

- физ. химии. -1975. -**49**, № 1. -С. 81—83.
8. Корнев В.И., Кардаполова В.И., Муканов И.П. // Журн. неорган. химии. -1977. -**22**, № 1. -С. 146—149.
9. Корнев В.И., Валяева В.А., Векишин В.В. // Координац. химия. -1980. -**6**, № 4. -С. 559—562.
10. Корнев В.И., Валяева В.А. // Там же. -1987. -**13**, № 11. -С. 1470—1474.

11. Штейнберг Г.В., Кукушкина И.А., Багоцкий В.С., Тарасевич М.Р. // Электрохимия. -1979. -**15**, № 4. -С. 527—532.
12. Чизмаджев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич М.Р., Чирков Ю.Г. // Макрокинетика процессов в пористых средах. -М.: Химия, 1971.
13. Боресков Г.К. // Катализ. Вопросы теории и практики. Избр. тр. -Новосибирск: Наука, 1987.

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

Поступила 26.11.2007

УДК 544.6+546.73+546.77

В.А. Громова, Ю.С. Японцева, В.С. Кублановский, А.И. Дикусар

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ Со—Мо ИЗ ЦИТРАТНО-ПИРОФОСФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА *

Исследована зависимость количественного состава и выхода по току сплава Со—Мо, электроосажденного из полилигандного цитратно-пирофосфатного электролита. Показано, что увеличение плотности тока в диапазоне 1.0—10.0 А·дм⁻² приводит к уменьшению содержания в сплаве тугоплавкого металла от 45.6 до 33.8 % мас. Повышение температуры в диапазоне 25—70 °С приводит к увеличению содержания молибдена от 37.6 до 42.2 % мас. Добавление в электролит пирофосфат-иона в качестве второго лиганда увеличивает выход по току сплава по сравнению с аналогичными цитратным и цитратно-аммиачным электролитами, а также способствует образованию плотных блестящих покрытий в слабощелочном растворе при рН 8.5. На основании проведенных вольт-амперометрических исследований рассчитаны кинетические параметры восстановления металлов в сплав.

Гальванические сплавы Со—Мо являются одними из наиболее перспективных материалов, используемых в микроэлектронике и технологии микроэлектромеханических устройств [1—3]. В зависимости от соотношения компонентов свойства таких сплавов могут в значительной степени меняться: сплавы с высоким содержанием кобальта проявляют магнитные свойства и могут быть использованы в устройствах записи и сохранения информации, сплавы с высоким содержанием молибдена обладают высокой твердостью, химической стойкостью и хорошими антикоррозионными свойствами, такие сплавы можно использовать для повышения износостойкости деталей машин, работающих при повышенной температуре или в агрессивных средах [4].

Для электроосаждения пленок Со—Мо с невысоким содержанием молибдена наибольшее применение нашли цитратные и цитратно-аммонийные электролиты [1—3]. Цитратный электролит интересен тем, что при соотношении концентраций

$[\text{MoO}_4^{2-}] : [\text{Co}^{2+}] = 1:8$ в сплав выделяется достаточно большое количество молибдена (до 25 % мас.). При увеличении концентрации молибдата в растворе, с целью осадить из таких электролитов покрытия с высоким содержанием тугоплавкого металла, происходит резкое уменьшение выхода по току, то есть скорости осаждения сплава [1, 2]. В цитратно-аммиачном электролите соотношение концентраций $[\text{MoO}_4^{2-}] : [\text{Co}^{2+}] = 2:1$ присутствие в растворе аммиака позволяет получить осадки, содержащие до 50 % тугоплавкого металла, однако выход по току сплава, осаждаемого из таких электролитов, не превышает 20 % в кислой среде, а с увеличением рН падает [3]. Для получения покрытий с более высоким содержанием молибдена — до 60 % был предложен пирофосфатный электролит [5] с соотношением $[\text{MoO}_4^{2-}] : [\text{Co}^{2+}] = 33:1$. Преимуществом такого электролита является высокий выход по току, однако полученные из него осадки содержат большое количество неметаллических примесей, которые повышают напряженность

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Collaborative Call with Moldova 2005 INTAS Ref. Nr 15-104-7540.

