

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ СВИНЦОМ, ИНДИЕМ, ОЛОВОМ И СПЛАВАМИ ИНДИЙ-КАДМИЙ И КАДМИЙ-ОЛОВО

Перелыгин Ю.П.<sup>1</sup>, Киреев С.Ю.<sup>1</sup>, Киреева С.Н.<sup>1</sup>, Кирилина Ю.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет», Пенза, Россия, (440026, г. Пенза, ул. Красная, д.40), e-mail: [pyp@pnzgu.ru](mailto:pyp@pnzgu.ru)

Исследовались процессы электроосаждения свинца, индия, олова и сплавов индий-кадмий, кадмий-олово из электролитов, содержащих различные добавки поверхностно-активных органических веществ (ПАОВ). При проведении исследований использован температурно-кинетический метод, а также метод хроновольтамперометрии. На основании данных различных исследователей, в том числе собственных, в области электроосаждения металлов показана возможность применения температурно-кинетического метода для определения лимитирующей стадии, обуславливающей величину предельного катодного тока. Приведены основные причины возникновения предельного тока при разряде ионов металлов, а именно: замедленная стадия разряда, диффузия, комплексообразование, адсорбция ПАВ. Таким образом, наиболее целесообразно использование температурно-кинетического метода для исследования кинетики электрохимических реакций для случаев, когда на поляризационных кривых имеются площадки предельного тока. В данном случае величина эффективной энергии активации не зависит от потенциала в широком диапазоне значений.

Ключевые слова: кинетика электроосаждения металлов, температурно-кинетический метод, энергия активации, поверхностно-активные органические вещества

## RESEARCH OF MECHANISMS OF ELECTRODEPOSITION OF COVERINGS LEAD, INDIUM, TIN AND ALLOYS INDIUM-CADMIUM AND CADMIUM-TIN

Perelygin Y.P.<sup>1</sup>, Kireev S.Y.<sup>1</sup>, Kireeva S.N.<sup>1</sup>, Kirilina Y.N.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Penza State University, 40 Krasnaya street, Penza, 440026, Russia, e-mail: [pyp@pnzgu.ru](mailto:pyp@pnzgu.ru)

Processes of electrodeposition of lead, indium, tin and alloys indium-cadmium, cadmium-tin from the electrolytes containing different components of the surface-active organic substances (SAOS) were researched. When carrying out researches the temperature and kinetic method, and also a voltammetry method is used. Based on these different researches, including own, in the field of electrodeposition of metals possibility of application of a temperature and kinetic method for determination of the limiting stage causing value of a limiting cathode current is shown. Basic reasons of origin of a limiting current in case of discharge of ions of metals are given, namely: slow stage of discharge, diffusion, complex formation, adsorption surfactant. Thus, use of a temperature and kinetic method for research of kinetics of electrochemical responses for cases when on polarizable curves there are platforms of a limiting current is most expedient. In this case value of effective activation energy doesn't depend on potential in broad range of values.

Keywords: kinetics of electrodeposition of metals, temperature and kinetic method, activation energy, surface-active organic substances (SAOS)

При электроосаждении металлов и сплавов достаточно широко используются различные поверхностно-активные органические вещества (ПАОВ) [7], которые обеспечивают получение мелкокристаллических ровных блестящих и полублестящих гальванических покрытий.

На основании исследований, выполненных в [1, 2, 4, 5, 7, 8], роль ПАОВ может быть сведена к трем эффектам:

- 1) адсорбция на поверхности электрода [8];
- 2) образование комплексных соединений с ионами тяжелых металлов в электролите [7];

3) образование коллоидных частиц с ионами металлов [2, 5].

Данные эффекты приводят к смещению катодной поляризационной кривой в область более отрицательных значений потенциала, что и обеспечивает получение качественных покрытий металлами и сплавами.

**Цель работы:** исследование влияния ПАОВ на кинетические особенности процессов осаждения покрытий свинцом, индием, оловом и сплавами индий-кадмий и кадмий-олово температурно-кинетическим методом.

**Методика эксперимента.** Исследования проводили в термостатируемых условиях. Растворы готовили на дистиллированной воде с использованием реактивов марки «х.ч.». Для получения поляризационных кривых применяли потенциостаты Р-8 («Elins») и IPC-Pro, подключенные к персональному компьютеру для управления, регистрации и обработки данных. Потенциалы рабочего электрода измеряли по отношению к хлоридсеребряному электроду сравнения ЭВЛ-1М и пересчитывали по водородной шкале.

### Теоретическая часть

Образование на поверхности катода адсорбционной пленки приводит к возникновению дополнительного энергетического барьера, связанного с затруднением проникновения реагирующих частиц через плотный адсорбционный слой, т.е. к замедлению транспорта электроактивных частиц к поверхности катода.

