

Ю. Д. Гамбург
Дж. Зангари

ТЕОРИЯ
И ПРАКТИКА
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ
МЕТАЛЛОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО

БИНОМ

Ю.Д. Гамбург
Дж. Зангари

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Перевод с английского
доктора химических наук, профессора
Ю.Д. Гамбурга



Москва
БИНОМ. Лаборатория знаний

УДК 541.124/128+621.793+669.017

ББК 34.663

Г18

Гамбург Ю. Д.

Г18 Теория и практика электроосаждения металлов / Ю. Д. Гамбург, Дж. Зангари ; пер. с англ. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. — 438 с. : ил.

ISBN 978-5-9963-0515-5

Монография является учебно-справочным пособием, содержащим исчерпывающие сведения как о важнейших проблемах электрохимии металлов, так и об актуальных вопросах практической гальванотехники, включая функциональные свойства и структуру гальванопокрытий. Рассмотрены современное состояние теории электродных процессов, нуклеации и роста кристаллов, образования сплавов и включения примесей, влияния блескообразующих и выравнивающих добавок, вопросы распределения тока по поверхности, преимущества и недостатки разнообразных видов покрытий из металлов и сплавов, приведена рецептура современных электролитов. Читатель найдет детальные сведения о способах приготовления растворов, режимах работы, особенностях эксплуатации гальванических ванн, новых технологических процессах, а также о роли основных компонентов, примесей и добавок, методах контроля физических свойств и структуры гальванопокрытий.

Для студентов, аспирантов, исследователей в области электрохимии и физикохимии, разработчиков новых материалов и технологов в электрохимии, машиностроении, приборостроении и электронике.

УДК 541.124/128+621.793+669.017
ББК 34.663

Учебное издание

**Гамбург Юлий Давидович
Зангари Джованни**

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Ведущий редактор *И. Я. Иццоки*

Художественное оформление: *И. Е. Марев*

Художественный редактор *Н. А. Новак*

Технический редактор *Е. В. Денюкова*. Корректор *О. И. Белова*

Оригинал-макет подготовлен *Е. Г. Ивлевой* в пакете $\LaTeX 2\epsilon$

Подписано в печать 23.12.14. Формат 70×100/16.

Усл. печ. л. 35,75. Тираж 1000 экз. Заказ

Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272, e-mail: binom@Lbz.ru, http://www.Lbz.ru

Translation from English language edition:
Theory and Practice of Metal Electrodeposition
by Yuliy D. Gamburg and Giovanni Zangari

Copyright © 2011 Springer New York
Springer New York is a part of Springer
Science + Business Media
All Rights Reserved

ISBN 978-5-9963-0515-5

© БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Предисловие к русскому изданию	7
Глава 1. Введение в электроосаждение. Важнейшие термины и представления	9
1.1. Электроосаждение металлов	9
1.2. Примеры электрокристаллизации	10
1.3. Электродные процессы. Закон Фарадея	11
1.4. Плотность тока	12
1.5. Электроды и электродный потенциал	14
1.6. Равновесный потенциал и перенапряжение	17
1.7. Смешанный потенциал	19
1.8. Зависимости плотности тока от потенциала (вольтамперограммы, или поляризационные кривые)	19
1.9. Выход по току	22
1.10. Стадии электродных процессов. Быстрые и медленные стадии	24
1.11. Электролиты для осаждения металлов	26
1.12. Влияние параметров осаждения на ход процесса выделения металла	28
1.13. Электрическая проводимость растворов	30
1.14. Состав, структура и свойства осадков	32
1.15. Распределение тока и металла	36
1.16. Анодные процессы	37
Литература	38
Глава 2. Структура границы металл–раствор	39
2.1. Введение. Пространственное разделение электрических зарядов	39
2.2. Плотная часть двойного слоя (слой Гельмгольца)	42
2.3. Диффузный слой (слой Гуи–Чапмена)	44
2.4. Адсорбция на электродах	49
2.5. Специфическая адсорбция	56
2.6. Адсорбция незаряженных органических молекул	59
2.7. Двойной слой на поликристаллической поверхности	61
2.8. Некоторые расчеты параметров двойного слоя	63
Литература	66
Глава 3. Электрохимическая термодинамика и электрохимическая кинетика	67
3.1. Электрохимический потенциал	67
3.2. Равновесие на границе раздела металл–электролит	68