покрытий и это приводит к получению некачественных осадков.

В литературе имеются данные о получении осадков тройного сплава Ni—Co—W [6] и двойных сплавов Co—W [7] и Co—Mo [8] из полилигандного пирофосфатно-цитратного электролита. Поэтому в данной работе с целью уменьшения напряженности осадков, повышения выхода по току и скорости осаждения имеет смысл исследовать полилигандный электролит с равным содержанием лигандов [PP]:[Cit] = 1:1. Соотношение концентраций металлсодержащих частиц также взяли равным $[MoO_4^{2-}]:[Co^{2+}] = 1:1$, где Cit — цитрат-ион, PP — пирофосфат-ион.

Электроосаждение проводили в термостатированной ячейке в гальваностатическом режиме при помощи источника постоянного тока ЛИПС-35. Рабочий электролит имел следующий состав, моль·л⁻¹: CoSO₄ — 0.1, Na₂MoO₄ — 0.1 и Na₃C₆H₅O₇ — 0.2, K₄P₂O₇ — 0.2. Все реактивы, используемые для приготовления электролитов CoSO₄·7H₂O, Na₂MoO₄·2H₂O и Na₃C₆H₅O₇·2H₂O, K₄P₂O₇·7H₂O имели классификацию х.ч. В качестве рабочего электрода использовали медную пластинку площадью 0.5 см². Анодом служила платиновая сетка. Значение pH поддерживали 8.5 и корректировали добавлением КОН либо H₂SO₄. Перед электроосаждением рабочий электрод обрабатывали в растворе 0.5 моль·л⁻¹ HCl + 0.5 моль·л⁻¹ KCl для снятия поверхностного слоя оксида меди, затем шлифовали мелкодисперсным оксидом алюминия и обезжировали. Все эксперименты проводили в условиях принудительной конвекции при скорости вращения магнитной мешалки 300 об·мин⁻¹. Сплав осаждали в интервале плотностей тока 1.0—10.0 А·дм⁻² при температурах 25, 30, 40, 50 и 70 °С.

Микрофотографии поверхности сплавов и количественный анализ были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии с помощью прибора TESCAN VEGA и системы исследования химического состава INCA Energy EDX.

Вольт-амперометрические измерения для определения кинетических параметров разряда металлов проводили в термостатируемой ячейке с разделенными катодным и анодным пространством. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку, а в качестве электрода сравнения — насыщенный хлорсеребряный электрод. Все потенциалы в работе приведены относительно этого электрода сравнения. Для получения *j*—*E*-зависимостей применяли потенциостат ПИ-50-1.1, программатор ПР-8 и двухкоординатный самописец ПДА-1. Вольт-амперные зависимос-

ти регистрировали в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 1 мВ·с⁻¹ при перемешивании электролита. Рабочий электрод — медную пластину — перед каждым экспериментом покрывали слоем электролитического кобальта из кислого сульфатного электролита для воспроизведения поверхности.

Склерометрическую микротвердость покрытия определяли с помощью прибора ПМТ-3 при нагрузке 50 г.

На рис. 1 представлена зависимость содержания кобальта и молибдена в сплаве от плотности поляризующего тока при температуре электролиза 50 °С и зависимость состава сплава от температуры электролиза при плотности тока 3 А·дм⁻².

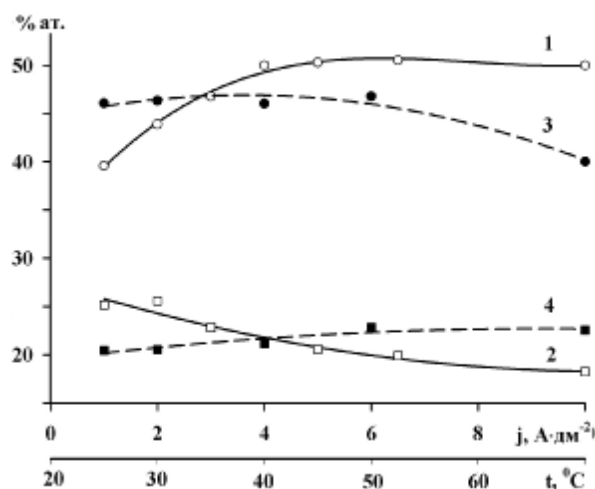


Рис. 1. Зависимость состава сплава Co—Mo от плотности тока (1, 2) и температуры (3, 4): 1, 3 — Co; 2, 4 — Mo.

