

5. Кушов Х. Б., Малышев В. В., Шаповал В. И. Исследование электровосстановления молибдат-иона в расплаве вольфрамата натрия, содержащем катионы лития, бария, магния и алюминия // Там же.— 1990.— 26, № 9.— С. 1115—1119.
6. Барбошкин А. Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей.— М.: Наука, 1976.— С. 280.
7. Мохосов М. В., Алексеев Ф. П., Луцык В. И. Диаграммы состояния молибдатных и вольфрамовых систем.— Новосибирск: Наука, 1978.— С. 320.
8. Шаповал В. И., Кушов Х. Б. Влияние кислотного катиона на процесс электровосстановления  $WO_4^{2-}$  в эквимольном расплаве  $KCl-NaCl$  // Укр. хим. журн.— 1984.— 50, № 1.— С. 61—64.

Ин-т общ. и неорган. химии АН Украины,  
Киев

Поступила 04.10.90,  
вторично — 26.09.91

УДК 541.125

**В. И. Мирошниченко, К. И. Литовченко,  
В. С. Кублановский, Л. П. Ануфриев**

## ПЕРЕХОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ЗОЛОТОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ФОСФОРНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ ЗОЛОЧЕНИЯ

Изучены переходные процессы на золотом электроде при поляризации его ступенью постоянного тока и прямоугольными импульсами тока. Получены значения кинетических параметров, таких как произведение  $i/\sqrt{t}$ , коэффициент переноса и ток обмена. Рассмотрено влияние параметров импульсного тока на изменение поляризации, которое является основным фактором, определяющим структуру золотых покрытий.

Несмотря на широкое распространение фосфорнокислых электролитов золочения на основе дицианоаурата калия, механизм восстановления золота из этих электролитов практически не исследован [1—3]. Выяснение этого механизма позволит управлять процессом электрохимического золочения.

Изучение переходных процессов на золотом электроде при поляризации его ступенью постоянного тока и прямоугольными импульсами тока дает возможность, с одной стороны, определить кинетику и механизм восстановления золота из этих электролитов, а с другой — оценить влияние параметров импульсного тока на изменения поляризации во времени, которая, как известно, является основным фактором, определяющим структуру золотых покрытий [4, 5].

Теория переходных процессов при поляризации электрода ступенью постоянного тока строго подчиняется хронопотенциометрическим закономерностям [6]. При поляризации электрода серией прямоугольных импульсов тока с периодом  $T$  и коэффициентом заполнения  $\gamma = t_n/T$  зависимость плотности тока от времени может быть представлена выражением

$$I(t) = i_m \begin{cases} 1 & \text{при } nT < t < (n + \gamma)T, \\ 0 & \text{при } (n + \gamma)T < t < (n + 1)T, \end{cases} \quad (1)$$

где  $n = 0, 1, 2, \dots$ ;  $t_n$  — длительность импульса;  $i_m$  — его амплитуда.

Известен [7] способ нахождения зависимости электродного потенциала от времени, прошедшего с момента включения поляризующего тока, который использует изображение функции (1) по Карлсону. В результате применения этого математического метода получены зависимости электродного потенциала от времени, прошедшего с момента включения тока, для обратимых и необратимых процессов соответственно:

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{zF} \ln \left( 1 - \frac{2i_m P(t)}{zF (\pi D)^{1/2} C_0} \right), \quad (2)$$

© В. И. Мирошниченко, К. И. Литовченко, В. С. Кублановский, Л. П. Ануфриев, 1992

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{\alpha z F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha z F} \ln i_m - \frac{RT}{\alpha z F} \ln \left( 1 - \frac{P(t)}{P(\tau)} \right), \quad (3)$$

где

$$P(t) = \sum_{n=0}^n [t - nT]^{1/2} - \sum_{n=0}^n [t - (n + \gamma)T]^{1/2}, \quad (4)$$

$$P(\tau) = \gamma \frac{zF(\pi D)^{1/2} C_0}{i_m} = \sum_{n=0}^n [\tau - nT]^{1/2} - \sum_{n=0}^n [\tau - (n + \gamma)T]^{1/2}, \quad (5)$$

где  $z$  — число электронов;  $C_0$  — концентрация потенциалопределяющих ионов в растворе;  $\tau$  — переходное время.