На поляризационных кривых процесса разряда ионов металлов наблюдается площадка адсорбционного предельного тока ( $i_{np}$ ), величина которого меньше по сравнению с предельным током диффузии в растворе в отсутствие ПАОВ. Это явление известно как «*эффект Лошкарёва*». В этом случае величина  $i_{np}$  не зависит ни от потенциала (перенапряжения), ни от перемешивания, в отличие от предельных диффузионных токов. Лошкарёвым М.А. было показано, что такие предельные токи определяются уравнением [8]:

$$i_{np} = kc_0 \exp(-a\theta^m) \quad (1)$$

где  $\theta$ -степень заполнения поверхности катода адсорбированным веществом ( $\theta < 1$ ),  $m > 1$ ,  $k$  и  $a$  – постоянные,  $c_0$  – концентрация электроактивного вещества в растворе.

В работах Дамаскина Б.Б. и Афанасьева Б.Н. [1, 4] показано, что при степени заполнения поверхности электрода ( $\theta$ ) не участвующими в катодном процессе ПАОВ менее 0,8 ( $\theta < 0,8$ ) и, если электродная реакция выделения металла лимитируется стадией присоединения электрона, то плотность тока осаждения металла ( $i$ ) в зависимости от степени заполнения поверхности катода ПАОВ записывается уравнением следующего вида:

$$i = i_{\theta=0} e^{-\frac{\Delta G(\theta)}{RT}} \quad (2)$$

где  $\Delta G$  – дополнительный потенциальный барьер, возникающий в присутствии ПАВ и затрудняющий разряд иона металла на катоде,  $i_{\theta=0}$  – катодная плотность тока в отсутствии в растворе ПАОВ.

Использование данного уравнения возможно вследствие непрерывного обновления поверхности катода при осаждении металла, и включения некоторого количества ПАОВ в осадок. Последнее и обеспечивает заполнения поверхности электрода ПАОВ менее 0,8.

Зависимость предельной плотности катодного тока ( $i_{np}$ ) от концентрации иона металла в растворе ( $c$ ) с учетом уравнения (1) запишется следующим уравнением [9]:

$$i_{np} = zFck_0 e^{-\left(\frac{W - zF\alpha(\varphi_p - \varphi_i) + \Delta G(\theta)}{RT}\right)} \quad (3)$$

где  $W$  – энергия активации реакции  $M^{+z} + ze = M$ ,  $\varphi_p$  и  $\varphi_i$  – равновесный потенциал и потенциал под током соответственно,  $z$  – число принимаемых электронов,  $F$  – постоянная Фарадея,  $\alpha$  – коэффициент переноса.

Образование комплексных соединений между металлом и ПАОВ может создать дополнительное сопротивление переносу электронов при разряде образовавшейся электроактивной частицы [7].

Изучая катодную поляризацию при осаждении цинка [5] и кадмия [8] из сульфатных растворов с добавками фенолов, дифениламина и желатины авторы, установили, что разряд данных ионов металлов из растворов, содержащих коллоиды, сопровождается очень высокой химической поляризацией. По мнению авторов данных работ это обусловлено образованием в электродной пленке адсорбционных ионно-коллоидных комплексов, затрудняющих проникновение ионов через адсорбционный слой.

Если лимитирующей стадией процесса электроосаждения металла на катоде является диффузия электроактивных частиц к поверхности катода (без учета явления миграции ионов к электроду, т.е. в достаточно концентрированных электролитах), то катодный предельный ток на вращающемся дисковом электроде запишется следующим уравнением [9]:

$$i_{np} = 0,62zFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}c \quad (4)$$

где  $\omega$  – угловая скорость вращения дискового электрода,  $\nu$  – кинематическая вязкость раствора ( $\nu = \eta/\rho$ , где  $\rho$  – плотность раствора,  $\eta$  – динамическая вязкость раствора),  $D$  – коэффициент диффузии электроактивной частицы,  $c$  – концентрация иона металла в растворе.

Коэффициент диффузии определяется уравнением [5, 9]:

$$D = D_0 e^{-\frac{W_{diff}}{RT}} \quad (5)$$

где  $D_0$  - предэкспоненциальный множитель,

$W_{diff}$  – энергия активации процесса диффузии.

Кинематическая вязкость жидкостей уменьшается с повышением температуры, а для ньютоновских жидкостей эта зависимость от температуры описывается уравнением [10]:

$$\nu = \nu_0 e^{W_6/RT} \quad (6)$$

где  $\nu_0$  – коэффициент, зависящий от вида жидкости,  $W_6$  – энергия активации течения.

