

Электрохимическое осаждение благородных металлов

*Презентацию подготовил
студент Гулай П.А.
группы МТ 8-81
Преподаватель: Пахомова С.А.*

1 H Водород																	2 He Гелий					
3 Li Литий	4 Be Бериллий											5 B Бор	6 C Углерод	7 N Азот	8 O Кислород	9 F Фтор	10 Ne Неон					
11 Na Натрий	12 Mg Магний											13 Al Алюминий	14 Si Кремний	15 P Фосфор	16 S Сера	17 Cl Хлор	18 Ar Аргон					
19 K Калий	20 Ca Кальций	21 Sc Скандий	22 Ti Титан	23 V Ванадий	24 Cr Хром	25 Mn Марганец	26 Fe Железо	27 Co Кобальт	28 Ni Никель	29 Cu Медь	30 Zn Цинк	31 Ga Галлий	32 Ge Германий	33 As Мышьяк	34 Se Селений	35 Br Бром	36 Kr Криптон					
37 Rb Рубидий	38 Sr Стронций											44 Ru Рутений	45 Rh Родий	46 Pd Палладий	47 Ag Серебро	48 Cd Кадмий	49 In Индий	50 Sn Олово	51 Sb Сурьма	52 Te Теллур	53 I Йод	54 Xe Ксенон
55 Cs Цезий	56 Ba Барий	57-70 * *	71 Lu Лютеций	72 Hf Гафний	73 Ta Тантал	74 W Вольфрам	75 Re Рений	76 Os Осмий	77 Ir Иридий	78 Pt Платина	79 Au Золото	80 Hg Ртуть	81 Tl Таллий	82 Pb Свинец	83 Bi Висмут	84 Po Полоний	85 At Астат	86 Rn Радон				
87 Fr Франций	88 Ra Радий	89-102 * *	103 Lr Лоуренсий	104 Rf Резерфордий	105 Db Дубний	106 Sg Сиборгий	107 Bh Борий	108 Hs Хассий	109 Mt Мейтнерий	110 Ds Дармштадтий	111 Rg Рентгеней	112 Cn Коперниций	113 Uut Унунтрий	114 Fl Флеровий	115 Uup Унунпентий	116 Lv Ливерморий	117 Uus Унунseptий	118 Uuo Унуноктий				

- Металлоиды**
- Неметаллы**
- Другие неметаллы
 - Галогены
 - Благородные газы
- Металлы**
- Щелочные металлы
 - Щелочноземельные металлы
 - Лантаноиды
 - Актиноиды
 - Переходные металлы
 - Постпереходные металлы

57 La Лантан	58 Ce Церий	59 Pr Прозеродим	60 Nd Неодим	61 Pm Прометий	62 Sm Самарий	63 Eu Европий	64 Gd Гадолиний	65 Tb Тербий	66 Dy Диспрозий	67 Ho Гольмий	68 Er Эрбий	69 Tm Тулий	70 Yb Иттербий
89 Ac Актиний	90 Th Торий	91 Pa Протактиний	92 U Уран	93 Np Нептуний	94 Pu Плутоний	95 Am Америций	96 Cm Кюрий	97 Bk Берклий	98 Cf Калифорний	99 Es Эйнштейний	100 Fm Фермий	101 Md Менделевий	102 No Нобелий

Основные законы, описывающие электролиз

Законы Фарадея

- 1) масса выделившегося вещества прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через электролит;
- 2) массы различных веществ, осажденных на электроде или удаленных вследствие их растворения при прохождении через электролит такого же количества электричества, прямо пропорциональны химическим эквивалентам этих веществ.