В работе [7] показано, что при частотах больше нескольких десятков герц  $P(t) = \gamma \cdot t^{1/2}$ , а  $P(\tau) = \gamma \cdot \tau^{1/2}$ , тогда хронопотенциограммы, полученные поляризацией электрода серией прямоугольных импульсов, должны выпрямляться в координатах  $\Delta\varphi - \lg \left( 1 - \frac{\sqrt{i}}{\sqrt{i}} \right)$  для обратимых процес-

сов и  $\Delta\varphi - \lg \left( \frac{i(t)}{1 - \sqrt{i}/\sqrt{i}} \right)$  для необратимых.

В данной работе исследования проводили в фосфорнокислом электролите золочения следующего состава (в моль/л): амоний фосфорнокислый однозамещенный — 0,25, амоний фосфорнокислый двузамещенный — 0,45, дицианоаурат калия — 0,06; величина pH корректировалась фосфорной кислотой и составляла  $5,6 \pm 0,02$ .

В качестве рабочего электрода использовали торец золотой проволоки диаметром 1 мм. Вспомогательным электродом служила золотая пластина поверхностью 15 см<sup>2</sup>, электрод сравнения — насыщенный хлорсеребряный. Перед каждым измерением золотой точечный электрод механически обновляли, срезая тонкий слой металла с поверхности.

Хронопотенциометрические измерения проводили на гальваностатической установке, принципиальная схема которой описана в работе [7]. В качестве источника тока использовали генератор прямоугольных импульсов с регулируемой частотой следования импульсов и скважностью. Зависимость потенциала от времени регистрировали с помощью осциллографа С1-88. Абсолютная погрешность эксперимента составляла 5 мВ.

При поляризации золотого электрода постоянным током различной плотности был получен ряд хронопотенциограмм, графическая обработка которых по методу Куваны показала, что произведение  $i\sqrt{\tau}$  практически не изменяется с увеличением плотности поляризующего тока (см. таблицу). Величина  $(i\sqrt{\tau})_{cp}$  составляет  $1,68 \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>с<sup>1/2</sup>. Постоянство произведения  $i\sqrt{\tau}$  свидетельствует о том, что лимитирующей стадией процесса при высоких плотностях тока является диффузия электрохимически активных ионов к поверхности электрода. Коэффициент диффузии, вычисленный на основании этих данных, составил  $1,4 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>с<sup>-1</sup>. В результате обработки хронопотенциограмм в координатах  $\Delta\varphi - \lg \left( \frac{i_{пост}}{1 - \sqrt{i}/\sqrt{i}} \right)$  были получены численные значения коэф-

Значения произведения  $i\sqrt{\tau}$  при различной плотности поляризующего тока

$i \cdot 10^2, \text{ А/см}^2$	$\tau, \text{ с}$	$i\sqrt{\tau} \cdot 10^2, \text{ А/см}^2 \cdot \text{с}^{1/2}$	$i \cdot 10^2, \text{ А/см}^2$	$\tau, \text{ с}$	$i\sqrt{\tau} \cdot 10^2, \text{ А/см}^2 \cdot \text{с}^{1/2}$
1,14	2,09	1,65	1,78	1,00	1,78
1,27	1,60	1,61	1,91	0,75	1,64
1,49	1,31	1,69	2,16	0,65	1,74
1,59	1,13	1,69			

Ср. 1,68

коэффициента перехода и тока обмена, которые составили соответственно  $\alpha=0,17$ ;  $i_0=2,5 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>.

Представлялось интересным оценить влияние импульсного режима электролиза на поляризацию и кинетические параметры процесса. На рис. 1 представлены хронопотенциограммы, полученные на постоянном и периодическом токе различной частоты при  $i_{\text{пост}}=i_{\text{ср}}=1,14 \times 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>.

