

УдК 621.357.7

## КИНЕТИКА КАТОДНОГО ОСАЖДЕНИЯ ОЛОВА В ПРИСУТСТВИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО АЛМАЗА

В.А. ВАКУЛЬЧИК, А.А. ХМЫЛЬ, Л.К. КУШНЕР

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь*

*Поступила в редакцию 23 октября 2007*

Проведено исследование кинетики электрохимического осаждения олова из стандартного сернокислого электролита в присутствии частиц ультрадисперсного алмаза. Установлены два противоположных эффекта воздействия наночастиц на процесс электроосаждения, обусловленных с одной стороны механическим активированием поверхности катода, с другой — ее пассивированием вследствие адсорбции и экранирования.

*Ключевые слова:* композиционные электрохимические покрытия (КЭП), ультрадисперсный алмаз (УДА), оловянные покрытия, кинетика.

### Введение

Электролитические покрытия на основе олова широко применяются для изготовления электрических контактов при производстве радиоэлектронной аппаратуры. Постоянное ужесточение требований, предъявляемых к изделиям электронной промышленности, а также необходимость длительного сохранения работоспособности электроконтактных систем на подвижных объектах при их эксплуатации зачастую в условиях агрессивной внешней среды и повышенных температур вызывают необходимость как поиска новых материалов, так и совершенствования режимов их получения. В решении вопроса улучшения характеристик гальванопокрытий перспективным направлением является получение наноконпозиционных материалов с использованием частиц ультрадисперсного алмаза. Для разработки высокотехнологичных процессов нанесения покрытий с заранее заданными свойствами необходим научный анализ явлений, происходящих на электродах, установление кинетических закономерностей их протекания. Кроме того, всестороннее изучение кинетики электродных процессов поможет установить связь между условиями электролиза и свойствами получаемых композиционных электрохимических покрытий.

### Методика

Осаждение композиционных покрытий осуществлялось из стандартного сернокислого электролита лужения (40 г/л  $\text{SnSO}_4$ , 100 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 5 г/л ОС-20). УДА вводился в электролит в виде водной суспензии, предварительно активированной ультразвуком. Концентрация дисперсной фазы в электролите изменялась от 0 до 15 г/л.

Поляризационные кривые снимались в потенциодинамическом режиме на потенциостате П-5827М при скорости развертки потенциала 5 мВ/с и автоматической записи их на потенциометре двухкоординатном самопишущем ПДС-021. Перемешивание осуществлялось с помощью магнитной мешалки.

Измерения проводились в трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве рабочего электрода (анода) использовалась латунная пластинка, на которой нитролаком выделялась рабочая поверхность площадью  $1 \text{ см}^2$ . Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, вспомогательным — платиновая проволока диаметром 0,5 мм. Все полученные значения потенциалов пересчитывались на водородную шкалу.

Стационарный потенциал олова ( $E_c$ ) регистрировался после 1 часа пребывания образца (Sn-покрытия толщиной 5 мкм, осажденного при плотности тока  $i_k = 1 \text{ А/дм}^2$ ) в ячейке без тока при перемешивании.

### Результаты и их обсуждение

Исследование катодной поляризации включало измерение стационарного потенциала олова в электролите-суспензии в отсутствие электрического тока во внешней цепи. На рис. 1 приведена зависимость стационарного потенциала от изменения концентрации УДА в электролите. Как следует из рисунка, присутствие в сернокислом электролите оловянирования 0,5–2 г/л УДА приводит к смещению стационарного потенциала в положительную область на 2–4 мВ, а при дальнейшем увеличении концентрации УДА — в область отрицательных значений на 16–20 мВ.

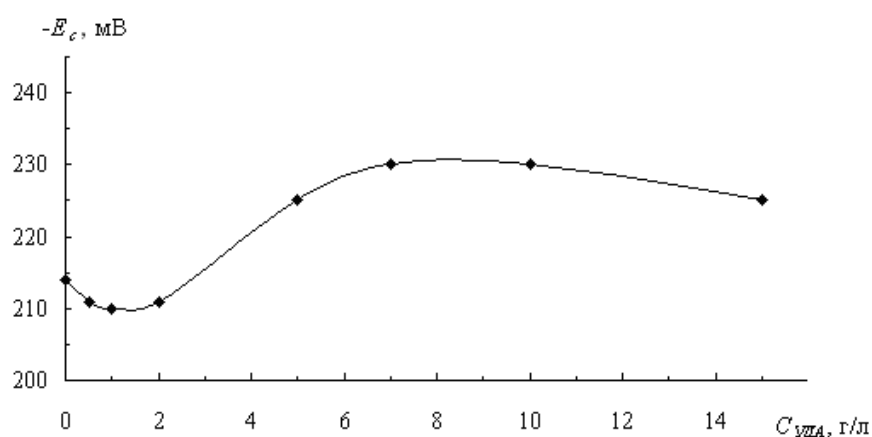


Рис. 1. Зависимость величины стационарного потенциала олова от концентрации УДА в электролите

