктов реакции в приэлектродном слое, часто приводит к снижению шероховатости поверхности металла, получению блестящей поверхности, покрытой тонкой оксидной пленкой. Поэтому растворение в режиме предельного тока используется для повышения декоративных и эксплуатационных свойств деталей.

В растворах галогенидов [151-153] окисление серебра проходит с образованием солевых пленок по реакции:



(где  $\text{Hal}^-$  –  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ). Эти пленки имеют низкую электропроводность и пористую структуру. Для таких пленок применяется модель сопротивления пор, согласно которой скорость роста пленки лимитируется миграцией солеобразующего аниона в порах слоя. Образование слоя происходит вследствие возникновения и двумерного роста зародышей солевой (оксидной) фазы до тех пор, пока между ними не останутся узкие поры. Этот момент соответствует максимуму тока на потенциодинамической кривой, а скорость роста пленки определяется омическим сопротивлением электролита в порах пленки, т.е. миграцией в них ионов [127].

Исследование природы предельного тока важно также для анализа условий и причин начала пассивации металла. Расчет предельного тока во многих случаях связан со значительными трудностями. С увеличением анодного тока концентрация ионов металла у поверхности электрода растет и достигает максимума при равенстве ее концентрации насыщенного раствора [154].

Таким образом, показано, что в растворе БФК электролита наблюдается полная пассивация анодов за счет образования сплошной полупроводниковой пленки  $\text{Ag}_2\text{O}$  [114]. Но свойства этой пленки отличаются от свойств оксидной пленки, образованной в растворе гидроксида калия. Отличие состоит в том, что при последующей анодной поляризации не образуются оксидов высшей валентности, и не происходит выделение кислорода. Это можно объяснить образованием сплошного оксидного слоя специфической структуры, или образованием окислительно гидроокисной соли с ионами цианида. Определяющим фактором пассивации служит наличие в растворе дицианоаргентата калия, который приводит к

резкому снижению активной поверхности серебра и способствует смещению потенциала анода до таких значений, при которых образуется пассивационная пленка.

В данном параграфе механизм растворения и пассивации серебра в БФК электролите представлен исходя из анализа вольтамперных данных в различных координатах и рассчитанных основных кинетических параметров. Информация о стадийности и обратимости процессов, а также области потенциалов образования, существования, роста и разложения поверхностных образований дают обобщенную картину происходящих реакций.

## **§ 5.2 Природа пассивации серебра и изучение химического состава пассивирующего слоя на аноде**

Для выявления возможных поверхностных образований при анодной поляризации, а также определения химического состава пассивирующего слоя на аноде, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) проводили исследования на ряде образцов, подвергшихся электрохимической обработке различной степени путем анодной поляризации в определенных растворах. Образцы представляли собой свежесажненное из БФК электролита электролитическое серебро на медной основе. Размер образцов составлял 1x1 см, толщина 5-7 мкм.

Образцы для исследований подвергали определенной электрохимической обработке:

№1 - образец без обработки;

№2 - анодная поляризация образца в БФК электролите до 1 В;

№3 - анодная поляризация образца в БФК электролите до 0,1 В;

№4 - анодная поляризация образца до 1 В в БФК электролите с добавлением этилендиамина.

Анализ обзорных РФС спектров исследуемых образцов (рис. 5.23), позволил сделать вывод, что полученное электролитическим способом серебро не содержит в каких-либо примесей. На РФС спектрах присутствуют лишь слабые линии, соответствующие наличию незначительных примесей адсорбированного кислорода и серы, которые всегда присутствуют в воздухе и контактируют с серебром. Также не заметно влияния медного основания на чистоту полученного покрытия. При незначительной анодной поляризации (образец №3), кроме растворения серебра не происходит других реакций, однако анодно поляризованная чистая поверхность серебра

прочно связывает адсорбированный кислород, который сложнее отделяется при аргонной очистке поверхности образцов.

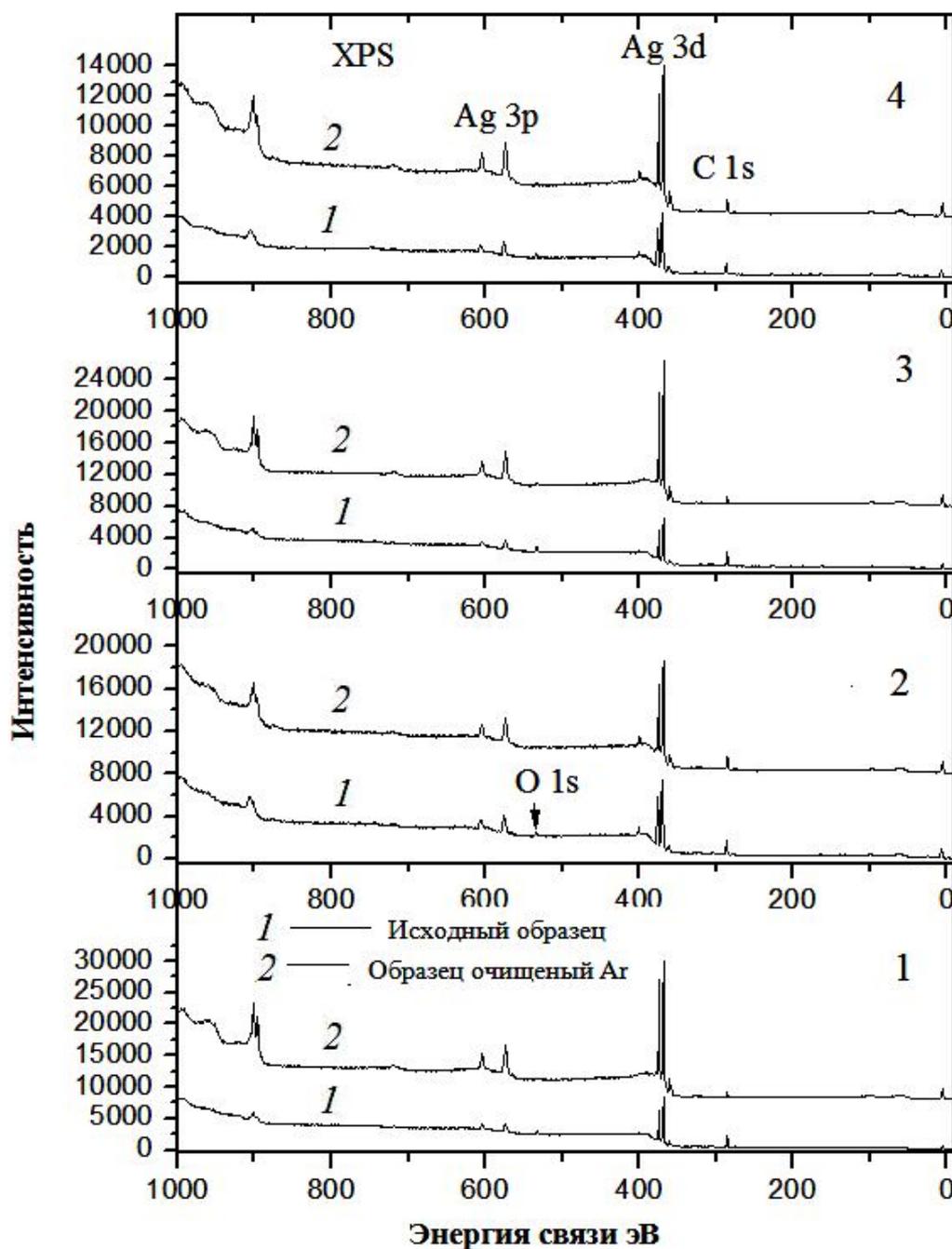


Рис. 5.23. Обзорные РФС спектры для образцов меди, покрытых электролитическим серебром.

Значительная анодная поляризация образцов №2 и №4 приводит к частичному образованию на поверхности серебра соединений с азотом.

Необходимо отметить, что присутствие кислорода на поверхности образцов незначительно, поскольку РФС-спектры валентных электронов (рис. 5.24) не демонстрируют присутствия подлинии O2s – электронов в кислород-содержащих соединениях находится в энергетическом диапазоне 21-24 эВ ниже уровня Ферми.

Образец №2, анодно заполяризованный в растворе БФК электролита до 1В, под действием рентгеновского излучения стал коричневого цвета. На остальных образцах, во время РФС-спектроскопии изменения внешнего вида поверхности не наблюдалось.

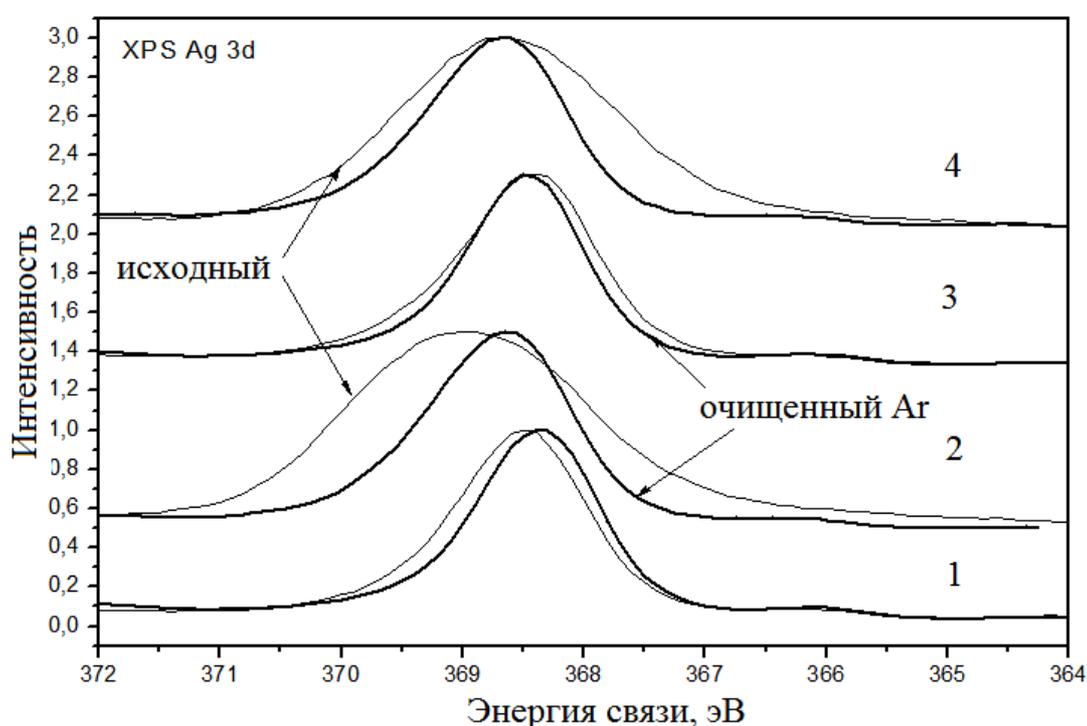


Рис. 5.24. РФС-спектры внутренних Ag 3d-электронов исследуемых образцов.

Связь азота с составляющими компонентами поверхности образцов №2 и №4 является прочной, поскольку N1s-линия присутствует после поверхностной чистки указанных образцов ионами  $Ag^+$  (рис. 5.23). Присутствие тесно связанного азота, скорее всего, объясняется образованием тонкого слоя AgCN на поверхности серебра, на котором в дальнейшем образуется слой  $Ag_2O$ .

Стоит заметить, что поверхностная чистка образцов №1 и №3 приводит к образованию на поверхности чистого металлического серебра, о чем свидетельствует энергетическое положение РФС-

спектров внутренних Ag 3d-электронов (рис. 5.24) и форма (и энергетическое положение основных особенностей тонкой структуры) РФС-спектров валентных электронов (рис. 5.25). То есть, при незначительной анодной поляризации до 0,1 В, происходит только активное растворения серебра и поверхность образца обновляется. При этом образуется AgCN и Ag<sub>2</sub>O.

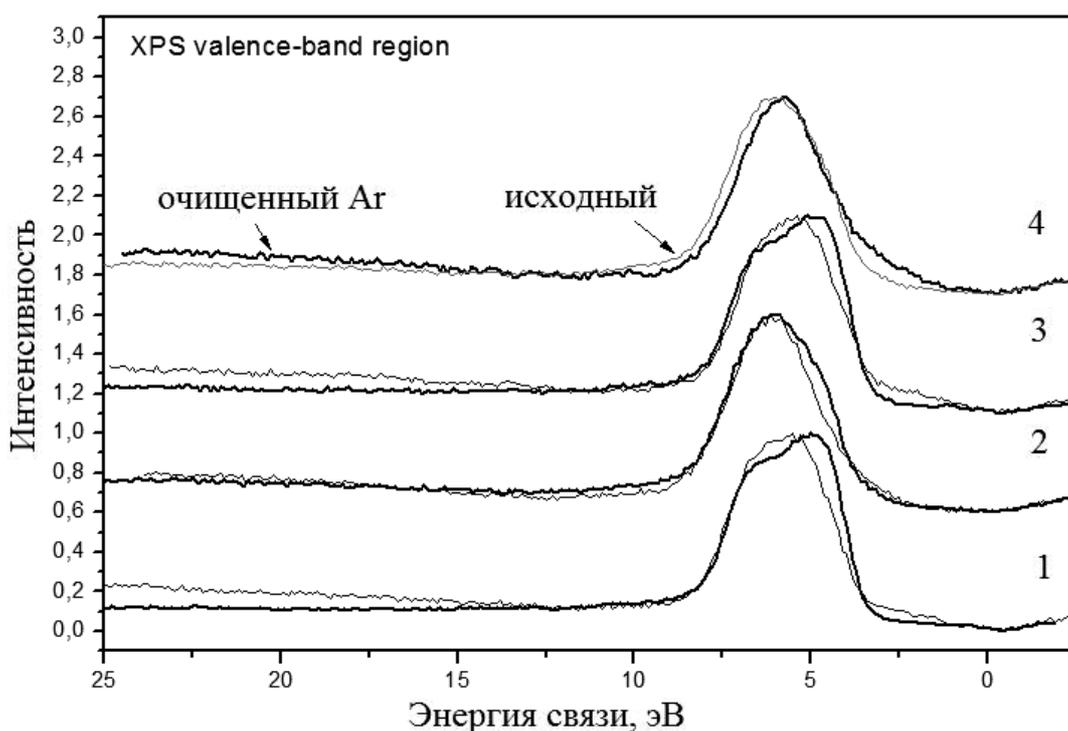


Рис. 5.25. РФС-спектры валентных электронов исследуемых образцов.

### § 5.3. Состав и свойства фазовых образований на поверхности серебряных анодов

Для выявления возможных образований при поляризации серебряных покрытий в различных условиях и в различных растворах представлено еще несколько образцов и проанализированы их рентгеновские фотоэлектронные спектры:

№5 – поляризация до 2,2 В в растворе 25 г·л<sup>-1</sup> K[Ag(CN)<sub>2</sub>] (участок пассивации оксидом серебра(I))

№6 – образец, который был анодно поляризован до 1 В в растворе 0,1 М КОН (образование смеси оксидов серебра)

№7 – образец, который поляризовали в растворе БФК электролита (образование тонкого слоя оксида серебра(I), возможно присутствие других образований);

№8 - поляризация до 0,26 В в растворе 25 г·л<sup>-1</sup> K[Ag(CN)<sub>2</sub>] (участок активного растворения серебра);

№9 - поляризация в растворе 25 г·л<sup>-1</sup> K[Ag(CN)<sub>2</sub>] с добавлением 3 г·л<sup>-1</sup> KNO<sub>3</sub> (активное растворения серебра, возможно образование нитратов);

№10 - поляризация в растворе 25 г·л<sup>-1</sup> K[Ag(CN)<sub>2</sub>] с добавлением 1 мл этилендиамина (активное растворения серебра, возможно образование аминосоединений);

№11 - поляризация в растворе этилендиамина (активное растворения серебра, возможно образование аминосоединений)

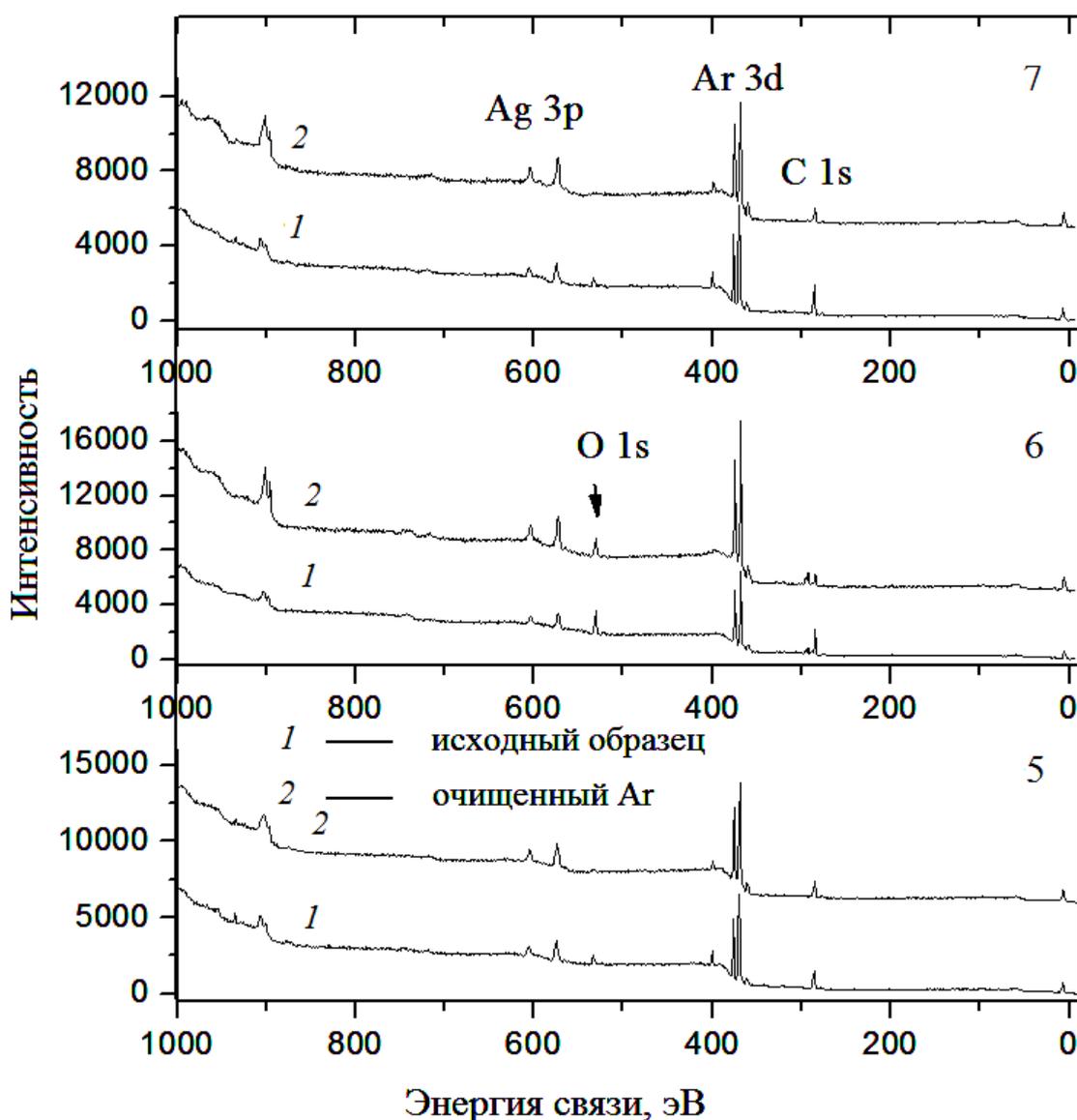


Рис. 5.26. Обзорные РФС-спектры поверхностей поляризованных образцов серебра.

Анализ обзорных РФС-спектров позволяет сделать следующие выводы. При поляризации образцов серебра до 2,2 В в растворе дицианоаргентата калия образуется тонкий слой оксида  $\text{Ag}_2\text{O}$ , о чем свидетельствует для  $\text{O}1s$  характерный пик при энергии связи 531 эВ (рис. 5.26, образец №5).

При поляризации серебра в растворе  $\text{KOH}$  образуется более толстый слой оксидов серебра (рис. 5.26, образец №6), что подтверждается устойчивостью поверхностного образования к действию ионов  $\text{Ag}^+$ .

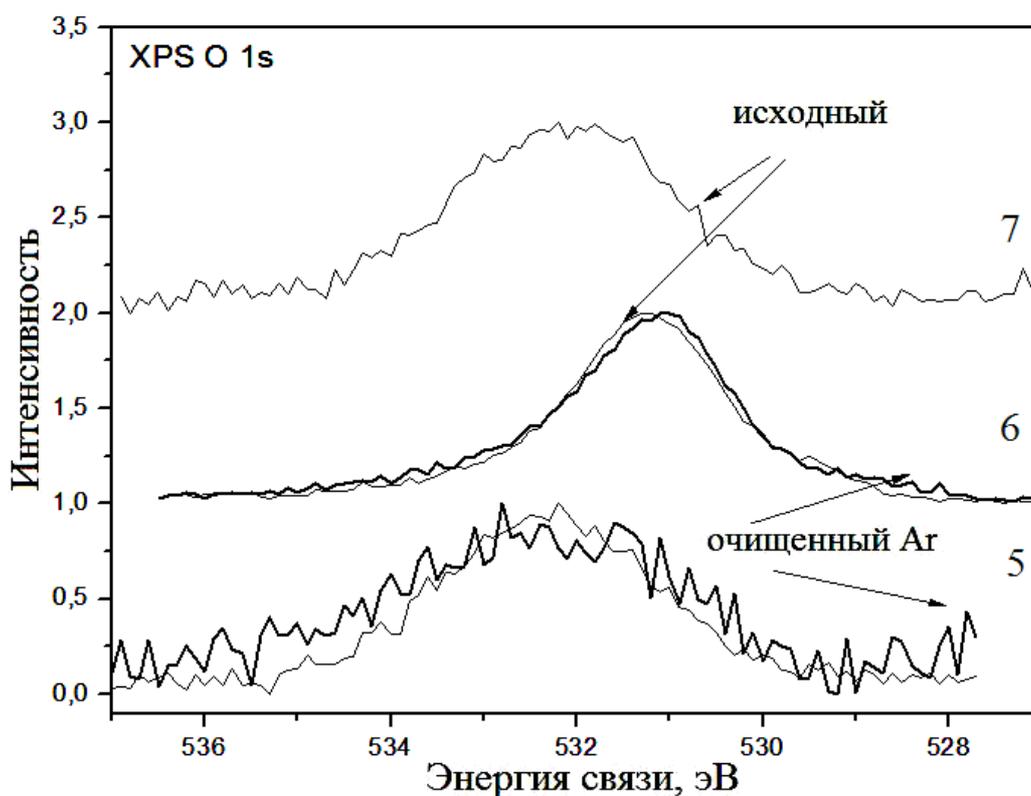


Рис. 5.27. РФС-спектры  $\text{O}1s$  электронов

Энергия связи  $\text{O}1s$  электронов для серебряного покрытия, поляризованного в растворе  $\text{KOH}$ , (образец № 6, рис. 5.27) меньше чем для других образцов, что свидетельствует об образовании более устойчивого соединения серебра с кислородом. Для сравнения приводится РФС-спектр для оксида одновалентного серебра, взятый из базы данных программы CASA (рис.5.28).