3.3. Электродный потенциал. Уравнение Нернста	68
3.4. Измерения электродного потенциала	70
3.5. Теория переноса заряда	72
3.6. Плотность тока обмена. Перенапряжение. Поляризационные кривые	76
3.7. Многостадийные электрохимические процессы	81
3.8. Химические стадии	84
3.9. Кинетика разряда ионов в присутствии поверхностно-активных веществ	86
3.10. Особенности разряда комплексов	88
Литература	91
Глава 4. Влияние диффузии на скорость электрохимических процессов	92
4.1. Перенос ионов и ток	92
4.2. Диффузия	95
4.3. Предельный ток	97
4.4. Диффузионное перенапряжение	99
4.5. Смешанная кинетика	101
4.6. Влияние электрического поля на предельный ток	103
4.7. Роль диффузии в разряде комплексных частиц	106
4.8. Диффузионный слой на вращающемся дисковом электроде	107
Литература	112
Глава 5. Термодинамика и кинетика нуклеации	113
5.1. Введение	113
5.2. Гомогенная нуклеация	114
5.3. Гетерогенная нуклеация	116
5.4. Механизмы нуклеации	119
5.5. Особенности электрокристаллизации	120
5.6. Функция распределения зародышей по размерам	122
5.7. Кинетика стационарной нуклеации	123
5.8. Нестационарная нуклеация	127
5.9. Экспериментальные методы	129
5.10. Кинетика массовой кристаллизации	130
5.11. Рост индивидуального полусферического кластера при смешанной кинетике	133
5.12. Нуклеация и рост с перекрытием	135
Литература	140
Глава 6. Морфология растущей поверхности металла	141
6.1. Ступени и изломы	141
6.2. Адаптомы и ад-ионы	143
6.3. Нормальный рост и слоевой рост	144
6.4. Скорость нормального роста	145
6.5. Скорость перемещения ступени при слоевом росте	146
6.6. Распределение скорости нуклеации между ступенями роста	149
6.7. Влияние адсорбции на скорость кристаллизации	151
6.8. Омическое падение напряжения у растущей ступени	152
6.9. Размер зерен осадка как функция перенапряжения	153
6.10. Морфология поверхности компактных электролитических осадков	155

6.11. Кристаллическая (нерегулярная) шероховатость	160
Литература	161
Глава 7. Распределение потенциала в объеме электролита и распределение тока по поверхности электрода	162
7.1. Постановка задачи	162
7.2. Первичное, вторичное и предельное распределение поля. Поле поляризации	163
7.3. Основные принципы расчета электрических полей в электролизерах	169
7.4. Типичные примеры первичного и вторичного распределения тока	171
7.5. Рассеивающая способность электролитов и поляризуемость электродов. Стандартное определение рассеивающей способности	179
7.6. Рассеивающая способность и катодная поляризация. Методы улучшения рассеивающей способности	183
7.7. Распределение тока на микроструктурированных и наноструктурированных электродах: осаждение через маску ...	186
Литература	189
Глава 8. Распределение тока по шероховатой поверхности	190
8.1. Введение	190
8.2. Коэффициент распределения тока и основная задача теории микрораспределения	192
8.3. Геометрическое выравнивание	193
8.4. Эволюция микропрофиля в результате неравномерного первичного распределения тока	195
8.5. Изменение шероховатости поверхности при вторичном и третичном микрораспределении тока	199
8.6. Истинное выравнивание	202
8.7. Устойчивость фронта роста при электрокристаллизации ..	206
8.8. Блестящие гальванопокрытия	209
Литература	210
Глава 9. Нестационарные процессы электроосаждения и электрохимические методы	211
9.1. Нестационарная диффузия	211
9.2. Включение–выключение тока или перенапряжения	213
9.3. Наложение синусоидального тока	216
9.4. Стационарный и пульсирующий диффузионные слои	218
9.5. Прямоугольные импульсы	219
9.6. Роль паузы тока или анодного периода	222
9.7. Распределение тока, выход по току и включение примесей при нестационарных процессах	222
9.8. Линейная развертка тока и потенциала; оптимальная скорость съемки поляризационных кривых	225
Литература	227
Глава 10. Электроосаждение сплавов	228
10.1. Введение	228
10.2. Области применения электроосажденных сплавов	228

