

## ZASTOSOWANIE METOD WOLTAMPEROMETRYCZNYCH DO KONTROLI PROCESÓW ELEKTROOSADZANIA METALI

Ludwika Lipińska<sup>1</sup>, Roman Batijewski<sup>1</sup>

Metody elektroanalityczne takie jak: woltamperometria cykliczna i liniowa zostały wykorzystane do badania procesów elektrodowych, towarzyszących galwanicznemu wydzieleniu metali. Zastosowano stałe mikroelektrody: rtęciowe, platynowe i węglowe pracujące z analizatorem elektrochemicznym AUTOLAB z oprogramowaniem GPES. Opracowano podstawy instrumentalnej kontroli i modyfikacji kąpeli galwanicznych.

### 1. WSTĘP

Analiza elektrochemiczna obejmuje metody polegające na wykorzystaniu zjawisk związanych z przepływem prądu przez roztwory elektrolitów lub z reakcjami zachodzącymi na elektrodach w zetknięciu z roztworami elektrolitów. Metody, w których elektroliza zachodzi tylko w cienkiej warstwie (tzw. dyfuzyjnej) przylegającej do elektrody, nie wywołując praktycznie żadnej zmiany w składzie całej masy roztworu to: polarografia, woltamperometria, amperometria.

W polarografii i woltamperometrii bada się zależność natężenia prądu elektrycznego od doprowadzonego napięcia lub potencjału elektrody. Wymienione metody różnią się rodzajem stosowanych elektrod. Termin polarografia należy stosować, jeżeli badania te są prowadzone z zastosowaniem elektrod ciekłych, których powierzchnia odnawia się w sposób ciągły lub okresowy [1].

Najbardziej rozpowszechnioną w polarografii elektrodą wskaźnikową jest klasyczna kąpiąca elektroda rtęciowa, ale mogą być również stosowane kąpiące elektrody z innych metali lub ciekłych przewodników. Istnieją różne warianty tych elektrod, np. kąpiące i porowate dyski, przez które kropelki ciekłego przewodnika przenikają

---

<sup>1</sup> Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, 01-919 Warszawa,  
ul. Wólczyńska 133, e-mail: lipinska@itme.edu.pl

do badanego roztworu, a także elektrody strumieniowe z metalu lub innego ciekłego przewodnika [2].

Termin woltamperometria jest zalecany do badania zależności natężenia prądu od potencjału elektrody z użyciem stacjonarnych elektrod wskaźnikowych. Do elektrod stacjonarnych zalicza się elektrody stałe, niezależnie od materiału, z którego są wykonane, ciekłe metaliczne elektrody o dużej powierzchni, stacjonarną kroplową elektrodę rtęciową, której powierzchnia się nie odnawia (np. wisząca kropla). Przebieg krzywych woltamperometrycznych przedstawiających zależność natężenia prądu od przyłożonego napięcia dostarcza informacji o jakościowym i ilościowym składzie analizowanego roztworu. Do badania kąpieli galwanicznych wybrano woltamperometrię z liniową zmianą potencjału oraz cykliczną.

Badano procesy elektrochemiczne odpowiedzialne za elektrolityczne osadzanie metali. Wykorzystano metodę woltamperometrii do kontroli i usprawnienia pracy kąpieli galwanicznych przy użyciu mikroelektrod rtęciowych, platynowych i węglowych.

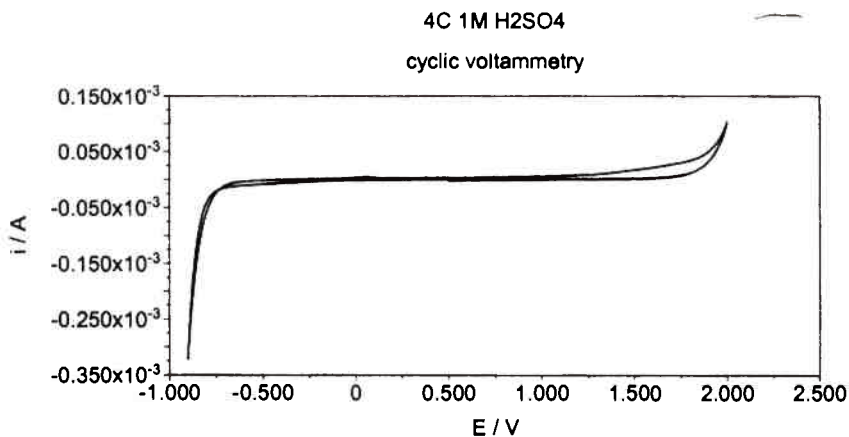
## 2. BADANIE CHARAKTERYSTYK PRĄDOWO-POTENCJAŁOWYCH STOSOWANYCH MIKROELEKTROD

Badania kąpieli galwanicznych zostały przeprowadzone przy wykorzystaniu analizatora elektrochemicznego AUTOLAB z oprogramowaniem General Purpose Electrochemical System (GPES) metodą woltamperometrii cyklicznej i liniowej.

Krzywe woltamperometryczne rejestrowano w układzie trójelektrodowym, przeciwelektrodę stanowił drut platynowy, elektrodę odniesienia - elektroda chlorosrebrowa, zaś elektrodami pracującymi były: mikroelektroda platynowa o średnicy 1 mm, mikroelektroda z węgla szklanego o średnicy 3 mm, mikroelektroda rtęciowa-wisząca kropla, oraz ultramikroelektrody platynowa i złota o średnicy 25  $\mu\text{m}$  [3-4]. Stosowanie elektrod o tak małych rozmiarach wynikało z tego, że maksymalny prąd jaki można było rejestrować wynosił 100 mA.

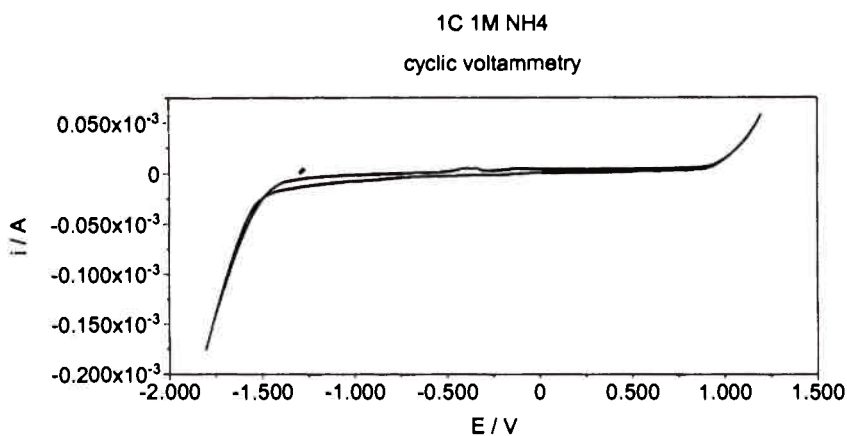
Badania rozpoczęto od rejestrowania charakterystyk prądowo-potencjałowych mikroelektrod w roztworach z depolaryzacją tlenowo-wodorową; 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i 1 M  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Pozwoliło to wstępnie wybrać elektrody do badania konkretnych kąpieli galwanicznych. Najbardziej uniwersalną okazała się mikroelektroda z węgla szklanego, która pracuje w szerokim zakresie potencjałów i jest obojętna chemicznie. Poniżej (Rys.1-3) przedstawione są jej krzywe polaryzacji wykonane w roztworach silnie kwaśnym i silnie zasadowym oraz krzywa polaryzacji elektrody węglowej pokrytej błoną rtęci [5].