Silver (I) Oxide (FW = 231.74)

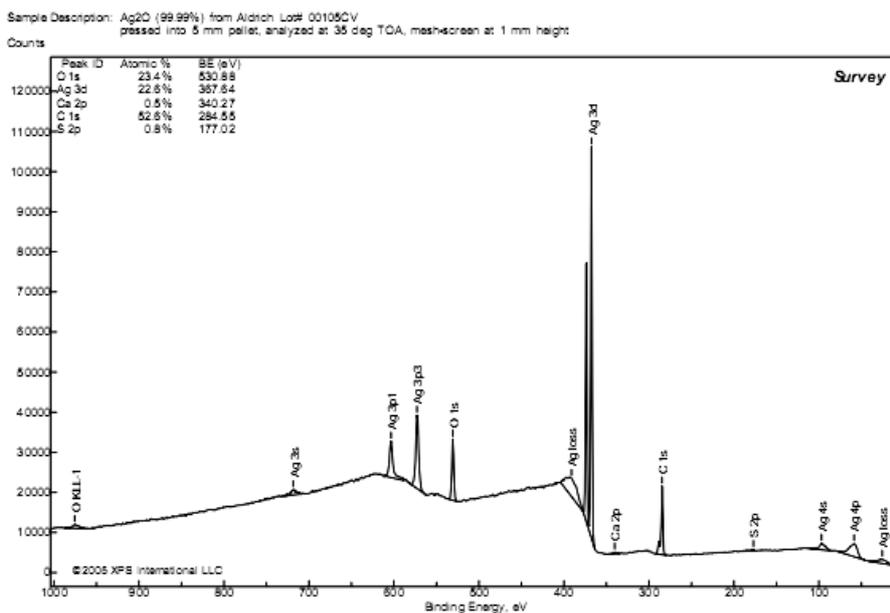


Рис. 5.28. Обзорный РФС-спектр для оксида серебра(I) (CASA).

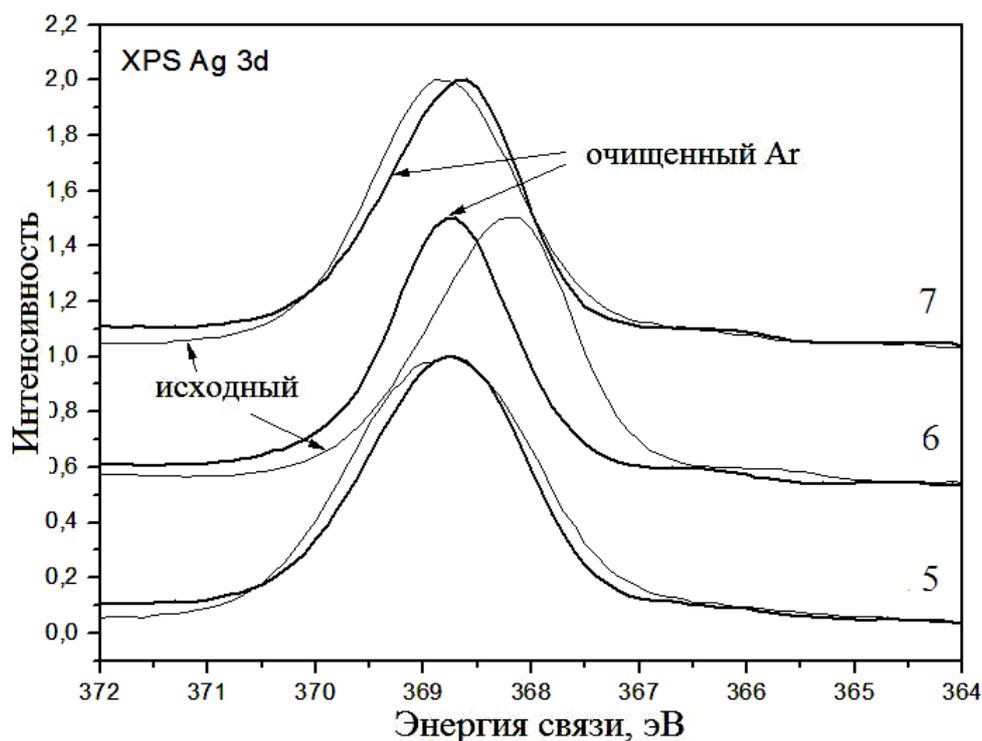


Рис. 5.29. РФС-спектры внутренних Ag 3d-электронов исследуемых образцов.

После аргонной чистки поверхности заметен сдвиг и для внутренних Ag 3d-электронов, что свидетельствует об образовании на поверхности кроме оксида серебра(I), еще и оксида серебра(II).

Это подтверждается также стандартным РФС-спектром внутренних Ag 3d-электронов для окисления серебра (рис. 5.30).

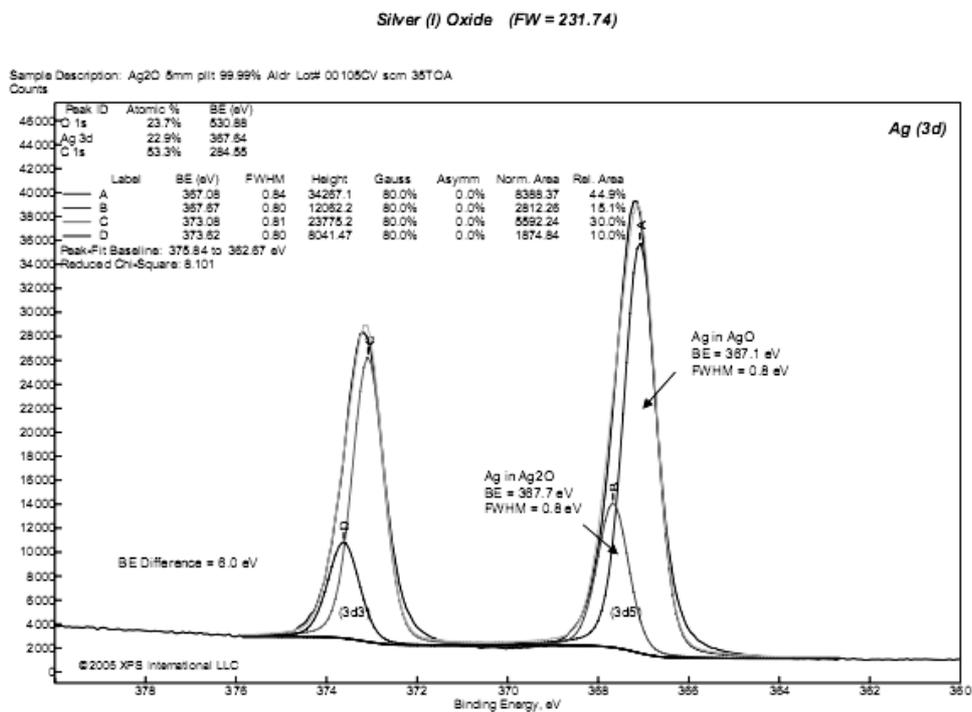


Рис. 5.30. Стандартный РФС-спектр внутренних Ag 3d-электронов окисленной поверхности серебра (CASA).

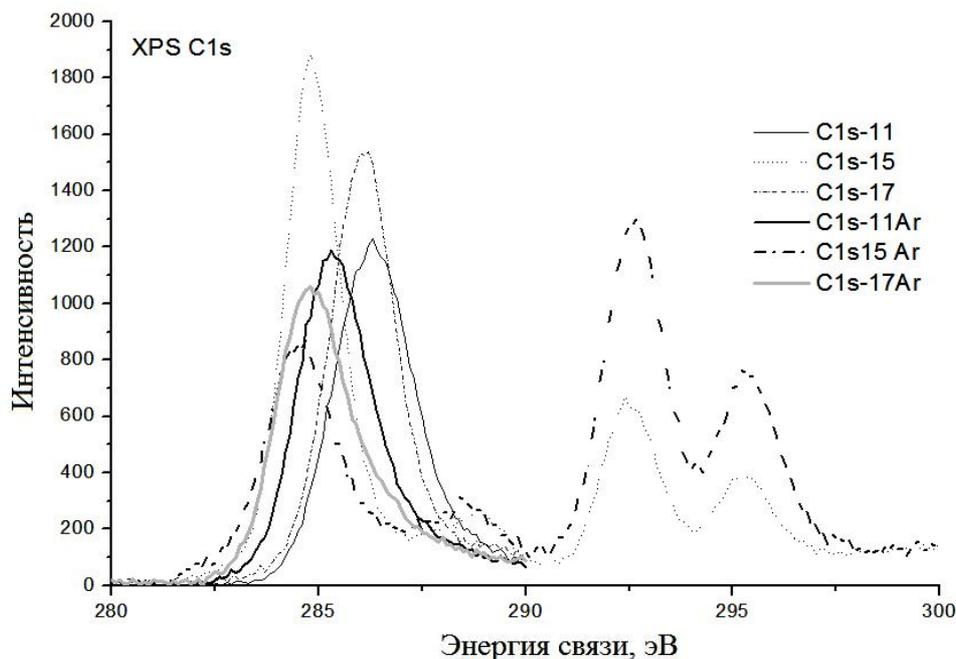


Рис. 5.31. РФС-спектры C 1s электронов.

Тесная связь азота с поверхностью серебра во всех образцах, а также наличие пиков для  $C1s$  электронов (рис. 5.31), которые не исчезают при аргонной чистке, скорее всего свидетельствует о наличии соединения серебра с углеродом и азотом. В нашем случае, при наличии дицианоаргентата калия во всех исследуемых растворах (кроме поляризации в растворе КОН где и не наблюдается видимого пика в области энергий связи для  $N1s$  электронов), это наталкивает на предположение о специфическом участии ионов цианида или  $[Ag(CN)_2]^-$  в процессе пассивации серебра. При такой пассивации образуется тонкий полупроводниковый слой  $Ag_2O$ . Данным методом, с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, нам удалось определить образования в толщине поверхностной пленки 20-40 нм благодаря тому, что электроны, вышедшие из поверхности не успевают отдать свою кинетическую энергию другим атомам в образце. Именно благодаря этому, спектры внутренних уровней атомов, входящих в состав исследуемого материала, позволяют определять элементный состав поверхности, химическое состояние атомов на поверхности и приповерхностном слое.

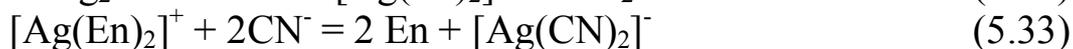
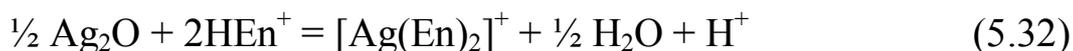
Таким образом, анализ РФС спектров серебряных покрытий, после анодной обработки при различных режимах и в растворах различного состава электролита показывает наличие на поверхности тонкой пленки  $Ag_2O$ . Доказано, что других соединений не образуется, кроме незначительного присутствия связей серебра с азотом и углеродом. Из чего сделан вывод о специфическом участии ионов  $[Ag(CN)_2]^-$  в построении оксидного слоя  $Ag_2O$ , структурно отличного от получаемого в щелочных растворах в отсутствие дицианоаргентат-ионов.

## **§ 5.4. Активация процесса растворения серебра в БФК электролите.**

### **5.4.1 Факторы увеличения скорости растворения серебряных анодов**

Возможность ускорения растворения серебряного анода уменьшением рН, за счет подкисления раствора, имеет свои ограничения, особенно при наличии свободных ионов цианида, поскольку в растворе, содержащем цианид-ионы, при подкислении приэлектродного слоя или объема электролита выпадает цианид серебра(I).

Этилендиамин в растворе электролита выполняет роль лиганда, который облегчает переход ионов серебра(I) в объем раствора. Распределение ионных форм существования этилендиамина в зависимости от рН показано на рис. 5.32, что дает возможность определить, какая форма этилендиамина участвует в реакции с оксидом серебра(I). А распределение ионных форм существования основных компонентов электролита в зависимости от рН (рис. 5.33) показывает, как изменяется ионный состав при отклонении от рабочего значения рН электролита.



Поскольку основной лиганд - группа  $[\text{CN}]^-$  находится в связанном состоянии присутствие лигандов  $\text{HEn}^+$  позволяет избежать пассивации вследствие образования промежуточного комплекса серебра(I) с этилендиамином  $[\text{Ag}(\text{En})_2]^+$   $\text{pK}=7,84$ , а потом в объеме раствора образуется прочный комплекс  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$   $\text{pK}=21,1$  [155].

Анализ поляризационных зависимостей полученных на серебре в растворах БФК электролита при добавлении к нему таких веществ как: глицин, ЭДТА, метиламин, этиламин, диметиламин, дициклогексиламин, этилендиамин, триэтаноламин,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , азотнокислый гуанидин,  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KOH}$ , а также смеси этих веществ, показал, что наиболее перспективны в дальнейшем исследовании является этилендиамин и нитраты.

Для изучения влияния этилендиамина на кинетику анодных процессов на серебре в растворе дицианоаргентата калия, исследования проводили в растворах, содержащих и  $0,125 \text{ M}$   $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  этилендиамин  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ , моль  $\text{л}^{-1}$ : 0,6; 0,8; и 1,6. Величина рН составляла 8,5 - 9, температура раствора -  $20 \pm 0,1$  °C.

На рис. 5.34 приведена стационарная поляризационная зависимость, полученная в растворе  $1,2 \text{ M}$   $\text{En}$ , который не содержал ионов серебра. Ток растворения на два порядка выше, чем в растворе дицианоаргентатного комплекса и составляет  $0,026 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Обработка начального участка данной поляризационной зависимости в полулогарифмических координатах позволила вычислить коэффициенты уравнения Тафеля:  $a = 0,46$ ;  $b = 0,12$ ;  $\beta = 0,5$ .

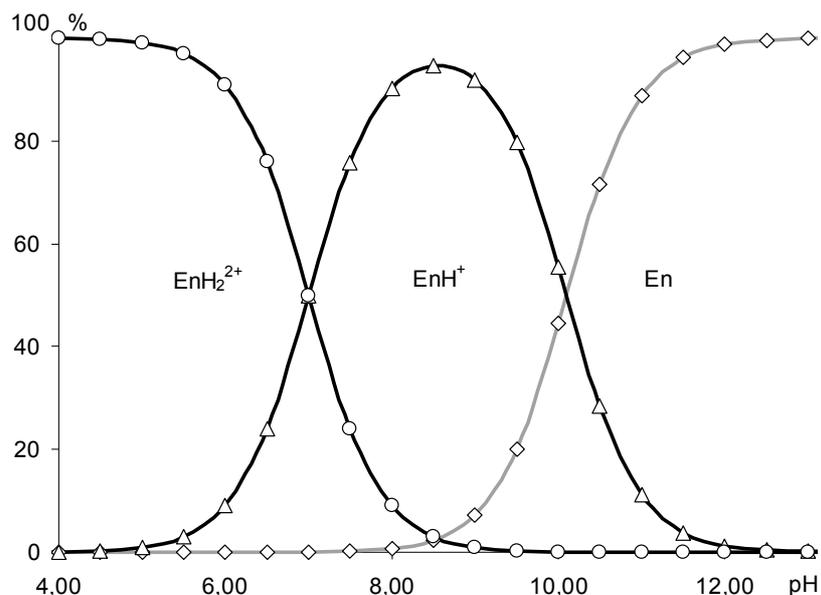


Рис. 5.32. Распределение ионных форм существования этилендиамина в зависимости от pH.

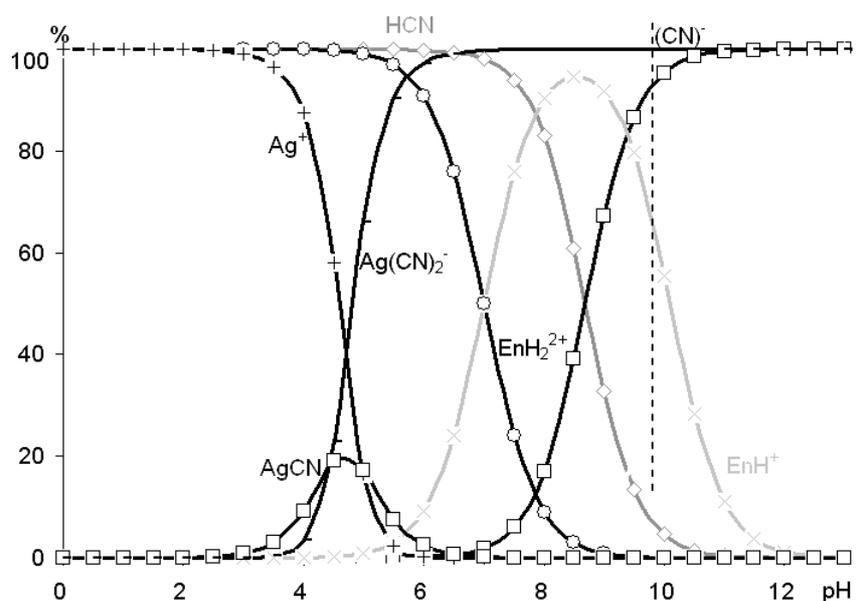


Рис. 5.33. Распределение ионных форм существования основных компонентов электролита в зависимости от pH.

На рис. 5.35 проведено сравнение поляризационных зависимостей, полученных в дицианоаргентатных растворах с различным содержанием этилендиамина: 0,6; 0,8 и 1,6 моль·л<sup>-1</sup>. Из сравнения поляризационных кривых видно, что с введением в дицианоаргентатный раствор этилендиамина, ток растворения

серебра также увеличивается и при введении уже  $1,6 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  этилендиамина, плотность тока растворения с  $0,22 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$  возрастает до  $75 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ . Ток пассивации в таких растворах дицианоаргентатного комплекса с добавками этилендиамина также значительно выше (для сравнения:  $20\text{-}50 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$  и  $0,02 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ ). То есть, с введением этилендиамина в раствор дицианоаргентата процесс растворения серебра значительно ускоряется, и плотная пассивирующая пленка оксида серебра(I) не образуется.

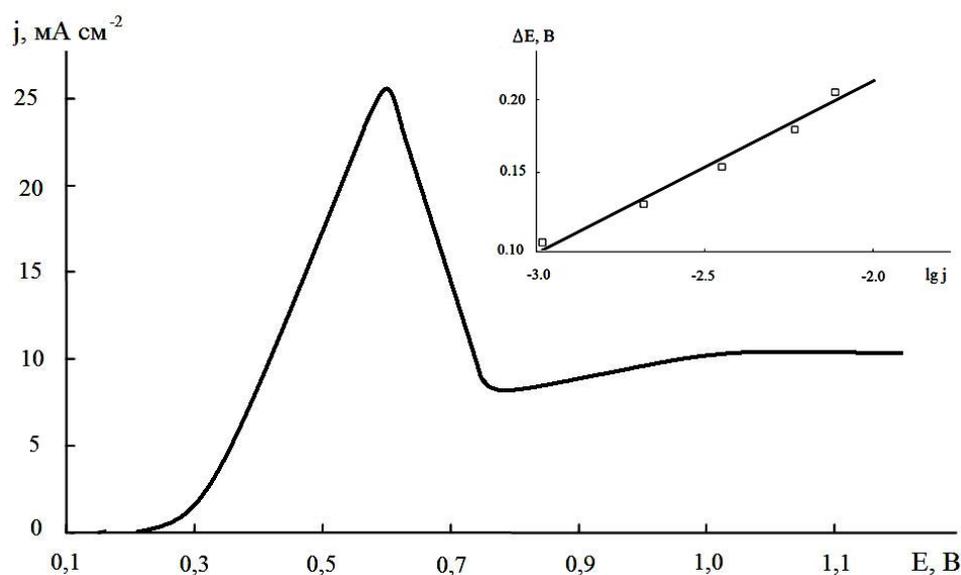


Рис. 5.34. Поляризационная кривая растворения серебра в  $1,2 \text{ М}$  растворе этилендиамина с тафелевским участком.

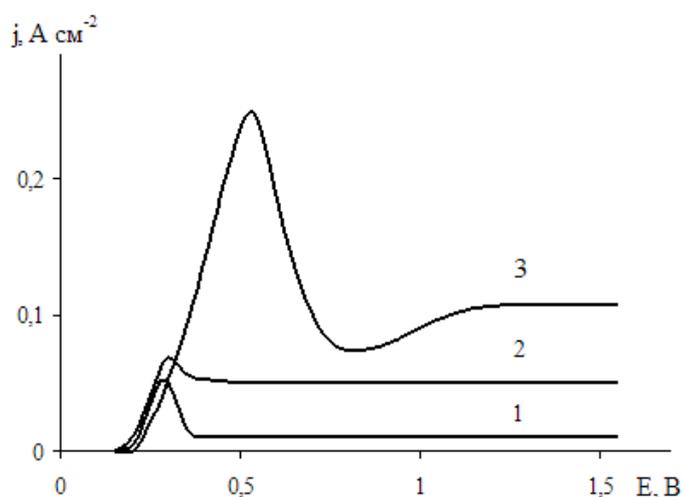


Рис. 5.35. Поляризационные кривые растворения серебра, полученные в растворе дицианоаргентатного комплекса в присутствии этилендиамина, концентрацией,  $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$ : 1 –  $0,6$ ; 2 –  $1,6$ , а также в растворе  $1,2 \text{ М}$   $\text{KCN}$  (кривая 3).

