

FEATURES OF THE ELECTROLYTIC DEPOSITION OF SILVER COATINGS FROM ACIDIC THIOUREA-CITRATE SOLUTIONS

¹O. Smirnova, ¹A. Pilipenko, ¹A. Brovin, ²A. Nikonov, ²Z. Mukhin

¹*National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv,*

Курпичова Str. 2, 61002

²*Department of Orthopedic Dentistry Kharkiv Medical Academy*

of Postgraduate Education, Kharkiv, Amosova Str. 58, 61176

The kinetics of electrode reactions occurring on silver in acidic thiourea-citrate electrolytes has been studied. It was found that thiourea forms stable cationic complexes with Ag^+ ions, and citric acid ensures the stability of solutions and promotes the active dissolution of silver anodes. Silver ionization occurs with diffusion control, and cathodic reduction obeys the laws of mixed kinetics. It was shown that the electrolytic deposition of silver proceeds stably with a high current efficiency and gives dense fine-crystalline coatings. The silver deposition rate can be increased by increasing the metal salt content in the electrolyte solution. The introduction of special additives into the electrolyte composition allows increasing the gloss of the coating, its density and fine crystallinity. The use of acidic thiourea-citrate electrolytes significantly reduces the toxicity and danger of the silvering process, reduces material and energy costs for the disposal of wastewater. Silver coatings obtained from acidic thiourea-citrate electrolytes can be used for protective and decorative purposes, as well as for imparting biomedical properties to the surface of metal structures.

Keywords: silver; thiourea; citric acid, anodic dissolution, cathodic deposition, biomedical applications of silver coatings

ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО ОСАДЖЕННЯ СРІБНИХ ПОКРИТТІВ ІЗ КИСЛИХ ТІОСЕЧОВИННО-ЦИТРАТНИХ РОЗЧИНІВ

¹Смірнова О. Л., ¹Пилипенко О. І., ¹Бровін О. Ю., ²Ніконов А. Ю., ²Мухін З. С.

¹*Національний Технічний Університет «Харківський Політехнічний Інститут»,*

Харків, вул. Курпичова 2, 61002

²*Кафедра ортопедичної стоматології Харківської медичної академії
післядипломної освіти, Харків, вул. Амосова 58, 61176*

Розвиток промисловості і технологій, виробництво конкурентоспроможних на світовому ринку виробів пред'являє високі вимоги до якості функціональних і захисно-декоративних покриттів. Виконання цих вимог ставить перед гальванотехнікою важливі задачі по розробці нових ефективних і економічних технологій осадження електролітичних покриттів.

Широке застосування в практиці нанесення покриттів дорогоцінними металами отримали електролітичні покриття сріблом. Дане покриття є не тільки захисно-декоративним, а й біологічно сумісним з організмом людини, має сильну бактерицидну і противірусну дію. Ця властивість срібла та срібних покриттів давно успішно застосовується в медицині і стоматології для лікування і профілактики різних захворювань [1]. Однак для отримання якісних срібних покриттів до сих пір використовуються комплексні електроліти на основі ціаністих солей срібла і вільних ціанідів [2]. Ці електроліти вкрай токсичні, мають складності в приготуванні й експлуатації, вимагають серйозних заходів по утилізації відпрацьованих розчинів і нейтралізації стічних вод.

За останні роки в гальваностегії запропоновані нові електроліти, а також режими осадження срібних покриттів. Особлива увага приділяється екологічно безпечним технологічним процесам, підвищенню якості і надійності продукції. У даний час ведеться посилений пошук нових електролітів, які дозволяють вирішити проблеми безпеки виробництва та отримати високі технічні характеристики продукції. Такі результати можна досягнути при успішній оптимізації складу розчину по компонентам, а також при вдосконаленні технологічного режиму і параметрів електролізу.

Електроліти сріблення на основі комплексів із неорганічними лігандами детально вивчені і розглянуті в численних науково-дослідних роботах, статтях і монографіях [3]. Однак електроліти сріблення на основі органічних лігандів, на жаль, вивчені недостатньо широко. А між тим дослідження їх властивостей

може сприяти розробці нових ефективних і безпечних електролітів, які знайдуть гідне місце в сучасному гальванічному виробництві.