Z przedstawionych krzywych wynika, że dla elektrody z węgla szklanego jest bardzo szeroki zakres potencjałów, w którym można pracować ( $\sim 2.5$  V), jest to płaska część krzywej. Kiedy elektroda pracuje w środowisku kwaśnym, wodór zaczyna wydzielać się przy  $\sim -0.8$  V, natomiast utlenianie wody (wydzielanie tlenu) zachodzi



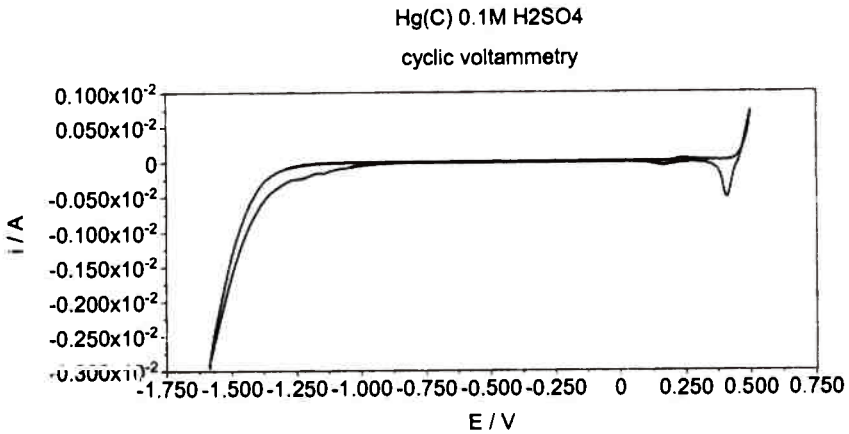
**Rys.1.** Krzywa polaryzacji elektrody z węgla szklanego w roztworze elektrolitu podstawowego 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Fig.1.** Polarization curve of glassy carbon electrode recorded in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution.



**Rys.2.** Krzywa polaryzacji elektrody z węgla szklanego w roztworze elektrolitu podstawowego 1 M NH<sub>4</sub>OH.

**Fig.2.** Polarization curve of glassy carbon electrode recorded in 1 M NH<sub>4</sub>OH solution.



**Rys.3.** Krzywa polaryzacji błonkowej, rtęciowej elektrody na węglu szklistym w roztworze 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Fig.3.** Polarization curve of thin mercury film on glassy carbon electrode recorded in 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution.

dopiero przy +1,8 V. W środowisku alkalicznym wodór wydzielą się dopiero przy -1,5 V, zaś tlen przy +1,0 V. Pokrycie elektrody węglowej warstwą rtęci ogranicza zakres pracy elektrody do potencjałów ujemnych, przy potencjale  $\sim +0,3$  V następuje utlenianie rtęci. Podobnie wygląda krzywa polaryzacji elektrody rtęciowej-wiszącej kropli. Z kolei elektroda platynowa ma szeroki zakres pracy w obszarze dodatnich potencjałów (wydzielanie tlenu przy +1,6 V), natomiast jest nieprzydatna w obszarze ujemnych potencjałów ze względu na niskie nad napięcie wydzielania wodoru  $\sim -0,1$  V.

### 3. BADANIE WPŁYWU SUBSTANCJI POWIERZCHNIOWO CZYNNYCH NA POTENCJAŁ WYDZIELANIA METALI

#### 3.1. WYJAŚNIENIE POJĘCIA POTENCJAŁU ELEKTRODY

Przy opisie zjawisk zachodzących na granicy faz metal-roztwór, bardzo ważnym jest potencjał elektrody, dlatego należy poświęcić mu nieco uwagi. Potencjał elektrody definiuje się jako siłę elektromotoryczną ogniwa złożonego z danej elektrody i odpowiedniej elektrody porównawczej. Jako elektrodę porównawczą wybiera się zwykle normalną elektrodę wodorową, dla danej temperatury. Normalna elektroda wodorowa jest to elektroda nasycona gazowym wodorem pod ciśnieniem 1013 hPa, zanurzona w roztworze jonów hydroniowych o aktywności jednostkowej [6].

Potencjał normalny elektrody w skali wodorowej definiuje się jako siłę elektromotoryczną ogniwa złożonego z danej elektrody i normalnej elektrody wodorowej w warunkach standardowych. Potencjał ten oznacza się  $E^0$ . W warunkach odbiegających od standardowych potencjał elektrody zmienia się. Opisany jest równaniem Nernsta:

$$E = E^0 + (RT/nF) \ln a_{\text{utl}}/a_{\text{red}} \quad (1)$$

gdzie  $R$  oznacza stałą gazową,  $T$  - temperaturę roztworu,  $n$  - liczbę elektronów biorących udział w reakcji,  $F$  - stałą Faradaya,  $a_{\text{utl}}$  - aktywność postaci utlenionej,  $a_{\text{red}}$  - aktywność postaci zredukowanej.

Przy sporządzaniu kąpeli galwanicznych wielkość potencjału elektrody, przy którym następuje wydzielanie metalu bierze się pod uwagę w pierwszej kolejności. Jest ona zdeterminowana rodzajem podłoża na jakie nakładane są powłoki galwaniczne. W przypadku podłoży z mało szlachetnych materiałów potencjał wydzielania musi być silnie przesunięty w stronę ujemnych wartości, aby zapobiec kontaktowemu wydzielaniu metalu.

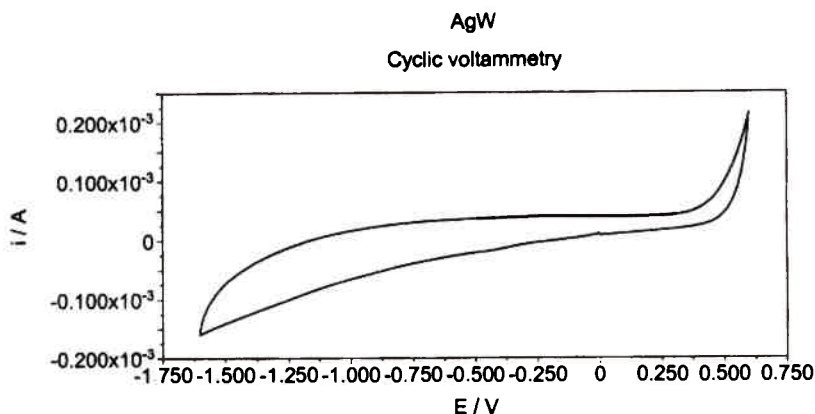
Dla potrzeb elektroniki najczęściej stosuje się kąpiel do złocenia, niklowania, miedziowania i srebrzenia. Najwięcej problemów sprawia kąpiel srebrowa bez wolnych cyjanków, dlatego w pierwszej kolejności została ona poddana badaniom elektrochemicznym. Bardzo ważne było, aby krzywe woltaperometryczne rejestrować w nierozcieńczonych kąpielach. W miarę rozcieńczania kąpeli maleje stężenie zredukowanych jonów oraz związków kompleksujących, w skutek czego, zgodnie z równaniem Nernsta (1) przesuwa się potencjał galwanicznie wydzielanego metalu, stanowiący bardzo ważny parametr w odniesieniu do jakości i przyczepności uzyskiwanych powłok. Piki woltamperometryczne otrzymane w rozcieńczonych roztworach są niższe, ale i przesunięte w stosunku do otrzymanych w stężonych roztworach. Elektroda z węgla szklanego pozwala zapisywać krzywe utleniania-redukcji w nierozcieńczonej kąpeli srebrzej. Na jej przykładzie zbadano wpływ substancji powierzchniowo czynnych na potencjał wydzielania jonów srebra.

### 3.2. WPLYW SUBSTANCJI WYBŁYSZCZAJĄCYCH NA POTENCJAŁ WYDZIELANIA JONÓW SREBRA

Rola dodatków wybłyszczających polega na zmniejszeniu rozmiarów ziarna podczas elektrokryształizacji. Należą do nich dodatki stopowe i środki powierzchniowo czynne. Pierwsze powodują zmianę mechanizmu kryształizacji, drugie ulegają adsorpcji na zarodkach kryształów, hamując w ten sposób ich normalny wzrost; wyładowujące się jony muszą tworzyć nowe zarodki, powodując powstawanie powłok drobnokryształicznych [7]. Do badania użyto dwóch dodatków wybłyszczających AgU i AgW firmy GALVIMP.