10.3. Парциальные поляризационные кривые для компонентов сплава	229
10.4. Условия сплавообразования	233
10.5. Типы структуры электролитически осажденных сплавов ...	237
10.6. Фазовые диаграммы сплавов	241
10.7. Сплавы типа механической смеси (эвтектического типа) ...	243
10.8. Сплавы типа твердых растворов	245
10.9. Интерметаллические соединения и аморфные сплавы	248
10.10. Равновесные и стационарные потенциалы сплавов	249
10.11. Учет энергии сплавообразования при вычислениях потенциала осаждения сплава	251
10.12. Нуклеация и рост металлических кластеров на инородной подложке при электроосаждении сплавов типа механической смеси	254
10.13. Влияние различных факторов на состав сплава	255
10.14. Электроосаждение мультислойных и поверхностных сплавов	257
Литература	261
Глава 11. Соосаждение примесей	262
11.1. Источники примесей в осадках	262
11.2. Предпосылки теоретического анализа кинетики соосаждения	263
11.3. Адсорбционный контроль соосаждения	271
11.4. Зависимость концентрации примесей в осадке от условий электроосаждения	273
11.5. Факторы, усложняющие кинетику соосаждения	275
11.6. Химическое состояние соосажденной примеси	276
11.7. Включение ингибитора в осадок и ингибирование электроосаждения	277
11.8. Наводороживание осадков	277
11.9. Наводороживание основы: различные механизмы	279
11.10. Водородопроницаемость мембран	281
11.11. Заключение	282
Литература	283
Глава 12. Технология осаждения металлов и сплавов: выбор материалов и электролитов, подготовка поверхности	284
12.1. Выбор материалов	284
12.2. Толщина покрытий	289
12.3. Выбор типа электролита	289
12.4. Химическое и электрохимическое обезжиривание	290
12.5. Травление	292
12.6. Дополнительная подготовка поверхности	294
Литература	295
Глава 13. Технология осаждения металлов и сплавов: электролиты и процессы	296
13.1. Осаждение меди и ее сплавов	296
13.2. Серебро и его сплавы с сурьмой, медью и палладием	307
13.3. Электроосаждение золота и его сплавов	313
13.4. Электроосаждение цинка и его сплавов	319
13.5. Электроосаждение никеля и его сплавов	328

13.6. Электроосаждение хрома	336
13.7. Железо и его сплавы	343
13.8. Легкоплавкие металлы: Bi, Cd, In, Pb, Sb, Sn. Сплав Sn–Pb	347
13.9. Платиновые металлы: Pd, Pt, Rh	356
13.10. Нарушения процессов электроосаждения и возможные при- чины низкого качества покрытий	360
Литература	363
Глава 14. Структура и микроструктура электроосажденных металлов и сплавов	364
14.1. Формирование поликристаллического металла	364
14.2. Границы зерен	366
14.3. Дефекты упаковки и двойниковые границы	370
14.4. Дислокации и дисклинации	373
14.5. Точечные дефекты	375
14.6. Послеэлектролизная релаксация структуры	376
14.7. Техника структурных исследований	380
Литература	383
Глава 15. Физические свойства электроосажденных металлов и спла- вов. Контроль качества и методы испытаний	384
15.1. Введение	384
15.2. Удельное электрическое сопротивление	385
15.3. Измерения удельного электрического сопротивления	388
15.4. Термоэлектродвижущая сила и переходное сопротивление контактов	392
15.5. Магнитные свойства	397
15.6. Пластичность	399
15.7. Предел прочности	400
15.8. Методы измерения прочности и пластичности	403
15.9. Микротвердость	405
15.10. Внутренние напряжения (ВН)	409
15.11. Методы измерения внутренних напряжений	412
15.12. Сцепляемость осадков с основой (адгезия)	414
15.13. Методы обеспечения адгезии	415
15.14. Методы измерения адгезии	417
15.15. Пористость	421
15.16. Коррозионная стойкость	424
15.17. Паяемость	425
15.18. Контроль толщины покрытий	426
15.19. Особенности свойств электролитически осажденных сплавов	429
15.20. Прогнозирование свойств гальванопокрытий	432
Литература	433

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данная книга в краткой форме отражает современное состояние как теоретического, так и прикладного аспекта электроосаждения металлов. В теоретической части речь идет об электрохимии металлов, включая электрохимическую термодинамику и кинетику, строение границ металл/электролит, процессы нуклеации и роста, морфологию поверхности металлов и сплавов, а также распределение электрического тока на электродах. Прикладная часть содержит общую информацию относительно областей применения гальванопокрытий, выбора материалов, электрохимических основ и технологии осаждения важнейших для гальванотехники металлов и сплавов, включая их индивидуальные особенности, свойства и структуру покрытий, а также методы контроля.