Как видно, переходное время растет с увеличением частоты следования импульсов, а при частотах больше 50 Гц становится величиной постоянной и составляет  $2,0 \pm 0,15$  с.

Произведение  $(i/\tau)_{\text{ср}}$ , рассчитанное по результатам, полученным при использовании прямоугольного импульсного тока, является также величиной постоянной, а его значение составляет  $1,61 \pm 0,10$  А/см<sup>2</sup>с<sup>1/2</sup>.

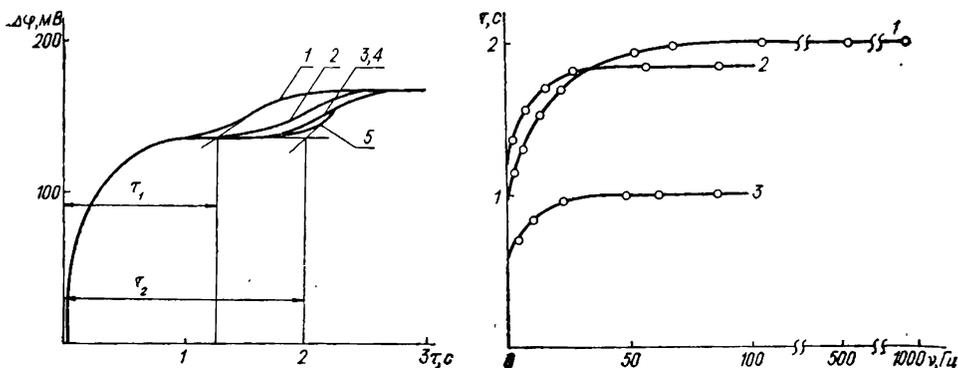


Рис. 1. Хронопотенциограммы на постоянном и периодическом токе ( $t=23$  °С;  $i_{\text{пост}}=i_{\text{ср}}=1,14 \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>;  $\gamma=0,5$ ): 1, 2, 4, 5 — импульсный ток при частоте 5, 25, 50, 500 Гц соответственно; 3 — постоянный ток.

Рис. 2. Частотные характеристики золотого (1), медного (2) и ртутного (3) электродов ( $i_{\text{ср}}=1,14 \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>;  $\gamma=0,5$ ).

что практически совпадает с величиной, полученной на постоянном токе. Следовательно, при переходе от постоянного к импульсному режиму электролиза при высокой плотности тока и частоте выше 50 Гц механизм процесса не меняется, и лимитирующей стадией по-прежнему является диффузия.

Таким образом, можно сделать вывод, что концентрационные изменения при достаточно больших частотах представляют собой результат наложения быстрых гармонических колебаний на медленное уменьшение концентрации под действием постоянной составляющей импульсного тока, что и определяет величину переходного времени.

Зависимости переходного времени от частоты следования импульсов при восстановлении ионов золота (I) представлены на рис. 2 (кривая 1). Там же для сравнения приведены частотные характеристики для ионов меди (II) (кривая 2) и ртути (I) (кривая 3), полученные в растворах  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  в 1,0 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $10^{-2}$  моль/л  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  на фоне 1,0 моль/л  $\text{HClO}_4$  соответственно. Видно, что при частотах порядка 30 Гц и больше переходное время обратимого процесса восстановления ионов  $\text{Hg}^{2+}$  не зависит от частоты следования импульсов. На необратимые процессы влияет поляризация, и переходное время достигает постоянного значения при несколько больших частотах. При этом степень необратимости процесса электровосстановления ионов золота (I) заметно превышает степень необратимости восстановления ионов меди (II).

Хронопотенциограммы, полученные опытным путем с использованием импульсного тока и обработанные в координатах  $\Delta\phi - \lg\left(1 - \frac{Vt}{V\tau}\right)$  для

обратимых процессов и  $\Delta\varphi - \lg\left(\frac{i(t)}{1 - \sqrt{i/V\tau}}\right)$  для необратимых, позволили определить кинетические параметры изученных процессов.