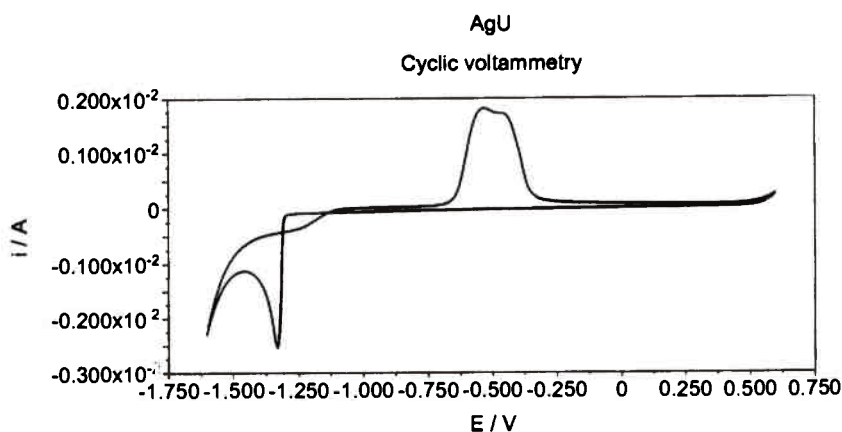
Sporządzono roztwór zawierający związki kompleksowe w ilościach takich samych, jakie znajdują się w kąpeli srebrowej i dodawano środki wybłyszczające, następnie badano krzywe polaryzacji elektrody węglowej.

Dodatek AgW nie zawiera jonów ani związków organicznych, które ulegają redukcji, dodany do kąpeli srebrowej nie wpływa na kształt i położenie pików. Prawdopo-



**Rys.4.** Krzywa woltamperometryczna uzyskana na elektrodzie węglowej w roztworze zawierającym dodatek AgW.

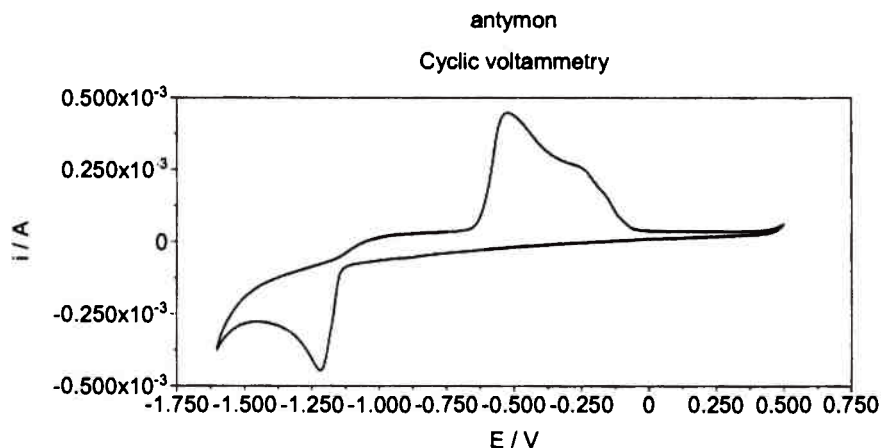
**Fig.4.** Voltamperometric curve obtained on glassy carbon electrode in solution containing AgW additive.



**Rys.5.** Krzywa woltamperometryczna zarejestrowana na elektrodzie węglowej w roztworze zawierającym dodatek AgU.

**Fig.5.** Voltamperometric curve obtained on glassy carbon electrode in solution containing AgU additive.

dobnie zawiera on środki powierzchniowo czynne. Dodatek AgU zawiera jony, które redukują się przy potencjale  $\sim -1.2$  V, a przy zmianie kierunku polaryzacji ulegają utlenieniu. Dodatek AgU prawdopodobnie zawiera związki antymonu, krzywa woltamperometryczna zarejestrowana w jego roztworze jest bardzo podobna do krzywej otrzymanej w roztworze winianu antymonylo-potasowego, który również nie wpływa na kształt i położenie pików utleniania i redukcji srebra.



**Rys.6.** Krzywa woltamperometryczna zarejestrowana na elektrodzie węglowej w roztworze zawierającym winian antymonylo-potasowy.

**Fig.6.** Voltamperometric curve obtained on glassy carbon electrode in solution containing potassium antimonyl tartrate additive.

#### 4. BADANIE WPLYWU PARAMETRÓW PRACY KAPIELI GALWANICZNYCH NA POTENCJAŁ WYDZIELANIA METALU

Podstawowymi parametrami kąpieli galwanicznych, które zmieniają się w trakcie pracy jest stężenie zredukowanych jonów, związków kompleksujących oraz pH. Wymagają one regularnej kontroli i korekty.

##### 4.1. BADANIE WPLYWU ŚRODKÓW KOMPLEKSUJĄCYCH NA KRZYWE UTLENIANIA REDUKCJI

Badano kąpiel srebrową nie zawierającą wolnych cyjaneków o składzie:

cyjanek srebra AgCN	13 g/l
cyjanek potasu KCN	7 g/l

rodanek potasu KSCN	120 g/l
winian sodowo-potasowy	100 g/l
winian antymonylo-potasowy	2-3 g/l
wodorotlenek potasu KOH	10 g/l

Kąpiel pracowała w temperaturze 25°C, przy pH>10.

Ponieważ kąpiel srebrna jest kąpielą jednoskładnikową, redukcji mogą ulegać tylko jony srebra, pewnym zaskoczeniem było pojawienie się dwóch pików redukcji, związanych prawdopodobnie z występowaniem jonów srebra w różnych związkach kompleksowych. W badanej kąpeli srebrzej używane były kompleksy cyjankowe w ilościach stechiometrycznych w stosunku do jonów srebra oraz znaczny nadmiar jonów rodankowych. Ponieważ kompleksy cyjankowe są znacznie trwalsze od rodankowych, te drugie praktycznie nie powinny występować. Widocznie ich duży nadmiar powoduje częściową dysocjację kompleksów cyjankowych. To przypuszczenie potwierdziły analizy woltamperometryczne .

Sporządzono dwa modelowe roztwory zawierające tyle srebra co kąpiel galwaniczna i po jednym rodzaju związków kompleksujących.

#### Roztwór 1

Na 100 ml roztworu:  
1,89 g AgNO<sub>3</sub>  
1,5 g NaCN  
pH>10

#### Roztwór 2

Na 100 ml roztworu:  
1,89 g AgNO<sub>3</sub>  
12,5 g KSCN  
pH>10

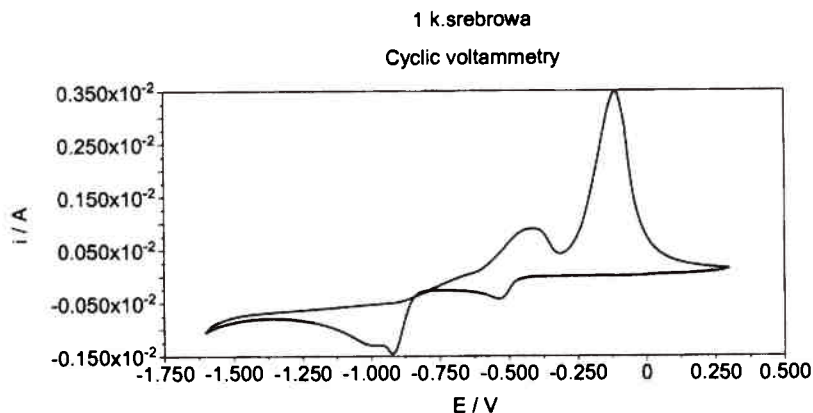
Roztwór 3 otrzymano przez zmieszanie roztworów 1 i 2:

- 3a (2 ml roztworu 1 + 8 ml roztworu 2)
- 3b (4 ml roztworu 1 + 6 ml roztworu 2)
- 3c (6 ml roztworu 1 + 4 ml roztworu 2)
- 3d (8 ml roztworu 1 + 2 ml roztworu 2).

Na przykładzie roztworu 3 obserwuje się jak w miarę zwiększania udziału jonów cyjankowych stopniowo maleje pik odpowiedzialny za redukcję jonów srebra związanych w kompleksie rodankowym, aby wreszcie całkowicie zniknąć. Ilustrują to krzywe woltamperometryczne zamieszczone poniżej.

