

ГАЛЬВАНІЧНЕ ОСАДЖЕННЯ ЗОЛОТА ТА ПАЛАДІЮ НА МАГНІЙ МЕТОДОМ ЗАМІЩЕННЯ

О. Я. ДОБРОВЕЦЬКА¹, О. І. КУНТИЙ¹, Г. І. ЗОЗУЛЯ¹,
І. В. САЛДАН², О. В. РЕШЕТНЯК²

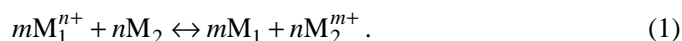
¹ Національний університет "Львівська політехніка";

² Львівський національний університет імені Івана Франка

Досліджено осадження Au та Au–Pd на поверхні обертового магнієвого диску гальванічним заміщенням у диметилформамідних розчинах 0,004 М HAuCl₄ та 0,004 М HAuCl₄ з (0,004...0,01) М PdCl₂ за 20...60°C. Показано, що на магнієвій поверхні формуються плівки із частинок золота розміром 0,3...1,0 μm та плівки Au–Pd – 0,1...0,3 μm. Встановлено пріоритетне відновлення золота під час співосадження двох металів. Можливість регулювання вмісту металу у біметалевій системі Au–Pd показано на практиці.

Ключові слова: гальванічне заміщення, магній, золото, паладій, неводне середовище.

Останнім часом фіксацію каталітично активних металів на поверхні металів-відновників гальванічним заміщенням розглядають як один із перспективних методів одержання нових матеріалів [1–6]. Метод відзначається простотою реалізації та широким діапазоном комбінацій метал/підкладка і дає змогу осаджувати окремі метали [1–4] та їх бінарні системи [5, 6]. Гальванічне заміщення відбувається за електрохімічним механізмом, яке зображають сумарною реакцією

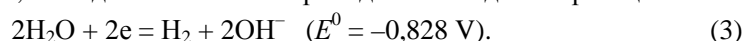


Осад металу M₁ з додатнішим стандартним потенціалом формується на мікрокатодах завдяки "генерованим" електронам від металу M₂. Електрорушійна сила процесу (1) залежить від різниці стандартних електродних потенціалів M₁ та M₂ (ΔE). Отже, вибір пари M₂ та M₁, що визначає значення ΔE⁰

$$\Delta E^0 = E_{M_1^{n+}/M_1}^0 - E_{M_2^{m+}/M_2}^0, \quad (2)$$

а також склад електроліту, є головними чинниками впливу на загальний процес гальванічного заміщення (1).

M₁ – це, переважно, благородні метали: Au [1, 5], Ag [2, 3, 5], Pd [4–6], які мають високі значення стандартних електродних потенціалів ($E_{M_1^{n+}/M_1}^0$). На практиці їх осадження на поверхні M₂ можна здійснити гальванічним заміщенням золота сріблом [1], силіцієм [5]; германієм [3]; паладію магнієм [4]. Зважаючи на посилений інтерес до захисних і функціональних покриттів магнію та його сплавів [7], перспективним є модифікація поверхні методом гальванічного заміщення. Однак значення стандартного електродного потенціалу для магнію ($E^0 = -2,34$ V) призводить до високих значень ΔE процесу (1). Це сприяє високим значенням катодних потенціалів, наслідком чого є електровиділення водню за реакцією



Її перебіг спричиняє зростання рН у приповерхневому шарі з одночасним утворенням нерозчинних гідроксидів, що забруднюють модифіковану поверхню. Щоб цьому запобігти, гальванічне заміщення запропоновано здійснювати у неводному середовищі, зокрема у диметилформамідних (DMF) розчинах [2, 4].

Мета роботи – вивчити осадження золота та системи золото–паладій на поверхні магнію гальванічним заміщенням у диметилформамідних розчинах.