В книге можно найти — где это возможно на элементарном уровне — количественное обсуждение явлений и процессов, происходящих при электрокристаллизации, включая вывод формул для нахождения всех необходимых величин. Кроме того, здесь содержатся сведения о выравнивании поверхности, наводороживании, включении загрязнений и физических свойствах покрытий, что редко встречается в учебных книгах по гальванопокрытиям. В главах, касающихся электрохимических технологий, рассмотрены наиболее распространенные процессы и составы растворов. Информация о конкретных процессах дана по единой схеме: свойства покрытий, их преимущества и недостатки, состав растворов и методы их приготовления, условия осаждения, особенности, аноды, добавки.

Довольно подробно изложены важнейшие концепции теоретической электрохимии, необходимые для понимания и исследования процессов осаждения металлов, в том числе сведения, которые обычно отсутствуют в соответствующих специализированных академических курсах. Эти понятия важны для правильного понимания читателем современной научной литературы в данной области. Информация, представленная в книге и касающаяся разных сторон процессов электрокристаллизации, собрана из большого массива публикаций и рассмотрена с единой точки зрения.

Книга предназначена для студентов физико-химических и электрохимических специальностей, аспирантов и профессиональных элек-

трохимиков. Она будет полезна и для специалистов по электроосаждению, имеющих физико-техническое или химическое образование, для исследователей новых материалов, инженеров, разработчиков и технологов в электрохимии, машиностроении, приборостроении и электронике, занимающихся изучением и созданием новых технологических процессов в области роста и структуры металлических слоев, кристаллов и других объектов современной техники.

Один из авторов (Ю. Д. Гамбург) выражает благодарность своим коллегам из Лаборатории строения поверхностных слоев Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук.

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Предлагаемая российским читателям монография издана на английском языке в 2011 г. Хотя эта книга не может рассматриваться как учебник, она, тем не менее, содержит именно те сведения, которые в настоящее время необходимы специалисту, активно работающему в области гальванопокрытий и вообще электрохимического выделения металлов и сплавов, в особенности с применением высоких технологий (*high technology*), включая нанотехнологию.

Мы с профессором Дж. Зангари постарались в теоретической части книги, т. е. в гл. 1–11, отразить современный уровень понимания процессов электрокристаллизации. Здесь с единой точки зрения рассмотрен основной массив весьма разнородных данных о таких процессах. Надеюсь, нам удалось показать, что к настоящему времени эта область электрохимии обрела некоторую целостность, свое особенное идейное содержание и вошла в избранный круг электрохимических дисциплин. Знакомство с этой частью монографии достаточно для понимания современных научных публикаций в данной области. Отмечу также, что при написании этих глав использовался материал моей книги¹⁾, которая уже стала редкостью. Тем читателям, которые ощущают недостаточность своей общей подготовки по электрохимии, мы рекомендуем дополнительно ознакомиться с нашим учебником²⁾.

В прикладной части, включающей гл. 12–15, рассмотрены технологические особенности конкретных процессов электроосаждения — важнейших для гальванотехники металлов и сплавов. Включение в монографию таких разделов, которые больше подходят для учебника или справочника, нам кажется необходимым, тем более что такая традиция восходит еще к классической книге Х. Фишера «Электролитическое выделение и электрокристаллизация металлов» (Springer-Verlag, 1954). В этой части монографии в какой-то мере использован материал моей книги³⁾.

¹⁾Гамбург Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. — М.: Янус-К, 1997.

²⁾Лукомский Ю. Я., Гамбург Ю. Д. Физико-химические основы электрохимии. — Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2008; 2-е изд. — 2013.

³⁾Гамбург Ю. Д. Гальванические покрытия. — М.: Техносфера, 2006.

В книге отсутствуют ссылки на продукты различных фирм и вообще сведения, которые могут быть восприняты как реклама.