Такой ход зависимости стационарного потенциала олова от концентрации ультрадисперсного алмаза в электролите-суспензии может быть объяснен двойственным характером воздействия дисперсной фазы на поверхность электрода. С одной стороны, чужеродные частицы, присутствующие в растворе, могут адсорбироваться металлом, приводя тем самым к уменьшению его активной поверхности и пассивации. Данный эффект, по-видимому, в наибольшей степени будет проявляться при использовании ультрадисперсных частиц нанометровых размеров, имеющих большую удельную поверхность, на которой сосредоточены высокополярные и реакционноспособные группы, как в случае применяемого нами УДА [1].

С другой стороны, движущиеся в приэлектродном пространстве частицы оказывают на катод активирующее воздействие за счет механического обновления его поверхности, способствуя десорбции чужеродных веществ и снятию окисных пленок, что по механизму идентично абразивному воздействию на осаждаемую поверхность, приводящему к смещению стационарных потенциалов в отрицательную область [2, 3]. По-видимому, при содержании УДА в электролите до 2 г/л преобладает первый эффект. Однако с ростом концентрации дисперсной фазы все более заметным становится ее абразивное активирующее действие.

Известно, что олово из простых кислых растворов его двухвалентных солей выделяется при незначительном перенапряжении, при этом независимо от температуры и плотности тока осадки имеют вид отдельных крупнокристаллических образований, растущих преимущественно по направлению силовых линий тока [4–7]. Получение плотных мелкокристаллических покрытий возможно только при искусственном увеличении

поляризации, что реализуется в большинстве случаев посредством введения в электролит специальных органических добавок, дающих плотные адсорбционные пленки. Причем качество осадка часто коррелирует со степенью пассивирующего воздействия добавки: меньшим величинам предельного адсорбционного тока и, следовательно, более высоким значениям поляризации катода соответствуют более плотные и мелкозернистые осадки [6].

На рис. 2 представлены поляризационные кривые олова в зависимости от концентрации УДА в электролите. Присутствие дисперсных частиц, как видно из графика, приводит к увеличению поляризации по сравнению с "чистым" электролитом (кривая 1) во всем диапазоне исследуемых концентраций ультрадисперсного алмаза.

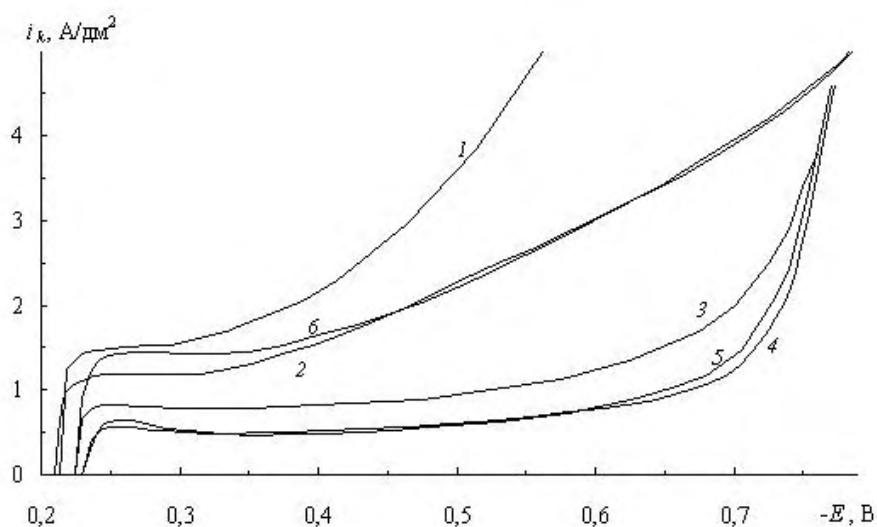


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые в зависимости от концентрации УДА в электролите оловянирования при перемешивании; скорость развертки 5 мВ/с: 1 — без УДА; 2 — 1 г/л УДА; 3 — 5 г/л УДА; 4 — 7 г/л УДА; 5 — 10 г/л УДА; 6 — 15 г/л УДА

Анализ данных поляризационных кривых показывает, что общий вид зависимостей  $E-i_k$  при введении ультрадисперсного алмаза в электролит не изменяется. На каждой кривой можно выделить три характерных участка:

быстрый скачок тока до величины предельной плотности тока ( $i_{пр}$ ) при поляризации 10–15 мВ;

плато, в течение которого происходит рост потенциала электрода, а ток остается близким к  $i_{пр}$ ;

экспоненциальный рост плотности тока выше  $i_{пр}$  после достижения некоторого барьерного потенциала.