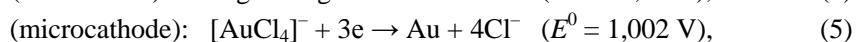
Експериментальна частина. Осадження золота та системи золото–паладій здійснювали гальванічним заміщенням на магнії у DMF розчинах 0,004 М HAuCl_4 та 0,004 М HAuCl_4 + (0,004...0,01) М PdCl_2 за 20...60°C. Робочу частину магнієвої поверхні (торець диска) діаметром 30 mm перед кожним експериментом зачищали дрібнозернистим полірувальним папером, після чого хімічно протравлювали у 5%-му гліцериновому розчині ацетатної кислоти. Поверхню промивали дистильованою водою, ізопропанолом і висушували на повітрі за температури 60°C. Гальванічне заміщення виконували у термостатованому скляному посуді з об'ємом розчину 50 cm^3 на обертовому магнієвому диску (швидкість обертання 1000 rpm), відповідно до методики [4]. Після завершення процесу зразки промивали у DMF, ізопропанолі та сушили на повітрі за температури 60°C.

Морфологію і склад одержаного осаду досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопа РЕММА-102-02. Зображення модифікованої поверхні отримали, реєструючи вторинні електрони шляхом сканування електронним пучком з енергією 20 kV. Хімічний склад одержаних осадів досліджували за допомогою рентгенівського енергодисперсійного аналізу (EDX).

Вольтамперні залежності досліджували у термостатованій триелектродній комірці за швидкості розгортки 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, використовуючи потенціостат ІРС-Pro 200. Для зняття катодних поляризаційних кривих робочим електродом слугував торець склографітового стрижня діаметром 3 mm, для анодних – торець магнієвого стрижня діаметром 5 mm. Протиелектрод – платинова пластина площею 6 cm^2 , електрод порівняння – насичений хлоридсрібний.

Результати та їх обговорення. В результаті гальванічного заміщення у DMF розчинах $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ на поверхні магнію утворюється осад золота у вигляді мікроплівки (рис. 1). Розміри структурних складників останньої зменшуються із підвищенням температури. Так, якщо за 20°C вони становлять 1,0...3,0 μm (рис. 1b), то за 60°C – 0,3...1,0 (рис. 1c).

Як видно з рис. 2, швидкість електрогенеруючої реакції на мікроанодах за температури 60°C (крива 3) суттєво переважає таку ж за 20 і 40°C (криві 1, 2 відповідно):



Відтак відновлення золота (5) на мікрокатодах відбувається за вищих густин струмів (i_{Au}), що сприяє зростанню швидкості зародкоутворення. Як наслідок, формування дрібнішого кристалічного осаду.

Невелика різниця значень стандартних електродних потенціалів відновлення золота (5) і паладію (6) сприяє співосадженню цих металів під час гальванічного заміщення магнієм (рис. 3a). Порівняно з осадами золота (рис. 1) розміри частинок системи золото–паладій значно менші (рис. 3b, c) – 0,1...0,3 μm . Це можна пояснити по-перше, більшими значеннями струмів гальванічного заміщення під час співосадження Au і Pd (рис. 2, $i_{\text{Au-Pd}}$) порівняно з осадженням Au (i_{Au}) на мікрокатодах магнієвої поверхні, по-друге, впливом іншої фази. Останнє характерно під час електрохімічного співосадження двох металів [8] і проявляється у “полег-

шеному” зародкоутворенні одного металу на поверхні іншого. Тому часто розміри частинок осаду бінарних металевих систем є меншими порівняно з відповідними монометалевими, одержаними за ідентичних умов електролізу, наприклад Ni–Co [9], Ag–Pd [10].