В предлагаемом переводе исправлены некоторые неточности оригинала и включены дополнительные данные, которые могут представлять интерес для российского читателя. По мнению авторов, книга в основном исчерпывает тему электроосаждения металлических материалов из водных растворов.

Ю. Д. Гамбург, профессор, доктор химических наук

ВВЕДЕНИЕ В ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ВАЖНЕЙШИЕ ТЕРМИНЫ И ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

1.1. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Электроосаждение представляет собой образование металлического покрытия на поверхности основного материала, происходящее в результате электрохимического восстановления ионов металла из раствора электролита. Соответствующую технологию часто называют *гальванотехникой*. Кроме получения металлических покрытий или фольг, электрохимическое восстановление применяется для выделения металлов из их руд (*электрометаллургия*), для изготовления изделий с точно заданной формой и размерами (*электроформинг, гальванопластика*). В большинстве случаев металлический осадок является кристаллическим, в связи с чем процесс называют электрокристаллизацией; этот термин был введен в начале XX в. русским химиком В. Кистяковским.

Электролит является ионным проводником, в котором металл-содержащие частицы находятся в виде раствора либо расплава. Растворителем обычно является вода, хотя в последнее время для некоторых специфических процессов применяют также органические растворители и другие ионные жидкости. Данная книга посвящена выделению металлов из водных растворов, хотя ряд приводимых данных применим и к другим системам.

Процесс выделения металла фактически состоит в погружении предмета (электрода) в сосуд (электролизер, гальваническую ванну, электрохимическую ячейку), содержащий электролит и противоэлектрод, после чего электроды подключают к внешнему источнику электрического тока. Покрываемый предмет подключается к отрицательному полюсу. В результате на электроде происходит восстановление ионов до металла, который и образует осадок на поверхности.

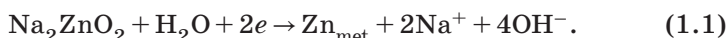
В данной главе вводятся термины и понятия, используемые при описании электрохимических процессов выделения металлов. Кроме того, она включает предварительное обсуждение ряда вопро-

сов, которые последовательно и строго изложены в последующих главах.

1.2. ПРИМЕРЫ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Процесс образования металлического покрытия может осуществляться по различным механизмам, происходить через различные промежуточные стадии и иметь различные цели. Здесь мы приведем несколько представительных примеров.

1. Электроосаждение цинкового покрытия на малоуглеродистую сталь с целью ее защиты от коррозии. Этот процесс может идти, например, следующим образом:



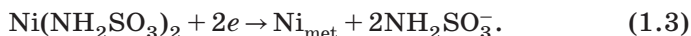
Соль, содержащая цинк, растворена в воде с образованием ионов цинката, а электроны поступают от внешнего источника тока.

2. Получение медного порошка путем электроосаждения меди из разбавленных подкисленных растворов сульфата меди:

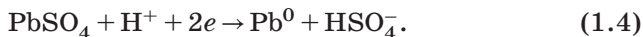


В этом случае медь также первоначально находится в виде ионов в растворе.

3. Гальваноопластическое получение никелевого слоя путем его осаждения из нейтрального раствора на основе сульфата никеля:



4. Образование металлического свинца на аноде свинцового аккумулятора при его зарядке:



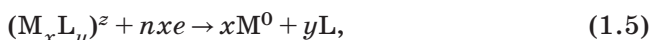
Таким образом, при всех процессах электроосаждения в общем случае имеет место перенос одного или нескольких электронов через границу раздела электрод/раствор, причем образуется металлическая фаза.

Процессы осаждения металлов использовались и используются для практических целей в различных областях техники — от металлургии и тяжелой промышленности до (в последнее время) микроэлектроники и нанотехнологий. Соответствующие примеры включают осаждение золота и его сплавов на электрические контакты в электронных схемах, осаждение меди в качестве проводящих слоев в микроэлектронике, осаждение сплавов никель–железо для головок магнитной записи, получение металлов высокой чистоты. В настоящее время наиболее интенсивно развиваются области, связанные с информационными технологиями и энергетикой, а также с электроникой, изготовлением сенсоров и различного рода микросистем. Список материалов и структур,

получаемых в промышленных процессах или находящихся на стадии разработки, также очень велик и будет обсуждаться в последующих главах. Здесь достаточно отметить, что масштаб изделий, получаемых при электроосаждении, может варьироваться в пределах нескольких порядков — от сотен метров при изготовлении оцинкованных или луженых стальных листов до рисунков (микросхемы) с проводящими линиями шириной 20–100 нм.