Объединенный закон электролиза математически можно представить в виде:

$$W = IEt/F$$

W - масса осажденного вещества [г]

I - ток [А]

E - химический эквивалент вещества [г]

t - время процесса [с]

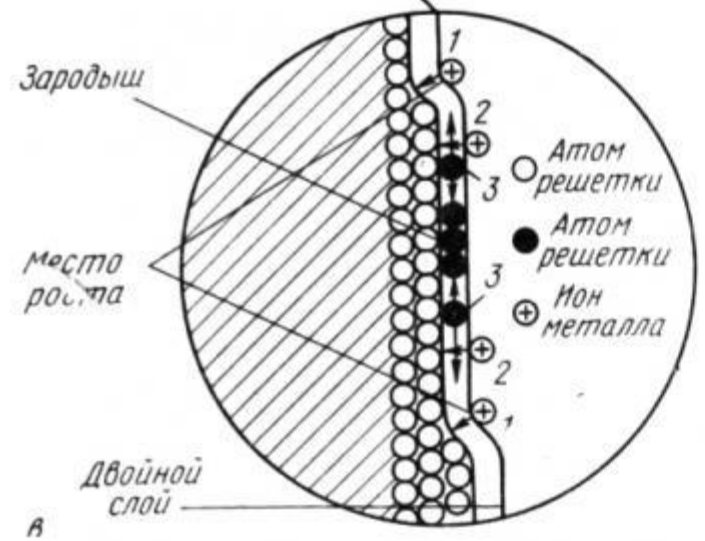
F - число Фарадея

Достоинства

- ❖ возможно осаждение очень однородных пленок без утолщений по краям и на выпуклых участках подложки;
- ❖ получаемые пленки обладают меньшей пористостью, чем электроосажденные пленки;
- ❖ возможно осаждение пленок на непроводящие подложки после предварительной обработки, придающей их поверхности каталитическую активность

Электрохимическое осаждение металлов согласно современным представлениям происходит в четыре стадии:

- ❖ электролитическая диссоциация соли в растворе;
- ❖ перенос ионов из объема электролита к электроду;
- ❖ переход ионов на границе фаз из объема электролита к металлу;
- ❖ диффузия адсорбированных атомов по поверхности электрода к местам роста пленки и встраивание атомов в кристаллическую решетку.



metallischekiy
-portal.ru

Рис. 3.1. Схема процессов при электролитическом осаждении металлов:
 а — процессы в макромасштабе;
 б — процессы в микромасштабе;
 в — процессы в атомном масштабе; 1 — переход через двойной слой в месте роста; 2 — переход на свободной поверхности; 3 — поверхностная диффузия

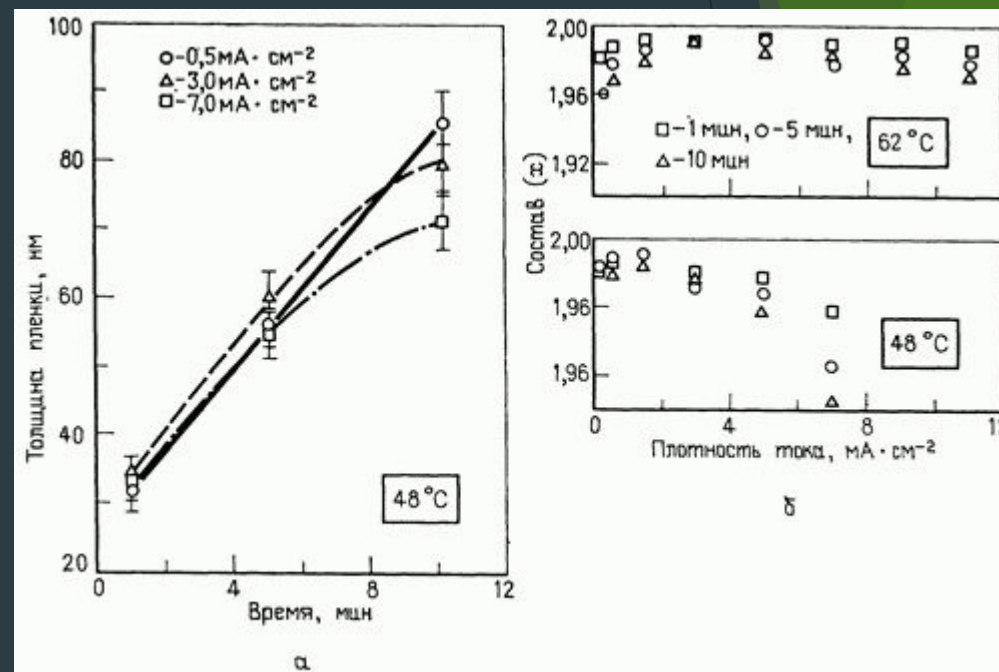


Процессы, обуславливающие перенос ионов:

- ❖ Протекание в электролите конвекционных токов
- ❖ Дрейф под действием приложенного электрического поля
- ❖ Диффузия, связанная с наличием градиента концентрации ионов

Параметры процесса осаждения, влияющие на условия роста и свойства получаемых пленок:

- Плотность тока
- Характеристики электролитической ванны
- Значение pH
- Температура ванны
- Форма электрода 18
- Встречный электрод
- Перемешивание электролита



Особенности процесса роста (а) и зависимость состава пленок, получаемых методом электроосаждения от температуры и плотности тока при различной продолжительности процесса (б)

Факторы, оказывающие вторичное влияние на осаждение металлов

□ Зародышеобразование

- трехмерные
- двумерные
- одномерные

□ Формы роста покрытия (феноменологическая картина роста Фишера):

- FI (выделение с ориентацией на поле)
- BR (воспроизведение с ориентацией на основу-подложку)
- Z (переход с помощью двойникования)
- FT (текстура с ориентацией на поле)
- UD (рассеяния без ориентации)

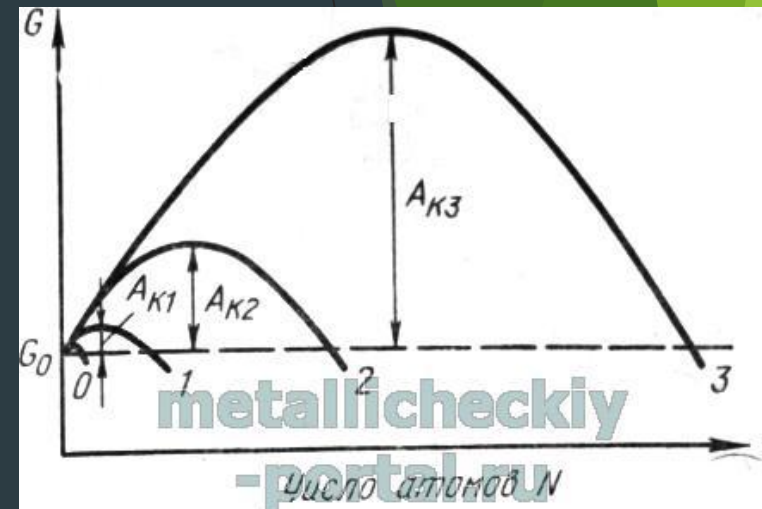


Рис. 3.2. Изменение свободной энтальпии G при отложении атомов на поверхности кристалла (схема):

0 — отложение в уже имеющемся месте роста; 1 — одномерное зародышеобразование; 2 — двумерное зародышеобразование; 3 — трехмерное зародышеобразование; A_{K1} , A_{K2} , A_{K3} — соответствующие значения работы зародышеобразования

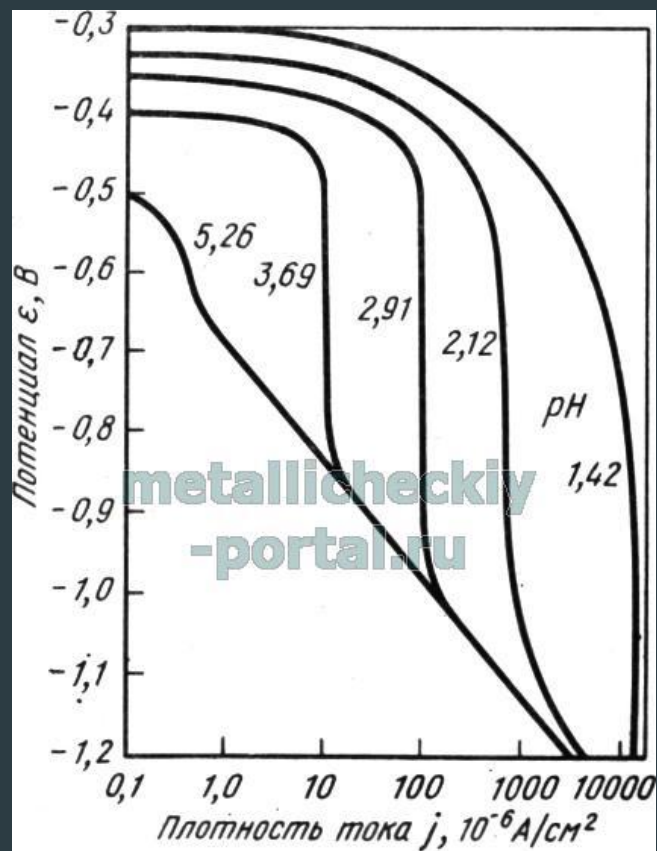
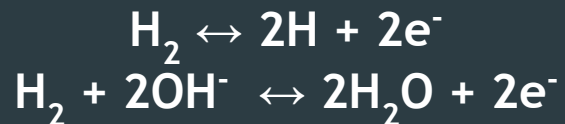