В случае необратимого восстановления золота (I) и меди (II) отрезки, отсекаемые полученными прямыми на оси абсцисс, позволили определить токи обмена, которые равны  $2,5 \cdot 10^{-6}$  и  $4,46 \cdot 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup> соответственно. Коэффициенты переноса, вычисленные по тангенсам углов наклона, составили 0,17 и 0,19 для золота и меди. Полученные

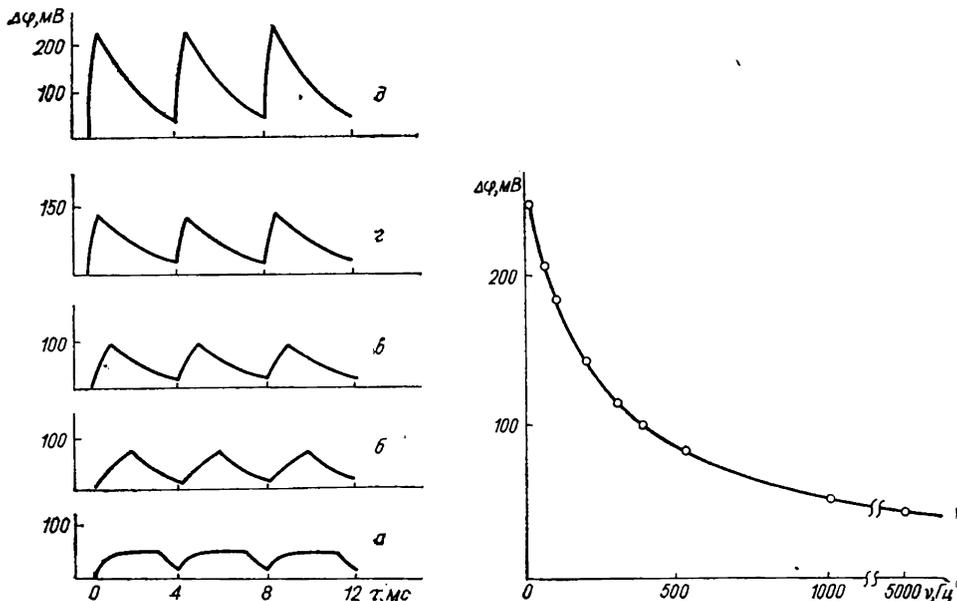


Рис. 3. Поляризация золотого электрода при различных параметрах прямоугольного импульсного тока  $\gamma$  ( $i_{cp} = 0,127 \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>;  $\nu = 250$  Гц): а — 0,75; б — 0,5; в — 0,25; г — 0,10; д — 0,10 ( $i_{cp} = 0,5 \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>).

Рис. 4. Амплитуда колебания потенциала в зависимости от частоты следования импульсов ( $i_{cp} = 1,27 \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>;  $\gamma = 0,5$ ;  $t = 23$  °С).

величины совпадают со значениями тока обмена и коэффициентов переноса, рассчитанными по хронопотенциограммам на постоянном токе, а также с литературными данными [4, 8].

При изучении влияния скважности импульсного тока на поляризацию золотого электрода условия электролиза выбирали таким образом, чтобы длительность импульса была меньше переходного времени, а средняя плотность тока намного ниже предельной плотности постоянного тока. При таких условиях на электроде устанавливается стационарное состояние. Изменение поляризации золотого электрода во времени при прохождении импульсов тока с различным коэффициентом заполнения показано на рис. 3.