Увеличение содержания кобальта в осадке (кривая 1) происходит при возрастании плотности тока в диапазоне 1—4 А·дм⁻² от 39.5 до 50.5 % ат. (43—55 % мас.), а содержание молибдена (кривая 2) уменьшается в среднем на 6.8 % ат. или 9 % мас. Дальнейшее увеличение плотностей тока при данной температуре уже не приводит к изменению состава покрытия, но оказывает влияние на выход по току и морфологию осадка, что будет показано ниже.

Увеличение же температуры в диапазоне 25—70 °С при одной и той же плотности тока приводит к обратному эффекту. Наблюдается снижение содержания кобальта (кривая 3) в осадке на 6 % ат., а количество молибдена (кривая 4) увеличивается только на 2 % ат. Изменение состава незначительно, но, тем не менее, с увеличением температуры возрастает доля неметаллических примесей в спла-

ве, в основном кислорода, до 37.4 % ат. (11.5 % мас.), что ухудшает качество покрытия, увеличивает внутренние напряжения и приводит к образованию трещин.

Зависимость выхода по току кобальта, молибдена и сплава в целом от плотности тока имеет максимум при $3 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$. Наибольший выход по току сплава составил в условиях эксперимента 36 %.

По литературным данным [3] в полилигандном электролите для электроосаждения сплавов Со—Мо на основе цитрата с добавлением в качестве второго лиганда аммонийной соли выход по току сплава в значительной степени зависит от рН раствора. Так, при увеличении рН от 5.0 до 8.0 и плотности тока $2.5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ значение выхода по току уменьшается от 22 до 4 %. В данной работе рН цитратно-пирофосфатного электролита составляет 8.5, снизить рН такого раствора не представляется возможным из-за образования нерастворимых соединений. Тем не менее выход по току остается достаточно высоким в слабощелочном электролите при осаждении компактного блестящего покрытия, в отличие от порошкообразного осадка при таком же значении рН в [3]. Таким образом, можно сделать вывод о том, что для увеличения скорости осаждения сплава Со—Мо более предпочтителен пирофосфат в качестве второго лиганда.

На зависимости выхода по току кобальта, молибдена и сплава от температуры (рис. 2, б) видно, что при увеличении температуры раствора в диапазоне $30\text{—}50^\circ\text{C}$ выход по току сплава возрастает на 15 % и при дальнейшем нагревании остается на том же уровне.

Исходя из полученных экспериментальных данных, наиболее оптимальным режимом электроосаждения сплава является плотность тока $3 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, температура 50°C в условиях принудительной конвекции.

На рис. 3 представлена экспериментальная поляризационная кривая электровосстановления сплава Со—Мо, а также парциальные поляризационные кривые металлов и водорода, полученные исходя из зависимости выхода по току от плотности тока для каждого металла. На суммарной поляризационной кривой наблюдается участок начального торможения, экспоненциальный участок и далее постоянный подъем кривой без каких-либо перегибов и площадок. На основании зависимостей выхода по току от плотности тока осаждения были вычислены парциальные кривые восстановления кобальта, молибдена и водорода. Из полученных данных видно, что на поверхности кобальтового