Рис. 3.14. Функция плотность тока — потенциал (поляризационная кривая) для осаждения водорода на железе в зависимости от величины рН (цифры у кривых [3.79]).

□ Попутное выделение водорода



$$U_{\text{H}} = U_1 + U_2 = U_{\text{HO}} + U_3 + U_4 + U_5$$

где u_1 — скорость подвода ионов H^+ ;

u_2 — скорость подвода H_2O и кислот;

u_{HO} — скорость изменения рН перед электродом;

u_3 — скорость образования молекулярного водорода H_2 ;

u_4 — скорость внедрения водорода в металл;

u_5 — скорость образования других соединений с

участием водорода

В табл. приведены типичные параметры процесса осаждения ряда благородных металлов

Металл или сплав	Компоненты	Кол-во вещества, г/л	Температура С°	Плотность тока на катоде, А/дм ²	pH
Ag	AgCN Ag в свободном виде Общее кол-во KCN KCN в свободном виде K ₂ CO ₃	30..55 24..44 50..78 35..50 15..90	20..28	0,5..1,5	-
	AgCN NaCN NaOH Диметиламинборан Тиомочевина	1,34 1,49 0,75 2,0 3·10 ⁻⁴	55	-	-
Au	<i>Щелочная ванна:</i> KAu(CN) ₂ Au в свободном виде KCN K ₂ CO ₃ K ₂ HPO ₄ KON	6..23,5 4..6 15..90 0..30 0..45 0..30	25..70	0,2..1	6..8
	<i>Кислотная ванна:</i> KAu(CN) ₂ Au в свободном виде KNO ₂ PO ₄ Хелаты Доп. полировочный агент	3..23,5 2..16 0..100 10..200 0..10	40..70	0,1..0,5	3..6

Металл или сплав	Компоненты	Кол-во вещества, г/л	Температура С°	Плотность тока на катоде, А/дм ²	pH
Au	KCN Kau(CN)2 KOH KBH4	13 5,8 11,2 21,6	55	-	-
Pd	Pd(NH3)4Br2 NH3Br	30 45	50	4	9,2
	PdCl2 NH4OH (27%) NH4CL NaH2PO2·H2O	2 160 мл/л 26 10	50	-	-