Відомо, що метали підгрупи міді утворюють досить стійкі комплексні сполуки з тіосечовиною. Комплексні іони для срібла мають катіонну природу з зарядом +1. Найбільш стійкі ці комплекси в кислому середовищі з рН=1–4. Залежно від концентрації ліганду комплекси срібла з тіосечовиною мають різні координаційні числа. Аніонні комплекси срібла з цитратною кислотою мають меншу стійкість у порівнянні з комплексними сполуками з тіосечовиною (табл. 1). Тому комплексні електроліти для отримання покриттів сріблом на основі органічних лігандів (тіосечовини і цитратної кислоти) є дуже перспективними і здатні витіснити на практиці високотоксичні ціаністі електроліти.

Таблиця 1. Комплексні сполуки срібла, їх константи нестійкості (K_H) у водних розчинах на основі органічних лігандів – тіосечовини і цитратної кислоти, [4]

Метал	Тіосечовина		Цитратна кислота	
	Комплекс	K_H	Комплекс	K_H
Ag (I)	$[Ag(SC(NH_2)_2)_3]^+$	$10^{-13,05}$	$[Ag_2(C_6H_5O_7)]^-$	$10^{-7,1}$
			$[Ag_3(C_6H_4O_7)_2]^{5-}$	$10^{-9,9}$

Мета роботи – визначення основних закономірностей процесу електролітичного осадження срібла з кислих тіосечовинно-цитратних розчинів та розроблення на їх основі доступного і ефективного електроліту сріблення. Для цього в роботі вирішуються наступні задачі: обґрунтування складу електроліту; вивчення кінетики і механізму електродних реакцій, що перебігають у системі; встановлення впливу складу розчину і технологічних параметрів на швидкість процесу і морфологію срібних покриттів.

Методика проведення експерименту

Вольтамперометрію процесів здійснювали за допомогою імпульсного потенціостата ПІ-50-1.1. Експеримент проводили в електрохімічній комірці типу ЯСЕ-2 з робочим об'ємом 100 мл у діапазоні температур 25–35 °С. До складу електролітів входили наступні компоненти: сіль металу – нітрат срібла (I) AgNO_3 , органічні ліганди – тіосечовина $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ і цитратна (лимонна) кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. У якості робочого електрода використовували електрод з поверхнею 0,5 cm^2 . Матеріал електрода – срібло марки Ср999,9. Поверхню електрода готували за стандартною методикою. У якості допоміжного електрода використовували платиновий електрод марки Пл99,9 з робочою поверхнею 2 cm^2 . Вимірювання потенціалів здійснювали щодо хлорид-срібного електрода порівняння марки ЕВЛ-1М1. Всі значення потенціалів перераховували за водневою шкалою. Визначення величини рН розчинів здійснювали за допомогою рН-метра рН-673М. Стаціонарний електроліз проводили із застосуванням стабілізованого джерела струму Б5-46. Гравіметричні виміри виконували за допомогою аналітичних ваг ВЛП-200.

Результати експерименту та їх обговорення

Кінетика анодних реакцій на сріблі в кислих тіосечовинно-цитратних електролітах була частково розглянута в деяких попередніх публікаціях [5–7].

Анодна поляризація срібла (рис. 1) призводить до зростання густини струму і формування на поляризаційних кривих 1 і 2 області активного розчинення металу. Досягнення максимуму за струмом характеризує граничну густину струму. Подальше зростання струму після досягнення максимуму відповідає спільному перебіганню декількох електродних реакцій: анодного розчинення металу і окисненню органічних речовин, які присутні в складі розчину електроліту.

На рис. 1 наведені анодні поляризаційні потенціодинамічні залежності, зняті при різних швидкостях розгортки потенціалу. Стаціонарний потенціал срібного електрода в кислому тіосечовинно-цитратному розчині становить

приблизно 0,06 В. При швидкості розгортки потенціалу $1 \cdot 10^{-2}$ В/с крива 1 має тривалу ділянку граничної густини струму в межах 5–5,5 мА/см². Збільшення швидкості розгортки потенціалу в 10 разів призводить до збільшення значення граничної густини струму майже в 2 рази (крива 2).