Совместное решение трех последних уравнений с учетом уравнения (1) приводит к следующей зависимости предельной плотности катодного тока:

$$i_{np} = 0,62zFD_o^{2/3} e^{-\left(\frac{4W_{diff} + W_6 + 6\Delta G(\theta)}{6RT}\right)} \omega^{1/2} \nu_0^{-1/6} c \quad (7)$$

Одним из методов определения лимитирующей стадии процесса является температурно-кинетический метод, предложенный Темкиным М.И. для процесса электрохимического выделения водорода и развитый в дальнейшем применительно к процессу осаждения металлов С.В. Горбачевым [3]. В данном методе вывод о лимитирующей стадии процесса делается на основании значения энергии активации процесса.

При использовании температурно-кинетического метода в исследовании кинетики электрохимических процессов наиболее достоверные результаты получаются, если на поляризационных кривых имеется площадка предельного тока. В этом случае удается избежать влияния потенциала катода или перенапряжения на величину энергии активации процесса, что достаточно убедительно показано Афанасьевым Б.Н. с соавторами на примере исследования процесса разряда ионов цинка, кадмия, хрома (III) и меди в присутствии трет-бутилового спирта, а также авторами работы [6] для кадмия и свинца в присутствии в электролите ПАОВ, как на ртутном, так и на твердом электродах.

После несложных преобразований уравнения (3), учитывая, что  $W$  не зависит от потенциала и  $\alpha=0$ , получим уравнение, которое можно использовать для определения кажущейся или эффективной энергии активации ( $W_{каж} = W_{эфф} = W + \Delta G(\theta)$ ) процесса электроосаждения металла на катоде при двух температурах  $T_1$  и  $T_2$ :

$$\ln \frac{i_{np2}}{i_{np1}} = \frac{W + \Delta G(\theta)}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (8)$$

При постоянной концентрации иона металла, неизменности гидродинамических условий электролиза и двух температурах  $T_1$  и  $T_2$  преобразуя уравнение (7), получим выражение для определения некоторой общей суммарной энергии активации процесса диффузии и вязкого течения ( $4W_{diff} + W_6 + 6\Delta G(\theta)$ ):

$$\ln \frac{i_{np2}}{i_{np1}} = \frac{4W_{диф} + W_6 + 6\Delta G(\theta)}{6R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (9)$$

Таким образом, определение природы предельного тока (лимитирующей стадии процесса) при электроосаждении металлов представляет несомненный теоретический и практический интерес, т.к. позволяет интенсифицировать процесс осаждения металла и обеспечивает получение качественных покрытий.

### Результаты и их обсуждение

Изучение роли ПАВ на величину предельного тока электроосаждения металлов проводили из электролитов, состав которых представлен в табл. 1.

Таблица 1

Составы электролитов, приводимых в данном исследовании

Электролит №	Осаждаемое покрытие металлом или сплавом	Состав
1.	Pb	Ацетат свинца (на металл) – 10 г/л, ацетат натрия – 20 г/л, уксусная кислота – 100 г/л, ПАОВ «Капля VOX супер активный кислород» (ТУ 2383-063-14551353-05) (мл/л) – 8 мл/л, pH 5
2.	In	Нитрат индия (на металл) – 10 г/л, ацетат натрия – 20 г/л, уксусная кислота – 100 г/л, ПАОВ «Капля VOX супер активный кислород» (ТУ 2383-063-14551353-05) (мл/л) – 8 мл/л, pH 5
3.	In	Хлорид индия (на металл) – 10 г/л, винная кислота 65 г/л, хлорид аммония – 70 г/л, Лимеда БК-10А – 2 мл/л, pH 2,5
4.	In-Cd	Хлорид индия (на металл) – 10 г/л, сульфат кадмия (на металл) – 2 г/л, винная кислота 65 г/л, хлорид аммония – 70 г/л, Лимеда БК-10А – 2 мл/л, pH 2,5
5.	Cd-Sn	Сульфат кадмия (на металл) – 38 г/л, сульфат олова (II) (на металл) – 21 г/л, серная кислота (конц.) – 182 г/л, ОП-10 – 1
6.	Sn	Хлорид олова (IV) (на металл) – 15 г/л, молочная кислота – 150 - мл/л, pH 1

На всех потенциодинамических поляризационных кривых восстановления вышеперечисленных металлов и сплавов имеются площадки предельных токов. Причем, повышение температуры раствора приводит к значительному увеличению предельной плотности тока ( $i_{np}$ ), что может быть обусловлено как увеличением коэффициента диффузии электроактивных частиц, принимающих участие в катодной реакции, так и уменьшением степени заполнения поверхности катода ПАВ. Вклад последнего фактора, по нашему мнению, незначителен, т.к. повышение температуры не приводит к ухудшению качества покрытий, что должно быть обусловлено осаждением металла на незанятой ПАВ части поверхности катода.