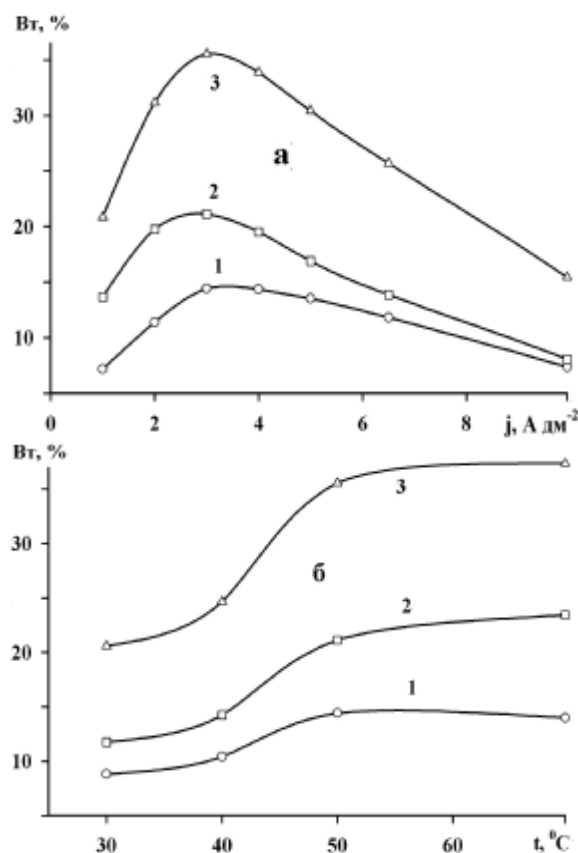


Рис. 2. Зависимость выхода по току кобальта (1), молибдена (2) и сплава (3) от плотности тока (а) и температуры электролиза (б).

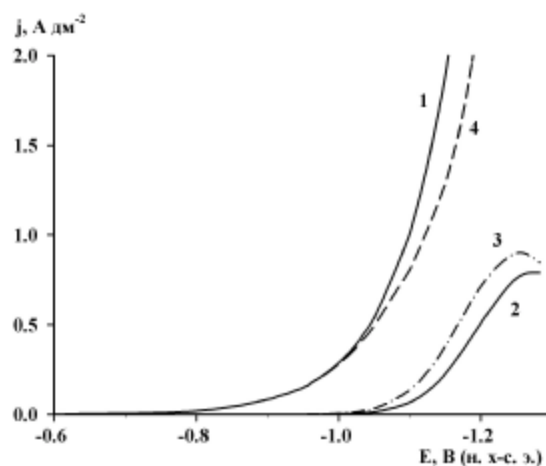


Рис. 3. Вольт-амперная зависимость электровосстановления сплава, полученная при температуре 50°C (1) и парциальные кривые кобальта (2), молибдена (3) и водорода (4).

электрода сначала начинает восстанавливаться молибден (кривая 3), а затем происходит одновременный разряд с ионами кобальта из раствора с

образованием сплава. На основании же парциальных зависимостей можно сделать вывод о том, что электроосаждение сплава начинается только при поляризации около 400 мВ. Далее на кривых электровосстановления кобальта и молибдена наблюдается экспоненциальный участок и подъем кривой до площадки предельного тока. Предельная плотность тока для кобальта и молибдена составила 0.70 и 0.87 А·дм⁻² соответственно. Из-за резкого увеличения выхода по току водорода при больших поляризациях происходит не только уменьшение скорости выделения компонентов сплава, но и значительное ухудшение качества осадка, поэтому при плотностях тока больше 10.0 А·дм⁻² вести электролиз нецелесообразно.

На основании вольт-амперометрических изменений можно сделать вывод о том, что электровосстановление металлов в сплав при поляризации 400—500 мВ осуществляется с кинетическим контролем, а при поляризации около 600 мВ происходит выделение сплава с диффузионным контролем, несмотря на интенсивное перемешивание раствора. Анализ парциальных вольт-амперных кривых дает следующие значения кинетических параметров: наклон тафелевской прямой для выделения кобальта и молибдена составил 47 и 52 мВ, кажущиеся коэффициенты переноса 0.68 и 0.21, а также величины токов обмена $8.63 \cdot 10^{-12}$ и $1.56 \cdot 10^{-10}$ А·дм⁻² соответственно. Такие маленькие токи обмена, вероятно, связаны с большим начальным торможением переноса заряда в данной системе.