Для представления механизма электродного процесса использованы начальные участки поляризационных зависимостей в координатах электрохимической кинетики. Прямые тафельские участки, полученные для растворов с различным содержанием этилендиамина, параллельны. Из начальных отрезков поляризационных зависимостей (рис. 5.36), рассчитаны основные кинетические параметры анодного процесса (табл. 5.2). Из наклона зависимости  $\left(\frac{\partial \lg j_0}{\partial \lg C_L}\right)$  рассчитан порядок реакции по лиганду, он составляет 1,96, что приблизительно равно двум.

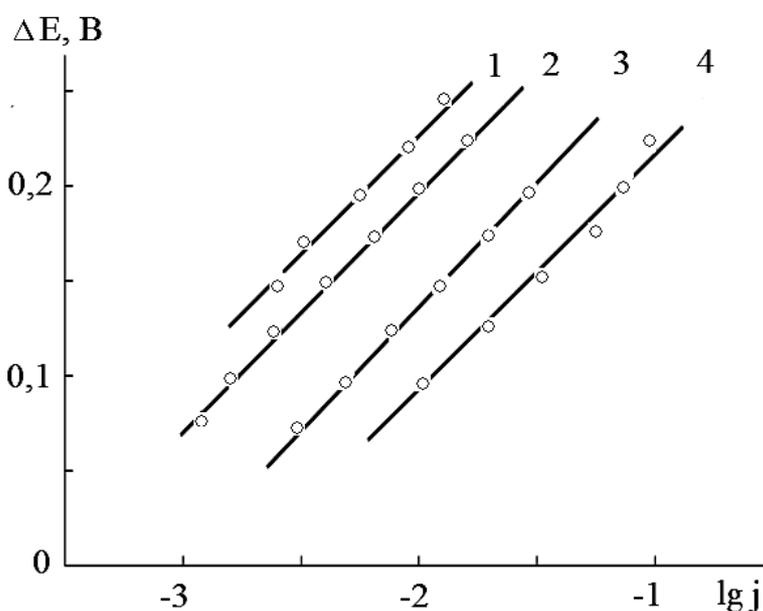


Рис. 5.36. Тафельские участки анодных поляризационных зависимостей на серебре в БФК растворе с добавкой этилендиамина различной концентрации, моль·л<sup>-1</sup>: 1 – 0,6; 2 – 0,8; 3 – 1,6, а также в растворе 1,2 М En (кривая 4).

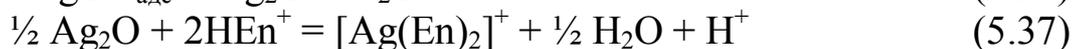
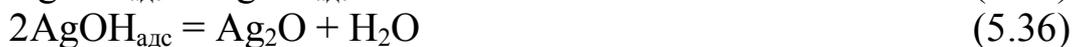
Таблица 5.2.

Основные кинетические параметры анодного процесса на серебре в растворе БФК электролита с добавлением этилендиамина и в растворе 1,2 М En.

$C_{En}, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$a_a$	$b_a$	$\beta$	$j_0, \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$
0	0,61	0,121	0,49	$1,10 \cdot 10^{-5}$
0,6	0,536	0,135	0,44	$1,07 \cdot 10^{-4}$
0,8	0,458	0,129	0,46	$2,82 \cdot 10^{-4}$
1,6	0,391	0,125	0,47	$7,4 \cdot 10^{-4}$
1,2 En	0,46	0,124	0,48	$1,8 \cdot 10^{-3}$

Предельные токи растворения и токи пассивации изменяются прямо пропорционально увеличению концентрации в растворе лиганда – этилендиамина. Зависимости  $j_p - C_L$  и  $j_{нас} - C_L$  прямолинейны. Зависимость  $j_p - C_L$  отсекает на оси токов отрезок, величина которого соответствует току растворения серебра в условиях отсутствия этилендиамина и равен  $0,22 \cdot 10^{-3} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ .

На основе проведенных исследований, а также полученных ранее данных, можно предложить следующий механизм анодного процесса растворения-пассивации серебра в растворе дицианоаргентата калия в присутствии этилендиамина:



Анодный процесс включает следующие стадии: предшествующая быстрая химическая стадия адсорбции - образование адсорбционного слоя ионов  $\text{AgOH}_{\text{адс}}^-$ , электрохимическая стадия ионизации с образованием  $\text{AgOH}_{\text{адс}}$ , десорбция и стадия разложения с образованием оксида серебра(I). Но в слабощелочных растворах дицианоаргентата калия в присутствии протонированного этилендиаминового комплекса, который преобладает в растворе при pH 8,5, образуются ионы  $[\text{Ag}(\text{En})_2]^+$  и происходит подкисление прианодного пространства (5.37). При пассивном растворении процесс в растворах комплексных электролитов лимитируется диффузией подвода лигандов и отвода комплексных ионов. Таким образом, установлено положительное влияние добавления этилендиамина к цианоаргентатным комплексам с целью облегчения анодного процесса растворения серебра.

#### 5.4.2. Влияние активаторов и комплексообразователей на процесс растворения серебра

С точки зрения практического применения для процесса электроосаждения серебряных гальванопокрытий, было важным проверить возможность применения этилендиамина непосредственно к электролитам серебрения на основе цианоаргентатных комплексов, т.е. исследовать влияние этилендиамина на кинетику анодных процессов на серебре в

разработанном БФК электролите [114-115, 156-158]. Для этого нами было проведено осаждение электролитического серебра из БФК электролита, содержащего: 0,125М К[Ag(CN)<sub>2</sub>] и буферную смесь боратов, фосфатов и карбонатов. Температура электролиза 50<sup>0</sup>С±0,1<sup>0</sup>С, плотность тока осаждения 30 мА·см<sup>-2</sup>. При тех же условиях электролитическое серебро было получено из БФК электролита, дополнительно содержащего 0,2 М En.

Ход вольтамперных зависимостей, приведенных на рис.5.37(а), указывает на полное совпадение потенциала пика растворения серебра в исследуемых растворах. Причем, в присутствии этилендиамина ток растворения серебра в БФК электролите совпадает с полученным для раствора комплекса К[Ag(CN)<sub>2</sub>] – 0,2 А·см<sup>-2</sup>. При увеличении анодной поляризации видна разница в ходе поляризационных кривых: участок полной пассивации в БФК электролите, и участок с монотонно возрастающим током в присутствии этилендиамина. Так, в БФК электролите уже при  $E = 0,3\text{В}$  достигнут тока пассивации оксидом Ag<sub>2</sub>O без дальнейшей перепассивации. В присутствии этилендиамина, при том же значении анодного потенциала, оксид Ag<sub>2</sub>O, который может образовываться, будет взаимодействовать с протонированными ионами этилендиамина с образованием комплекса [Ag(En)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, и скорость этого процесса будет лимитироваться диффузией подвода ионов HEn<sup>+</sup> из объема электролита, что препятствует образованию пассивационной пленки и повышает скорость растворения серебра.

На рис. 5.37(б) приведены спектры электрохимического импеданса электролитического серебра, снятые при стационарном потенциале  $E_{(OCP)}$  и при анодном потенциале  $E_a = 0,3\text{В}$ . Спектры, полученные при стационарном потенциале, имеют форму дуги. Если в электролите присутствует этилендиамин, радиус этой дуги заметно уменьшается, что свидетельствует о гораздо большей растворимости серебра в таком растворе [159 - 160].

При анодном потенциале  $E_a = 0,3\text{В}$  в БФК электролите фиксируется импедансная дуга, радиус которой намного превышает полученный при стационарном потенциале. То есть, со смещением потенциала серебряного электрода в анодную сторону, способность его к растворению значительно уменьшается (сопротивление переноса заряда  $R_p$  возрастает до 2кОм), что полностью подтверждает выявленную оксидную пассивацию в БФК электролите. Иную картину мы наблюдаем в БФК электролите с добавкой этилендиамина. При  $E_a = 0,3\text{В}$ , значение  $R_p$  составляет

всего 250 Ом, т.е. растворимость серебра проходит значительно легче. Эквивалентная схема, описывающая такой импедансный спектр, моделирует электродный процесс, который включает в себя диффузионную составляющую Варбурга и подтверждает, что при пассивном растворении процесс в присутствии этилендиамина лимитируется диффузией подведения лиганда и отвода комплексных ионов [161].

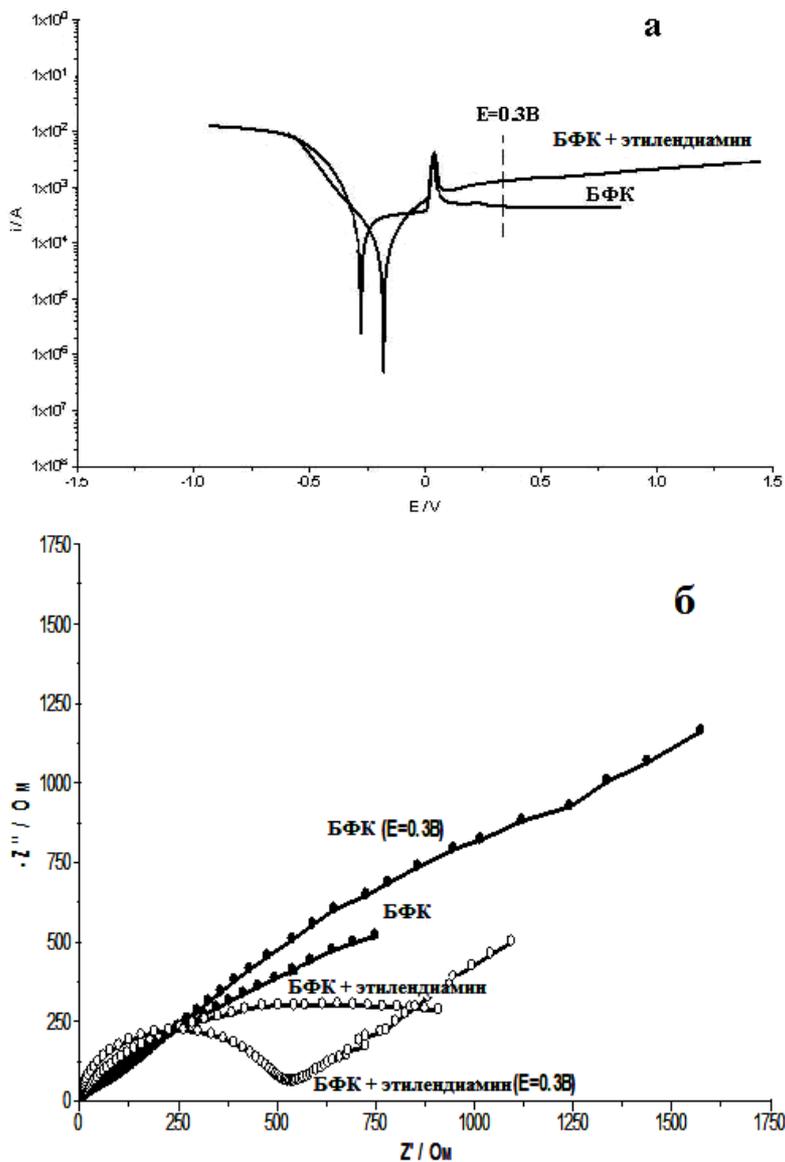


Рис. 5.37. Вольтамперометрические зависимости (а) и спектры электрохимического импеданса (б) электролитического серебра, осажденного из БФК электролита без и в присутствии этилендиамина.

Таким образом, установлено положительное влияние добавления этилендиамина, как к цианоаргентатным комплексам серебра, так и к электролитам серебрения на их основе, с целью стабилизации анодного процесса растворения и предотвращения процесса оксидной пассивации, то есть как активатора растворимости серебряных анодов. БФК электролит с добавлением этилендиамина можно рекомендовать к промышленному внедрению.

В присутствии нитрат ионов растворение серебра происходит без образования нерастворимых продуктов, при невысоких значениях рН. Пассивации серебряного анода не наблюдается (рис.5.38).

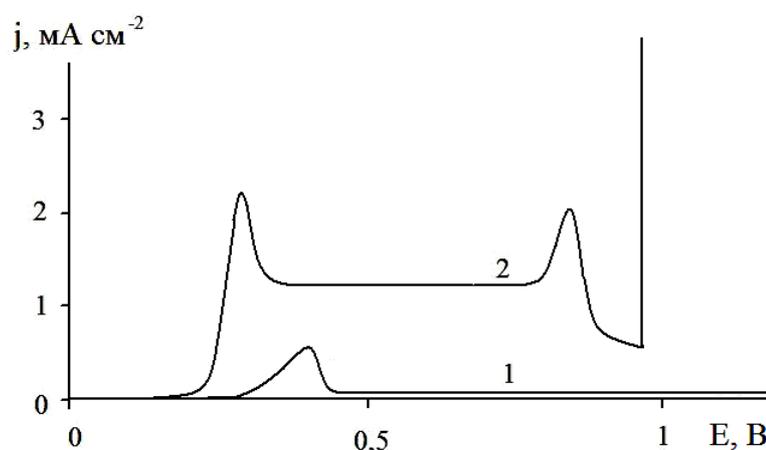


Рис. 5.38. Поляризационные зависимости растворения серебра в 0,125 М растворах:  $K[Ag(CN)_2]$  – 1;  $K[Ag(CN)_2] + KNO_3$  – 2.

При добавлении соли  $KNO_3$  в раствор дицианоаргентата калия, анион сильной кислоты препятствует образованию на двух соседних участках  $ОН_{адс}$ , соответственно адсорбции кислорода и последующего образования оксида не происходит.

Таким образом, путем моделирования системы, а также практических исследований подобраны дополнительные компоненты электролита, в качестве которых выбраны этилендиамин и нитрат калия, которые, не нарушая ионный баланс электролита, способствуют растворению серебряных анодов и положительно влияют на катодные осадки.

Экспериментальные исследования и анализ вольтамперных зависимостей анодной пассивации серебра в БФК электролите при добавлении различных веществ показал, что лучшим активатором является этилендиамин в концентрации от 0,2 до 1 моль·л<sup>-1</sup>. Вывод сделан, основываясь на его стойкости в щелочных растворах и отсутствии негативного влияния на катодные осадки.

### 5.4.3 Зависимость скорости ионизации от температуры. Энергия активации растворения серебра

Температурная зависимость скорости растворения серебра в БФК электролите была исследована с помощью стационарных и нестационарных поляризационных измерений при различных температурах – от 20 до 60°C.

На рис 5.39 представлены стационарные поляризационные кривые, из которых видно, что при повышении температуры пик тока активного растворения серебра в БФК электролите растет.

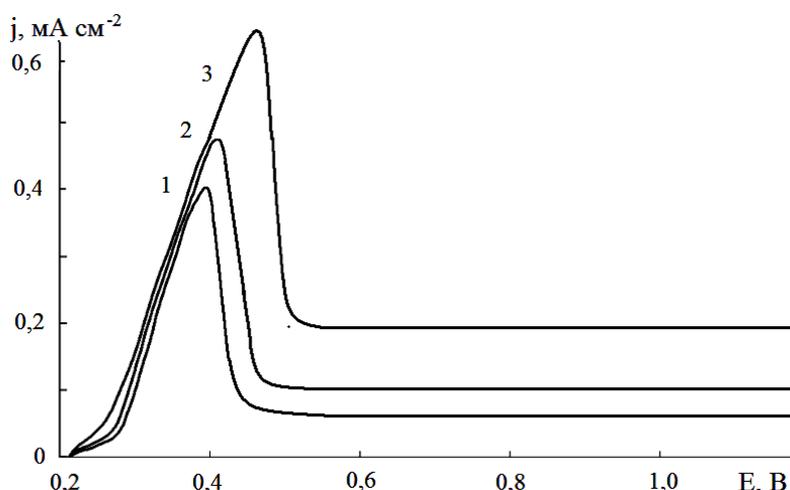


Рис. 5.39. Анодные поляризационные зависимости для серебряного электрода в растворе БФК электролита при температурах, °С: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60.

Для электрохимической реакции определяющим фактором скорости является плотность тока, ее зависимость от других параметров электролиза (температуры, концентрации, перенапряжения). Для реакции перехода заряда через границу раздела имеем:

$$j = j_0 \exp[\beta z F \Delta E / RT] \quad (5.38).$$

Данные для расчета и определения кинетических параметров процесса растворения серебра в боратно-фосфатно-карбонатном электролите в зависимости от температуры представлены уравнениями (5.39 - 5.43), а найденные значения приведены в таблице 5.3.

$$\Delta E_a = a_a + b_a \lg j, \quad (5.39)$$

$$a_a = -2,3 \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \lg j_0, \quad (5.40)$$

$$b_a = 2,3 \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad (5.41)$$

$$\alpha = 1 - \frac{2,3RT}{b_a nF} \quad (5.42)$$

$$i_0 = 10^{\frac{-\alpha z F}{2,3RT}} = 10^{\frac{a}{b}} \quad (5.43)$$

Таблица 5.3.  
Кинетические параметры процесса растворения серебра в БФК электролите в зависимости от температуры.

$t, ^\circ\text{C}$	$a_a$	$b_a$	$\beta$	$j_0, \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
20	0,614	0,121	0,52	$9,09 \cdot 10^{-6}$
40	0,615	0,134	0,52	$2,58 \cdot 10^{-5}$
60	0,615	0,140	0,536	$3,0 \cdot 10^{-5}$

Уравнение Тафеля можно записать так, чтобы энергия активации электрохимического процесса была выражена в явном виде:

$$j = K \exp[-W_e / RT] \exp[\beta z F \Delta E / RT] \quad (5.44)$$

где  $W_e$  – энергия активации стадии переноса заряда,  $K$  - константа скорости.

Таким образом, из уравнения (5.44) видно, что с ростом температуры плотность тока при постоянных значениях концентрации деполяризатора при перенапряжении, должна расти по экспоненте. В полулогарифмических координатах  $\ln j = f(\Delta E)$  из уравнения (5.44) находим:

$$\ln j = \ln K - [W_e / RT] + [\beta z F \Delta E / RT] \quad (5.45).$$

Экстраполяция уравнения прямой (5.45) к нулю до пересечения с осью  $\ln j$  дает:

$$\ln j_0 = \ln K - [W_e / RT] \quad (5.46),$$

что позволяет в координатах Аррениуса найти энергию активации электрохимического процесса:

$$d \ln j_0 / d(T^{-1}) = -W_e / R \quad (5.47).$$

Таким образом, из уравнений (5.44 - 5.47) следует, что основным внутренним параметром электрохимической системы, определяющим кинетику, является энергия активации переноса заряда  $W_e$ , которую можно рассчитать по уравнению Аррениуса (5.47) или определить графически из наклона полулогарифмической зависимости токов обмена от обратной температуры  $\frac{d \ln j_0}{dT^{-1}}$ . Зависимость логарифмов токов обмена от обратной температуры для нашей системы представлена на рис. 5.40.

Найденное значение энергии активации стадии переноса заряда  $W_e$  составило  $31,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

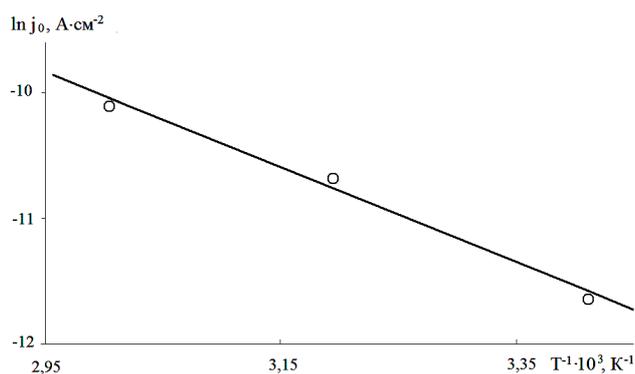


Рис. 5.40. Зависимость логарифмов токов обмена от обратной температуры.

При постоянном перенапряжении  $\Delta E = \text{const}$ , выражение для энергии активации может быть представлено следующим образом:

$$\frac{d \ln j}{dT^{-1}} = -\frac{W}{R} + \beta n F \Delta E / R \quad (5.48)$$

Для всех других перенапряжений энергия активации составит:

$$W_e = W_0 - \beta z F \Delta E \quad (5.49)$$

Из уравнения (5.45) следует, что при  $\ln j = \ln K$ :

$$W_0 = \beta z F \Delta E, \quad (5.50)$$

Реальная энергия активации стадии переноса заряда процесса ионизации серебра в БФК электролите может быть определена несколькими аналитическими и графическими методами: 1) - из уравнения Аррениуса, 2) путем решения системы уравнений, а также 3) графически по точке пересечения пучка прямых в области высоких перенапряжений.

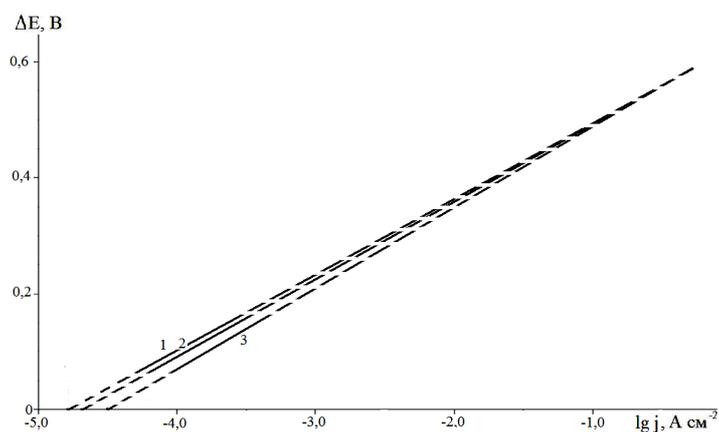


Рис. 5.41. Тафельские участки анодных поляризационных зависимостей на серебре в БФК электролите, при температуре, °С: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60.