Для визначення виду контролю анодного розчинення металу початкові ділянки поляризаційних кривих 1 і 2 були перебудовані у напівлогарифмічних координатах електрохімічної, дифузійної та змішаної кінетики. Найбільша лінійність залежності перенапруги електрохімічної реакції від густини струму проявляється в координатах дифузійної і змішаної кінетики. Це означає, що анодна реакція лімітується не тільки стадією іонізації срібла, а й дифузійною стадією, тобто відведенням іонів срібла в об'єм розчину електроліту.

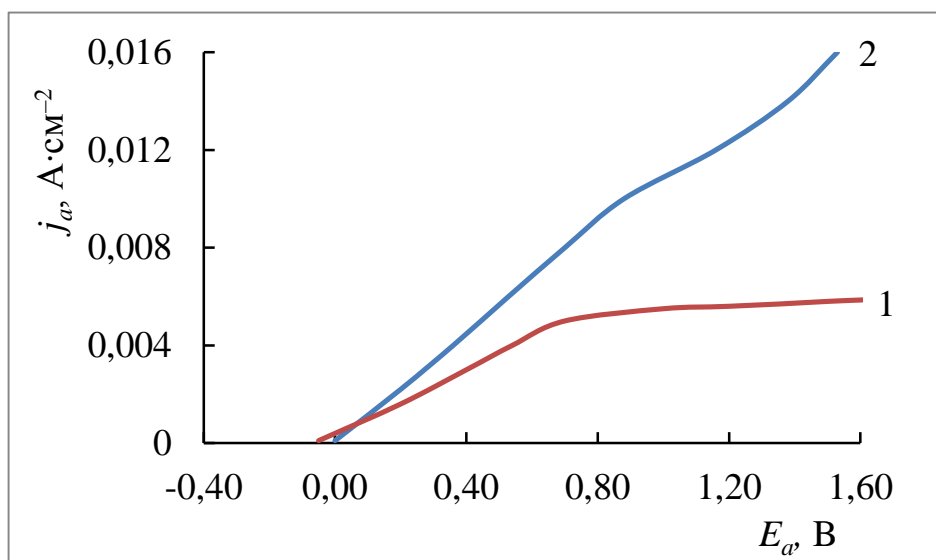


Рис. 1. Анодні поляризаційні потенціодинамічні залежності, зняті на срібному електроді у розчині 0,25 М $CS(NH_2)_2$, 0,1 М $C_6H_8O_7$, при $t = 25$ °С і швидкості розгортки потенціалу v_p : 1 – $1 \cdot 10^{-2}$ В/с; 2 – $1 \cdot 10^{-1}$ В/с.

Порівняння рівноважних потенціалів срібла в розчинах із різними концентраціями компонентів показало, що значення цих потенціалів переважно залежать від концентрацій іонів металу і основного ліганду (тіосечовини) і в меншій мірі залежать від концентрації цитратної кислоти [8]. Концентрація тіосечовини впливає на перенапругу і швидкість анодних реакцій. Роль цитратної кислоти проявляється в кислому значенні рН розчинів, що важливо

для їх стабільності. У анодному процесі цитратна кислота забезпечує рівномірне розчинення срібла і перешкоджає його сольовій пасивації.

На рис. 2 представлені анодні хронопотенціограми, зняті на срібному електроді в кислому тіосечовинно-цитратному електроліті при постійних густинах струму від 2 до 8 мА/см². З рисунка видно, що процес розчинення срібла при густинах струму до граничної густини струму перебігає стабільно, потенціал анода є постійним протягом усього часу. При густині струму вище граничної потенціал анода поступово зсувається в позитивну область, де стає можливим утворення оксиду срібла (Ag₂O) і виділення газоподібного кисню. Визначено, що вихід за струмом для розчинення срібла в цьому розчині приблизно дорівнює 100 %, але при занадто високій густині струму він зменшується до 80–90 %.