1.3. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ. ЗАКОН ФАРАДЕЯ

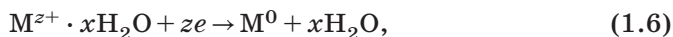
В общем виде процесс образования металла записывается следующим образом:



где L — молекула, ион или радикал (например, H₂O или CN⁻), прочно связанный с ионом металла M с образованием комплексного соединения (M_xL_y)^z, которое участвует в процессе переноса заряда. Это промежуточное соединение обычно называют *электроактивной частицей*.

В уравнении (1.5) *n* есть общее количество электронов, перенесенных в суммарном процессе в расчете на один атом металла. Это всегда положительное число. Величина *z* есть электрический заряд всей электроактивной частицы в единицах заряда электрона; число *z* может быть как положительным, так и отрицательным, а также нулем. Например, заряд иона [Ag(CN)₃]²⁻ равен -2. Электрические заряды входящих в электроактивный комплекс частиц M и L здесь не обозначены, но в дальнейшем они иногда будут указываться.

В простейшем случае разряда простого (гидратированного) иона *n = z*; при этом электродная реакция записывается как



где точка обозначает электростатическое взаимодействие. В общем случае, однако, *n ≠ z*, и эти две величины нельзя смешивать.

Последнее уравнение показывает, что *n* электронов (т. е. заряд *ne*) должны быть перенесены, чтобы был осажден один атом металла. Следовательно, образование одного моля металла требует переноса *N_Ane = nF* кулонов электричества (*N_A* — число Авогадро, *F = N_Ae* — число Фарадея, равное 96 485 Кл). Данное соотношение представляет собой закон Фарадея:

$$m = QA/(nF), \quad (1.7)$$

где *m* это масса осажденного металла (в граммах), *Q* — суммарный заряд, прошедший по цепи (в кулонах), и *A* — атомная масса металла. При постоянном токе *Q = It*, в противном случае *Q = ∫ Idt* (здесь *I* — ток, *t* — длительность электролиза).

Это уравнение исключительно важно и широко применяется на практике для вычисления количества осажденного металла, для определения необходимой длительности процесса (для достижения необходимой толщины покрытия), для нахождения времени зарядки или разряда аккумулятора и т. д.

Электрохимический процесс (1.5) имеет место на границе между электродом и раствором; поэтому структура и свойства этой границы, как показано в последующих главах, существенно влияют на сам процесс. Закон Фарадея, однако, не отражает такой зависимости, он лишь связывает величины m и Q .

1.4. ПЛОТНОСТЬ ТОКА

Применительно к покрытиям уравнение (1.7) часто используется в другой форме, а именно как зависимость толщины покрытия h от длительности электролиза τ и плотности тока I . Принимая во внимание, что $h = m/(Sd)$, где S — площадь поверхности, d — плотность осадка и $Q = I\tau$, мы получаем после перестановок:

$$h = (I/S)A\tau/(dnF), \quad (1.8)$$

или

$$h = (V_m/nF)(I/S)\tau. \quad (1.9)$$

В последнем уравнении $V_m = A/d$ это мольный объем металла. В данной форме уравнение подчеркивает важную роль *плотности тока (current density, CD)* $i = I/S$.

Плотность тока, обычно выраженная в амперах на квадратный метр [$A \cdot m^{-2}$], определяет скорость осаждения, которая измеряется в моль/($cm^2 \cdot c$) либо в микронах в час [$\mu m/c$]. Плотность тока является наиболее практически удобной мерой скорости электрохимического процесса, так как ее величину можно определить по показаниям амперметра, если известна площадь поверхности электрода S .

Множитель $K_V = V_m/(nF)$ — это объемный *электрохимический эквивалент* металла; его можно выразить, например, в $cm^3/Кл$. Иногда более удобно применять массовый эквивалент $K_m = K_V d$, который выражается в $г/А \cdot ч$. Для электрохимически осаждаемых покрытий особенно удобен одномерный (линейный) эквивалент величины K_V , а именно K_l [$\mu m/(A \cdot ч \cdot dm^{-2})$], так как он непосредственно дает толщину покрытия

$$h = K_l i \tau, \quad (1.10)$$

выраженную в μm , если плотность тока i — в A/dm^2 , а τ — в часах.