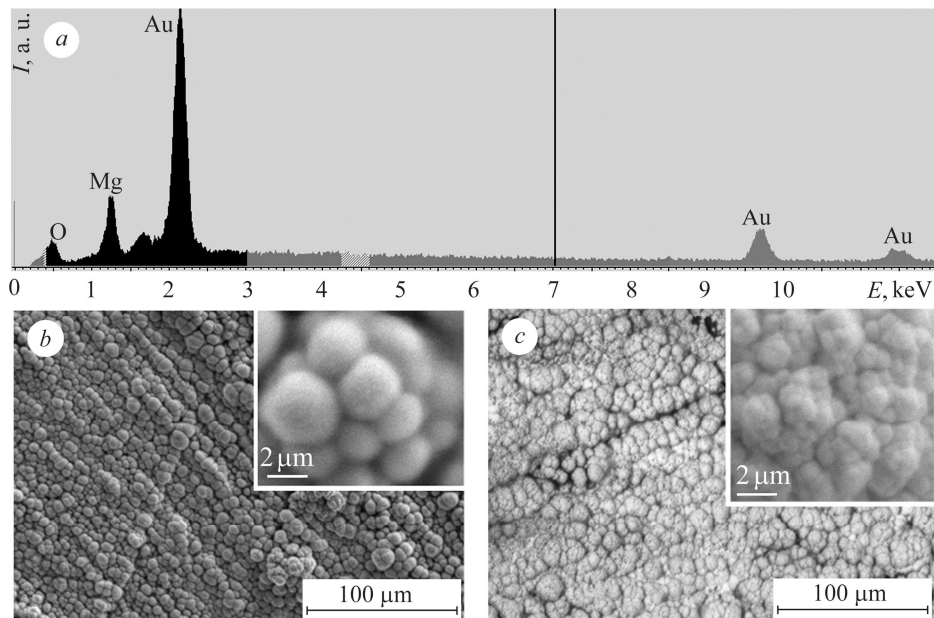


Рис. 1. EDX осаду Au (a) та SEM зображення поверхні магнію після осадження золота з 0,004 М HАuCl₄ у DMF розчинах за 20 (b) та 60°C (c) упродовж 8 min.

Fig. 1. EDX of Au deposit (a) and SEM images of the magnesium surface after gold deposition from 0.004 M HАuCl₄ in dymethylformamid (DMF) solutions at 20 (b) and 60°C (c) for 8 min.

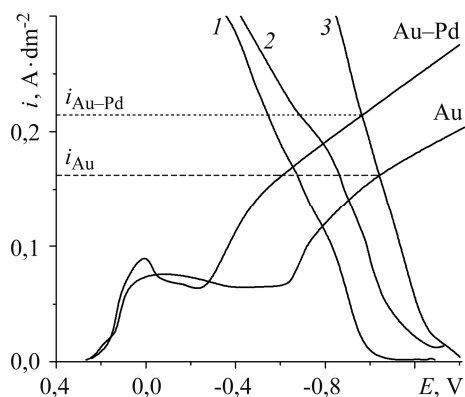


Рис. 2. Анодні поляризаційні криві Mg у 0,01 М Et₄NCl за 20 (1), 40 (2), 60°C (3) та катодні криві Au у DMF розчинах 0,004 М H[AuCl₄] і Au–Pd у 0,004 М PdCl₂ + 0,004 М H[AuCl₄] за 60°C.

Fig. 2. Anode polarization curves of Mg in 0.01 M Et₄NCl at 20 (1), 40 (2), 60°C (3) and cathode curves of Au in DMF solutions 0.004 M H[AuCl₄] and Au–Pd in 0.004 M PdCl₂ + 0.004 M H[AuCl₄] at 60°C.

Осад системи Au–Pd (рис. 3), на відміну від осаду Au (див. рис. 1), відзначається більшою шорсткістю поверхні, що зумовлено впливом паладію. Для останнього характерно формування голкоподібних і пластинчастих нанорозмірних частинок під час гальванічного заміщення магнієм у DMF розчинах [4]. Підтвердженням цьому може бути збільшення шорсткості зі зростанням вмісту паладію в осаді (рис. 3).

Вміст золота в осаді Au–Pd суттєво переважає вміст паладію за однакових концентрацій іонів відповідних металів у розчині (див. таблицю). Лише за співвідношення [HАuCl₄]:[PdCl₂] = 1:2 вміст компонентів у системі Au–Pd вирівнюється. Таке пріоритетне відновлення золота на мікрокатадах зумовлено, насампе-

ред, сольватацією солі паладію $[\text{PdCl}_2(\text{DMF})_2]$, яка спричиняє катодну поляризацію цього металу. Відтак концентрація HAuCl_4 і PdCl_2 у робочому розчині є важливим параметром впливу на склад бінарної системи Au–Pd.