Значение энергии активации  $W_0$  рассчитывали аналитически – путем попарного решения системы тафельских уравнений (5.51 - 5.53) при различных температурах:

$$\Delta E_1 = 0,614 + 0,121 \lg j, \quad (5.51)$$

$$\Delta E_2 = 0,615 + 0,134 \lg j, \quad (5.52)$$

$$\Delta E_3 = 0,615 + 0,140 \lg j, \quad (5.53)$$

Были найдены величины энергии активации для каждого значения температуры. Среднее значение  $W_0$  для всего исследуемого диапазона температур составило  $31,1 \pm 0,2$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

Учитывая, что экстраполяция тафельских зависимостей в сторону больших перенапряжений, должна привести к их пересечению в одной точке, то центр пучка прямых будет иметь координаты  $(\Delta E; \lg j)$ , которые можно использовать для графического определения энергии активации, поскольку:

$$\Delta E = \frac{W_0}{\beta z F} \quad (5.54)$$

Значение энергии активации, определенной графически (рис. 5.41) по координатам пучка пересекающихся прямых ( $\Delta E=0,61$ ;  $lgj = -0,05$ ), совпадает с полученным аналитическим методом - путем попарного решения системы тафелевских уравнений (5.51 - 5.53) при различных температурах, и составляет  $W_e=31,1$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

Расчет энергии активации диффузии  $W_d$  по величине тока пика нестационарных поляризационных зависимостей может быть осуществлен исходя из уравнения (5.55) [101]:

$$j_p = 0,446 \frac{[nF]^{3/2}}{(RT)^{1/2}} SD^{1/2}v^{1/2}c_0 \quad (5.55)$$

где  $j_p$  - предельный ток пика, А·см<sup>-2</sup>;  $v$  - скорость развертки потенциала, В·с<sup>-1</sup>;  $S$  - площадь рабочего электрода, см<sup>2</sup>;  $D$  - коэффициент диффузии ионов, см<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>;  $c_0$  - концентрация ионов деполяризатора, моль·л<sup>-1</sup>.

Обозначив все постоянные величины в уравнении (5.55) через константу -  $const$ , получим для тока пика при постоянной скорости развертки:  $j_p = const(D/T)^{1/2}$ , коэффициент диффузии можно подать в виде:  $D = D_0 \exp(-W_d / RT)$ , тогда уравнение (5.55) можно записать:

$$j_p = const \frac{[D_0 \exp(-W_d / RT)]^{1/2}}{T^{1/2}} \quad (5.56),$$

Логарифмируя уравнение (5.56), получим:

$$\ln j_p + \frac{1}{2} \ln T = \ln K - \frac{W_d}{2RT} \quad (5.57),$$

где  $\ln K = \ln const + 1/2 \ln D_0$ .

Энергия активации диффузии была рассчитана из нестационарных поляризационных зависимостей.

Уравнение (5.57), позволяет определить энергию активации диффузии - так как зависимость  $\ln(j_p T^{1/2}) = f(1/T)$  прямолинейна (рис. 5.42), то тангенс угла наклона равен  $-W_d/2R$ . Полученное значение энергии активации диффузии  $W_d = 28$  кДж моль<sup>-1</sup>.

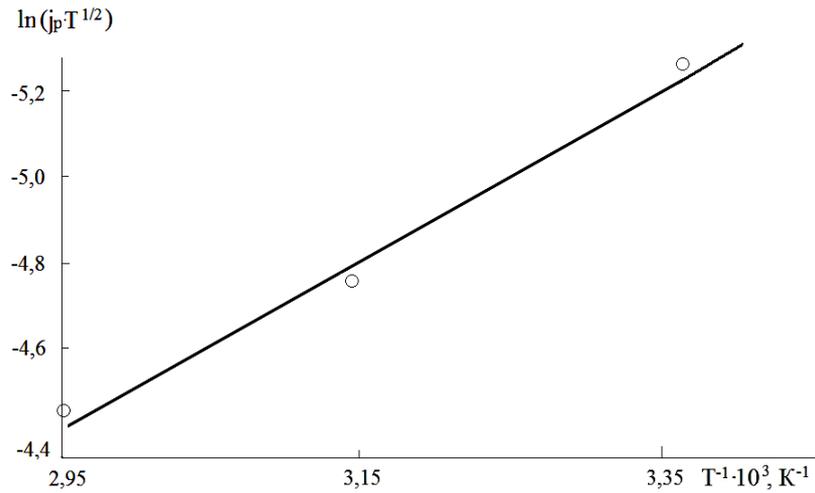


Рис. 5.42. Зависимость  $\ln(j_p T^{1/2})$  от обратной температуры.

При значительном перенапряжении поверхность серебряного анода полностью переходит в пассивное состояние. В таком состоянии ток остается постоянным. Значение энергии активации пассивного растворения серебряного анода рассчитывается из зависимости (рис. 5.43):

$$W_p = -\frac{d \ln j_p}{dT^{-1}} R \quad (5.58)$$

Величина энергии активации пассивации  $W_p$  составила 22,4 кДж моль<sup>-1</sup>.

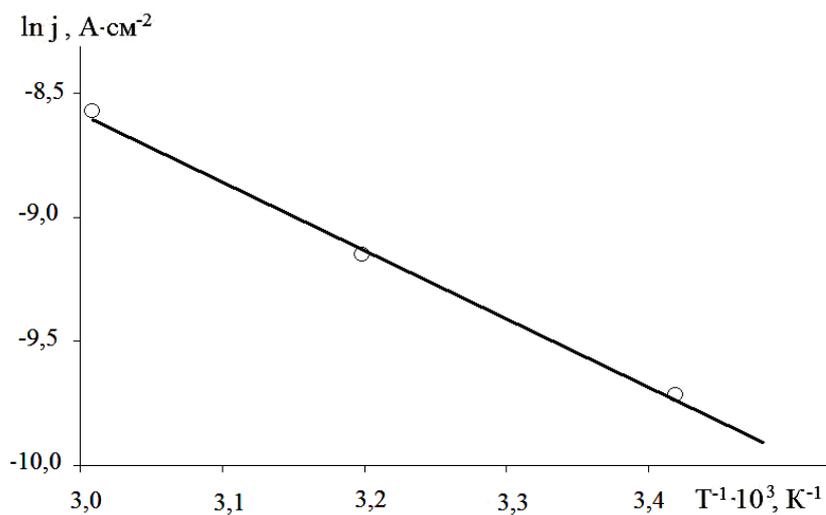


Рис. 5.43. Зависимость логарифма тока пассивации от обратной температуры.

Таким образом, для исследованного процесса анодного растворения серебра в БФК электролите, исходя из уравнения Аррениуса, решения системы уравнений, а также графически по точке пересечения пучка прямых, найдена реальная энергия активации стадии переноса заряда процесса ионизации серебра. Ее значения полученные тремя методами, практически совпадают, составляя  $31,3 \pm 0,2$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

Энергия активации процесса диффузии, рассчитанная по величинам токов пика из нестационарных поляризационных зависимостей, составляет 28,0 кДж·моль<sup>-1</sup>, энергия активации процесса диффузии ионов серебра(I) через оксидную пленку составляет 22,4 кДж·моль<sup>-1</sup>.

Анализ рисунка 5.44, на котором изображена зависимость энергии активации от потенциала электрода дает возможность понять кинетику процесса анодного растворения серебра.

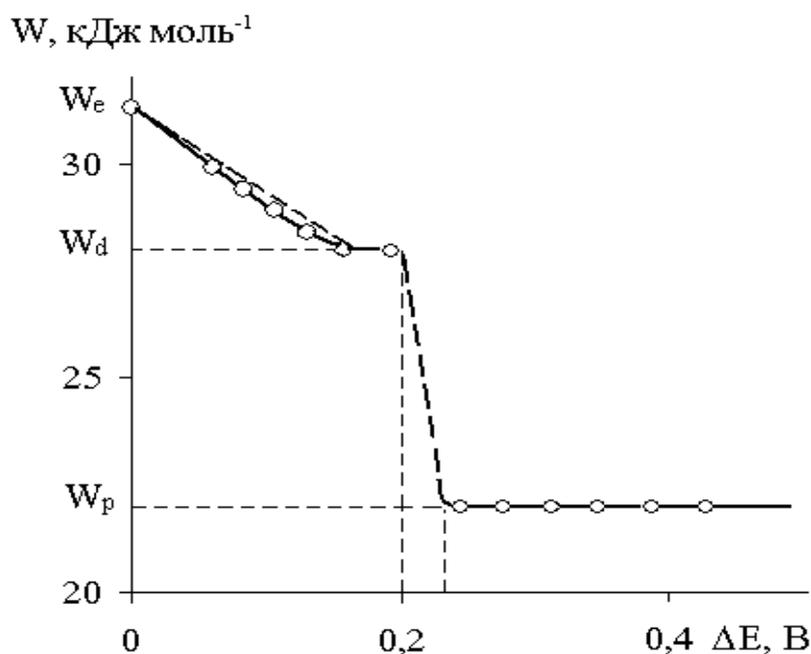


Рис. 5.44. Зависимость энергии активации от перенапряжения.

Процесс анодного растворения серебра кроме переноса заряда и диффузии ионов  $Ag^+$  в объем раствора включает несколько последовательных стадий иного характера. Совокупность этих стадий называют декристаллизацией, происходят такие процессы как: выход атома из кристаллической решетки в полукристаллическое состояние, образование адатома, его

поверхностная диффузия и т.д. Кинетика и механизм декристаллизации в значительной степени определяется состоянием поверхности электрода [119]. Также при значительных перенапряжениях растворения серебра происходит через пленку оксида, сопровождающегося переносом ионов серебра сквозь эту пленку.

Энергия активации является важной характеристикой электродного процесса, скорость которого, как известно, определяется не только смещением потенциала от равновесного значения, но и строением двойного электрического слоя и составляющих, которые определяют и влияют на его устройство. То есть, формально энергия активации зависит от  $\psi'$ -потенциала, который зависит от концентрации раствора, и от присутствия в нем веществ способных адсорбироваться на электроде. В общем случае реальная и формальная энергия активации может включать энергию активации стадии переноса заряда, энергию активации адсорбции, диффузии и зависеть как от перенапряжения, так и от степени заполнения поверхности электрода адсорбированными частицами [155-164].

Установленная экспериментально реальная энергия активации процесса ионизации серебра в БФК электролите и вычисленная по уравнению Темкина совпадают до перенапряжения порядка 150 мВ, поэтому в этом интервале процесс контролируется стадией переноса заряда. При перенапряжении 150-200 мВ процесс контролируется смешанной кинетикой, от 200 до 350 мВ - диффузией ионов в объеме электролита, а затем при образовании оксидной пленки - диффузией ионов серебра в твердой фазе оксида (рис.5.44).

Таким образом, на основе анализа вольтамперных зависимостей скорости ионизации серебра от температуры, определены составляющие энергии активации растворения серебра в БФК электролите.

Из полученных значений энергий активации следует, что достижение повышения растворимости  $Ag_2O$  в электролите позволяет облегчить процесс ионизации серебра при высоких перенапряжениях.

## **РАЗДЕЛ 6. ПРАКТИКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БФК ЭЛЕКТРОЛИТА. ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА И РЕЖИМА ЭЛЕКТРОЛИЗА**

### **§ 6.1. Технологические параметры получения серебряных покрытий**

Серебрение электроотрицательных металлов является сложной задачей, так как из-за контактного выделения серебра не достигается надежное сцепление электрохимически осажденного серебра с материалом основы.

Причины образования слабо связанных с поверхностью слоев серебра на химически активных металлах в электролитах серебрения рассмотрены в [165]. Показано, что исключить этот эффект и улучшить адгезию электролитических осадков серебра можно путем подготовки поверхности или введения в электролит некоторых органических добавок, предложен подход к подбору последних.

Прочное сцепление между основным металлом и серебряным покрытием достигается либо амальгамированием, либо предварительным нанесением серебряного покрытия из разбавленного по ионам серебра электролита и концентрированного по цианидам [5, 166]. Амальгамированию успешно подвергаются медь и ее сплавы, не содержащие значительных количеств никеля. Для амальгамирования можно пользоваться следующими растворами (г·л): 1)  $\text{HgCl}_2$  – 7.5,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 4.0; 2)  $\text{HgO}$  – 75,  $\text{NaCl}$  – 60; 3)  $\text{K}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$  – 5-10,  $\text{KCN}$  – 10-20.

В литературе имеются указания на особые случаи серебрения изделий из меди и ее сплавов [9]. Так, Х.Шиффнер и Х.Купферберг для получения хорошего сцепления электролитического серебра с медными деталями, предлагают после обезжиривания обрабатывать

поверхность в течение 1-1.5 минут в хромовой смеси с последующей промывкой в 5-15%-ном растворе серной кислоты; образующаяся на поверхности меди пассивная пленка не дает контактно выделяться серебру, но не препятствует осаждению металла.

При серебрении изделий из железа, никеля и их сплавов необходимо осаждают тонкую пленку серебра из высокоцианистой ванны предварительного серебрения. Для осаждения такого слоя серебра рекомендуются электролиты следующего состава (г/л) и режимы процесса:  $\text{AgCN} - 3.7-5.2$ ;  $\text{KCN} - 75-90$ ; температура  $- 20-30^{\circ}\text{C}$ ;  $D_k - 1.6-1.7\text{A}\cdot\text{дм}^{-2}$ . Для «мгновенного» покрытия стали в электролит вводят медь, например (г/л):  $\text{AgCN} - 1.9$ ;  $\text{CuCN} - 11.2$ ;  $\text{KCN} - 90$ ; температура  $- 20-30^{\circ}\text{C}$ ;  $D_k - 1.6-2.7\text{A}\cdot\text{дм}^{-2}$ . После этого наносят второй слой из электролита ранее указанного состава. Обычно подслоем осаждают в течение 15-25 сек.

При осаждении серебра на хромоникелевую нержавеющую сталь с содержанием никеля около 2% рекомендуется предварительное осаждение никеля в течение одной минуты при начальном «толчке» тока  $6.0-8.0\text{A}\cdot\text{дм}^{-2}$ , затем ведется осаждение меди в течение 30 сек из цианистого электролита при  $D_k=3.0\text{A}\cdot\text{дм}^{-2}$  или из электролита, содержащего 200-250 г/л сернокислой меди, 50-75 г/л серной кислоты и 7-10 мг/л этилового спирта. Меднение проводится при плотности тока  $1-2\text{A}\cdot\text{дм}^{-2}$ , комнатной температуре, в течение 1-1.5 мин.

Осаждение серебра из высокоцианистой ванны осуществляется в течение 30-60 сек при  $D_k=3.0\text{A}\cdot\text{дм}^{-2}$  и после этого изделия серебрятся в обычной ванне. Во всех случаях серебрения изделия завешиваются под током и во всех случаях рекомендуется высокая первоначальная плотность тока, в 2-5 раз превышающая рабочую, для того, чтобы подавить контактный обмен.

Применение описанных выше методов подготовки поверхности разных материалов перед серебрением позволяет обеспечить высокую прочность сцепления покрытия с основным материалом, однако с применением ядовитых профессионально вредных веществ и операций (цианистое меднение, серебрение, амальгамирование). Поэтому основной задачей в разработке технологии серебрения является создание технологий и электролитов, исключающих применение токсичных веществ.

Одной из особенностей процесса серебрения является значительное влияние различных факторов (состава электролита и режима процесса) на твердость серебряных осадков. Так в работах

[27,166] было показано, что с увеличением содержания в электролите свободного цианида и поташа твердость покрытия уменьшается. Изменение плотности тока в обычно принятых пределах не оказывает значительного влияния на твердость. Введение в электролит гипосульфита и сероуглерода резко повышает твердость серебра в 1.5-2 раза. Известно [166], что для электролитического серебра характерно «старение», выражающееся в падении с течением времени твердости серебра даже при комнатной температуре. Характерно чрезвычайно сильное падение твердости у осадков, полученных при более высоких плотностях тока. У осадков, полученных при малых плотностях тока, твердость снижается гораздо в меньшей степени. В основном снижение твердости происходит в течение 1-3 месяцев, после чего, последняя стабилизируется. По мнению некоторых авторов [27] причиной изменения твердости серебра во времени является разрушение внедренных в кристаллическую решетку примесей, аналогичное разрушению примесей при отпуске металлов.

Нами исследованы условия получения серебряных покрытий в исходном электролите на серебре, платине, а также материалах, которые широко применяются при изготовлении корпусов интегральных схем - никеле, коваре, меди и ее сплаве с оловом.

### **6.1.1. Методы подготовки поверхности материала образцов перед нанесением функциональных серебряных покрытий**

Примененные методы подготовки поверхности разных материалов перед серебрением позволили обеспечить высокую прочность сцепления покрытия с основным материалом без применения ядовитых профессионально вредных операций (цианистое меднение, серебрение, амальгамирование) [113].

Функциональные серебряные покрытия получали на образцах, представляющих собой пластинки из меди, никеля и ковара, площадью  $2\text{см}^2$ . Перед нанесением серебряных покрытий все образцы предварительно обезжиривали электрохимическим способом в электролите следующего состава: едкий натр, натрий углекислый, тринатрийфосфат по  $25\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$  и смачиватель 10%-ный раствор ОС-20. Обезжиривание проводили при плотности тока  $5\text{А}\cdot\text{дм}^{-2}$ , температуре  $55^\circ\text{C}$ , в течение 5 мин. на катоде и 1 мин. на аноде. Вспомогательным электродом служил лист никелевой фольги.

#### **6.1.1.1. Подготовка поверхности меди и ее сплавов перед нанесением серебряных покрытий**

Медные электроды и электроды из медно-оловянного сплава обрабатывали в растворе для блестящего травления, состоящем из кислот, г·л<sup>-1</sup>: ортофосфорной – 940, азотной – 280 и 250 уксусной с добавкой 0.25 тиомочевины, при комнатной температуре в течение 1 минуты, промывали и активировали в течение 2 минут в растворе соляной кислоты (1:1 по объему). Образцы ковара после обезжиривания обрабатывали в течение 2 минут в растворе бисульфата натрия - 60г·л в присутствии 10%-ного раствора ОС-20 - 0.05 мг·л<sup>-1</sup> при комнатной температуре, промывали и в течение 30 минут выдерживали в 0.05%-ном растворе сернокислого натрия.

#### **6.1.1.2. Подготовка поверхности никеля и его сплавов перед нанесением серебряных покрытий**

Никелевые образцы после обезжиривания травили в течение 2 минут в растворе соляной кислоты (2:1), промывали и выдерживали в 20%-ном растворе лимонной кислоты в течение 30 минут. На подготовленные таким образом образцы при температуре 55<sup>0</sup>С наносили 6-8мкм покрытие серебра при различных плотностях тока из электролитов, приготовленных разными способами.

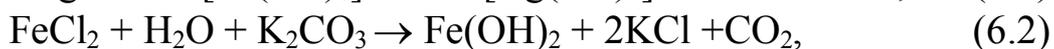
#### **6.1.2. Методы оценки качества полученных покрытий**

Оценка качества полученных покрытий осуществлялась визуально и при помощи электронного сканирующего микроскопа LEO-435VP (Германия). Контроль прочности сцепления и пористости серебряных покрытий, полученных на изучаемых подложках, проводился по ГОСТ 9-302-88. Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3. Перед проведением контроля образцы выдерживали до температуры помещения, обезжиривали этиловым спиртом, а затем промывали дистиллированной водой и высушивали фильтровальной бумагой. Прочность сцепления была определена методом нанесения рисок. Пористость покрытий определяли методом наложения фильтровальной бумаги, смоченной раствором, в (г·л<sup>-1</sup>): K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] - 3, NaCl - 10. Микротвердость покрытия определяли методом вдавливания алмазной пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине между противоположными гранями 136<sup>0</sup> под нагрузкой. Выход по току определяли при помощи медного кулонометра.

## § 6.2. Получение функциональных серебряных гальвано-покрытий

Для приготовления рабочих растворов использовали реактивы квалификации "х.ч." и "ч.д.а." и бидистиллированную воду. Все реактивы предварительно были перекристаллизованы. Величина pH составляла  $7.0 \pm 0.1$  и корректировалась борной кислотой.

Электролит готовили двумя способами. При составлении электролита по методике, изложенной в [1,5], применяли следующие исходные компоненты: свежесажненное хлористое серебро, железистосинеродистый калий и поташ. Последние компоненты брали в 3 раза больше, чем хлористого серебра. Поташ и желтую кровяную соль растворяли отдельно и нагревали до кипения. После кратковременного кипячения оба раствора сливали в емкость с хлористым серебром и кипятили, защитив от света, в течение 1.5–2ч. В период кипячения происходят следующие реакции:



Образовавшийся гидрат окиси железа (II) бурого цвета переводили в  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  перекисью водорода, осаждали и отфильтровывали. Отфильтрованный электролит имеет светло-желтый цвет. Полученный раствор анализировали на содержание серебра (I) и железа (II).

Кроме того, для сравнения с исследуемым электролитом, раствор также готовился непосредственно из дицианоаргентата калия. Навеску  $\text{KAg}(\text{CN})_2$  растворяли в бидистиллированной воде. В полученные различными способами растворы вводили боратно-фосфатно-карбонатный буфер, который повышал ионную силу раствора и стабилизировал состояние ионов в объеме электролита и в прикатодных слоях в процессе электролиза.

На подготовленные образцы при температуре  $55^\circ\text{C}$  наносили серебряное покрытие толщиной 7-8 мкм при различных плотностях тока из БФК электролитов с концентрацией по серебру  $0.125 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , приготовленных различными способами: предложенный нами первый (I) – на основе  $\text{AgCl}$  и железистосинеродистого калия, второй (II) – на основе  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ .

Покрyтия на образцах из серебра и платины во всех случаях были серебристо белого цвета, мелкокристаллические, без пригаров и пятен в диапазоне плотностей тока от 0.5 до 1.5 А·дм<sup>-2</sup>. На подложке из меди и сплава CuSn покрyтия получались плотные, равномерно распределенные по поверхности и однородные по структуре.

На рис.6.1. показаны результаты микроскопического анализа серебряных покрyтий, полученные на основе из сплава меди с оловом при различных плотностях тока в растворе II. Из рис.6.1, а видно, что осадок серебра, полученный при низких плотностях тока (0.5А·дм<sup>-2</sup>), имеет равномерную плотноупакованную мелкокристаллическую структуру.