С уменьшением коэффициента заполнения от 0,75 до 0,1 поляризация электрода в момент прохождения импульса тока увеличивается в интервале 55—150 мВ. Уменьшение поляризации в момент паузы прямо пропорционально ее длительности и обратно пропорционально плотности тока в импульсе. Увеличением плотности тока в импульсе можно достичь значительных поляризаций. Так, поляризация золотого электрода прямоугольными импульсами, средняя плотность тока которых в четыре раза превышает рабочую и составляет  $0,5 \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>, позволяет получить перенапряжение в импульсе 250 мВ. Разность поляризаций в импульсе и в паузе составляет в этом случае более 200 мВ (см. рис. 3, д). На рис. 4 представлена зависимость амплитуды колебания потенциала от частоты следования импульсов тока. Видно, что амплитуда колебания потенциала экспоненциально уменьшается с увеличением частоты следования импульсов и при частотах, превышающих

1000 Гц, остается практически постоянной и составляет 40—50 мВ. Таким образом, эффект влияния частоты следования импульсов тока на поляризацию золотого электрода и тем самым на структуру катодных отложений может быть значителен только в области низких частот (до 500—1000 Гц).

Анализируя приведенные данные, можно сделать вывод, что импульсный режим электролиза не изменяет механизм процесса в целом, однако позволяет варьировать величину потенциала в широких пределах. Основными параметрами, определяющими величину поляризации, являются плотность тока в импульсе и коэффициент заполнения. Величина тока в импульсе и длительность импульса должны быть связаны соотношением

$$i \leq \frac{zF(\pi D)^{1/2}}{2\sqrt{\tau}} C_0. \quad (6)$$

При коэффициенте диффузии, равном  $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ , и концентрации  $6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3$   $\tau \leq \frac{3,67 \cdot 10^{-4}}{i^2}$ .

Исследование влияния длительности паузы при получении золотых покрытий показало, что увеличение времени выключения приводит к уменьшению размера зерна. Это, вероятно, обусловлено, адсорбцией частиц, ингибирующих рост уже образовавшихся центров кристаллизации, вследствие чего при каждом новом импульсе на катоде образуются новые центры кристаллизации. Экспериментально установлено, что благоприятным при осаждении золота является соотношение длительности импульса к длительности паузы 1 : (9—10) мс, т. е. при коэффициенте заполнения, равном 0,10, что удовлетворительно согласуется с данными по изучению поляризации.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено перехідні процеси на золотому електроді за умов поляризації його ступенем постійного струму і прямокутними імпульсами току. Отримані значення кінетичних параметрів, таких як добуток  $i\sqrt{\tau}$ , коефіцієнт переносу і струм обміну. Розглянуто вплив параметрів імпульсного струму на зміну поляризації, яка є основним фактором, що визначає структуру золотого покриття.

1. Буркат Г. К. Серебрение, золочение, палладирование, родирование.— Л.: Машиностроение, 1987.
2. Ерусалимчик И. Г., Миронов Г. А. Гальванопокрытия в производстве полупроводниковых приборов и интегральных схем // Электрон. пром-сть. Технология.— 1980.— Вып. 1.— С. 4—9.
3. Cheh H. Y. Electrodeposition of gold by pulsed current // J. Electrochem. Soc.—1971.— 118, N 4.— P. 551—557.
4. Lin K., Weil R., Desai K. Effect of current density pulse plating and additives on the initial stage of gold deposition // J. Electrochem. Soc.— 1986.— 133, N 4.— P. 690—699.
5. Yamashita T. Ito M. Morphology of gold film electrodeposited by pulsed current // J. Metal. Finish. Soc. Jap.— 1988.— 39, N 4.— P. 73—74.
6. Дамаскин Б. Б. Принципы современных методов изучения электрохимических реакций.— М.: Изд-во Моск. ун-та, 1965.— 102 с.
7. Литовченко К. И., Литвиненко Л. И., Черненко В. И. Неустановившийся режим электролиза прямоугольными импульсами тока // Хим. технология. Изд-во Харьк. ун-та.— 1969.— Вып. 15.— С. 3—11.
8. Mac. Arthur D. M. A study of gold reduction and oxidation in aqueous solution // J. Electrochem. Soc.— 1971.— 119, N 5.— P. 672—677.

Ин-т общ. и неорган. химии АН Украины, Киев

Поступила 08.04.91