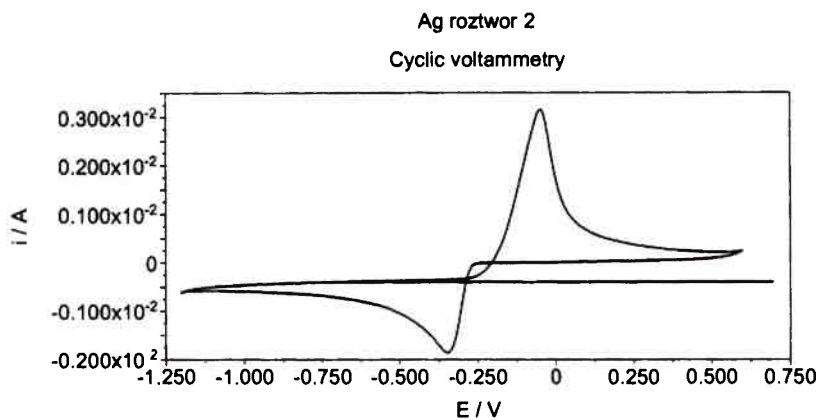
Mechanizmy utleniania i redukcji prostych jonów i związanych w kompleksy są różne, najlepiej jest to widoczne na przykładzie jonów miedzi w roztworze NH<sub>4</sub>OH (skompleksowane) i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (proste). Krzywa woltamperometryczna zarejestrowana w roztworze kwasu siarkowego wykazuje 1 pik redukcji i 1 pik utleniania, podczas gdy w roztworze amoniakalnym obserwuje się 1 pik redukcji i 2 piki utleniania. Prawdopodobnie miedź najpierw utlenia się do jednowartościowej, a przy wyższym potencjale do dwuwartościowej.





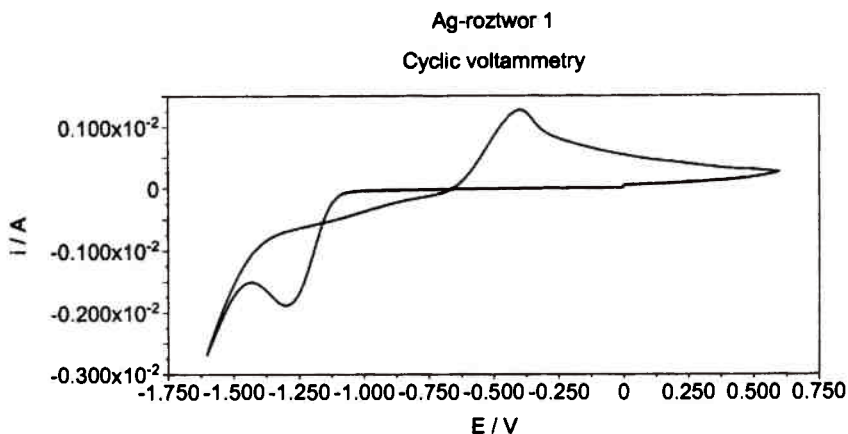
**Rys.7.** Krzywa woltamperometrii cyklicznej zarejestrowana na elektrodzie węglowej w kąpeli srebrowej (rodankowo-cyjankowej).

**Fig.7.** Cyclic voltamperometric curve recorded on glassy carbon electrode in silver bath (thiocyanide-cyanide)



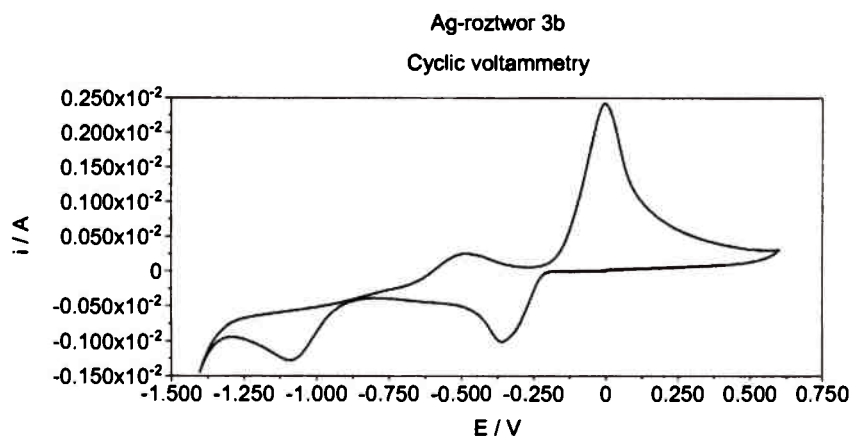
**Rys.8.** Krzywa woltamperometryczna roztworu zawierającego jedynie kompleks rodankowy srebra.

**Fig.8.** Voltamperometric curve recorded in solution containing only silver thiocyanide complex.



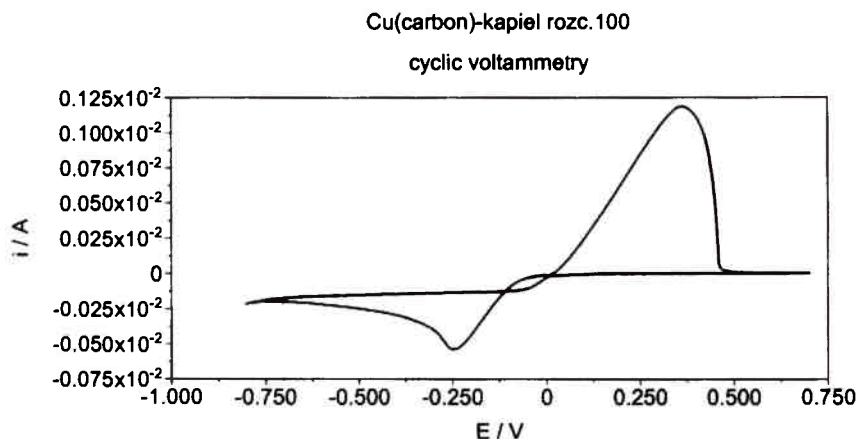
**Rys.9.** Krzywa woltamperometryczna roztworu zawierającego tylko kompleks cyjankowy srebra.

**Fig.9.** Voltamperometric curve recorded in solution containing only silver cyanide complex.



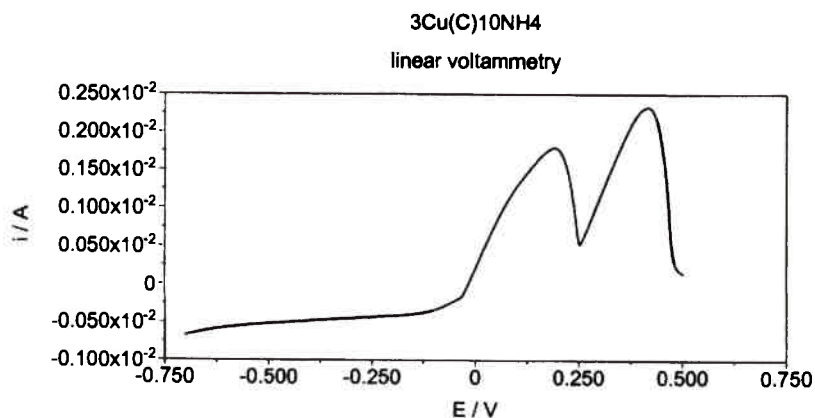
**Rys.10.** Krzywa woltamperometryczna roztworu zawierającego 4 ml roztworu 1 (jony cyjankowe) oraz 6 ml roztworu 2 (jony cyjankowe).

**Fig.10.** Voltamperometric curve recorded in solution containing 4 ml solution 1 (cyanide ions) and 6 ml solution 2 (thiocyanide ions).



**Rys.11.** Krzywa woltamperometryczna cykliczna zarejestrowana w roztworze kwasu siarkowego zawierającego jony miedzi.

**Fig.11.** Cyclic voltamperometric curve recorded in sulfuric acid solution containing copper ions.



**Rys.12.** Krzywa utleniania zarejestrowana metodą woltamperometrii liniowej w roztworze zasady amonowej zawierającej jony miedzi.

**Fig.12.** Oxidation curve recorded by linear voltammetry in ammonium hydroxide solution containing copper ions.

## 4.2. BADANIE WPŁYWU pH NA KRZYWE UTLENIANIA REDUKCJI

Dla kąpieli srebrowej o wcześniej podanym składzie zaleca się utrzymywać pH na poziomie 10,6. Przy niewielkich zmianach pH rzędu 0,1 nie zauważono zmian w rejestrowanych krzywych woltamperometrycznych. Dopiero znaczne podniesienie

pH > 13 powodowało przesunięcie drugiego pików katodowego w stronę bardziej ujemnych potencjałów oraz jego zniekształcenie, wynikające prawdopodobnie z adsorpcji wodorotlenku srebra na powierzchni.