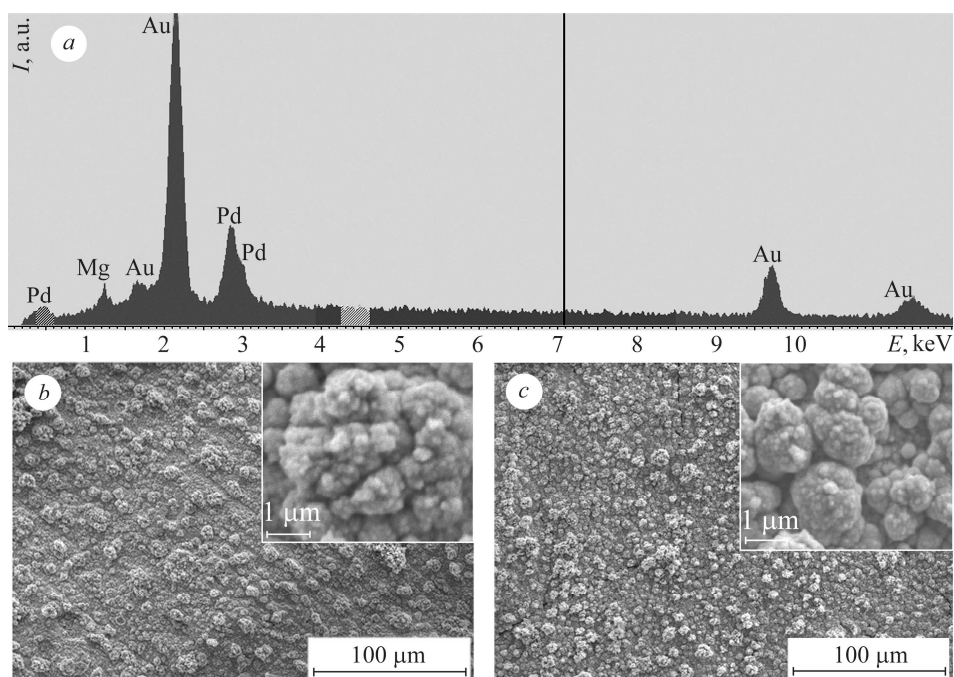


Рис. 3. EDX осаду Au–Pd (a) та SEM зображення поверхні магнієвого диска після осадження золота–паладію у DMF розчинах за 0,004 М HAuCl_4 + 0,004 М PdCl_2 (b), 0,004 М HAuCl_4 + 0,01 М PdCl_2 (c) при 60°C упродовж 8 min.

Fig. 3. EDX of Au–Pd deposit (a) and SEM images of the magnesium disk surface after gold–palladium deposition in DMF with 0.004 M HAuCl_4 + 0.004 M PdCl_2 (b), 0.004 M HAuCl_4 + 0.01 M PdCl_2 (c) at 60°C for 8 min.

Під час перебігу гальванічного заміщення вміст компонентів в осаді Au–Pd (див. таблицю) та його топографія мало змінюється (рис. 3b, c). Це вказує на стабільність перебігу електрохімічних реакцій (4)–(6) на мікроелектродах у часі.

Залежність вмісту компонентів в осаді Au–Pd від складу розчину й тривалості гальванічного заміщення Au і Pd магнієм у середовищі DMF за 60°C

Склад розчину	τ, min	Вміст компонентів, at. %	
		Au	Pd
0,004 М HAuCl_4 + 0,004 М PdCl_2	8	74	26
0,004 М HAuCl_4 + 0,01 М PdCl_2	8	55	45
	4	51	49

ВИСНОВКИ

У DMF розчинах HAuCl_4 гальванічним заміщенням за сумарною реакцією $2[\text{AuCl}_4]^- + 3\text{Mg} = 2\text{Au} + 3\text{Mg} + 8\text{Cl}^-$ утворюються частинки золота, які на поверхні магнію агломеруються з формуванням мікроплівки. Їх розміри зменшуються із підвищенням температури (1,0...3,0 μm за 20°C і 0,3...1,0 μm за 60°C), що зумовлено зростанням швидкості електрогенерувальної реакції розчинення

магнію на мікроанодах. У DMF розчинах $\text{HAuCl}_4 + \text{PdCl}_2$ співосадженням золота та паладію формуються такі ж плівки бінарної системи Au–Pd з розмірами частинок 0,1...0,3 μm . Основним чинником регулювання вмісту металів, осаджених на поверхні магнію гальванічним заміщенням, є склад робочого розчину.