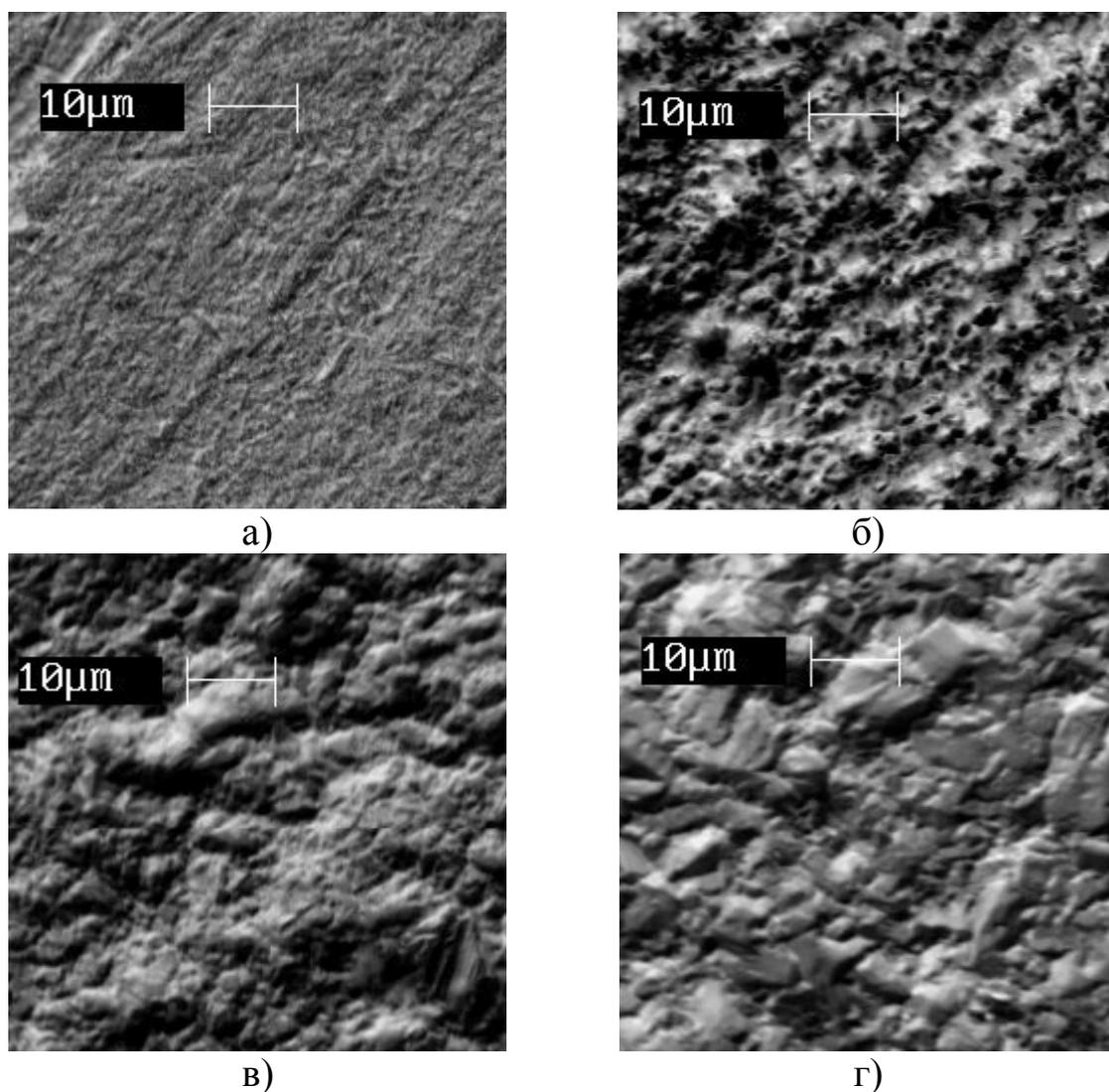


Рис. 6.1. Фотографии микроструктуры серебряных покрyтий, полученных на сплаве CuSn (0.15%) при различных плотностях тока, А·дм<sup>-2</sup>: а - 0.5; б - 0.75; в - 1.0; г - 1.25. Температура 55°С.

С ростом плотности тока структура покрытия становится более крупнокристаллической.

Так, при плотности тока  $0.75 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$  (рис.6.1, б) на поверхности серебра наблюдаются отдельные разрозненные кристаллы, практически одинакового размера.

С увеличением плотности тока до  $1.0 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$  (рис.6.1, в) структура покрытия становится плотноупакованной, однако размер кристаллов крупнее, чем при низких плотностях тока.

При дальнейшем повышении плотности тока до  $1.25 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$  (рис. 6.1, г) структура покрытия становится крупнокристаллической, величина отдельных кристаллов достигает нескольких  $\text{мкм}^2$ .

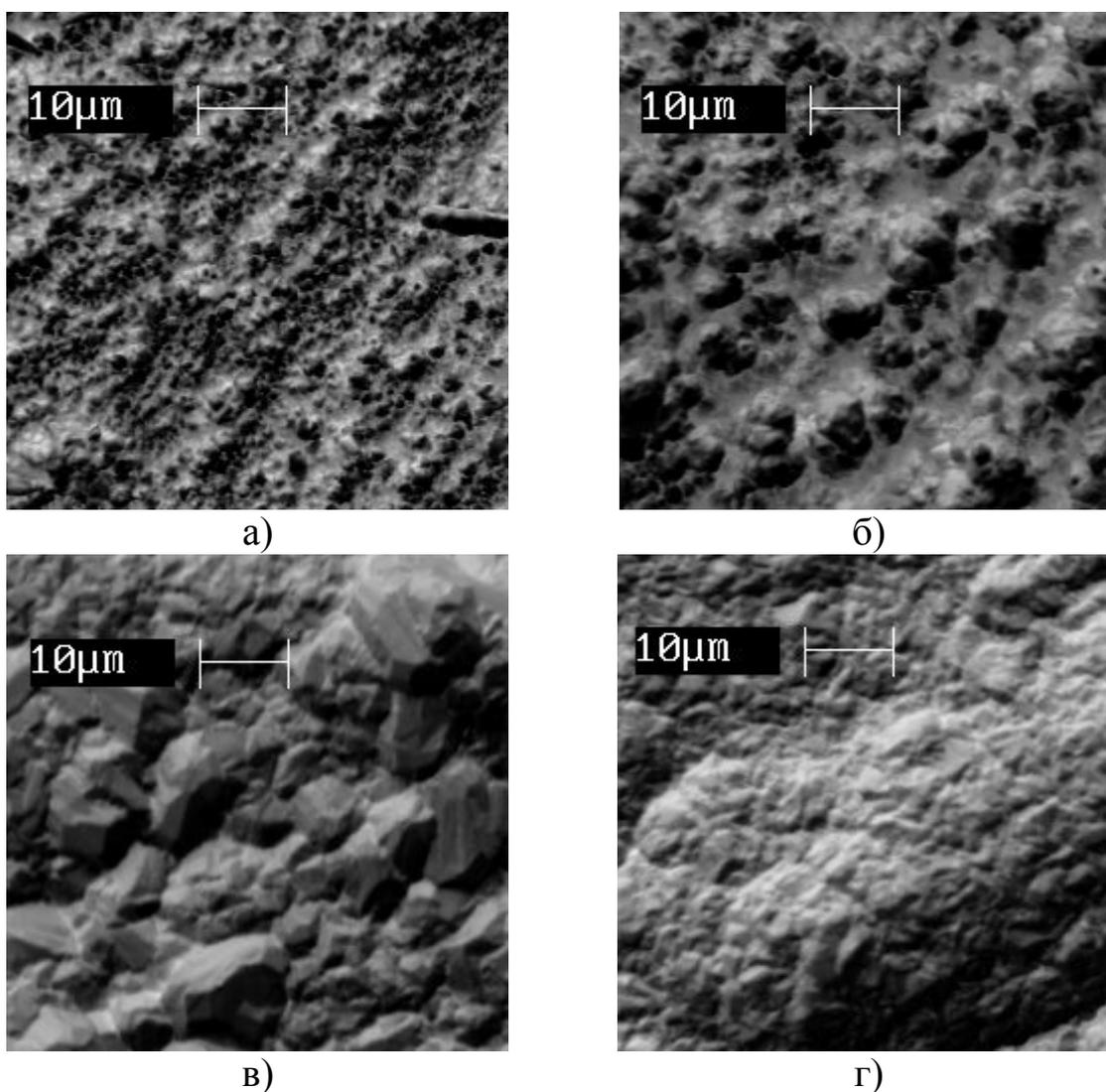


Рис.6.2. Фотографии микроструктуры серебряных покрытий, полученных на никеле при различных плотностях тока,  $\text{А}\cdot\text{дм}^{-2}$ : а - 0.5; б - 0.75; в - 1.0; г - 1.25. Температура  $55^\circ\text{C}$ .

Аналогичная картина наблюдалась при получении серебряных покрытий из этих же электролитов на никелевой основе только при высоких плотностях тока (рис.6.2, в и г). При низких плотностях тока (0.5 и 0.75 А·дм<sup>-2</sup>) (рис.6.2, а и б) покрытия были рыхлые, неоднородные, на поверхности наблюдались отдельные кристаллы или группы кристаллов, что, очевидно, связано с затруднением образования зародышей кристаллов серебра.

Неравномерная рыхлая структура и неоднородное распределение наблюдалось у покрытий на подложке из ковара. В этом случае, очевидно, необходимо дорабатывать технологию подготовки поверхности перед нанесением серебра.

### 6.2.1. Определение выхода по току

Качественные покрытия (визуально) и высокий (97-98%) выход по току на медной и никелевой подложке получались при плотности тока 0.75 - 1.25 А·дм<sup>-2</sup> в обоих исследованных электролитах. На коваре при плотности тока 1.5 - 1.7 А·дм<sup>-2</sup> в электролите I покрытие было несколько лучше чем в электролите II.

В таблицах 6.1. и 6.2 приведены результаты исследования выхода по току серебра в зависимости от плотности тока в исследованных электролитах.

Таблица 6.1.

Значения выхода по току (Вт,%), полученные при разных плотностях тока на различных положениях в электролите I.

Материал подложки	Плотность тока, А·дм <sup>-2</sup>				
	0,5	1,0	1,25	1,5	2,0
Медь	92,44	98,4	97,5	96,97	96,19
Никель	99,1	97,8	96,8	95,8	90,7
Ковар	70,97	72,76	71,6	80	87,99

Таблица 6.2.

Значения выхода по току (Вт,%), полученные при разных плотностях тока на различных положениях в электролите II.

Материал подложки	Плотность тока, А·дм <sup>-2</sup>				
	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5
Медь-олово	92,42	95,53	79,3	74,54	67,1
Никель	89,4	91,0	87,2	78,7	69,2
Ковар	85,1	83,8	79,4	71,5	67,1

Как видно из таблицы 6.1, использование электролита I позволяет получать качественные покрытия на меди и никеле с высоким выходом по току (92 – 96%) во всем диапазоне исследованных плотностей тока. Низкий выход по току при малых плотностях тока на коваре может быть связан с затруднениями образования центров кристаллизации в электролите II (табл.6.2.) выход серебра по току при рабочих плотностях тока ( $1.0\text{--}1.5\text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$ ) несколько ниже, чем в электролите I, что, очевидно, связано с выделением водорода при достижении предельного диффузионного тока.

### 6.2.2. Определение качества серебряных покрытий

Проведен контроль прочности сцепления и пористости серебряных покрытий, полученных на изучаемых подложках, и определена микротвердость [113].

Перед проведением контроля образцы выдерживали до температуры помещения, обезжиривали этиловым спиртом, а затем промывали дистиллированной водой и высушивали фильтровальной бумагой.

Прочность сцепления определяли методом нанесения рисок. Высокая прочность сцепления покрытия с металлом основы была зафиксирована на меди и ее сплаве с оловом, серебре и платине, полученных в растворе I. В растворе II покрытия на меди и сплаве CuSn в некоторых случаях отслаивались. Прочно сцепленные серебряные покрытия наблюдались во всех случаях на никелевой подложке. Покрытия же, полученные на коваре, как из I так и из II электролитов, при проведении контроля отслаивались от основы.

Пористость покрытий определяли методом наложения фильтровальной бумаги, смоченной раствором, в г·л<sup>-1</sup>:  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  - 3, NaCl - 10.

Покрытия, полученные на меди и сплаве CuSn, полученные при плотностях тока  $0.75 - 1.25\text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$  в электролите I, при толщине 6-8 мкм, были практически беспористыми. Покрытия, полученные в электролите II при таких же условиях, имели поры. Только при повышенных плотностях тока среднее число пор покрытия в электролите I составляло 3-5 пор на  $1\text{ см}^{-2}$ . На никеле и коваре во всех случаях были замечены поры.

Микротвердость полученных покрытий определялась на приборе ПМТ-3 при давлении  $p = 50\text{ г}$ .

Результаты измерений сведены в таблицу 6.3. Из таблицы видно, что микротвердость серебряных покрытий, полученных при низких плотностях тока, имеет близкие значения. При более высоких плотностях тока ( $1.0 - 1.5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ ) микротвердость покрытий, полученных из электролита I была несколько выше чем из электролита II.

Наблюдалась высокая коррозионная стойкость покрытий, полученных в электролите I. При выдержке образцов с покрытием в воздушной атмосфере в течение года, не было замечено изменения цвета и физико-химических свойств, что свидетельствует о высокой коррозионной стойкости данных покрытий.

Таблица 6.3.

Микротвердость покрытий  $H_v$ , полученных на различных подложках при разных плотностях тока ( $h$  - глубина отпечатка).

Плотность тока, $\text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$	Электролит I				Электролит II			
	медь		никель		медь-олово (Sn – 0.15%)		никель	
	$H_v$ , $\text{кг} \cdot \text{мм}^{-2}$	$h$ , мкм	$H_v$ , $\text{кг} \cdot \text{мм}^{-2}$	$h$ , мкм	$H_v$ , $\text{кг} \cdot \text{мм}^{-2}$	$h$ , мкм	$H_v$ , $\text{кг} \cdot \text{мм}^{-2}$	$h$ , мкм
0,50	67	5,1	70	4,8	67	5,0	62	5,7
0,75	70	5,4	70	5,1	68	5,0	63	5,5
1,00	74	5,0	71	5,5	88	4,1	88	4,5
1,25	90	4,0	82	4,4	77	4,7	77	4,7
1,50	88	4,2	60	5,7	72	4,9	70	5,2
2,00	65	5,3	50	6,1	60	5,5	58	5,9

Срок эксплуатации электролита I с применением серебряных анодов (в чехлах) без корректировки составляет 6 месяцев и при корректировке по основным компонентам около 3 лет, а электролита II – при использовании подслоя золота под серебро – больше 4 лет.

В ваннах серебрения, эксплуатируемых месяцами, могут накапливаться карбонаты калия, которые можно удалить цианидом бария, при большой их концентрации необходимо частично заменять ванну и проще извлечь серебро из раствора любым способом.

Таким образом, в боратно-фосфатно-карбонатном электролите, полученном способом I, на различных подложках (платина, серебро, медь, сплав CuSn, никель, ковар) получены качественные серебряные

покрытия с высокими антикоррозионными свойствами, микротвердостью, малой пористостью, хорошо сцепленные с металлом основы.

Данный электролит рекомендован к использованию в технологических процессах электроосаждения серебра, в частности для изготовления изделий микроэлектроники без применения подслоя золота и успешно прошел производственные испытания.

### **§ 6.3. Корректировка, регенерация и утилизация БФК электролита серебрения**

В практике серебрения часто возникает необходимость регенерации серебра из отработанных электролитов и удаления серебряных покрытий с забракованных деталей [167].

Некачественные серебряные покрытия удаляют электрохимическим растворением их в электролите серебрения или растворе, содержащем 50-70 г/л KCN, при 15-35<sup>0</sup>С и  $j_a=0.3-0.5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ . В качестве катодов используют угольные, графитовые или стальные (марки 12Х18Н9Т) пластины. Последние допускается применять как аноды в ваннах серебрения [5,113].

С изделий из медных сплавов серебро удаляют в конц. HNO<sub>3</sub>, а также в смеси H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub> в соотношении объемов 19:1 при 60-80<sup>0</sup>С [113].

Существует несколько способов извлечения серебра из отработанного и испорченного электролита:

– к электролиту серебрения добавляют 50-100 г/л едкого натра, и погружают цинковый и серебряный (или медный) электроды, накоротко замкнутые; при этом серебро полностью выделяется на электродах в виде губки. Полученное губчатое серебро может быть снова использовано для приготовления электролита [47].

– в ванну с отработанным электролитом помещают две пластины из коррозионностойкой стали и едут электролиз при комнатной температуре и при плотности тока 0.5 А·дм<sup>-2</sup>. На катоде осаждается серебро, слабо соединенное с коррозионностойкой сталью. Анод покрывается темным шламом, который необходимо через определенное время удалять стальной щеткой. Таким способом можно утилизировать до 80% серебра. Оставшееся в ванне серебро выделяют химически, добавляя небольшими порциями при постоянном перемешивании алюминиевый порошок. Оседающий серебряный шлам, отфильтровывают, тщательно промывают 5%

NaOH, затем чистой водой [10]. Полученное таким способом серебро может служить в качестве сырья для подготовки новой ванны серебрения.

– способ, касающийся ванн, не содержащих избытка цианид-ионов, позволяющий выделить серебро в виде хлорида, добавляя соляную кислоту. Однако в этом случае есть опасность выделения сильно токсичного цианистого водорода.

Серебро предлагается также извлекать из отходов цианистых электролитов и промывных вод с помощью анионоактивных смол, например, анионита АВ16Г в сульфатной форме [5].

#### **§ 6.4. Снятие некачественных покрытий серебра с медных подложек**

Существует ряд способов химического удаления покрытий и прямого получения серебра. Так, с деталей, изготовленных из меди и ее сплавов, серебро удаляют в растворе, содержащем от 4 до 9 объемных долей  $H_2SO_4$  и 1 долю  $HNO_3$ . Температура раствора 20-100°C, время выдержки зависит от толщины серебряного покрытия. Детали в такой раствор загружают сухими, без следов воды и масел (во избежание перетравливания). Плотность загрузки - до 25  $дм^2 л^{-1}$ . Указанный раствор используется один раз. Детали после снятия серебра промывают в концентрированной  $H_2SO_4$ , воде, проточной воде.

Когда концентрация ионов Ag превысит произведение растворимости  $Ag_2SO_4$ , в осадок выпадет белый порошок сульфата серебра. Для дальнейшего использования требуется получить хлористое серебро, с этой целью раствор разбавляется водой до полного растворения  $Ag_2SO_4$ , и добавляется раствор NaCl до полного осаждения AgCl; осадок многократно промывается дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Полученный AgCl может использоваться как для приготовления AgSCN для электролитического серебрения, так и для прямого получения серебра.

При получении роданистого серебра (AgSCN), тщательно промытый осадок AgCl растворяется в концентрированном (500  $г л^{-1}$ ) растворе KSCN с расчетом 150 г AgCl на 1 л раствора. При наличии нерастворимого осадка необходима фильтрация. После приготовления раствора производится его десятикратное (остаточная концентрация серебра 0,65  $г л^{-1}$ ) или двадцатикратное (остаточная

концентрация серебра 0,085 г·л<sup>-1</sup>) разбавление дистиллированной водой. Выпавший осадок роданида серебра AgSCN декантируется и промывается водой.

Прямое получение серебра может быть осуществлено путем сплавления высушенного AgCl с содой по реакции:



Реакция проводится при 1100<sup>0</sup>С. При этом получают слитки серебра, чистотой не менее 99,9%.

Металлическое серебро той же чистоты может быть получено и электрохимическим путем. Катодное выделение серебра после химического растворения покрытий производится путем его электроосаждения на катоде, выполненном из предварительно посеребренной нержавеющей стали, в ванне с нерастворимыми анодами.

В нашей работе [168] предложен роданистый электролит и режим для селективного растворения серебряных покрытий с отбракованных изделий из медных сплавов. Показана возможность использования электроосажденного серебра, полученного в ходе катодного процесса, в ваннах основного серебрения в качестве анода.

Состав электролита (в г·л<sup>-1</sup>): AgSCN (в пересчете на металл) - 30-80; KSCN - 300-400; Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - 100-130; KOH - 60-100. Рабочий интервал рН 13,5 – 2,0: напряжение на ванне подбирается экспериментально и составляет 1,5 – 3,0 В, температура 8-30<sup>0</sup>С. Электролит готовится простым растворением реактивов. Серебро вводится в виде AgSCN.

Так как на аноде происходит выделение кислорода по реакции:



то вследствие этого раствор постоянно подкисляется (уменьшается рН). Для уменьшения числа корректировок в электролит вводятся буферирующие вещества (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + KOH). В таком электролите уменьшение рН до нижнего предела (~2) наблюдается после пропуска ~ 44 А·час·л<sup>-1</sup>, что позволяет выделить 150-160 г серебра. В электролитах без буферирующих веществ рН до 2 падает после 15 А·час·л<sup>-1</sup>.

В ходе процесса постоянно уменьшается концентрация серебра, поэтому проведение процесса при контролируемом напряжении на ванне предпочтительно (Примечания: 1) по завершению рабочего дня катод рекомендуется извлечь из ванны, окунуть на 10-15 минут в 10% раствор KSCN и промыть в воде; 2) графитовые аноды способствуют образованию шлама, поэтому электролит требует периодической фильтрации; 3) корректировка pH электролита производится введением начальных количеств буферирующих веществ; 4) корректировка электролита по серебру производится добавлением AgSCN).

Поскольку перечисленные методы (высокоцианистая ванна, смесь сильно концентрированных кислот и т.д.) являются экологически небезопасными, то и на сегодняшний день существует проблема снятия серебра с забракованных деталей из меди и медных сплавов.

Электрохимический способ регенерации серебра, по нашему мнению, является экологически более чистым по сравнению с химическим, так как применяются нетоксичные и неагрессивные реактивы. Кроме того, с использованием этого метода практически отсутствует подтравливание медной основы. Метод основан на одновременном анодном растворении серебряного покрытия и катодном восстановлении комплексов серебра до металла. Для указанных целей применяемый электролит должен обеспечить активное растворение серебра и значительную поляризацию анодного растворения основы. Последнее достигается за счет пассивации основы в данном электролите. Кроме того, необходимость получения плотного катодного осадка серебра предполагает присутствие комплексов серебра в электролите.

Большой научный и практический интерес представляет исследование процессов электрохимического растворения серебряного покрытия с изделий из меди и ее сплавов с возможностью дальнейшего использования основы. Возможность использования электроосажденного серебра, полученного в ходе катодного процесса, в ваннах основного серебрения в качестве анода, либо для получения рафинированного серебра или соединений серебра, пригодных для корректировки ванны, также представляет большой интерес.

В качестве базового электролита для достижения указанных целей выбран роданистый электролит, содержащий  $300 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$  роданистого калия и  $20\text{-}30 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$  серебра (в виде AgSCN или AgNO<sub>3</sub>).