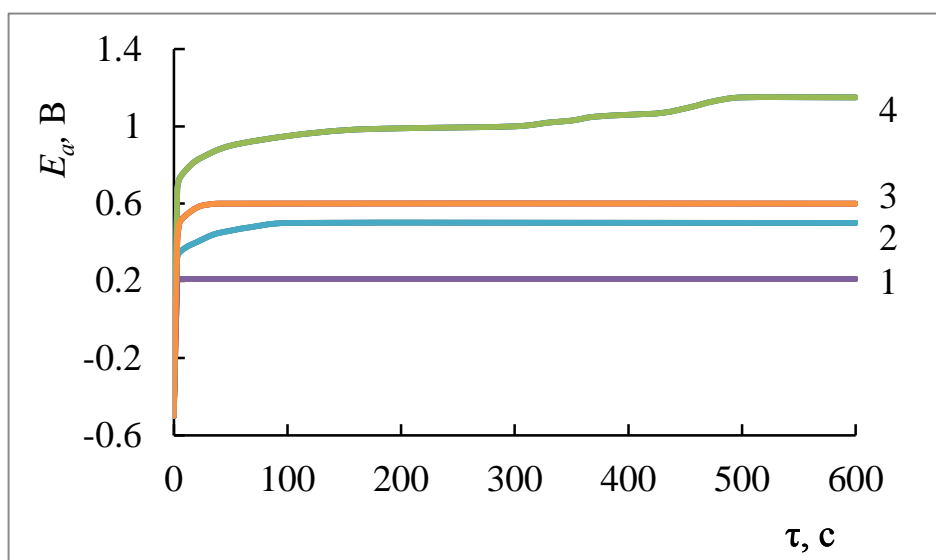


Рис. 2. Анодні хронопотенціограми, зняті на срібному електроді в розчині 0,25 М CS(NH₂)₂, 0,1 М С₆Н₈О₇, $t = 25$ °С:
1 – 2 мА/см²; 2 – 4 мА/см²; 3 – 6 мА/см²; 4 – 8 мА/см²

На рис. 3 представлені катодні поляризаційні потенціодинамічні залежності, зняті з різною швидкістю розгортки потенціалу (криві 1–6). Рівноважний потенціал срібного електрода дорівнює 0,065 В. При зсуві потенціалу в область електронегативних значень на поляризаційних кривих відзначається зростання струму, що свідчить про електролітичне виділення

осаду срібла. Криві мають точки максимуму за струмом (гранична густина струму) і дві ділянки до і після максимуму: на першій ділянці виділяється тільки срібло, на другій ділянці відбувається спільне виділення срібла і водню. З рис. 3 видно, що чим більше швидкість розгортки потенціалу, тим більше швидкість катодної реакції.

Схожі залежності також отримані в розчині з більш високим вмістом цитратної кислоти. Як видно з рис. 3, підвищення вмісту кислоти сприяє зсуву рівноважного потенціалу срібла в електропозитивну область та зменшенню катодної поляризації. Ймовірно, що комплекси срібла з тіосечовиною втрачають свою стійкість при підвищенні в розчині концентрації цитрат-іонів.

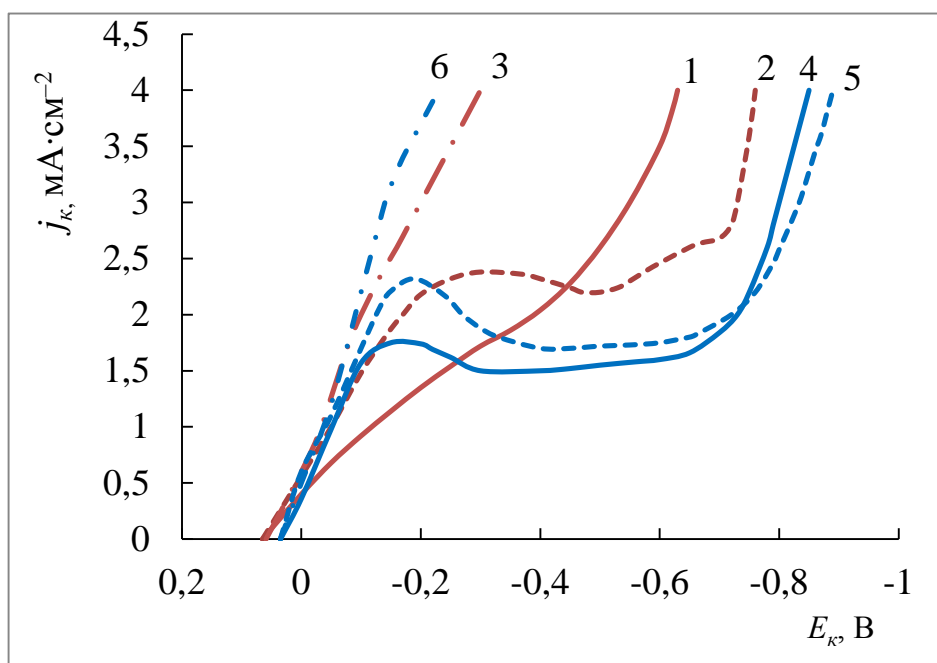


Рис. 3. Катодні поляризаційні залежності, зняті на сріблі в розчині 0,25 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 0,1–0,2 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 5 г/дм³ Ag (мет.) з різною швидкістю розгортки потенціалу v_p і концентрацією цитратної кислоти, $t = 25^\circ\text{C}$:

1, 2, 3 – 0,1 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; 4, 5, 6 – 0,2 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$;
 1, 3 – $1 \cdot 10^{-3}$ В/с, 2, 4 – $1 \cdot 10^{-2}$ В/с, 3, 6 – $1 \cdot 10^{-1}$ В/с

Для визначення лімітуючої стадії катодної реакції початкові висхідні гілки кр. 2 і кр. 5 рис. 3 були оброблені у напівлогарифмічних координатах електрохімічної, дифузійної та змішаної кінетики. У обох випадках залежність

перенапруги катодної реакції від густини струму має прямолінійний вигляд в координатах змішаної кінетики.

Методом екстраполяції початкових ділянок анодних і катодних поляризаційних залежностей (рис. 1, 3) у координатах електрохімічної кінетики визначені коефіцієнти a і b для електродних реакцій на сріблі. Також визначені густини струму обміну j_0 , число електронів z , що беруть участь у реакції, коефіцієнти переносу заряду $(1-\alpha)$ або α . Кінетичні характеристики реакцій і розраховані константи нестійкості комплексних іонів срібла наведені у табл. 2.

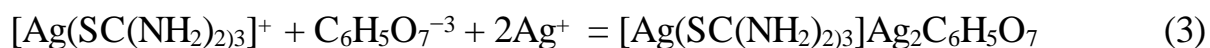
Таблиця 2. Кінетичні характеристики електрохімічних реакцій на срібному електроді та розраховані константи нестійкості комплексів срібла з тіосечовиною в кислих тіосечовинно-цитратних електролітах

Метал	a , В	b , В	j_0 , А·см ⁻²	$(1-\alpha)/\alpha$	z	K_H
Анодна реакція (іонізація)						
Ag	1,36	0,38	$3,0 \cdot 10^{-3,6}$	0,15	1	$2,1 \cdot 10^{-15,06}$
Катодна реакція (розряд)						
Ag	-0,47	-0,12	$1,1 \cdot 10^{-4,1}$	0,51	1	$5,4 \cdot 10^{-13,39}$

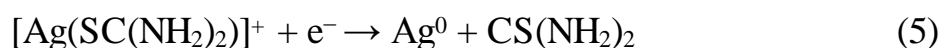
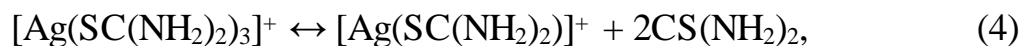
Розраховані порядки хімічних реакцій по реагенту (тіосечовині) для процесів іонізації і розряду іонів срібла рівні 1. Тому передбачається, що анодне розчинення срібла перебігає за наступним механізмом, [9]:



Початковою стадією анодного процесу є іонізація срібла і взаємодія його однозарядного іона з однією молекулою тіосечовини з утворенням комплексного катіона. Потім в об'ємі електроліту відбувається приєднання ще двох молекул тіосечовини зі збільшенням координаційного числа в комплексі срібла. Також можна припустити, що при великій концентрації срібла іони металу можуть зв'язуватися в змішаний комплекс з обома лігандами:



Катодне відновлення срібла відбувається за механізмом в послідовності, зворотної реакціям (1, 2). Попередньою стадією є стадія дисоціації комплексу срібла з від'єднанням двох молекул тіосечовини, а потім слідує розряд комплексного іону срібла з приєднанням 1 електрона і електрокристалізацією катодного осаду:



У роботі вивчено вплив на швидкість процесів концентрації солі металу в розчині, температури і перемішування. Встановлено, що на швидкість анодного розчинення срібла значно впливають температура і перемішування електроліту. Це вказує на дифузійний контроль процесу. Для швидкості катодного відновлення срібла більш істотним є вміст солі металу в розчині та його температура.