РЕЗЮМЕ. Исследовано осаждения Au и Au–Pd на поверхности вращающегося магниевого диска гальваническим замещением в диметилформамидных растворах 0,004 M HAuCl_4 и 0,004 M HAuCl_4 с (0,004...0,01) M PdCl_2 при 20...60°C. Показано, что на магниевой поверхности формируются пленки с частиц золота размером 0,3...1,0 μm и пленки Au–Pd – 0,1...0,3 μm . Установлено приоритетное восстановление золота при соосаждения двух металлов. Возможность регулирования содержания металла в биметаллической системе Au–Pd показано на практике.

SUMMARY. Au and Au–Pd deposition on the surface of rotating magnesium disk are studied in dimethylformamid solution 0.004 M HAuCl_4 and 0.004 M HAuCl_4 with (0.004...0.01) M PdCl_2 at 20...60°C by galvanic replacement was investigated. The films formed on the magnesium surface made of Au or Au–Pd particles with a size of 0.3...1.0 μm and 0.1...0.3 μm correspondingly are shown. During codeposition of both gold and palladium a dominant Au reduction is determined. Possibility of content regulation of the deposited metals in Au–Pd by solution composition is shown in practice.

1. Liu Y.-Ch. and Yang Sh.-J. Improved surface-enhanced Raman scattering based on Ag–Au bimetal prepared by galvanic replacement reactions // *Electrochim. Acta.* – 2007. – **52**, № 5. – P. 1925–1931.
2. Кунтий О. І. Сріблення магнію контактним осадженням у водних розчинах і середовищі DMFA // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2006. – **42**, № 5. – С. 95–98.
(Kuntyi O. I. Silvering of magnesium by contact deposition in aqueous solutions and DMFA medium // *Materials Science.* – 2006. – **42**, № 5. – P. 681–684.)
3. Silver nano-inukshuks on germanium / M. Aizawa, A. M. Cooper, M. Malac, J. M. Buriak // *Nano Lett.* – 2005. – **5**, № 5. – P. 815–819.
4. Palladium deposition on magnesium in PdCl_2 in DMF / O. Kuntyi, O. Dobrovetska, S. Korniy et al. // *Chem.&Chem. Technol.* – 2014. – **8**, № 2. – P. 193–196.
5. Aizawa M. and Buriak J. M. Block copolymer-templated chemistry on Si, Ge, InP, and GaAs surfaces // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – **127**, № 25. – P. 8932–8933.
6. Lee K. Y., Han S. W., and Choi H. C. Organic-free Au–Pd alloys on germanium substrate via spontaneous galvanic displacement reaction // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2009. – **30**, № 12. – P. 3113–3116.
7. Progress of electroplating and electroless plating on magnesium alloy / L.-P. Wu, J.-J. Zhao, Y.-P. Xie, Zh.-D. Yang // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* – 2010. – **20**. – P. 630–637.
8. Костин Н. А., Кублановский В. С. Импульсный электролиз сплавов. – К.: Наук. думка, 1996. – 206 с.
9. Electrodeposition and morphology of Ni, Co and Ni–Co alloy powders. P. II. Ammonium chloride supporting electrolyte / V. D. Jović, B. M. Jović, V. Maksimović, M. G. Pavlović // *Electrochimica Acta.* – 2007. – **52**, № 12. – P. 4254–4263.
10. Metal content and morphology of nanostructured Ag–Pd co-deposits / O. Kuntyi, I. Saldan, O. Bilan' et al. // *Mater. Lett.* – 2012. – **69**. – P. 79–81.

Одержано 17.12.2014