В указанном электролите наблюдаются высокие плотности анодного тока, достигающие  $8 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$  с выходом по току, близком к 100%, а плотность катодного тока -  $1,0 - 1,5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ . Из указанного электролита можно осадить качественные серебряные покрытия толщиной до 100 мкм (около  $10 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-2}$ ). Кроме того, роданистый электролит является нетоксичным.

Вольтамперометрические исследования процесса растворения были проведены при помощи потенциостата ПИ-50-1 с программатором ПР-8 для серебряных образцов, а также для образцов материалов подложки - меди, латуни, нейзильбера.

Поляризационная кривая серебра представлена на рис.6.3, из которого видно, что активное растворение серебра проходит в области потенциалов, положительнее  $+0,1 \text{ В}$ , а достаточной зоной активного растворения серебра является  $+0,1 - +0,3 \text{ В}$ . В указанной зоне потенциалов не должно происходить активного растворения компонентов основы.

Как показали результаты исследований по растворению меди в роданистых растворах, значительная скорость электрохимического растворения меди наблюдается при концентрациях  $\text{KSCN}$ , превышающих  $500 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ . При меньших концентрациях  $\text{KSCN}$ , как следует из данных инверсионной вольтамперометрии (рис. 6.4), происходит анодное образование лишь трудно растворимой пленки  $\text{CuSCN}$ . Площадь анодного образования пленки несколько больше катодного восстановления  $\text{CuSCN}$  до  $\text{Cu}$ , то в электролите в некоторой мере происходит химическое растворение пленки  $\text{CuSCN}$  с образованием роданистых комплексов меди. Однако, такие количества меди существенно не влияют на катодный процесс электроосаждения, ввиду того, что потенциалы выделения серебра и меди в роданистых электролитах различаются на  $0,3-0,4 \text{ В}$ .

В указанной области потенциалов не должно происходить активного растворения как компонентов основы из медных сплавов (меди, цинка, никеля) так и самого сплава в целом (латуни, нейзильбера). Однако, как следует из данных, представленных на рис. 6.5 – 6.8 (кривые 1), в роданистом электролите без добавок со значительной скоростью происходит активное растворение никеля и цинка; латуни и сплава МНЦ. Например плотность тока анодного растворения цинка при  $E=0,1 \text{ В}$  составляет  $27 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ , а латуни при том же потенциале –  $12 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ , это приводит к тому, что после снятия серебряного покрытия поверхность основы становится черной и для ее дальнейшего использования требуется

обработка путем крацевания и полировки, а электролит обильно загрязняется анодным шламом.

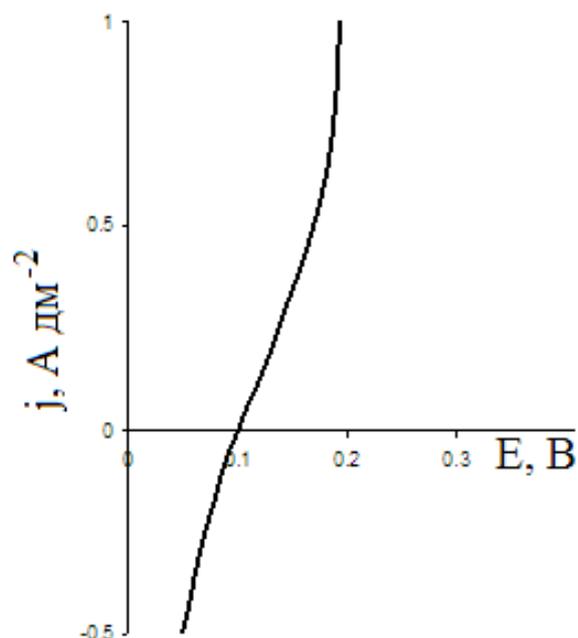


Рис.6.3. Поляризационная кривая серебра в электролите состава ( $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$ ):  $\text{AgNO}_3$  ( в пересчете на металл) – 30;  $\text{KSCN}$  – 300.

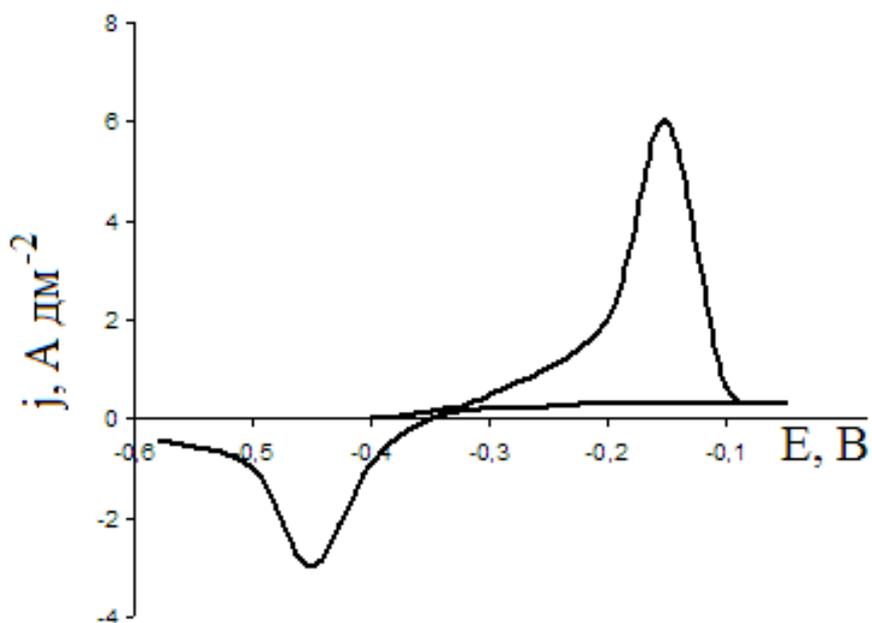


Рис. 6.4. Циклическая вольтамперная кривая меди в растворе  $\text{KSCN}$  (концентрация  $300 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ ).

Во избежание указанных неудобств, в качестве пассиватора нами предлагается использовать трифосфаты натрия или калия в концентрациях 70-100 г · л<sup>-1</sup>. Вводимые фосфат ионы, как видно из рис. 6.5 – 6.7 (кривые 2) резко снижают активное растворение цинка, и в большей мере - латуни.

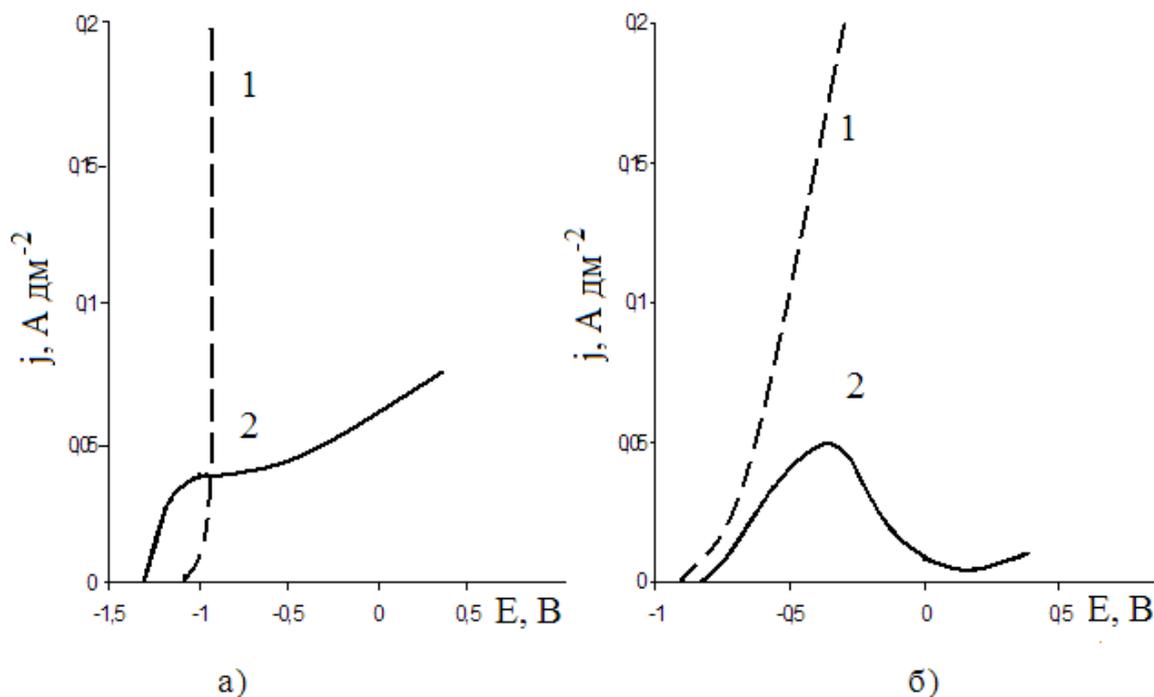


Рис. 6.5. Анодные поляризационные кривые цинка (а) и латуни (б) в роданистых электролитах без добавок (кр.1) и с добавкой тринатрийфосфата 70 г · л<sup>-1</sup> (кр.2).

Из данных экспериментов следует, что снятие серебряного покрытия следует проводить в области потенциалов +0,2 – +0,3В. Это достигается проведением процесса при контролируемом напряжении между катодом и анодом. Для благоприятного проведения указанного процесса достаточно, чтобы напряжение на ванне составляло 0,5В.

Такой режим процесса снятия покрытия имеет преимущество перед процессом с контролируемым потенциалом анода в том, что основное количество серебра растворяется при постоянной силе тока, а в конце процесса наблюдается резкий его спад (см. рис. 6.8, кр. 1), что облегчает контроль процесса. В то же время, при контролируемом потенциале (рис. 6.8, кр. 2) наблюдается плавный спад тока растворения в ходе всего процесса, что облегчает фиксирование окончания процесса.

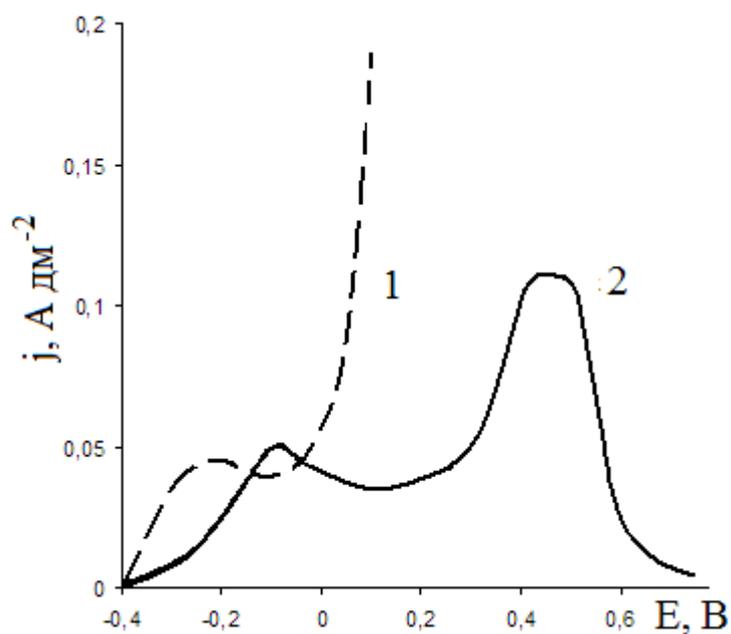


Рис. 6.6. Анодные поляризационные кривые никеля в роданистых электролитах без добавок (кр.1) и с добавкой тринатрийфосфата 70 г·л<sup>-1</sup> (кр.2).

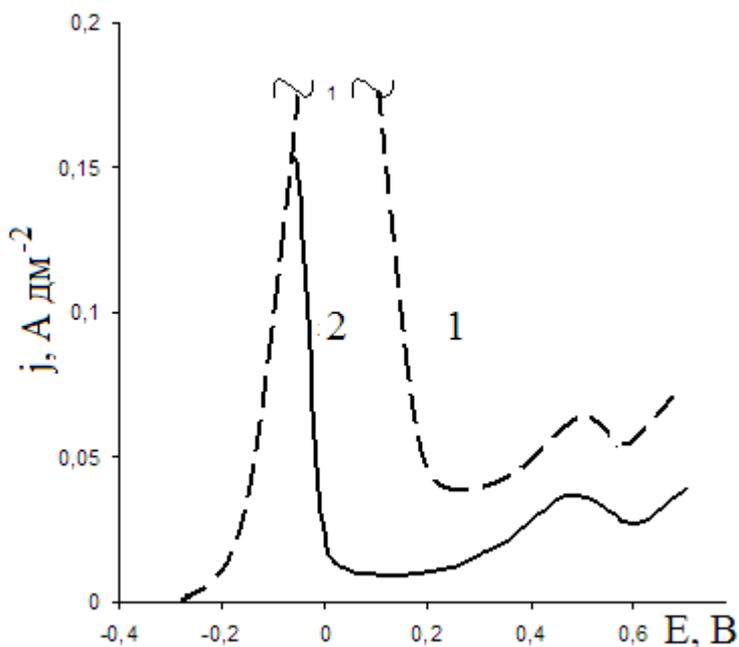


Рис. 6.7. Анодные поляризационные кривые МНЦ в роданистых электролитах без добавок (кр.1) и с добавкой тринатрийфосфата 70 г·л<sup>-1</sup> (кр.2).

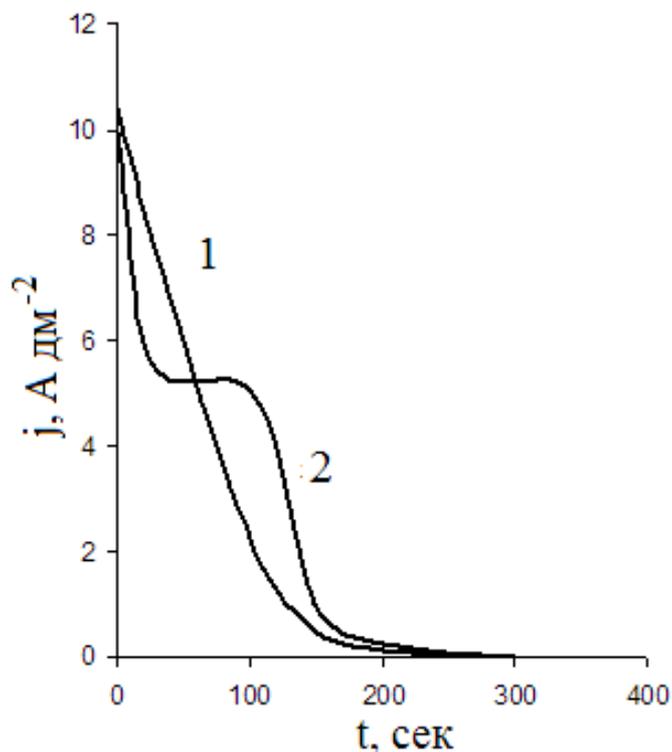


Рис. 6.8. Кривые анодного растворения слоя серебра с плоской медной поверхности при напряжении между анодом и катодом равным 0,5В (кр. 1); при потенциале анода  $E=0,2В$  (кр. 2). Состав электролита (г·л<sup>-1</sup>):  $Ag_{Me} - 30$ ;  $KSCN - 300$ ;  $Na_3PO_4 - 70$ .

Как видно из рис. 6.8, плотность тока растворения серебра при напряжении на ванне 0,5 В достигает 5-6 А·дм<sup>-2</sup>. Для того, чтобы сбалансировать анодный и катодный процессы (чтобы на катоде осаждался плотный слой осадка серебра, т.е. катодная плотность тока не превышала 1,0-1,5 А·дм<sup>-2</sup>) нужно либо подобрать площадь катода (соотношение площадей катода и анода 5-7 : 1), либо в источнике напряжения должно быть предусмотрено ограничение максимальной силы тока, который обеспечивал бы максимальную плотность тока 1,0-1,5 А·дм<sup>-2</sup>.

Таким образом, для снятия серебряного покрытия с отбракованных деталей из медных сплавов, нами разработан новый экологичный метод электрохимической регенерации серебра, с возможностью дальнейшего использования основы при производстве микроэлектронных интегральных схем.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Монография посвящена изучению основных закономерностей электроосаждения серебра(I) из дицианоаргентата в присутствии буферов большой емкости (боратно-фосфатно-карбонатных) и разработке стабильного электролита, в частности, для микроэлектронной техники [169-215].

Найдены новые технические решения, а именно: разработаны и оптимизированы электролиты (обоснован состав электролита, природа ЭАК, диапазон устойчивого электроосаждения, режим электролиза); решены проблемы активации анодов, увеличения срока службы буферных электролитов для их практического применения в технологиях нанесения контактного проводящего слоя серебра на металлические поверхности, в конкурентоспособных изделиях микро- и нанoeлектроники, а также для замены золота, как контактного материала (в тех случаях, когда это возможно без потери функциональных характеристик).

С целью повышения экономической целесообразности разработан новый селективный метод снятия серебряного покрытия с отбракованных деталей из медных сплавов и электрохимической регенерации серебра, с возможностью последующего использования основы при производстве микроэлектронных интегральных схем, который является более технологичным, экологически чистым, и экономически целесообразным по сравнению с существующими.

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Груев И.Д. Электрохимические покрытия изделий радиоэлектронной аппаратуры. / И.Д. Груев, Н.И. Матвеев, Н.Г. Сергеева. – М.: Радио и связь, 1988. – 304 с.
2. Ямпольский А.М. Гальванотехника драгоценных и редких металлов / Ямпольский А.М. – М.-Л.: Машгиз, 1958.– 44с.
3. Буркат Г.К. Серебрение, золочение, палладирование и родирование / Г.К.Буркат. – Л.: Машиностроение, 1984. – 86 с.
4. Груев И.Ю. Гальваническое золочение, серебрение и палладирование в производстве радиоэлектронной аппаратуры. / И.Ю Груев., Н.И.Матвеев, Н.Г.Сергеева. - М.: Радио и связь, 1981.
5. Гальванотехника благородных и редких металлов / П.М.Вячеславов, С.Я.Гриликес, Г.К.Буркат, Е.Г.Круглова. – Ленинград: Машиностроение, 1970. – 248 с.
6. Isidore G. “Metall Finish”, 1960, 58, N8.
7. Кайкарис В.А. Влияние некоторых блескообразователей на получение гальванопокрытий / В.А. Кайкарис, А. Кундра // Сер. химия и химическая технология. Научные труды вузов ЛитССР.– 1962, №2; 1963, №3; 1964, №4.
8. Яворський В.Т. Електрохімічне нанесення металевих, конверсійних та композиційних покриттів: Навчальний посібник / В.Т.Яворський, О.І.Кунтий, М.С.Хома.- Львів: Видавництво Державного Університету “Львівська політехніка”, 2000.- 216с.
9. Burkkardt W.//Galvanotechnik.-1990.-81, №9. - P. 3089-3102.
10. Вирбилис С. Гальванотехника для мастеров. Справочник / С.Вирбилис. – М.: Металлургия, 1990.– 208с.
11. Срибная О.Г. Электроосаждение серебряных покрытий на сталь и алюминий из нитратных растворов: Дисс...канд.техн.наук / О.Г.Срибная. – К.: КПИ, 1990.-148с.
12. Кудрявцев Н.Т. Прикладная электрохимия / Н.Т. Кудрявцев. – М.: Химия, 1975. - С.336-375.

13. Некрасов В.В. Курс общей химии / В.В.Некрасов. – М.: Госхимиздат, 1960. - 973с.
14. Окнин И.В. К изучению коррозии железа в растворах азотной кислоты / И.В. Окнин // Защита металлов.– 1978.-т.14.-№1.-С.25-31.
15. Федорович Н.В. Электровосстановление анионов / Н.В.Федорович // Итоги науки и техники. Серия Электрохимия.- М.: ВИНТИ.– 1979.–т.14.-С.5-56.
16. К вопросу о механизме роста нитевидных кристаллов серебра в нестационарном режиме электролиза / М.С. Зубов, Д.В. Федосеев, Л.А. Уваров, А.Т. Ваграмян // Электрохимия.– 1969.- т.5.-№9.-С.1073-1075.
17. Владимирова В.Ф. Изучение электрохимических характеристик серебра при его выделении из азотновиннокислых растворов / В.Ф. Владимирова //Укр.хим.журнал.– 1968.-т.34.-№11.-С.1198-1199.
18. Влияние двойного тартрата натрия и калия на рост электролитических осадков серебра в водном растворе нитрата / Michel Froment, Georges Maurin, Sean Verelcken, Robert Wiart //1970.-V.271.-№4.-P.253-256.
19. Балашева И.Н. Влияние ПАВ на структуру электролитических осадков серебра, полученных из азотнокислых электролитов / И.Н. Балашева, Л.И. Клименкова //Электрохимия .– 1966.-т.2.- №10.-С.1196-1197.
20. Электролит серебрения. А.С.461158 СССР МКИ С23в 5/26 /Л.И.Антропов, М.И.Донченко; Заявл.02.12.72; Оpubл.25.02.75, БИ, 1975.-№7.-С.67.
21. Бирюков Н.Д. Электролитическое осаждение плотного серебра из водных растворов азотнокислого серебра. Влияние различных веществ на структуру катодного серебра / Н.Д. Бирюков, А.В. Гулин // Изв.Сиб.отд.АН СССР. Серия хим. наук.- 1969.– вып.4.-№9.-С.10-20.
22. Саенко Т.В. Осаждение серебра из азотнокислых электролитов в присутствии поверхностно-активных веществ: дис...канд. техн. наук / Т.В. Саенко.– К.: КПИ, 1979. – 148 с.