На рис. 4 показаны микрофотографии электролитических сплавов Co—Mo, полученных при двух плотностях тока 1.0 и 10.0 А·дм⁻², на которых видно, что в обоих случаях покрытие сплава имеет внутренние напряжения и, как следствие, — микротрещины; при увеличении плотности тока изменяется морфология осадка. При 1.0 А·дм⁻² наблюдается равномерный рост мелкокристаллического покрытия, а при 10.0 А·дм⁻² образуется осадок сферолитической морфологии с трещинами по краям сферолитов.

Несмотря на наличие внутренних напряжений сплава, во всем диапазоне плотностей тока образуются блестящие покрытия, обладающие высокой микротвердостью благодаря высокому содержанию молибдена. Склерометрическая микротвердость покрытия, осажденного при 3 А·дм⁻² и температуре 50 °С, составила 223 кг·мм⁻².

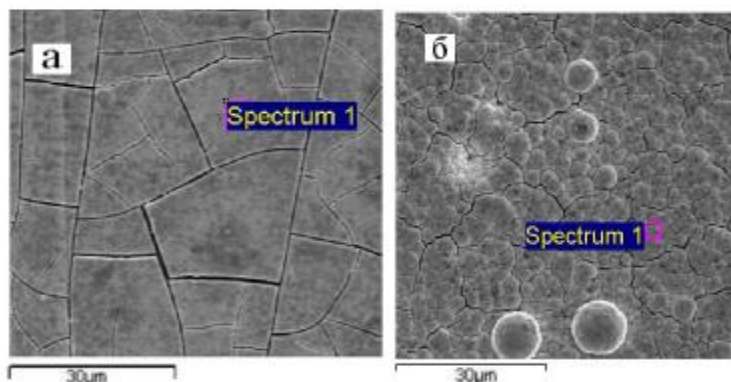


Рис. 4. Микрофотографии поверхности сплава Co—Mo, полученного при температуре электролиза 50 °С и плотностях тока, А·дм⁻²: а — 1; б — 10.

РЕЗЮМЕ. Досліджено залежність кількісного складу та виходу за струмом сплаву Co—Mo, електроосадженого із полілігандного цитратно-пірофосфатного електроліту. Показано, що збільшення густини струму в діапазоні 1.0—10.0 А·дм⁻² приводить до зменшення вмісту в сплаві тугоплавкого металу від 45.6 до 33.8 % ваг. Підвищення температури в діапазоні 25—70 °С приводить до збільшення вмісту молибдену від 37.6 до 42.2 % ваг. Додавання в електроліт пірофосфат-йона в якості другого ліганду збільшує вихід за струмом сплаву порівняно з аналогічними цитратним і пірофосфатним електролітами, а також сприяє утворенню щільних блискучих покриттів у слабколужному розчині при рН 8.5. На основі проведених вольт-амперометричних досліджень розраховані кінетичні параметри відновлення металів у сплав.

SUMMARY. The dependence of the quantitative composition and current efficiency of Co—Mo alloy electrodeposited from a polyligand citrate-pyrophosphate electrolyte has been investigated. It has been shown that increase of current density from 1.0 to 10.0 A·dm⁻² leads to a decrease in the refractory metal content of the alloy from 45.6 to 33.8 wt. %. The increase of temperature from 25 to 70 °C leads to an increase in molybdenum content from 37.6 to 42.2 wt. %. Addition of pyrophosphate ion as a second ligand to the electrolyte increases the current efficiency of the alloy in comparison with similar citrate and citrate-ammonia electrolytes. This facilitates the formation of bright compact deposits in alkaline solution at pH 8.5. On the basis of conducted voltammetric experiments the kinetic parameters of reduction of metals have been calculated.

1. Gomez E., Pellicer E., Valles E. // J. Electroanal. Chem. -2004. -**568**. -P. 29—36.
2. Gomez E., Pellicer E., Valles E. // Surf. & Coatings Technology. -2005. -**197**. -P. 238—246.
3. Кузнецов В.В., Бондаренко З.В., Пишеничкина Т.В. и др. // Электрохимия. -2007. -**43**, № 3. -С. 367—372.