Электрохимические эквиваленты ряда металлов K_V , K_m и K_l приведены в табл. 1.1 При осаждении сплавов используют эквивалент $K_{m(alloy)}$, который вычисляют как

$$K_{m(alloy)} = 1/(\omega_1/K_1 + \omega_2/K_2 + \omega_3/K_3 + \dots + \omega_n/K_n). \quad (1.11)$$

Таблица 1.1

Электрохимические эквиваленты некоторых металлов

Металл	$K_V, \text{ см}^3/\text{А-ч}$	$K_m, \text{ г}/\text{А-ч}$	$K_V, \text{ мкм}/(\text{А-ч}/\text{дм}^2)$
Ag	0,3837	4,025	38,37
Au(I)	0,380	7,35	38,0
Au(III)	0,127	2,45	12,7
Bi	0,1590	1,560	15,9
Cd	0,2424	2,097	24,24
Co	0,1243	1,099	12,43
Cr	0,0449	0,323	4,49
Cu(I)	0,2652	2,371	26,52
Cu(II)	0,1326	1,186	13,26
Fe(II)	0,1324	1,042	13,24
Fe(III)	0,0883	0,695	8,83
In	0,1956	1,428	19,56
Mn	0,1374	1,025	13,74
Mo	0,0670	0,597	6,70
Ni	0,1229	1,095	12,29
Pb	0,3409	3,866	34,09
Pd	0,1651	1,985	16,51
Pt	0,1696	3,640	16,96
Re	0,0472	0,993	4,72
Rh	0,1032	1,280	10,32
Ru	0,1017	1,257	10,17
Sb	0,1359	0,909	13,59
Sn	0,3033	2,214	30,33
W	0,0587	1,143	5,87
Zn	0,1711	1,220	17,11

В уравнении (1.11) ω_i и K_i — соответственно массовые доли и массовые эквиваленты компонентов сплава. Чтобы найти такой электрохимический эквивалент сплава, необходимо знать его плотность. Ее находят экспериментально (например, с помощью пикнометра) или вычисляют приближенно. Так, например, для двухкомпонентного сплава получаем:

$$d_{(\text{alloy})} \approx d_1 d_2 / (d_1 \omega_1 + d_2 \omega_2). \quad (1.12)$$

Чтобы строго определить плотность тока, необходимо точно знать величину *площади поверхности* S . Действительно, реальные поверхности являются идеально гладкими только в случае жидких металлов (например, ртути или амальгамы) или монокристаллических атомарно-гладких поверхностей электродов. Только в этом случае геометрическая площадь S_g совпадает с реальной величиной S_t . В случае реальных поверхностей их шероховатость приводит к завышению истинной поверхности по сравнению с S_g . Отношение $k_r = S_t/S_g$ называется *коэффициентом шероховатости*. Для полированных или

блестящих электроосажденных поверхностей k_r составляет приблизительно 2–3. Если $k_r > 1$, то следует выполнять расчет на «истинную плотность тока» $i_r = i_{app}/k_r$, где i_{app} есть действующая плотность тока, вычисленная для геометрической площади поверхности.

Плотность тока обычно полагают постоянной по всей поверхности. Однако любая реальная поверхность является гетерогенной, и электрохимические процессы на твердых электродах начинаются прежде всего на местах с повышенной энергией, называемых активными центрами, или местами роста. Следовательно, плотность тока сначала чрезвычайно неравномерна, и ее распределение меняется со временем, причем следует учитывать как изменения коэффициента k_r , так и изменения общего распределения активных центров.

1.5. ЭЛЕКТРОДЫ И ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Термин *электрод* применяется в электрохимии в нескольких смыслах. Во-первых, электрод это область, в которой происходит заданный электрохимический процесс; в зависимости от направления тока или от природы реакции это может быть катод (процесс восстановления) или анод (процесс окисления). В некоторых случаях один и тот же электрод может иметь катодные и анодные области. Во-вторых, электрод в чисто электрохимическом смысле это целиком взятый полуэлемент, т. е. сочетание областей вблизи поверхности металлического (точнее, имеющего электронную проводимость) электрода и контактирующей с ним области электролита, где данная реакция происходит. В некоторых случаях в результате процесса образуется новая фаза, и тогда термин «электрод» относится к некоторой последовательности фаз вместе с их межфазными границами. Примером электрода является электрод сравнения, в котором имеет место равновесие между Ag и AgCl; такой электрод, находящийся в растворе хлорида калия, схематически обозначается как последовательность фаз Ag|AgCl|KCl. Наконец, электродом часто называют собственно тот предмет, на поверхности которого происходит электрохимический процесс.