23. Электролитическое осаждение серебряных покрытий с заданными функциональными свойствами / П.Бор, Л.Вробел, В.Цера, Б.Пурин // Лат.НИИНТИ, Рига. – 1988. – С.31.
24. Сурвила А.А. Электродные процессы в системах лабильных комплексов металлов: Монография / А.А. Сурвила. – Вильнюс: Мокслас, 1989. – 141с.
25. Thangavelu S., Parthasarathy N. // Metall Finish.– 1967.–Т.65, №7.
26. Кудрявцев Н.Т. Влияние аниона  $\text{NO}_3^-$  на катодный процесс электроосаждения серебра из цианистых электролитов / Н.Т. Кудрявцев, Р.Ю. Бек, М.А. Гуревич // Журнал прикладной химии.– 1962. –Т.35, №5.
27. Лайнер В.И. Основы гальваностегии / В.И. Лайнер, Н.Т. Кудрявцев – М.: Металлургиздат.– 1957.–Т.2.
28. Марченко Н.А. Электролитическое осаждение серебра при периодической обрабатываемости постоянного тока / Н.А. Марченко, И.Н. Леховицкий, А.Н. Буянова // Журнал прикладной химии.– 1958. –Т.31, №10.
29. Ваграмян А.Т. Электроосаждение металлов / А.Т. Ваграмян - М.: Изд.АН СССР, 1950. – 200 с.
30. Бек Р.Ю. О механизме электрохимического растворения серебра в цианистых растворах / Р.Ю. Бек, Л.И. Шураева, А.Ф. Жеребилов, Н.М. Захарова // Электрохимия. – 1996. – Т. 32, №7. – С. 903–905.
31. Балтрунас Г. Пассивация поверхностей серебра, золота и платины ионами цианида / Г.Балтрунас, Э.Моркявичус, Т.Янкаускас // Электрохимия. – 1998. – Т.34, №6. – С.645-648.
32. Балтрунас Г. Особенности электровосстановления цианидных комплексов серебра / Г.Балтрунас, Э.Моркявичус, А.Дикчюс // Электрохимия. – 1990. – Т.26, №.7. – С.876-890.
33. Балтрунас Г. Влияние приповерхностной концентрации цианид-ионов на электровосстановление цианидных комплексов серебра / Г.Балтрунас, В.Дауйотис, Т.Янкаускас, В.Кайкарис // Электрохимия. – 1984. – Т.20, №6. – С.830-832.
34. Балтрунас Г. Изменение шероховатости поверхности электрода при электроосаждении серебра из цианидного раствора / Г.Балтрунас // Электрохимия. – 1999. – Т.35, №9. – С.1160-1164.

35. Baltrunas G. Time evolution of the silver electrode area after immersion in cyanide containing solutions / G. Baltrunas, G. Popkurov, R. Schindler // J. Electroanalyt. Chem.- 1997.- V.435.- P.95-101.
36. Baltrunas G. Phenomena limiting the rate of electroreduction of cyanide silver complexes at low electrode polarizations / G. Baltrunas, V. Drunga, D. Svedas // J. Electroanalyt. Chem.- 1994.- V.369.- P.93-96.
37. Daujotis V. The mechanism of electroreduction of silver cyanide complexes in aqueous electrolytes - II. Interpretation of SERS data / V. Daujotis, V. Kairys // Electrochim. Acta. –1997.- V.42, №9.- P.1345-1350.
38. Dauyotis V. The mechanism of electroreduction of silver cyanide complexes in aqueous electrolytes – I. Time-resolved EQCM study / V. Dauyotis, D. Jasaitis, R. Raudonis // Electrochim. Acta. –1997.- V.42, №9.- P.1337-1344.
39. Кайкарис В.А. Теория и практика блестящих гальванопокрытий / В.А.Кайкарис, И.Ю. Пиворюнайте. – Вильнюс: Минтис, 1963. – 297с.
40. Стендлер В.В. Прикладная электрохимия. / В.В. Стендлер. – Харьков: Изд-во ХГУ, 1961. – 541с.
41. Матулис Ю.Ю. Влияние некоторых факторов на катодные процессы при электроосаждении серебра из цианистых электролитов / Ю.Ю. Матулис // Труды АН ЛитССР. Сер.Б.– 1961. – Т.25, №2. – С.89-94.
42. Исследование на молекулярном уровне различных типов соадсорбции на серебряных электродах с помощью рамановской спектроскопии / Ж.К.Тянь, В.У.Ли, Ж.Х.Киао, Ж.В.Тянь // Электрохимия. – 1995. – Т.31, №9. – С.1014-1020.
43. Forber C., Ricks H.//Plating.– 1966, 49, №3.
44. Вишомирскис Р.М. Кинетика электроосаждения металлов из комплексных электролитов. / Р.М. Вишомирскис. – М.: Изд-во Наука, 1969. – 244 с.
45. Бек Р.Ю. О влиянии переменного тока на катодную поляризацию при электроосаждении серебра из цианистых

- электролитов / Р.Ю.Бек, Е.А. Нечаев // Журн. физ. химии. – 1967. – №5. – С.1092-1098.
46. Нечаев Е.А. Исследование процесса электроосаждения серебра из комплексных электролитов / Е.А.Нечаев, Р.Ю.Бек, Н.Т. Кудрявцев // Электрохимия. 1965.-Т.1, №11.-С.1325-1331; 1965.-Т.1, №12.-С.1443-1448; 1966.-Т.2, №2.-С.150-154.
  47. Семерюк В.И. Железистосинеродистый электролит серебрения / В.И. Семерюк // Журнал прикладной химии.-1955.-Т.28.-С.1240.
  48. Кайкарис В.А. Изучение серебрения из ферроцианидных электролитов. Сообщение II. Влияние добавок на анодный и катодный процесс. / В.А.Кайкарис, И.Ю.Пиворюнайте //Научные труды вузов Литовской ССР Химия и химическая технология, II. – 1962. – С.95-101.
  49. Кайкарис В.А. Теория и практика блестящих гальванопокрытий / В.А.Кайкарис, И.Ю. Пиворюнайте. – Вильнюс: Изд-во политич. и научн. лит-ры Литовской ССР, 1963. – 307 с.
  50. Покрытия драгоценными и редкими металлами. МДНТП, 1968.
  51. Балтрунас Г. Влияние температуры на состояние поверхности серебра в цианидных растворах / Г.Балтрунас, В. Друнга // Электрохимия. – 1992. – Т.28, №7. – С.1069-1072.
  52. Иванов А.Ф. Серебрение в железистосинеродистом электролите с применением ассиметричного несинусоидального тока / А.Ф.Иванов, Г.В.Тюренков. – 1967.– ГОСИНТИ, ПНТПО, №3-67-1705/72.
  53. Костин Н.А. Импульсный электролиз / Н.А.Костин, В.С.Кублановский, В.А.Заблудовский – Киев: Наукова думка, 1989. – 168с.
  54. Гальванотехника: Справ. изд./ Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А., Галль И.Е. и др. М.: Металлургия, 1987.– 736с.
  55. Ямпольский А.М. Краткий справочник гальванотехника / А.М. Ямпольский, В.А Ильин. - Л.:Машгиз, 1962.– 244с.
  56. Федотьев Н.П. Электроосаждение серебра из нецианистых электролитов / Н.П. Федотьев, В.А. Ильин // Журнал прикладной химии. – 1963. – Т. 36, №8. – С. 1763–1768.
  57. Андреев Р.П. Изучение условий получения электролитических осадков серебра с развитой поверхностью / Р.П. Андреев, Н.П.

- Федотьев, П.М. Вячеславов // Журнал прикладной химии.– 1969, №52.
58. Кайкарис В. Осаждение серебра из дицианоаргентатно-роданидного электролита. В кн. «Интенсификация технологии гальванических процессов» / В.Кайкарис, Т.Янкаускас, В.Скукас // Ленинград, 1969. – С.97.
  59. Матулявичюте Э.И. Изучение действия блескообразователей в роданистом электролите серебрения / Э.И. Матулявичюте, В.А. Кайкарис // Научные труды вузов ЛитССР. Сер.химия и химическая технология. – 1965, №7.
  60. Цесюлис Г. Электроосаждение серебра из роданидных электролитов / Г.Цесюлис, Т.Янкаускас // Защитные покрытия на металлах. – 1994.– №28. – С.26-29.
  61. Цесюлис Г. Электроосаждение сплава Ag-Sb из кислых роданидных электролитов / Г. Цесюлис, Т. Янкаускас, З. Моцкус //Химия.– 1993, №3, С.19-23
  62. Нецианистый раствор электролитического серебрения /Inone Hirayuki, Yamakawa Koji, Kondo Tetsuya, Masaki Seishi //J. Surface Finish. Soc. Jap. -1990. –Т.41, №11. – С.1178-1180.
  63. Баташев К.П. Серебрение в нецианистых электролитах / К.П. Баташев, Б.Г.Китайчик // Труды ЛПИ №188. Электрометаллургия цветных металлов.– М.-Л.: Машгиз.– 1957.
  64. Кудрявцева И.Л. Исследование влияния некоторых добавок на микротвердость серебряных покрытий / И.Л.Кудрявцева, С.Я.Попов, М.Ф.Скалозубов // Исследование в области гальванотехники. Новочеркасский политехнический институт. – 1965. – С.32-35.
  65. Орехова В.В. Исследование процесса серебрения из комплексных электролитов на основе пирофосфатных солей: Автореф.дис...канд.хим.наук / В.В.Орехова.– Харьков.– 1965.
  66. Пилаускене С.И. Изучение электроосаждения серебра из пирофосфатного электролита / С.И. Пилаускене, В.А. Кайкарис // Научные труды вузов ЛитССР. Сер. химия и химическая технология.– 1963, №3; 1964, №4; 1965, №7.

67. Сысоев А.Н. Нецианистый электролит серебрения / А.Н. Сысоев // Труды Казанского химико-технологического института.– 1962, вып.30.
68. Serota L. //Metall Finish.– 1966, v.64, №6.
69. Blaiz Man //Metal Finish. – 1991. –89, №1А. – P.266, 268-269.
70. Ямпольский А. М. Электрохимическое осаждение благородных и редких металлов / А. М. Ямпольский.— Л.: Машиностроение, 1971.– 231с.
71. Вишомирскис Р.М. Кинетика электроосаждения металлов из комплексных электролитов. / Р.М. Вишомирскис. – М.: Изд-во Наука, 1969. – 244 с.
72. Бек Р. Ю.. Косолапов Г. В. //Изв. СО АН СССР. Сер. химия.– 1988.—Вып. 2; № 5. – С. 7-18.
73. Бек Р.Ю. Некоторые вопросы кинетики и механизма электроосаждения металлов из водных растворов комплексных соединений / Р.Ю. Бек / Изв. СО АН СССР, Сер. химия.-1976.- вып.2, №4.- С.118-130.
74. Концентрационные изменения в объеме раствора и прикатодном слое при электроосаждении золота (I) из фосфорнокислых электролитов / В.С. Кублановский, В.И. Мирошниченко, К.И. Литовченко, В.А. Емельянов // Укр.хим.журнал .– 1993. – т.59, №6. – С.595-600.
75. Harris L.V. Change in pH near the cathode during the electrolyte deposition of bivalent metals / L.V. Harris // Electrochem.Soc. – 1973. – V.120, №8. – P.1034–1040.
76. Кублановский В.С. Подщелачивание прикатодного слоя при электрохимическом выделении металлов / В.С.Кублановский, А.В. Городынский, В.В. Потоцкая // Электрохимия. –1977. –Т.13, №3. – С.368-372.
77. Бек Р.Ю. Особенности электроосаждения металлов из растворов с малым избытком лиганда / Р.Ю. Бек // Изв. СО АН СССР, Сер. химия. – 1977. –V.3, №7. – С.68-76.
78. Sillen L.G. Stability constants of metal-ion complexes. / L.G.Sillen, A.E. Martell.– London: The Chemical Society, 1971. – 865p.
79. Алекин О.А. Основы гидрохимии / О.А.Алекин.– Л.: Изд-во Ленинград, 1970.– 445с.

80. Бейшнайдер А. Свойства газов и жидкостей. Инженерные методы расчета / А.Бейшнайдер.– М.–Л.: Химия, 1966.– 536с.
81. Концентрационные изменения в объеме раствора и прикатодном слое при электроосаждении золота из фосфорнокислых электролитов / Кублановский В.С., Мирошниченко В.И., Литовченко К.И., Емельянов В.А. // Укр.хим.журн. – 1993. – т.59. – С.595-600.
82. Поляков П.В. О зависимости толщины дифференциального слоя от плотности тока / П.В. Поляков, Ю.Г. Михалев, Л.А.Исаева // Электрохимия.– 1985, 21, №6.– С.861.
83. Бек Р.Ю. Исследование катодной поляризации при электроосаждении серебра из железистосинеродистых электролитов / Р.Ю. Бек, Н.Т. Кудрявцев, Е.А. Нечаев // Журн.физ.химии.-1962.- 36, №11.- С.2506-2508.
84. Ямпольский А.М. Нецианистые электролиты серебрения. / А.М. Ямпольский. - ИТЛ., ЛДНТП. – 1953. – №65. – С.523.
85. Хозяинова Н.С., Луковцев В.П., Дрибинский А.В., Графов Б.М. //Электрохимия.– 1994.- 30, №2.– С.282.
86. Шлугер М.А. Получение твердых износостойких гальванических покрытий / М.А. Шлугер, А.М.Щербаков. М.: Изд-во МДНТП, 1970, С.61-64.
87. Влияние потенциала осаждения на физико- и химикомеханические свойства серебряных гальванопокрытий / Ю.М. Тюрин, В.В. Изотова, И.Ю. Прыткова, О.И. Акимов // Электрохимия. - 1994. - т.30, №2. - С.215-219.
88. Knödler A. // Galvanotechnik.– 1981. Bd.72.- №72. S.1167.
89. Гороховская В. И. Практикум по электрохимическим методам анализа / В.И.Гороховская, В.М.Гороховский. – М.: Высш. школа, 1983.–191с.
90. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія / Антропов Л.І. – Київ, 1993. – 540с.
91. Справочник по электрохимии /Под ред. Сухотина А.М.– Л.: Химия, 1981.–132с.
92. Гейровский Я. Техника полярографического исследования. Сборник статей. Пер. с чешск., немец, и англ./ Под ред Л.А.Яновской.- М.:Иноиздат, 1951 .– 171с.

93. Ткаленко Д.А. Основи наукових досліджень. Ч2. Хронопотенціометричний метод дослідження електродних процесів / Д.А. Ткаленко, М.Д.Ткаленко.- К.: Вид-во НТУУ (КПІ), 1997.- 95с.
94. Черненко В.И. Хронопотенциометрия на вращающемся дисковом электроде / В.И.Черненко, К.И. Литовченко, В.И. Кисленко // Хим.технол. – 1971. – №17. – С.127-130.
95. Russell C.D. Interpretation of totally irreversible chronopotentiometric waves / C.D. Russell, J.M. Peterson //Electroanalyt.Chem.- 1963.-v.5, №6.- P.467-475.
96. Делахей П. Новые приборы и методы в электрохимии / П. Делахей. – М.: ИИЛ, 1957.– 512с.
97. Delachay P. Theory of electrolysis at constant current with partial or total control by diffusion application to the study of complex ions / P.Delachay, T. Berszin // Amer.Chem.Soc. – 1953. – V.75, №10. – P.2486-2493.
98. Reinmuth W.H. Chronopotentiometric potential-time curves and their interpretation / W.H. Reinmuth // Analyt.Chem.-1960.-v.32, №11.- P.1514-1517.
99. Концентрационные изменения в приэлектродных слоях в процессе электролиза / [Кублановский В.С., Городынский А.В., Белинский В.Н., Глушак Т.С.]. – К. : Наукова думка, – 1978. – 212с.
100. Хозяинова Н.С., Луковцев В.П., Дрибинский А.В., Графов Б.М. //Электрохимия.– 1994.- 30, №2.– С.282.
101. Гороховская В. И. Практикум по электрохимическим методам анализа / В.И.Гороховская, В.М.Гороховский. – М.: Высш. школа, 1983.–191с.
102. Антропов Л.И. Теоретична електрохімія / Антропов Л.І. – Київ, 1993. – 540с.
103. Справочник по электрохимии /Под ред. Сухотина А.М.– Л.: Химия, 1981.–132с.
104. Гейровский Я. Техника полярографического исследования. Сборник статей. Пер. с чешск., немец, и англ./ Под ред Л.А.Яновской.- М.:Иноиздат, 1951 .– 171с.

105. Ткаленко Д.А. Основи наукових досліджень. Ч2. Хронопотенціометричний метод дослідження електродних процесів / Д.А. Ткаленко, М.Д.Ткаленко.- К.: Вид-во НТУУ (КПІ), 1997.- 95с.
106. Черненко В.И. Хронопотенциометрия на вращающемся дисковом электроде / В.И.Черненко, К.И. Литовченко, В.И. Кисленко // Хим.технол. – 1971. – №17. – С.127-130.
107. Эршлер А.Б. Гальванические методы в исследованиях механизмов электрохимических реакций: Электросинтез и биоэлектрохимия / А.Б. Эршлер.-М.:Наука, 1975, С.199-252.
108. Энергия активации электрохимического восстановления серебра из фосфорнокислых электролитов / Кублановский В.С., Берсирова О.Л., Литовченко К.И., и др. // Доповіді Національної Академії наук України.– 2000, №3.– С.155-159.
109. Феттер К. Электрохимическая кинетика. Пер. Я. М. Колотыркин / К.Феттер. - М. : Химия, 1967. – 856 с.
110. Дамаскин Б.Б. Введение в электрохимическую кинетику / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. – М.: Высш. школа, 1983. – 392с.
111. Горыдынский А.В. Вольтамперометрия: кинетика стационарного электролиза / А.В.Горыдынский.- К.: Наукова думка, 1988.– 175с.
112. Горбачев С.В. // Труды 4-го совещания по электрохимии (1-6 октября 1956г.).-1959.- С.61-71.
113. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник: 2Т./ Под ред. М.А.Шлугера.– М.: Машиностроение. – 1985. – Т.1. – 240 с.
114. Бык С.В. Анодное поведение серебра в присутствии дицианоаргентатных комплексов / Бык С.В., Берсирова О.Л. // Украинский химический журнал. – 2006. №1. – С. 72–74.
115. Бик С.В. Кінетика та механізм анодного процесу розчинення-пасивації срібла у розчині диціаноаргентатного комплексу / Бик С.В., Берсірова О.Л., Кублановський В.С. // Украинский химический журнал. – 2008. –Т. 74, № 2. – С. 63–67.
116. Алтухов В.К. Кинетика окисления и пассивации серебра в растворах хлоридов / Алтухов В.К., Шаповалов В.Г. // Электрохимия. – 1987. – Т. 23, – С. 968–970.

117. Дмитренко С.В. Изучение анодного растворения серебра методом вращающегося дискового электрода / Дмитренко С.В., Молодов А.И., Лосев В.В. // Электрохимия. – 1980. – Т. 16, – С. 895–899.
118. Введенский А.В., Кинетика электрохимического окисления серебра в нитратном растворе / Введенский А.В., Стекольников Ю.А., Тутукина Н.М., [и др.] // Электрохимия. – 1982. – Т. 18, – С. 1646–1650.
119. Анохина И.В. Особенности выявления недиффузионных стадий анодного растворения серебра / Анохина И.В., Введенский А.В., Попова Л.П. [и др.] // Защита металлов. – 1989. – Т. 25, №5. – С. 756–759.
120. Зарцын И.Д. Кинетика химически сопряженных реакций растворения металла в присутствии окислителя / Зарцын И.Д., Шугуров А.Е., Маршаков И.К. // Защита металлов. – 2000. – Т.36, №2. – С. 164–169.
121. Talbot Jan B. Steady state multiplicity and oscillations in passive film formation / Talbot Jan B., Oriani R.A. // *Electrochimica Acta*. – 1985. – Vol. 30, №10. – P. 1277 – 1284.
122. Ткаленко Д.А. Об участии гидроксидных ионов в процессах растворения металлов в водных растворах электролитов / Ткаленко Д.А., Ткаленко М.Д., Бик М.В., [та ін.] // *Доповіди НАН України*. – 2003. – №2. – С. 155-159.
123. Лазарев В.Б. Электропроводность окисных систем и пленочных структур / Лазарев В.Б., Красов В.Г., Шаплыгин И.С. – М. : Наука, 1979. – 168с.
124. Alwitt R.S. Passivity of metals and semiconductors / Alwitt R.S., Takei H. – Amsterdam. : Ed. Froment M., 1983. 750p.
125. Герасимов В.В., Герасимова В.В., Самойлов А.Г. Электрохимические характеристики пассивирующих металлов // Доклады АН СССР. – 1991. – Т. 318, №1. – С. 152–154.
126. Видович Г.Л. Анодная пассивация в растворах щелочи / Видович Г.Л., Лейкис Д.И., Кабанов Б.Н. // Доклады АН СССР. – 1962. – Т.142, – С. 109–112.
127. Calandra A.J., Tacconi N.R., Pereiro R., Arvia A.J. // *Electrochim. Acta*. – 1974. – Vol. 19, – P. 901.

128. Орехова В.В. Полилигандные электролиты в гальваностегии / В.В. Орехова, Ф.К. Андрющенко. – Харьков : Вища школа, 1979. – 144с.
129. Lazarescu V. Voltametric studies on anodic oxidation of silver / Lazarescu V., Radovici O., Vass M. // *Electrochimica Acta*. – 1985. – Vol. 30, №10. – P. 1407 – 1408.
130. Носков А.В. Количественная оценка влияния среды на кинетические параметры анодного растворения металлов / Носков А.В., Багровская Н.А., Шмуклер Л.Э. [и др.] // *Защита металлов*. – 2002. – Т. 38, №1. – С. 65–69.
131. Fleischmann M. Kinetic studies of electrochemical formation of argentous oxide / Fleischmann M., Lax D.J. Thirsk H.R. // *Trans Faraday Soc.* – 1968. – Vol. 64, – P. 3128 – 3136.
132. Процайло Т.А. Метод расчета кинетических параметров из вольтамперных кривых / Процайло Т.А., Резь Я.Ф. // *Электрохимия*. – 1996. – Т. 32, №5. – С. 639–641.
133. Плетнев М.А. О роли компонентов электролита в процессе анодной ионизации металлов / Плетнев М.А., Морозов С.Г., Решетников С.М. // *Защита металлов*. – 2002. – Т. 38, №3. – С. 254–260.
134. Бек Р.Ю. Кинетика электрохимических процессов в системе серебро-растворы тиокарбамида / Бек Р.Ю., Шураева Л.И. // *Электрохимия*. – 1997. – Т. 33, №6. – С. 636–642.
135. Маричев В.А. Методологические аспекты частичного переноса заряда при адсорбции анионов. [Часть II.] / Маричев В.А. // *Защита металлов*. – 2004. – Т. 40, №2. – С. 184–201.
136. Теоретические вопросы электрохимической кинетики: Сб. науч. тр. ин-та общ. и неорган. Химии АН УССР. – К. : Наукова думка, 1984. – 99с.
137. Лебедев А.Н. Анодное растворение серебра в цианистых растворах / А.Н. Лебедев, В.В. Губайловский, И.А. Каковский // *Журнал прикладной химии*. – 1976. – Т. 49, – С. 577–580.
138. Рейнгеверц М.Д. Диффузионная кинетика роста двухслойной пленки при анодном окислении металла / Рейнгеверц М.Д., Сухотин А.М. // *Электрохимия*. – 1978. – Т. 14, №2. – С. 203–207.