4. Федотьев Н.П., Бибииков Н.П., Вячеславов П.М., Грилихес С.Я. Электродитические сплавы. -М.: Машгиз, 1962.
5. Krohn A., Brown T.M. // J. Electrochem. Soc. -1961. -108, № 1. -P. 60—64.
6. Sarojamma M., Rama Char T.L. // Metal Finish. -1965. -63, № 2. -P. 71—76.
7. Гальванотехника / Под ред. А.М. Гинберга, А.Ф. Иванова, Л.Л. Кравченко. -М.: Металлургия, 1987.
8. Громова В.А., Японцева Ю.С., Берсірова О.Л., Кублановский В.С. // Металлофиз. и новейшие технол. -2006. -28, спецвыпуск. -С. 83—90.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев
Институт прикладной физики АН Молдовы, Кишинев

Поступила 26.11.2007

УДК 541.138.2

С.В Бик, О.Л. Берсірова, В.С. Кублановський

ВПЛИВ ЕТИЛЕНДІАМІНУ НА ПРОЦЕС РОЗЧИНЕННЯ СРІБЛА У ДИЦІАНОАРГЕНТАТНОМУ ЕЛЕКТРОЛІТІ

Досліджено кінетику та механізм електрохімічної поведінки срібла у розчині диціаноаргентату калію та у боратно-фосфатно-карбонатному (БФК) електроліті на його основі при додаванні етилендіаміну. Проведено аналіз стаціонарних поляризаційних кривих, отримано основні кінетичні параметри та описано вірогідний механізм та кінетику процесу розчинення та пасивації срібла. Показано, що у присутності етилендіаміну процес розчинення срібла багатостадійний і срібло переходить у розчин у вигляді комплексу $[Ag(En)_2]^+$. Зроблено висновок про позитивний вплив додавання етилендіаміну до електролітів сріблення на основі ціаноаргентатних комплексів з метою стабілізації анодного процесу розчинення та запобігання процесу оксидної пасивації, тобто як активатора розчинності срібних анодів.

Всебічне вивчення анодного розчинення металів у різних середовищах для інтенсифікації гідрометалургічних та гальванотехнічних процесів є актуальною і необхідною задачею, оскільки головною причиною, що гальмує ці технології, є пасивація срібних анодів при робочих значеннях густин струму.

Основним недоліком електролітів на основі ціаноаргентатних комплексів, у тому числі розробленого нами боратно-фосфатно-карбонатного (БФК) електроліту сріблення є саме пасивація срібних анодів [1—4]. Знання кінетики анодного процесу розчинення срібла може суттєво полегшити вибір депасиваторів та режиму електролізу, а також дати пояснення характеру процесів, що відбуваються на межі анод—електроліт. У попередніх роботах було показано, що у диціаноаргентатному розчині пасивацію срібла обумовлено утворенням оксидної плівки одновалентного срібла, що повністю пасивує поверхню електрода [1, 2].

Для певного матеріалу електрода швидкість росту анодної плівки залежить від напруженості поля у ній, і, таким чином, від анодного струму, а також складу електроліту, який визначає швид-

кість розчинення сполук анодної плівки. У розчинах без вільного ціаніду активного розчинення срібного аноду можна досягти додаванням у розчин сполук, які виступатимуть лігандами щодо йонів срібла, підвищенням робочої температури електроліту та пошуком таких сполук, що мають активуючу здатність при високих адсорбційних властивостях. Такі комплекси мають активувати анодний процес на сріблі і дозволяти проводити селективне розчинення срібних покриттів на основі з міді та її сплавів. Враховуючи константи стійкості, для дослідження як комплексоутворювач ми обрали етилендіамін.

Відомо, що етилендіамінові та моноетаноламінові ліганди в електролітах міднення, золотіння та ін., дозволяють отримувати покриття високої якості дрібнокристалічної структури. У роботі [6] теоретично показано, що при формуванні поверхневого комплексу етилендіамін виконує функцію бідентантного ліганда аналогічно тому, як утворюються комплекси у кристалах або розчинах. Таким чином, етилендіамін може сприяти анодному розчиненню срібла.

Метою цієї роботи було встановлення впливу етилендіаміну на кінетику та механізм процесів анод-