Построение зависимостей в координатах  $\ln i_{np} = f\left(\frac{1}{T}\right)$  позволило определить значения эффективной энергии активации, приведенные в таблице 2.

Таблица 2

Значения эффективной энергии активации для процессов осаждения металлов и сплавов из электролитов, состав которых приведен в таблице 1

Эффективная энергия активации, $W$ (кДж/моль) процесса осаждения					
Свинца из электролита 1	Индия из электролита 2	Индия из электролита 3	Сплава индий-кадмий из электролита 4	Сплава кадмий-олово из электролита 5	Олова из электролита 6
36,8	59,2	20,2	15,9	22,9	17,0

Анализ значений эффективной энергии активации позволяет сделать предположение о природе поляризации электрода. Так, в электролитах №№ 3, 4, 5 и 6 наибольшее влияние на скорость процесса оказывает стадия доставки электроактивных частиц к поверхности электрода. В электролитах №№ 1 и 2 имеет место смешанная кинетика [3], т.е. лимитирующими являются, как минимум, две стадии. Установить, какие именно стадии процесса являются замедленными, используя только температурно-кинетический метод, невозможно. Для этого необходимо проведение дополнительных исследований с использованием других независимых методов.

Следует обратить внимание на тот факт, что значения эффективной энергии активации в исследованных процессах достаточно низки (менее 50 кДж/моль). Это позволяет сделать вывод о том, что в данных случаях стадия химического взаимодействия металла и ПАОВ не является лимитирующей.

По мнению авторов данной работы для исследованных процессов наиболее вероятны два варианта комбинации замедленных стадий:

- 1) стадия транспортировки + стадия разряда;
- 2) стадия транспортировки электроактивной частицы к поверхности электрода, покрытой слоем ПАОВ + стадия диффузии данной частицы через слой ПАОВ.

### Выводы

Наиболее целесообразно использование температурно-кинетического метода для исследования кинетики электрохимических реакций для случаев, когда на поляризационных кривых имеются площадки предельного тока. В данном случае величина эффективной энергии активации не зависит от потенциала в широком диапазоне значений.

В случае смешанной кинетики, когда скорость сложного последовательного процесса в равной (или почти в равной степени) определяется скоростью нескольких стадий,

выявление лимитирующих стадий весьма затруднено и возможно только на основании комплекса независимых методов.

### Список литературы

1. Афанасьев Б.Н., Дамаскин Б.Б. О факторах, определяющих скорость электрохимических реакций в присутствии поверхностно-активных органических веществ // Электрохимия. –1980. –т. 16. –№ 3. –С. 280-284.
2. Балакай В.И. Электроосаждение никеля, серебра и их сплавов из электролитов-коллоидов: закономерности, технологические, ресурсосберегающие и экологические решения: Автореф. дис. докт. техн. наук. – Новочеркасск, 2003. –39 с.
3. Горбачёв С.В. Влияние температуры на электролиз как кинетический метод исследования природы электрохимических процессов //Труды 4-го совещания по электрохимии. – М., АН СССР, 1959, с. 61-71.
4. Дамаскин Б.Б., Афанасьев Б.Н. Современное состояние теории влияния адсорбции органических веществ на кинетику электрохимических реакций. //Электрохимия. –1977. – Т.13. –№ 8. С. 1099-1117.
5. Изгарышев Н.А., Горбачев С.В. Курс теоретической электрохимии. – М.: Изд-во химической литературы, 1951. –507 с.
6. Кабдрахимова А.К. Влияние поверхностно-активных органических веществ на разряд и ионизацию кадмия и свинца на ртутном, амальгамных и твердых электродах. Дис.... канд. хим. наук. – Алма-Ата. 1984. –185 с.
7. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. – М.: Химия, 1979. –352 с.
8. Лошкарев М.А., Лошкарев Ю.М. Влияние поверхностно-активных веществ на электродные процессы. //Вольтамперометрия органических и неорганических соединений. – М.: Наука. –1985. –С. 35-47.
9. Феттер К. Электрохимическая кинетика. –М.: Мир. –1967. –856 с.
10. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука. –1975. –592 с.

### Рецензенты:

Кошев А.Н., д.х.н., профессор кафедры информационно-вычислительных систем ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», г. Пенза;  
Розен А.Е., д.т.н., профессор, зав. кафедрой сварочного, литейного производства и материаловедения ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет», г. Пенза.