139. Electrochemical and ellipsometric data related to the formation of soluble silver (I) during the potentiodynamic polarization of polycrystalline silver in basic solutions / Zerbino J., Lopez Teijelo M., Vilche J.R., Arvia A.J. // *Electrochimica Acta*. – 1985. – Vol. 30, №11. – P. 1521 – 1525.
140. Рогожников Н.А. Определение коэффициента диффузии иона  $\text{CN}^-$  по растворению серебра в растворах цианистого натрия / Рогожников Н.А., Бек Р.Ю. // *Электрохимия*. – 1981. – Т. 17, – С. 903–907.
141. Лазаренко-Маневич Р.М. Обоснование модели пространственного разделения процессов растворения и пассивации металлов / Лазаренко-Маневич Р.М., Подобаев А.Н., Соколова Л.А. // *Защита металлов*. – 2004. – Т. 40, №5. – С. 482–490.
142. Droog John M.M. Electrochemical formation and reduction of silver oxides in alkaline media / Droog John M.M., Fred Huisman. // *J. Electroanal. Chem.* – 1980. – Vol. 115, – P. 211 – 224.
143. Kudriashov D.A. Photoelectrochemical in situ spectroscopy of Ag (I) anodic formed oxide / Kudriashov D.A., Grushevskaya S.N., Vvedenskii A.V. “Fundamental Aspects of Electrochemistry”. – P. 37.
144. Эренбург Р.Г. Об уравнении стационарной поляризационной кривой / Эренбург Р.Г., Эренбург М.Р. // *Электрохимия*. – 1998. – Т. 34, №6. – С. 627–632.
145. Rangarajan S. Electrochemical and surface analytical study of the formation of oxide films on monel-400 and copper in alkaline media / Rangarajan Santanu, Bera S., Narasimhan S.V. // *J. Solid State Electrochem.* – 1998. – Vol. 2, – P. 94– 98.
146. Ларин В.И. Прогнозирование состава пассивирующих слоев при анодном растворении металлов / Ларин В.И., Самойлов Е.А., Шаповалов С.А. // *Вісник Харківського національного університету*. – 2005. №648. – С. 381–384.
147. Волькенштейн Ф.Ф. О законах роста оксидной пленки на металле / Волькенштейн Ф.Ф. Айнбиндер Б.Ю. // *Защита металлов*. – 2004. – Т. 40, №5. – С. 482–490.
148. Кабанов Б.Н. Электрохимия металлов и адсорбция / Б.Н. Кабанов. – М.: Наука, 1966. – 222с.

149. Ткаленко Д.А. Зависимость высоты пассивационных пиков от концентрации реагентов и растворимости продуктов / Ткаленко Д.А., Кохановский И.Н., Присяжный В.Д., Мних В.Н. // Украинский химический журнал. – 1988. – Т. 54, № 1. – С. 53–56.
150. Кохановский И.Н. Хроновольтамперометрия сложных электродных процессов в расплавах солей. Потенциал пика в случае образования малорастворимых продуктов электродной реакции / Кохановский И.Н., Ткаленко Д.А., Бездетный Б.П., Городынский А.В. // Электрохимия. – 1983. – Т. 19, №12. – С. 1649–1652.
151. Birss V.I. The kinetics of silver bromide film formation on the silver anode / Birss V.I., Wright G.A. // *Electrochimica Acta*. – 1982. – Vol. 27, – № 10. – P. 1429– 1437.
152. Birss V.I. The kinetics of silver bromide film formation on the silver anode II / Birss V.I., Wright G.A. // *Electrochimica Acta*. – 1982. – Vol. 27, – № 10. – P. 1439– 1443.
153. De Mele M.F.L. Kinetics and Mechanism of silver Chloride Electroformation during the Localized Electrodeposition of silver in Solutions Containing Sodium Chloride / De Mele M.F.L., Salvarezza R.C., Vasquez Moll V.D., Videla H.A., Arvia A.J. // *J.Electrochem.Soc.* – 1986. – Vol. 133, – № 4. – P. 746– 752.
154. Давыдов А.Д. Предельные токи анодного растворения металлов / Давыдов А.Д. // *Электрохимия*. – 1991. – Т. 27, №8. – С. 947–960.
155. Кублановский В.С. Энергия активации анодного растворения меди / Кублановский В.С., Галушкин А.В. // *Вестник харьковского национального университета*. – 2001. – №6. – С. 65–68.
156. Bersirova O. Influence of The BPC electrolyte composition on the anodic behavior and corrosion stability of silver coatings. / O. Bersirova, S.Bik, L.Anufryieu, V.Kublanovsky // *Physicochemical Mechanics of Materials*. – 2006. – № 5. – P. 663-667.
157. Электроосаждение серебра из полилигандного электролита с использованием импульсного тока / Балмасов А.В., Сонин А.В., Кривцов А.К. [и др.] // *Защита металлов*. – 2005. – Т. 41, №5. – С. 458–462.

158. Florianovich G.M., Role of solution components in the processes of anodic dissolution of metals / Florianovich G.M., Lazorenko-Manevich R.M. // *Electrochimica Acta*. – 1997. – Vol. 42, №5. – P. 879 – 885.
159. Impedance and formation characteristics of electrolytically generated silver oxides – I. Formation and reduction of surface oxides and the role of dissolution processes / Tilak B.V., Perkins R.S., Kozłowska H.A., Conway B.E. // *Electrochimica Acta*. – 1972. – Vol. 17, №8. – P. 1447 – 1469.
160. Perkins S. Impedance and formation characteristics of electrolytically generated silver oxides – II. Photo-effects / Perkins S., Tilak B.V., Conway B.E., Kozłowska H.A. // *Electrochimica Acta*. – 1972. – Vol. 17, – P. 1471 – 1489.
161. Бик С.В. Вплив етилендіаміну на процес розчинення срібла у диціаноаргентаному електроліті / Бик С.В., Берсірова О.Л., Кублановський В.С. // *Украинский химический журнал*. – 2008. – Т. 74, № 3. – С. 48–51.
162. Сурвилене А. Влияние температуры на образование оксидов в системе Cu/Cu(II) – этилендиамин с недостатком лиганда / А. Сурвилене, А. Сурвила // *Электрохимия*. – 2002. – Т. 38, №11. – С. 1345–1348.
163. Кублановский В.С. Составляющие энергии активации электрохимического восстановления палладия (II) из глицинатного электролита / Кублановский В.С., Никитенко В.Н. Черненко Н.В. // *Украинский химический журнал*. – 2002. – Т. 68, №4. – С. 72–74.
164. Молодов А.И. Кинетика быстрой первой стадии ионизации металлов / Молодов А.И. // *Защита металлов*. – 1991. – Т. 27, №4. – С. 552–560.
165. Scucas V. // Proc. 2<sup>nd</sup> Nat.Lith.Conf. "Chem 95". – Vilnius, oct.12-13, 1995.
166. Федотьев Н.П. Об изменении твердости электролитического серебра во времени / Н.П. Федотьев, П.М. Вячеславов, В.И. Грибель // *Журнал прикладной химии*. – 1964. – Т.37, №6.
167. Кукоз Ф.И. Прогресс технологии электрохимической обработки металлов и экологии гальванического производства / Ф.И.Кукоз, И.Д.Кудрявцева, В.И. Бакалай // *Труды Межресп.*

- Научно-техническая конф. – Волгоград: ВИСИ. – 1990. – С.51-53.
168. Bersirova O. Selective Electrochemical Dissolution of Silver Coatings on Copper and Its Alloys / O.Bersirova, G.Tsesiulis, V.Kublanovskii // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2009. – V.82, №7. – P. 1222- 1225.
  169. Кублановский В.С. Получение функциональных серебряных покрытий из боратно-фосфатно-карбонатных ванн /В.Кублановский, О.Берсирова, К.Литовченко, Л.Ануфриев, В.Емельянов // Физико-химическая механика материалов. – 2002. – № 3. – С. 473-478.
  170. Bersirova O. Deposition conditions and corrosion characteristics of galvanic silver coatings for microelectronics / O.Bersirova, A.Krolkowski, V.Kublanovsky // Ochrona przed korozja. – 2002. – №11A. – P. 149-152.
  171. Кублановский В.С. Моделирование состава приэлектродного слоя при электроосаждении серебра из боратно-фосфатных электролитов / В.Кублановский, О.Берсирова, К.Литовченко, Л.Ануфриев, В.Емельянов // Вопросы химии и технологии. – 2002. – № 2. – С.45-47.
  172. Bersirova O. Electrodeposition of Functional Silver Coatings from Borate-Phosphate-Carbonate Baths / O.Bersirova, V.Kublanovsky, V.Emelianov, L.Anufriev // Chemija. – 2003. – № 1. – P. 16-21.
  173. Bersirova O. Corrosion behavior of electroplated silver coatings / O.Bersirova, V.Kublanovsky, L.Anufriev, I.Rubtsevich // Materials Science. – 2004. – Vol. 10. – №1. – P. 11-14.
  174. Cesiulis H. Structure and Morphology of Silver Electrodeposits / H. Cesiulis, O. Bersirova, A. Valiuniene, I. Prosycevas, G. Baltrunas. // Materials Science. – 2004. – Vol.10. – № 2. – P.142-146.
  175. Берсирова О.Л. Теория и практика гальванопокрытий драгметаллами для микроэлектроники /О.Л.Берсирова, В.С.Кублановский // Вестник Харьковского Политехнического Университета. – 2005. – № 15. – С. 35-38.
  176. Cesiulis H. Structural peculiarities and corrosion behaviour of electrodeposited thin silver films / H. Cesiulis, O. Bersirova, I. Prosycevas // Surface Engineering. – 2005. – № 12. – P. 139-145.

177. Cesiulis H. Nanostructural Peculiarities and Electrochemical Behavior of silver / H. Cesiulis, O. Bersirova, I. Prosyčevs // Vestn. Khark. Nac. Univ., Khimija. – 2005.–vyp.35. – № 12. – P. 230-233.
178. Герасименко В.А., Исследование функциональных свойств гальванопокрытий золотом и серебром для микроэлектроники / В.А.Герасименко, О.Л.Берсирова, В.С.Кублановский // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2006. – т.4. – №4. – С. 821-829.
179. Бык С.В. Функциональные серебряные гальванопокрытия для электронной промышленности / С.В.Бык, О.Л.Берсирова, В.С.Кублановский // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2006. – № 4. – С. 811-819.
180. Бык С.В. Анодное поведение серебра в присутствии дицианоаргентатных комплексов. / С.В.Бык, О.Л.Берсирова // Украинский химический журнал. – 2006. – № 1. – С. 72-74.
181. Bersirova O. Influence of The BPC electrolyte composition on the anodic behavior and corrosion stability of silver coatings. / O. Bersirova, S. Bik, L. Anufryiey, V. Kublanovsky // Physicochemical Mechanics of Materials. – 2006. – № 5. – P. 663-667.
182. Кублановский В.С. Спектрофотометрические исследования концентрационных изменений в приэлектродных слоях при электролизе сульфата меди(II) и дицианоаурата калия. / В.С.Кублановский, О.Л.Берсирова // Электрохимия. – 2007. – вып.43. – № 1. – С. 52-56.
183. Берсирова О.Л. Зависимость размеров блоков электролитического серебра от перенапряжения разряда его комплексных ионов /О. Берсирова //Доповіді НАН України.– 2008.–№5.– С.137-140.
184. Берсірова О.Л. Електрохімічне формування наноструктур срібла та золота, у зв'язку з їх функціональними властивостями / О.Л.Берсірова, В.С.Кублановський // Науковий вісник Чернівецького університету . – 2008. – вып.399-400, Хімія. – С.165-167.
185. Бик С.В., Кінетика та механізм анодного процесу розчинення-пассивації срібла у розчині діцианоаргентатного комплексу / С.В. Бик, О.Л. Берсірова, В.С. Кублановський // Украинский химический журнал. – 2008. – № 2. – С. 102-105.

186. Берсірова О.Л. Вплив матеріалу електрода на електрохімічну стадію утворення ЕАК на прикладі відновлення срібла (I) з боратно-фосфатно-карбонатного електроліту / О.Л.Берсірова // Украинский химический журнал. – 2008. – № 9. – С. 46-49.
187. Берсірова О.Л. Функциональные свойства электролитических осадков серебра в зависимости от условий осаждения и шероховатости поверхности / О.Л.Берсірова, В.С.Кублановский // Украинский химический журнал. – 2009. – № 8. – С.109-112.
188. Берсірова О. Селективное электрохимическое растворение серебряных покрытий на меди и ее сплавах / О.Берсірова, Г.Цесиулис, В.Кублановский // Журнал прикладной химии РАН. – 2009. – Т.82, №7. – С. 1126-1129.
189. Bersirova O. Crystalline Roughness as a Morphological Characteristic of the Surface of Electroplated Silver Coatings / O.Bersirova, V.Kublanovskii // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2009. – V.82, №11. – P. 1944-1948.
190. Кублановский В.С. Особенности макрокинетики электродных процессов разряда координационных ионов серебра в системе: серебро (I) – цианид – вода / В.С. Кублановский, О.Л. Берсірова // Электронный журнал "Исследовано в России", 3, 38-45, 2010. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2010/003.pdf>
191. Кублановский В.С. Континуальное описание кинетики и механизма электродных процессов разряда координационных ионов серебра (I) в тиоцианатной системе / В.С. Кублановский, О.Л. Берсірова // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2010. Том 10. <http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2010-03-01-001.pdf>
192. Bersirova O. Characterization of the corrosion stability of galvanic silver deposited from BPC bath / O. Bersirova, V. Kublanovsky, L. Anufriev and V. Emelyanov // Long term prediction & Modelling of Corrosion: European Corrosion Conference "EUROCORR 2004" (12–16 September 2004): Proceedings (CD-ROM). – Nice, France, 2004. – P. 474-480 (6).
193. Bersirova O. Functional silvering baths non-containing of free cyanide-ions / O.Bersirova and V.Kublanovsky // Modern electroplating processes: International Conference (30 September –

2 October 2004): Proceedings. – Szklarska Poremba, Poland, 2004. – P. 103-105.

194. Берсирова О. Гальванопокрытия драгметаллами для микроэлектроники /О.Берсирова, В. Кублановский, В.Емельянов, Л.Ануфриев// Повышение качества, надежности и долговечности технических систем и технологических процессов: IV Международная научно-техническая конференция (6–13 декабря 2007): Труды конференции. – Хургада, Египет, 2007. – С. 137-139.
195. Bersirova O. Electroplating of noble metals for advanced microelectronics and microtechnics / O.Bersirova, L.Anufryiev // Modern Physical Chemistry for Advanced Materials: International Conference (26–30 June 2007): Proceedings.— Kharkiv, 2007. – P. 160-162.
196. Bersirova O. Mechanical properties and corrosion behavior of electrolytic silver coatings / O.Bersirova, H.Cesiulis, I.Prosyčevs, V.Kublanovsky. //BALTRIB 2005: International Conference (17-18 November 2005): Proceedings. – Kaunas, Lithuania, 2005. –P.132-134.
197. Берсирова О. Электрохимический метод формирования наноструктур серебра и золота / О.Берсирова, В.Кублановский//Повышение качества, надежности и долговечности технических систем и технологических процессов: IV Международная научно-техническая конференция (7–14 декабря 2008): Труды конференции. – Шарм ель Шейх, Египет, 2008. – С. 58-61.
198. Берсирова О. Теоретические основы образования наноструктур серебра и золота в связи с параметрами электроосаждения / О.Берсирова, В.Кублановский // III Международная научная конференция “Современные достижения в науке и образовании” (16–23 сентября 2009): Труды конференции. – Тель Авив, Израиль. – С. 80-83.
199. Bersirova O. Deposition Conditions and Corrosion Behaviour of Silver Coatings from Dicyanoargentate Complexes / O.Bersirova, A.Krolikowski and V.Kublanovsky // Corrosion and Materials: 3<sup>rd</sup> Baltic Conference on Electrochemistry (23-26 April 2003): Abstracts. – Gdansk, Poland, 2003. – P. 45.

200. Кублановский В.С. Зависимость морфологии и свойств серебряных гальванопокрытий от состава электролита и режима электролиза / В.Кублановский, О.Берсирова, Л.Ануфриев, В.Емельянов // Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей: Конференция (8–11 сентября 2003): Тезисы конференции. – Кострома, Россия, 2003. – С.26.
201. Bersirova O. Determination of the corrosion stability of galvanic silver deposited from BPC baths / O.Bersirova, V.Kublanovsky, L.Anufriev, V.Emelyanov // 55th Annual Meeting International Society of Electrochemistry (19-24 September 2004): Abstracts. – Thessaloniki, Greece, 2004. –V.1. – P.576.
202. Кублановский В.С. Морфология и физико-химические свойства электроосажденных серебряных покрытий / В.Кублановский, О.Берсирова, А.Кублановская, Ю.Японцева // Прикладная физическая химия: Конференция (14- 18 сентября 2004): Тезисы конференции. – Алушта, 2004. – С.118.
203. Cesiulis H. Structural peculiarities of silver electrodeposits / H. Cesiulis, O.Bersirova, A.Valiūnienė, I. Prosyčevs, G. Baltrūnas // 4<sup>th</sup> Baltic Conference on Electrochemistry (13-16 March 2005): Abstracts. – Greifswald, Germany, 2005. – P. 5.
204. Bersirova O. Discharge of Silver(I) from Cyanide Complexes without Excess of Ligand / O.Bersirova, V.Kublanovsky // 4<sup>th</sup> Baltic Conference on Electrochemistry (13-16 March 2005): Abstracts. – Greifswald, Germany, 2005. – P 25.
205. Cesiulis H. Structural peculiarities and corrosion behavior of electrodeposited thin silver films / H.Cesiulis, O.Bersirova, I.Prosyčevs// Theodor Grotthuss Electro-chemistry Conference (5-8 June 2005): Abstracts. – Vilnius, Lithuania, 2005. – P.167.
206. Bersirova O. Structure and properties of functional silver galvanic coatings / O.Bersirova, V.Kublanovsky // Kinetics of Electrode Processes: 8th International Frumkin Symposium (18-22 October 2005): Abstracts. – Moscow, 2005. – P.282
207. Кублановский В. Гальванические покрытия драгметаллами для микроэлектроники, в кн. «Современные аспекты электрокристаллизации металлов» / В.Кублановский, О.Берсирова, Г.Цесиулис // Конференция, посвящённая 80-

- летию со дня рождения академика А.Н. Барабошкина (16-17 ноября 2005): Тезисы конференции. – Екатеринбург, 2005. – С.126.
208. Bik S. A relation between the structure and properties of functional silver galvanic coatings / S. Bik, O.Bersirova, V. Kublanovsky // 57th Annual Meeting of ISE (27<sup>th</sup> August - 1<sup>st</sup> September 2006): Abstracts. – Edinburgh, UK, 2006. –S10.P-60.
209. Бык С. Функциональные серебряные гальванопокрытия для электронной промышленности / С.Бык, О.Берсирова, В.Кублановский // Новітні матеріали та технології – НМТ–2006: Київська конференція молодих вчених (16-17 листопада 2006) ): Тези конференції. – Київ, 2006. – С.134.
210. Герасименко В. Исследование функциональных свойств гальванопокрытий золотом и серебром для микроэлектроники/В.Герасименко, О.Берсирова, В.Кублановский // Новітні матеріали та технології – НМТ–2006: Київська конференція молодих вчених (16-17 листопада 2006): Тези конференції.– Київ, 2006. – С.138.
211. Бик С. Природа анодной пассивации серебра та швидкість корозії покриттів, отриманих у БФК електролітах сріблення / С.Бик, О.Берсірова, В.Кублановський // Сучасні проблеми хімії: VII Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів (18-19 травня 2006): Тези конференції. – Київ, 2006. – С. 144.
212. Bersirova O. The structure and properties of functional electrolytic silver coatings / O.Bersirova, V. Kublanovsky // Материали и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий: 4<sup>ая</sup> Международная конференция (18-22 сентября 2006) : Тезисы конференции. – Жуковка, 2006.
213. Берсирова О. Наноматериалы на основе серебра и золота в электронике / О.Берсирова, В.Кублановский, В.Емельянов, Л.Ануфриев // НАНО 2008 Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь-Россия-Украина: 1-<sup>ая</sup> Международная конференция (22-25 апреля 2008г.): Тезисы конференции. – Минск, Беларусь, 2008. – С. 528.
214. Бик С. Дослідження розчинення-пассивації срібла у етилендіаміновому електроліті на основі диціаноаргентатного

- комплексу / С.Бик, О.Берсірова, В.Кублановський // Современное материаловедение: материалы и технологии – СММТ-2008: Всеукраинская конференция молодых ученых (12-14 ноября 2008): Тезисы конференции. – Киев, 2008. – С.227.
215. Kublanovsky V. Nanomaterials on the basis of silver and gold in electronics /V.Kublanovsky, O.Bersirova // Journees d'Electrochimie 2009: International Conference (6-10 July 2009): Abstracts. – Sinaia, Romania. – ID.167.
216. Берсірова О. Наноматериалы на основе серебра и золота в электронике / О.Берсірова, В.Кублановський // Квантово-химическое исследование тонкого механизма разряда цианидных комплексов серебра(I) // Украинский химический журнал. – 2012. – № 9-10. – С.41-45.
217. Берсірова О. Электрохимическое формирование функциональных покрытий для микроэлектроники / О.Берсірова, В.Кублановський // Вопросы химии и химической технологии. – 2011, №4(1), стр.65-68.
218. Bersirova O., Correlation of corrosion properties of electrodeposited polycrystalline silver thin coatings and surfaces uniform at the nanoscale / O.Bersirova, V. Kublanovsky // Materials Science, Volume 48, Issue 2 (2012), P. 197-202.



Научное издание

БЕРСИРОВА Оксана Леонидовна  
БЫК Сергей Владимирович  
КУБЛАНОВСКИЙ Валерий Семенович

**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СЕРЕБРА**

Монография

Публикуется при финансовой поддержке Благотворительного фонда  
«Фонд освітніх ініціатив» Александра Кардакова