## 5. BADANIE STOPOWYCH KAPIELI GALWANICZNYCH

Technologia wytwarzania stopów galwanicznych jest bardziej złożona niż technologia nakładania powłok jednego metalu. Jeżeli w roztworze znajdują się dwa rodzaje kationów, to istnieje możliwość ich równoczesnego wyładowania się. Jeżeli potencjał odwracalny metalu A w roztworze jego jonów o aktywności  $a_{A^+}$ , tj. potencjał elektrody A/A<sup>+</sup> wyraża się następującym równaniem:

$$E_{\text{wyład}} = \bar{E}_A^0 + \frac{RT}{z_A F} \ln a_{A^+} \quad (4)$$

i teoretyczny potencjał wyładowania  $\bar{E}_{\text{wyład}}$ , gdy nie ma polaryzacji, jest równy potencjałowi równowagi, tj.:

$$\bar{E}_{\text{wyład}} = \bar{E}_A^0 + \frac{RT}{z_A F} \ln a_{A^+} \quad (5)$$

W celu otrzymania rzeczywistego potencjału wyładowania należy uwzględnić nad napięcie  $\omega_A$ ; wtedy:

$$E_{\text{wyład}} = \bar{E}_A^0 - \omega_A + \frac{RT}{z_A F} \ln a_{A^+} \quad (6)$$

Jeżeli roztwór zawiera dwa rodzaje kationów A<sup>+</sup> oraz B<sup>+</sup>, to będą się one wydzielać równocześnie pod warunkiem, że nie oddziałują na siebie wzajemnie w roztworze lub osadzie. Równoczesne wydzielanie rozpoczyna się, gdy ich potencjały wyładowania wyrównają się, tj.:

$$\bar{E}_A^0 - \omega_A + \frac{RT}{z_A F} \ln a_{A^+} = \bar{E}_B^0 - \omega_B + \frac{RT}{z_B F} \ln a_{B^+}$$

Analiza równania (7) wykazuje, że wartości potencjałów wyładowania mogą być sobie bliskie w trzech przypadkach:

- 1) jeżeli potencjały normalne są w przybliżeniu równe, a nad napięcia małe,
- 2) jeżeli potencjały normalne są różne, a nad napięcia procesu wydzielania katio-

nów różnią się wystarczająco, aby skompensować tę różnicę,

3) jeżeli różnice potencjałów odwracalnych i nad napięć są kompensowane różnicami aktywności jonów.

Znane są przykłady dla wszystkich trzech przypadków. Przy zapotrzebowaniu na konkretną powłokę stopową potencjały normalne i nad napięcia przyjmują konkretne stałe wartości, a potencjał wyładowania można przesuwać zmieniając stężenia redukowanych jonów.

## 5.1. BADANIE KĄPIELI STOPOWEJ NIKIEL-PALLAD

Powłoki nikiel-pallad zawierają ~20% niklu i już ta ilość wystarcza do wyeliminowania poważnych wad, jakimi obarczone są powłoki z czystego palladu. W powłokach palladowo-niklowych niebezpieczeństwo powstawania nadmiernych naprężeń i mikropęknięć jest mniej groźne, ponieważ rozpuszczalność wodoru w tych powłokach jest znacznie mniejsza. Powłoki palladowo-niklowe są półbłyszczące bez dodatku organicznych wyblyszczaczy, oraz dużo twardsze i odporniejsze na ścieranie niż czysty pallad. Te zalety sprawiają, że zastosowanie powłok stopowych pallad-nikiel jest szersze niż czystych powłok palladowych. Nakładanie ich jest jednak dużo trudniejsze i dużo trudniejsza jest kontrola składu kąpeli galwanicznej [8].

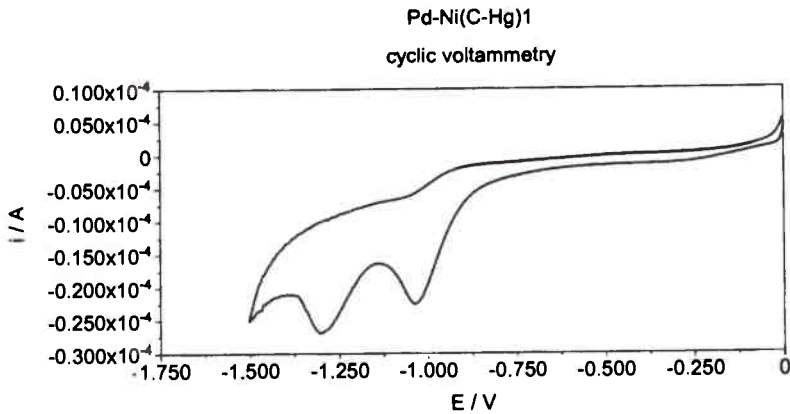
Podano główne składniki tej kąpeli:

siarczan niklu $\text{NiSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$	50g/l,
Pd /w postaci $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2/$	15g/l,
Ni /w postaci $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4/$	10g/l,
cytrynian potasu	10g/l.

Kąpiel pracuje w temperaturze 25°C, przy pH = 8.

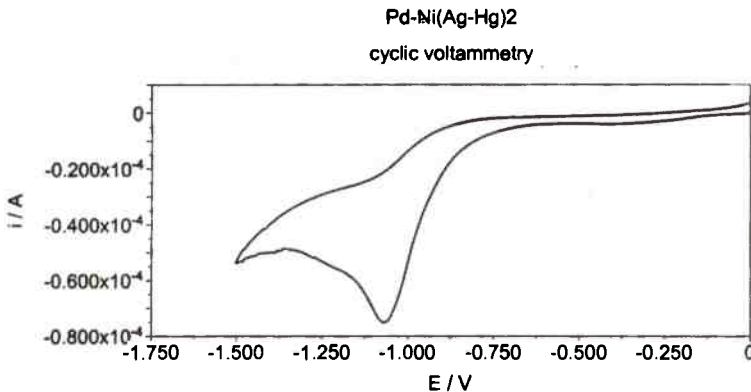
W kąpeli tej jony palladu i niklu występują w postaci kompleksów. Czynnikiem kompleksującym oba rodzaje jonów jest amoniak. Kąpiel stopową pallad-nikiel badano na elektrodzie węglowej, mikroelektrodzie złotej pokrytej błonką rtęci i elektrodzie rtęciowej-wiszącej kropli. Krzywa voltamperometryczna zarejestrowana na elektrodzie złotej pokrytej filmem rtęci w stężonej kąpeli nie pozwalała wyciągnąć wniosków odnośnie potencjałów wydzielania obu składników stopowych, ponieważ nie obserwowano pików redukcji (równocześnie z palladem i niklem zaczyna wydzieląć się wodór), krzywą o podobnym kształcie otrzymano na elektrodzie węglowej. Dopiero użycie elektrody rtęciowej w postaci wiszącej kropli umożliwiło obserwowanie wyraźnych pików redukcji. Na Rys.13 przedstawiono krzywą otrzymaną w roztworze rozcieńczonej kąpeli (1 ml kąpeli + 9 ml 1 M  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Widoczne są dwa wyraźne piki redukcji: -1,0 V dla palladu i -1,3 V dla niklu. Rys.14 przedstawia krzywą zarejestrowaną w stężonej kąpeli, widoczny jest jeden pik wspólny dla palladu i niklu przy potencjale -1,1 V. Krzywa ta potwierdza, że w kąpeli stopowej

pallad-nikiel stężenia obu składników stopowych są tak dobrane, że uzyskano zbliżenie potencjałów ich wydzielenia, umożliwiające współosadzanie.



**Rys.13.** Krzywa woltamperometryczna zarejestrowana na wiszącej kropli rtęci w kąpieli Pd-Ni rozcieńczonej 10-ciokrotnie 1M roztworem  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

**Fig.13.** Voltamperometric curve recorded on hanging mercury drop electrode in Pd-Ni bath diluted 1 M  $\text{NH}_4\text{OH}$  solution.



**Rys.14.** Krzywa woltamperometryczna otrzymana na wiszącej kropli rtęciowej w stężonej kąpieli Pd-Ni.

**Fig.14.** Voltamperometric curve recorded on hanging mercury drop electrode in Pd-Ni bath.

## 5.2. BADANIE KĄPIELI PALLAD-SREBRO

Doskonałe własności stopu palladowo-srebrowego takie jak: odporność na korozję, ścieralność, fretting oraz niska rezystancja kontaktowa czynią z niego idealny materiał stykowy. Z powodzeniem może być on wykorzystywany np. do wytwarzania niskoprądowych złączy o dużej niezawodności działania.