На рис. 4 наведені катодні хронопотенціограми, отримані в кислому тіосечовинно-цитратному електроліті сріблення при заданих густинах струму.

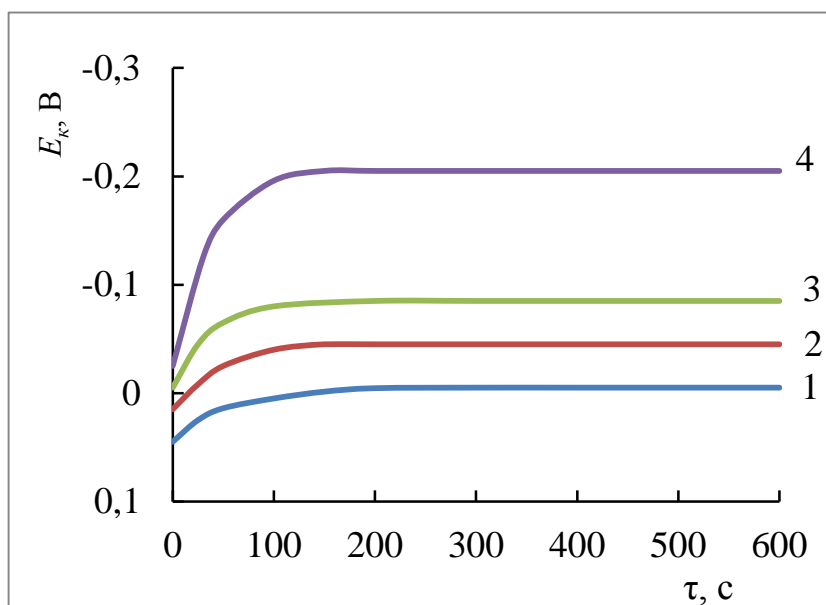


Рис. 4. Катодні хронопотенціограми, зняті на срібному електроді в розчині 0,25 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 0,1 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 5 г/дм³ Ag (мет.), $t = 25^\circ\text{C}$, при густинах струму: 1 – 0,5 мА/см²; 2 – 0,75 мА/см²; 3 – 1,0 мА/см²; 4 – 1,5 мА/см²

За перші 100 секунд потенціал стабілізується, а потім протягом усього часу електролізу він залишається постійним. Чим більше струм поляризації, тим більше електронегативний потенціал катода, тим більше часу витрачається на його стабілізацію. Осадження срібла характеризується стабільністю і максимальним виходом за струмом (до 100 %). Встановлено, що в даному електроліті в стаціонарному режимі можливе отримання якісних срібних покриттів на сріблі, міді та їх сплавах.

При отриманні покриттів сріблом на міді та її сплавах для усунення контактного осадження срібла деталі завантажувалися в електроліт під струмом. На фото (рис. 5) показано результати мікроскопічного аналізу осадів. Із фото видно, що вони мають рівномірну дрібнокристалічну структуру. Отримані осадки срібла є щільними, мають гарний зовнішній вигляд і високу адгезію до основи, що підтверджено стандартними способами перевірки якості покриттів.