Но при сохранении общей тенденции хода поляризационных кривых значения предельного тока и величина скачков потенциала от начала  $i_{пр}$  до нового подъема кривой (протяженность плато) зависят от концентрации УДА. Наибольшее значение предельного тока ( $1,5 \text{ А/дм}^2$ ) наблюдается для "чистого" электролита. Введение в раствор дисперсной фазы в количестве от 1 до 10 г/л приводит к пассивации поверхности электрода, в результате чего величина  $i_{пр}$  снижается до  $0,5 \text{ А/дм}^2$  при концентрации УДА 7-10 г/л. С увеличением же концентрации наночастиц в электролите до 15 г/л начинает преобладать их деполяризующее действие.

Таким образом, изучение кривых катодной поляризации подтверждает наличие противоположных эффектов, связанных с абразивно-активирующим и пассивирующим воздействием частиц УДА на катод. Следует отметить, что в случае плотности катодного тока больше нуля сверхполяризующее действие ультрадисперсного алмаза обусловлено главным образом уменьшением реальной площади поверхности катода вследствие адсорбции дисперсной фазы, а также экранирования находящимися в непосредственной близости к нему

частицами. В этом случае при сохранении постоянным значения плотности тока на активных областях катода ее значение, отнесенное к общей поверхности электрода, уменьшается.

Первые два участка описанных поляризационных кривых характерны для случая диффузионного перенапряжения, когда скорость электродного процесса определяется доставкой разряжающихся частиц ( $\text{Sn}^{2+}$ ) к катоду. О замедленности диффузионной стадии свидетельствует также наблюдаемое уменьшение поляризации и рост предельной плотности тока с увеличением интенсивности перемешивания (рис. 3).

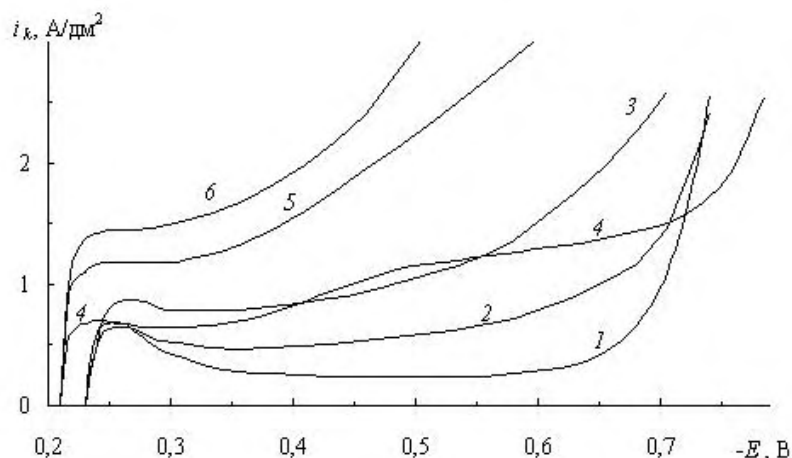


Рис. 3. Влияние интенсивности перемешивания на катодную поляризацию осаждения олова в присутствии УДА: 1, 2, 3 — 10 г/л УДА; 4, 5, 6 — 1 г/л УДА; 1, 4 — без перемешивания; 2, 5 — слабое перемешивание; 3, 6 — интенсивное перемешивание

Как уже было отмечено выше, введение в исследуемый электролит 7–10 г/л ультрадисперсного алмаза приводит к уменьшению предельной плотности тока в три раза по сравнению с электролитом без дисперсной фазы. Концентрация остальных компонентов, в том числе и разряжающихся ионов олова, при этом не изменялась. Даже несмотря на малые размеры и высокую поверхностную активность частиц УДА, сложно объяснить такое различие предельных плотностей тока замедлением диффузионных процессов или уменьшением активной концентрации ионов олова за счет взаимодействия с наночастицами. Сильное уменьшение предельной плотности тока, наблюдаемое при изучении кинетики катодного выделения металлов и их сплавов в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ), может быть объяснено уменьшением активной поверхности вследствие адсорбционного взаимодействия металла с молекулами ПАВ [6, 7]. Данный подход, по-видимому, можно использовать и в исследуемом нами случае взаимодействия с частицами ультрадисперсного алмаза.