Główny problem w elektroosadzaniu stopów wynika z trudności dobrania takich warunków pracy kąpeli, aby oba składniki wydzielały się razem (gdy krzywe potencjał-prąd nie są zbliżone, procesy tworzenia i wzrostu krystalitów różnią się między sobą i otrzymanie stopu jest utrudnione). Jednym ze sposobów na pokonanie tej trudności może być np. potencjostatyczne wydzielanie obu składników przy gęstościach odpowiadających prądom granicznym. Wydzielanie metalu w takich warunkach powinno zachodzić jednak przy potencjale bardziej dodatnim od potencjału wydzielania wodoru, bowiem niskie nad napięcie i duża rozpuszczalność wodoru w palladzie powodują, że powłoki w obszarze wydzielania wodoru są proszkowe, kruche i mają złą przyczepność.

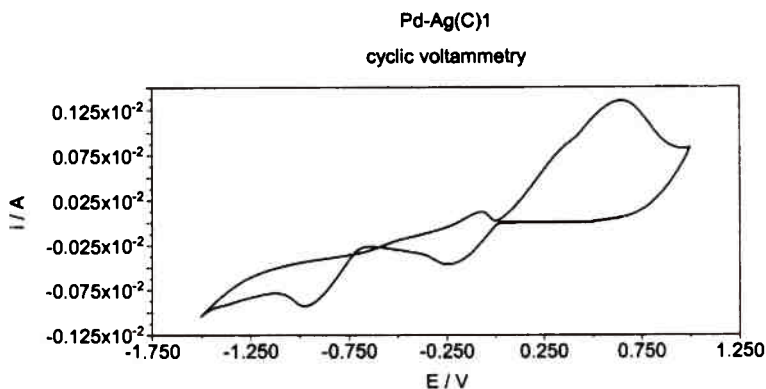
Innym sposobem współosadzania dwóch składników jest zbliżenie ich potencjałów. W przypadku stopów pallad-srebro istnieje duża różnica potencjałów standardowych. Srebro jako metal szlachetny ma potencjał dodatni. Aby przesunąć go w stronę potencjału wydzielania palladu należy znaleźć takie środki kompleksujące, które działają selektywnie tylko na jony srebra (większość środków kompleksujących wiąże zarówno jony srebra jak i palladu).

Dane literaturowe [9-13] stwierdzają, że merkaptozwiązki, poliaminy, kwasy metanosulfonowe i sulfinowe tworzą trwałe połączenia chelatywne z jonami srebra silnie je kompleksując i przesuwając potencjał wydzielania w stronę wartości ujemnych.

Przeprowadzono próby ze wszystkimi wymienionymi grupami związków. Postępowano w następujący sposób: 5 g chlorku amino-palladowego rozpuszczono w amoniaku, objętość roztworu uzupełniono do 100 ml (roztwór 1). Roztwór srebra otrzymano rozpuszczając 5 g azotanu srebra w 100 ml wody (roztwór 2), ponadto używano jako elektrolitu podstawowego 1M  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Badany roztwór standardowy zawierał 0,5 ml roztworu 1 (Pd), 1 ml roztworu 2 (Ag) oraz 8,5 ml 1M  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Skład taki zapewniał otrzymanie dobrze wykształconych pików woltamperometrycznych. Do badań używano: elektrody z węgla szklanego, błonkowej elektrody rtęciowej i elektrody rtęciowej-wiszącej kropli. Do roztworu standardowego Pd-Ag dodawano różne związki kompleksujące i obserwowano ich wpływ na potencjały wydzielania srebra i palladu.

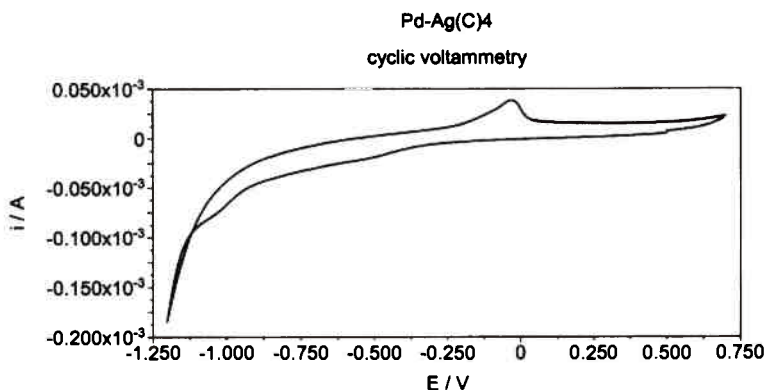
Rys.15 przedstawia krzywą woltamperometryczną zarejestrowaną dla roztworu standardowego Pd-Ag (bez związków kompleksujących) na elektrodzie z węgla szklanego. Inne krzywe porównywane będą z nią. Na Rys.15 widoczne są dwa wyraźne piki redukcji: srebra  $-0,25\text{ V}$  i palladu  $-0,98\text{ V}$ . Rys.16 przedstawia krzywą woltamperometryczną roztworu standardowego z dodatkiem kwasu merkaptobursztynowego,

zniknął też pik redukcji srebra i pojawił się wspólny dla obu jonów. Świadczy to o dostatecznym skompleksowaniu jonów srebra, przesuwającym silnie jego potencjał wydzielenia w stronę wartości ujemnych. Ponieważ na elektrodzie węglowej wspólne piki redukcji obu składników są rozmyte osadzono na niej cienką błonkę rtęci i ponownie zarejestrowano krzywą dla poprzedniego roztworu (z kwasem merkaptobursztynowym). Na Rys.17 widoczny jest jeden bardzo dobrze wykształcony pik redukcji przy  $-1,0$  V.



**Rys.15.** Krzywa woltamperometryczna zarejestrowana na elektrodzie węglowej w standardowym roztworze Pd-Ag.

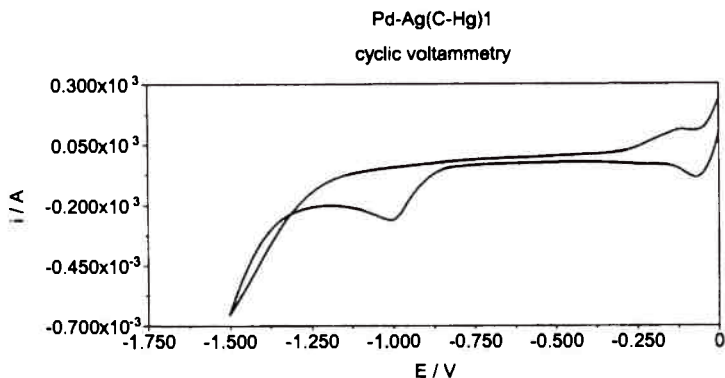
**Fig.15.** Voltamperometric curve obtained on glassy carbon electrode in standard Pd-Ag solution.



**Rys.16.** Krzywa woltamperometryczna otrzymana na elektrodzie węglowej w roztworze standardowym z dodatkiem kwasu merkaptobursztynowego.

**Fig.16.** Voltamperometric curve obtained on glassy carbon electrode in standard Pd-Ag solution containing mercaptosuccinic acid.



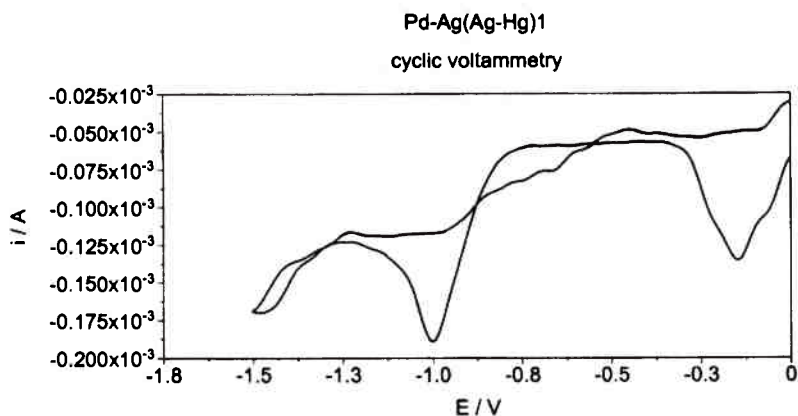


**Rys.17.** Krzywa otrzymana na elektrodzie węglowej pokrytej błoną rtęci w roztworze standardowym z dodatkiem kwasu merkaptobursztynowego.