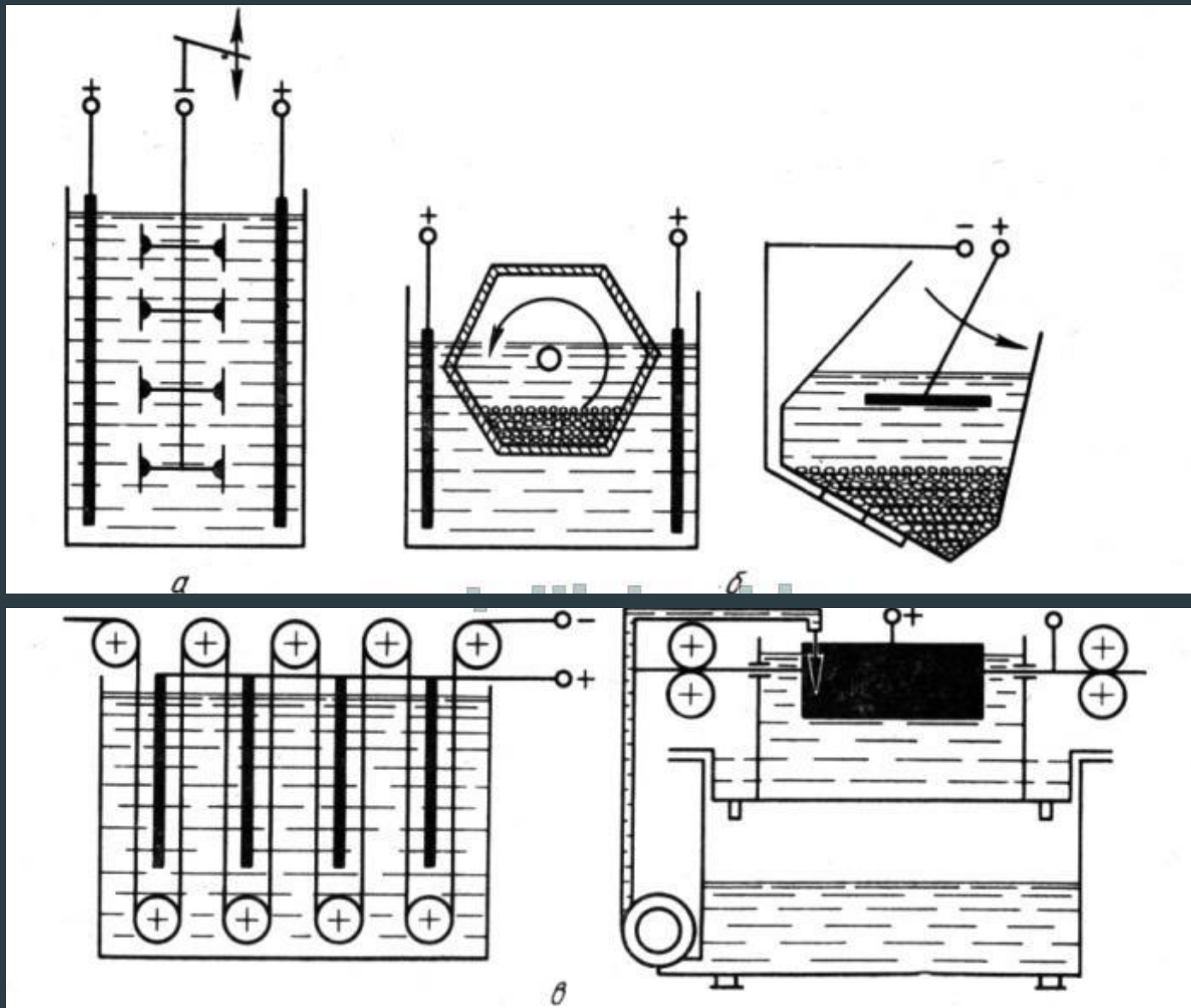


Рис. 3.24. Рабочие приемы при электролитическом осаждении металлических покрытий (схема):

a — нанесение покрытия на штучные изделия на подставках; *б* — нанесение покрытия на мелкие детали массового производства (слева — в барабанах, справа — в колоколах); *в* — непрерывные процессы для обработки проволоки и полосы (слева — протягивание через направляющие ролики, справа — прямолинейное протягивание)

Области применения

Серебрение:

- Электропромышленность (для создания высокой электропроводимости поверхностного слоя металлических и керамических изделий)
- Защитно-декоративная отделка (бытового назначения и в ювелирной промышленности (полируются или оксидируются (состаренное серебро)).

Золочение:

- ювелирная промышленность
- часовая индустрия
- производство точных приборов (разновесы аналитических весов и лабораторные приборы)

Осаждение *платины*:

- для покрытия нерастворимых титановых, танталовых электродов
- зеркала

Осаждение *палладия*:

- зеркала высокой отражательной способности
- электротехническая промышленность (контакты с неизменной электропроводимостью)
- покрытия повышенной износостойкости и коррозионной стойкости

Спасибо за внимание!

P.S. Лёха, давай, пожалуйста, без вопросов



*МГТУ им.Н.Э.Баумана
Москва, 2018*