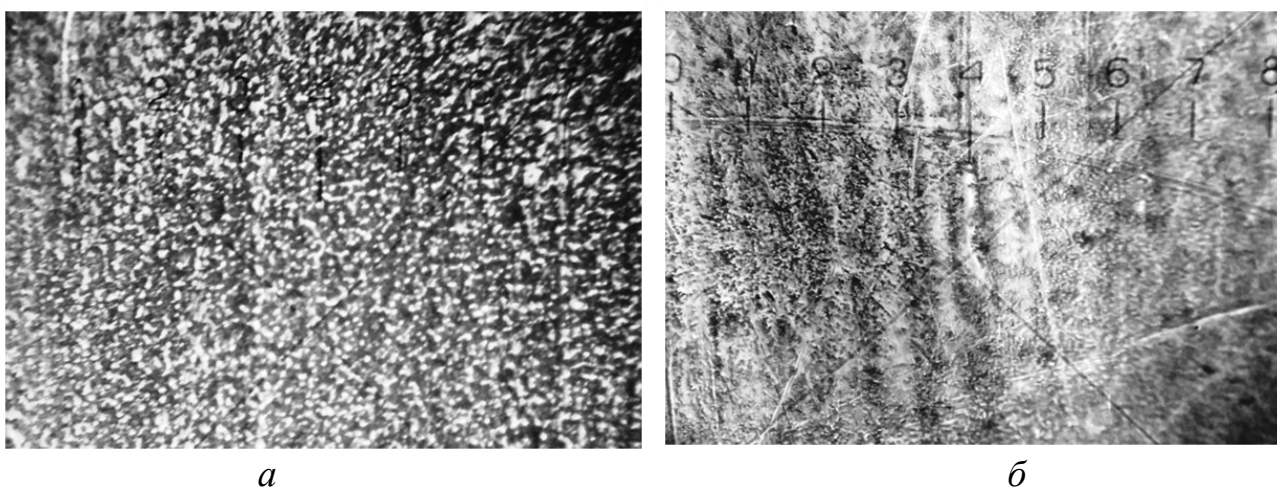


Рис. 5. Морфологія срібних покриттів, отриманих з кислих тиосечовинно-цитратних електролітів, 1 поділ – 33 мкм: *a* – матове покриття; *б* – блискуче покриття, отримане з додаванням у розчин сполуки Se

При осадженні срібних покриттів використовували розчинні (срібні) аноди. Анодний процес на них перебігає стабільно, без пасивації. Застосування нерозчинних анодів недоцільно, так як в цьому випадку на них буде відбуватися електрохімічне окиснення тиосечовини і цитрат-іонів, що впливає на склад розчину і погіршує роботу електроліту.

Висновки

Встановлено, що кислі тіосечовинно-цитратні розчини придатні для створення на їх основі нових, доступних, ефективних і екологічно безпечних електролітів сріблення. За рахунок асоціації з тіосечовиною утворюються досить стійкі комплексні сполуки срібла катіонного типу. Цитратна кислота сприяє стабільності розчинів. Активне розчинення металу на аноді обумовлено спільною присутністю в розчині електроліту обох реагентів – тіосечовини і цитратної кислоти. Анодний процес при невеликих густинах струму перебігає без пасивації електродів і без окиснення на них органічних речовин. Це має велике значення для якісної і тривалої роботи анодів.

Перебіг електродних реакцій на сріблі в даних електролітах підпорядковується закономірностям змішаної кінетики. Але для анодного процесу більш характерний дифузійний контроль, а для катодного процесу – змішаний контроль, що пов'язано переважно з гальмуванням хімічної стадії. У відсутності блискоутворюючих речовин на катоді формуються світлі і щільні, але матові срібні покриття. Додавання у розчин спеціальних речовин сприяє блиску і підвищенню декоративних властивостей срібного покриття.

Література

- [1] O. N. Sapronova, Uchenyye zapiski SPbGMU im. Akad. I. P. Pavlova, XVII, № 4 (2010), pp. 5–7.
- [2] I. Kh. Khalilov, Gal'vanotekhnika dlya yuvelirov: Prakt. posobiye. – Saratov, 2003, 60 p.
- [3] O. L. Bersirova, S. V. Byk, V. S. Kublanovskij, Jelektroosazhdenie serebra: monografija. – Kiev, 2013, 168 p.
- [4] I. V. Pytnitsky, V. V. Suhan, Analiticheskaya khimiya serebra. – Moscow, 1975, 274 p.
- [5] O. L. Smirnova, Ju. L. Kutenko, E. S. Lazarenko, Visnyk NTU “KhPI”, 40 (2013), pp. 155–161.
- [6] T. Zoti, O. L. Matrunchik, O. L. Smirnova, Suchasni problemy elektrohimii': osvita, nauka, vyrobnyctvo: zbirnyk naukovykh prac'. – Kharkov, NTU “KhPI” (2015), pp. 198–199.
- [7] O. L. Smirnova, M. A. Belyak, Visnyk NTU ”XIII”, 35 (2016), pp. 96–101.
- [8] O. L. Smirnova, V. I. Yusov, V. S. Shitov, Visnyk NTU “XIII”, 49 (2017), pp. 72–78.
- [9] O. Smirnova, A. Brovin, A. Pilipenko, Yu. Zhelavska, Materials Today: Proceedings, 6 (2019), 141–149.