**Fig.17.** Voltamperometric curve obtained on glassy carbon electrode coated thin mercury film, in standard Pd-Ag solution containing mercaptosuccinic acid.

Dodawanie do roztworu standardowego kwasu metanosulfonowego lub poliamin w charakterze środków kompleksujących (związki te często są wymieniane jako składniki kąpieli galwanicznych do wytwarzania powłok stopowych Pd-Ag), nie powodowało przesuwania potencjału wydzielania srebra. Podobnie było z solą amonową kwasu sulfonowego.

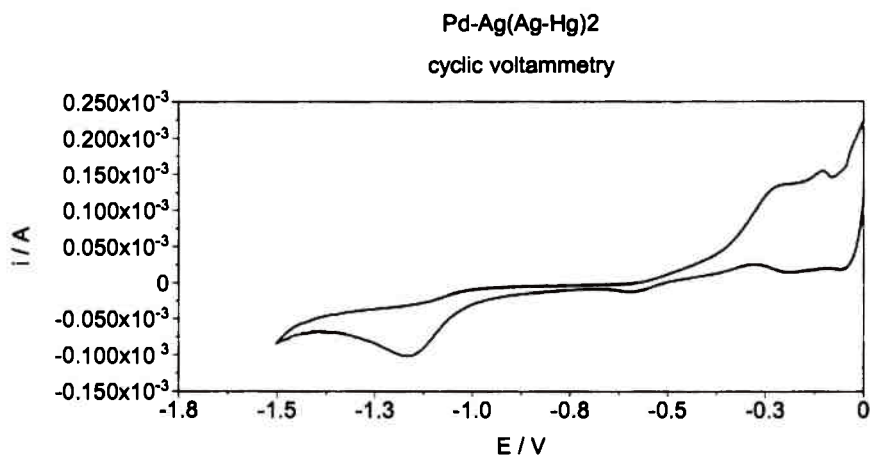
Badanie potencjałów wydzielania stopu Pd-Ag powtórzono na elektrodzie rtęcio-wiszącej kropli. Rys.18 przedstawia krzywą voltamperometryczną wykonaną dla roztworu standardowego. Piki redukcji srebra i palladu są rozsunięte w stosunku do pików otrzymanych na elektrodzie z węgla szklanego: pik srebra -0.15 V, palladu



**Rys.18.** Krzywa zarejestrowana na wiszącej kropli rtęciowej w roztworze standardowym Pd-Ag.

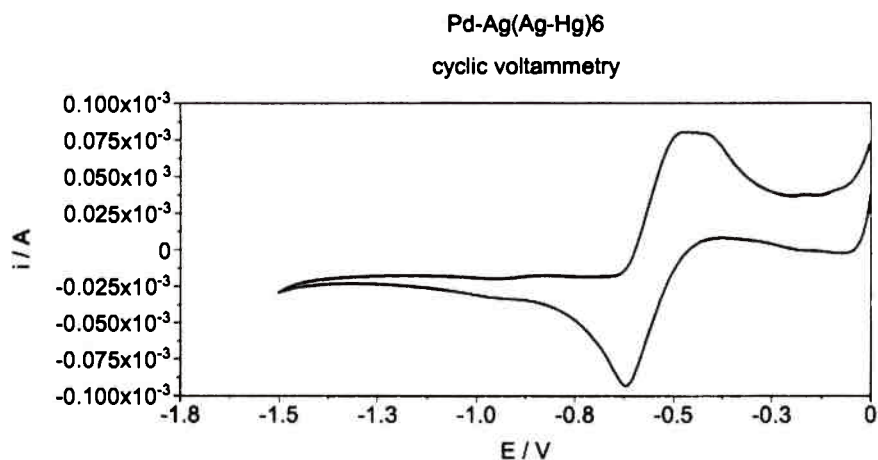
**Fig.18.** Voltamperometric curve recorded on hanging mercury drop electrode in standard Pd-Ag solution.

-1.0 V. W porównaniu z elektrodą z węgla szklanego, krzywe otrzymane na wiszącej kropli (Rys.18-20) dają znacznie ostrzejsze piki, ale prowadzą do tych samych wniosków. Kwas tiooctowy i merkaptobursztynowy silnie kompleksują jony srebra i zbliżają potencjał ich wydzielania do potencjału wydzielania jonów palladu umożliwiając współosadzanie obu składników.



**Rys.19.** Krzywa otrzymana na wiszącej kropli rtęciowej w roztworze standardowym z dodatkiem kwasu merkaptobursztynowego.

**Fig.19.** Voltamperometric curve obtained on hanging mercury drop electrode in standard Pd-Ag solution containing mercaptosuccinic acid.



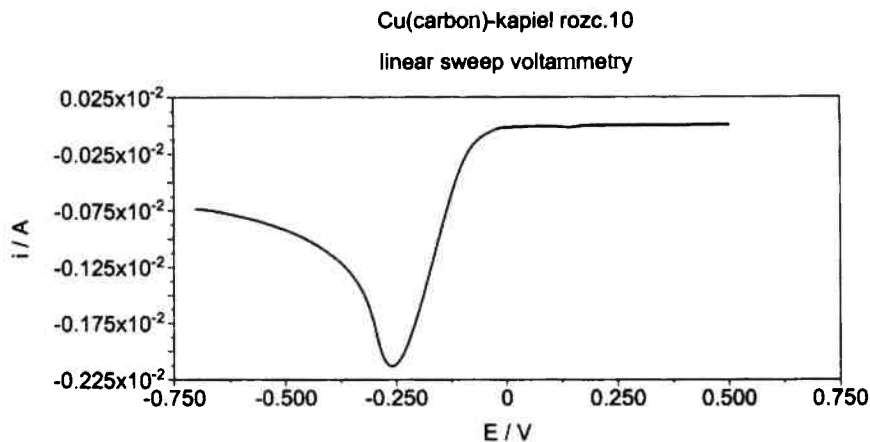
**Rys.20.** Krzywa zarejestrowana na wiszącej kropli rtęciowej w roztworze standardowym z dodatkiem 2 kropli kwasu tioglikolowego (woltamperometria cykliczna).

**Fig.20.** Voltamperometric curve recorded on hanging mercury drop electrode in standard Pd-Ag solution containing thioglycolic acid (cyclic voltamperometry).

## 6. BADANIE SKŁADU KĄPIELI GALWANICZNYCH ZA POMOCĄ WOLTAMPEROMETRII

Jak wynika z równania Randlesa-Sevcika (1) wielkość prądu pikowego zarejestrowanego metodą woltamperometrii jest wprost proporcjonalna do stężenia substancji wydzielanej katodowo. Do oznaczeń analitycznych najczęściej używa się elektrody rtęciowej z uwagi na bardzo dobrą powtarzalność wyników. Należy jednak pamiętać, że rtęć jest bardzo toksyczna i elektrody rtęciowe są coraz częściej zastępowane mniej doskonałymi, ale bezpiecznymi elektrodami stałymi metalicznymi lub węglowymi [14-15]. W pracy zdecydowano się sprawdzić przydatność elektrody z węgla szklanego dla celów analitycznych. Do badań wybrano kwaśną kąpiel do miedziowania, ponieważ krzywa woltamperometryczna zarejestrowana dla niej posiada dobrze ukształtowane pojedyncze piki utleniania i redukcji. Za podstawę przygotowania krzywej wzorcowej przyjęto wartości prądów pików redukcji.

Metoda krzywej wzorcowej polega na przygotowaniu serii roztworów wzorcowych o znanym kolejno wzrastającym stężeniu oznaczanego składnika i wyznaczaniu dla tych roztworów prądu pikowego. Następnie wykonuje się wykres przedstawiający wysokość pików w zależności od stężenia. Z równania Randlesa-Sevcika (1) wynika, że wykres taki powinien być linią prostą przechodzącą przez początek układu współrzędnych. Po przygotowaniu krzywej wzorcowej wykonuje się w identycznych warunkach krzywą woltamperometryczną badanego roztworu. Na podstawie wyznaczonej wysokości pików redukcji odczytuje się z krzywej wzorcowej poszukiwane stężenie  $\chi_x$ .