Таким образом, в результате адсорбции частиц УДА на катоде разряд ионов олова становится возможным только на отдельных свободных местах, площадь которых меньше общей поверхности электрода. Разряд на занятой адсорбированными наночастицами и молекулами ОС-20 части поверхности требует более высокого потенциала, в силу чего после достижения предельной адсорбционной плотности тока поляризация резко возрастает. В результате с введением частиц ультрадисперсного алмаза в электролит и ростом его концентрации до 10 г/л наблюдается увеличение их сверхполяризующего действия. Однако при содержании УДА 15 г/л начинает оказывать существенное влияние действие нанопорошка как абразива, и вследствие механического обновления поверхности электрода, уноса пузырьков водорода и дополнительного перемешивания электролита в прикатодном пространстве движущимися частицами наблюдается деполяризация процесса.

Третий участок поляризационных кривых — экспоненциальное увеличение плотности тока выше  $i_{пр}$  — в случае диффузионной кинетики электрохимического процесса объясняется началом интенсивного выделения водорода [8]. Наши исследования, а также работы других авторов [9] показали, что из изучаемого электролита при перемешивании олово выделяется с катодным выходом по току близким к 100 % в интервалах плотностей тока 0,5–2,0 А/дм<sup>2</sup>.

Следовательно, нельзя заключить, что фиксируемый рост плотности тока на третьем участке приведенных поляризационных характеристик олова полностью обусловлен выделением водорода.

Адсорбировавшимися частицами УДА и молекулами поверхностно-активного вещества (ОС-20) создается дополнительный потенциальный барьер, приводящий к увеличению поляризации. Если исходить из предпосылки полного запрета разряда на занятых местах, повышение плотности тока не происходит, пока не будет достигнут потенциал десорбции введенных веществ [6], который зависит от плотности адсорбционной пленки. По достижении необходимой величины поляризации фиксируемая сила тока вновь возрастает с ростом потенциала вследствие уменьшения поверхностной концентрации адсорбированных веществ и увеличения свободной поверхности катода.

### Заключение

Частицы ультрадисперсного алмаза оказывают на процесс электроосаждения олова из сернокислого электролита одновременно деполяризующее и сверхполяризующее воздействие, обусловленное с одной стороны механическим активированием поверхности катода, с другой – ее пассивированием вследствие адсорбции и экранирования.

Уменьшение предельных токов при введении УДА в электролит обусловлено главным образом изменением площади активной поверхности электрода при сохранении механизма концентрационной поляризации.

Быстрый рост общей плотности тока выше  $i_{пр}$  после достижения некоторого барьерного потенциала обусловлен увеличением свободной поверхности электрода вследствие десорбции молекул ОС-20 и частиц УДА.

## KINETICS OF THE TIN ELECTRODEPOSITION AT THE PRESENCE OF ULTRADISPERSE DIAMOND

V.A. VAKULCHIK, A.A. KHYMYL, L.K. KUSHNER

### Abstract

Kinetic researches of the tinelectrodeposition from standard sulphate electrolytic baths at the presence of particles of ultradisperse diamond are carried out. Two opposite effects of influence nanoparticles on process of electrodeposition are founded. They are explained by both abrasive-activating cathode surface and its passivation regarding to adsorption and shielding.

### Литература

1. Буркат Г.К., Долматов В.Ю. // Физика твердого тела. 2004. Т. 46, Вып. 4. С. 685–692.
2. Сайфуллин Р.С. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы. М., 1972.
3. Лукашев Е.А. // Электрохимия. 1994. Т. 30, № 1. С. 93–97.
4. Электроосаждение металлических покрытий. Справочник. М., 1985.
5. Гальванотехника для мастеров. Справочник. Пер. с польск.; Под ред. Иванова А.Ф. М., 1990.
6. Лошкарев М., Сотников В., Крюкова А. // Журнал физической химии. 1947. Т. 21, № 2. С. 219–229.
7. Ваграмян А.Т. // Журнал физической химии. 1948. Т. 22, № 12. С. 1496–1504.
8. Блестящие электрохимические покрытия / Под ред. проф. Матулиса Ю.Ю. Вильнюс, 1969.
9. Буркат Г.К., Долматов В.Ю. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2002. № 2. С. 17–23.