Электродный потенциал, наряду с плотностью тока, является физическим параметром, который контролирует электродный процесс. Потенциал электрода ϕ представляет собой скачок потенциала между раствором и объемом металла; эта величина носит название *гальвани-потенциала*, точнее, *разности гальвани-потенциалов*. Эту разность потенциалов невозможно измерить экспериментально, так как при измерении потенциала раствора придется ввести дополнительную границу металл/электролит со своим собственным гальвани-потенциалом. Иными словами, раствор не удается использовать как точку отсчета. По этой причине на практике принято измерять электродный потенциал относительно другого электрода, имеющего хорошо воспроизводимый и устойчивый потенциал. Существуют различные *электроды сравнения* такого рода; на стандартном водородном элект-

троде (СВЭ) потенциал устанавливается в результате равновесия между ионами H^+ и газообразным водородом (при стандартных условиях). Соответствующий потенциал по определению принято считать равным нулю при всех температурах. Электродный потенциал, измеренный относительно водородного нуля, принято обозначать буквой E .

СВЭ слишком неудобен в пользовании, чтобы быть практичным; поэтому в лабораторной практике применяют другие электроды сравнения (каломельный или хлоридсеребряный), имеющие другие потенциалы; их значения при разных температурах приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Потенциалы электродов сравнения

Электрод	Символ	Потенциал при 298 К, мВ	Температурный коэфф., мВ/К
1 М каломельный	$Pt Hg Hg_2Cl_2 1M\ KCl$	+283	-0,24
Насыщ. каломельный	$Pt Hg Hg_2Cl_2 насыщ.\ KCl$	+244	-0,65
Хлоридсеребряный	$Ag AgCl HCl$	+222	-0,65
Ртутно-сульфатный	$Pt Hg Hg_2SO_4 a(SO_4^{2-})=1$	+615	-0,82
Оксидно-кадмиевый	$Cd CdO, a(OH^-)=1$	+13	—

Концепции, связанные с понятием электродного потенциала (проблема абсолютного скачка потенциала, строгое определение потенциалов Гальвани и Вольты, и т. д.) исключительно важны для электрохимии, но выходят за рамки данной книги; соответствующая информация имеется, например, в [1].

Плотность тока и электродный потенциал при заданной электрохимической реакции в стационарном состоянии связаны друг с другом взаимно однозначным соответствием; однако реальные условия на электроде, где идет рост новой фазы, редко бывают стационарными. Поэтому *потенциостатический процесс* (при $E = \text{const}$) сопровождается изменением во времени плотности тока; аналогично, *гальваностатический процесс* ($i = \text{const}$) обычно сопровождается изменениями потенциала E . Возможные причины таких изменений включают следующее: а) состояние поверхности (шероховатость, морфология) меняется во времени; б) состав раствора, прилегающего к электроду (концентрации компонентов, pH), также может изменяться в ходе процесса. На начальных этапах электролиза такие изменения могут быть значительными.

Наряду со стационарными процессами довольно часто применяются динамически изменяемые условия, особенно в исследовательской

[. . .]

В книге представлен обзор основных сведений по электроосаждению металлов и сплавов за последние несколько десятилетий. Подводится итог развития гальванотехники (как науки, так и технологии) к настоящему моменту, включая теоретические и прикладные аспекты данной области электрохимии. По широте охвата информации «Теория и практика электроосаждения металлов» Ю. Д. Гамбурга и Дж. Зангари не имеет аналогов. По данным *Springer*, оригинал книги, вышедший на английском языке, входит в число наиболее часто покупаемых или скачиваемых произведений издательства.



Юлий Давидович Гамбург

Ведущий научный сотрудник Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, профессор РХТУ им. Д. И. Менделеева, автор более 170 публикаций и ряда изобретений в области электрохимии и гальванопокрытий.



Джованни Зангари

Профессор Университета штата Вирджиния (факультет наук о материалах), автор многочисленных публикаций в области металлических, полупроводниковых и диэлектрических покрытий и материалов, а также синтеза наноструктур.