**Rys.21.** Krzywa zarejestrowana metodą woltamperometrii liniowej na elektrodzie węglowej w kwaśnej kąpiel miedziowej 10-krotnie rozcieńczonej.

**Fig.21.** Linear voltamperometric curve recorded on glassy carbon electrode in diluted acid copper bath.

Do przygotowania krzywej wzorcowej posłużono się woltamperometrią liniową, ponieważ rejestruje ona ostrzejsze piki niż woltamperometria cykliczna.

Skład badanej kwaśnej kąpieli miedziowej jest następujący:

siarczan miedzi $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$	80 g/l
kwas siarkowy $\text{H}_2\text{SO}_4$	100 ml/l
kwas solny $\text{HCl}$	0,1 ml/l

Roztwory wzorcowe przygotowano pobierając kolejno do naczynka analitycznego 1 ml kąpieli, 2 ml, 3 ml itd. aż do 10 ml, za każdym razem dopełniając wodą do objętości 10 ml (z wyjątkiem roztworu 10., który stanowiła stężona kąpiel). Dla każdego z 10. roztworów wzorcowych trzykrotnie rejestrowano na elektrodzie z węgla szklistego krzywą woltamperometryczną metodą woltamperometrii liniowej. Aby zapewnić zadawalającą powtarzalność wyników przed każdym pomiarem elektrodę starannie przygotowano, najpierw polerowano ją na papierze ściernym 800, a następnie na tlenku glinu 0,3 mm. Następnie elektrodę płukano silnym strumieniem wody. Na tak przygotowanej elektrodzie rejestrowano krzywe, z których odczytywano wysokość pików redukcji. Wyniki zebrano w Tab.1.

**Tabela 1.** Wartość prądów pików redukcji jonów miedzi w funkcji ich stężenia.

**Table 1.** Current peak reduction values in a function of copper ions concentration.

Nr roztworu	Zawartość $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$h_1[\text{A}] \cdot 10^{-3}$	$h_2[\text{A}] \cdot 10^{-3}$	$h_3[\text{A}] \cdot 10^{-3}$	$h_{tr}[\text{A}] \cdot 10^{-3}$
1	8	0,099	0,094	0,102	0,098
2	16	0,190	0,206	0,205	0,200
3	24	0,282	0,326	0,304	0,304
4	32	0,391	0,406	0,400	0,399
5	40	0,526	0,478	0,496	0,500
6	48	0,605	0,595	0,597	0,596
7	56	0,685	0,730	0,6,75	0,700
8	64	0,782	0,804	0,796	0,794
9	72	0,933	0,888	0,892	0,904
10	80	1,019	0,990	1,045	1,018

Na podstawie tych wyników sporządzono krzywą wzorcową. Rejestrując krzywą woltamperometryczną dla kąpieli miedzianej o nieznannej zawartości  $\text{CuSO}_4$  i odczytując wysokość piku redukcji, można z krzywej wzorcowej ustalić dokładne stężenie soli.

W podobny sposób można sporządzić krzywe wzorcowe dla kąpieli srebrowej i niklowej. Dysponując takimi krzywymi można bardzo szybko ustalać stężenia jonów srebra i niklu, a następnie korygować skład kąpieli.

## 7. OPRACOWANIE PODSTAW KONTROLI PRACY KĄPIELI GALWANICZNYCH

Na podstawie dotychczasowych badań można stwierdzić, że metody elektroanalityczne dostarczają bezcennych informacji o reakcjach elektrodowych towarzyszących galwanicznemu osadzaniu metali, pozwalają też dokładnie zmierzyć potencjały wydzielania składników kąpeli galwanicznych, bardzo ważnego parametru w odniesieniu do jakości i przyczepności uzyskiwanych powłok.

W przypadku powłok stopowych można metodami elektroanalitycznymi kontrolować zbliżanie potencjałów wydzielania obu składników (poprzez dobór środków kompleksujących i stężeń składników), co warunkuje współosadzanie. W tym przypadku metody elektrochemiczne są wprost niezastąpione.

Aby kontrolować pracę kąpeli galwanicznej należy sporządzić:

1) krzywe voltamperometryczne dla świeżej kąpeli na różnych elektrodach: węglowej, wiszącej kropli rtęci, błonkowej elektrodzie rtęciowej. Krzywe te będą służyły jako wzorce, z którymi będą porównywane krzywe uzyskiwane dla pracujących kąpeli,

2) krzywą wzorcową na elektrodzie węglowej lub wiszącej kropli rtęciowej. Posiadanie takiej krzywej pozwala bardzo szybko określać stężenia zredukowanych kationów i korygować skład kąpeli,

Ad 1) W czasie pracy kąpeli galwanicznej na skutek wyczerpywania się środków kompleksujących (np. przez utlenianie się na anodzie), potencjał wydzielania metalu może przesunąć się w stronę potencjałów dodatnich, co łatwo jest sprawdzić porównując krzywą voltamperometryczną z krzywą sporządzoną dla świeżej kąpeli. W razie potrzeby można uzupełnić niedobór związków kompleksowych w takim stopniu, aby utrzymać potencjał wydzielania metalu na żądanej wartości.

Pojawienie się dodatkowych pików na krzywej voltamperometrycznej sygnalizuje zanieczyszczenie kąpeli elektroaktywnymi związkami lub jonami. Stanowi to wskazanie do oczyszczania chemicznego lub elektrochemicznego.

## 8. PODSUMOWANIE

Zbadano charakterystyki prądowo-potencjałowe mikroelektrod: węglowej, platynowej, błonkowej rtęciowej, wiszącej kropli rtęci oraz ultra-mikroelektrod: platynowej, złotej i srebrnej, co pozwoliło na wybór elektrod do badania konkretnych kąpeli galwanicznych. Na przykładzie kąpeli srebrnej zbadano: wpływ substancji powierzchniowo czynnych, pH oraz rodzaju i ilości środków kompleksujących na potencjał wydzielania jonów srebra. Zbadano kąpiel stopową nikiel-pallad wykazując, że parametry pracy kąpeli są tak dobrane, że zachodzi współosadzanie obu metali. Dla kąpeli pallad-srebro dobrano środki kompleksujące umożliwiające zbliżenie potencjałów wydzielania obu metali. Wykazano, że elektrody stałe (np. węglowa) po

odpowiednim przygotowaniu mogą służyć do celów analitycznych. Na elektrodzie z węgla szklanego sporządzono krzywą wzorcową dla kwaśnej kąpieli miedziowej, pozwalającą szybko określać zawartość  $\text{CuSO}_4$  w kąpieli. Opracowano podstawy kontroli pracy kąpieli galwanicznych.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Cygański A., Metody elektroanalityczne, WNT, 1995
- [2] Galus Z., Teoretyczne podstawy elektroanalizy chemicznej, PWN, 1971
- [3] Ciszkowska M., rozpr.dokt., Uniwersytet Warszawski, 1992.
- [4] Ciszkowska M., Donten M., Stojek Z., *Anal. Chem.*, 66, 1994, 4112
- [5] Stojek Z., Kublik Z., *Chemia Analityczna*, T. 24, 1979, 347-358
- [6] Koryta J., et al., Elektrochemia, PWN, 1980
- [7] Glasstone S., Podstawy elektrochemii, PWN, 1956
- [8] Najdeker E., Technologia laboratoryjna powłok palladowo-niklowych, sprawozdanie ITME, 1988
- [9] Nobel F.I., et al., U.S. Pat. 4 465 563, 1984
- [10] Herkloz G., U.S. Pat. 5 514 261, 1996
- [11] Herkloz G., U.S. Pat. 5 549 810, 1996
- [12] Herkloz G., Pat. Niem. DE 3 935 664 C1
- [13] Herkloz G., Eur. Pat. 0 693 579 A1
- [14] Wang J., et al., Plating and surface finishing, April 1996, 65-68
- [15] Herbert K., *J. Electrochem. Soc.*, 148(11), 2001, 726-732

### Summary

Electroanalytical methods: cyclic voltammetry and linear voltammetry were used to investigate metal electrodeposition processes. The experiments were carried on electrochemical AUTOLAB instrument with software GPES, using solid microelectrodes: mercury, platinum and glassy carbon. The principles of instrumental control and modification of galvanic baths have been established.