

Министерство высшего и среднего специального образования РСФСР

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ  
И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ имени ЛЕНСОВЕТА

---

К. И. ТИХОНОВ, Н. И. АГАФОНОВА

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Учебное пособие

ЛЕНИНГРАД · 1979

Учебное пособие предназначено для студентов по специальности «Технология электрохимических производств». В нем обобщены результаты как теоретических, так и практических исследований по электроосаждению металлов из неводных растворов, проведенных, в основном, в последние годы в связи с появлением ряда новых апротонных растворителей. Рассмотрены экспериментальные данные по механизму разряда металлов из неводных растворов, приведены составы электролитов и условия осаждения металлов, в том числе и тех, которые не удается выделить путем электролиза из водных растворов. Этот вопрос еще не нашел своего отражения в монографиях, а также в учебниках и учебных пособиях по теоретической и прикладной электрохимии.

Книга может быть полезна для исследователей и технологов, специализирующихся в области электроосаждения металлов и защиты от коррозии.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы неводные растворители находят все более широкое применение в электрохимической технологии. Это связано с тем, что электрохимические реакции, протекающие в водных растворах при достаточно высоких положительных и отрицательных потенциалах, сопровождаются разложением воды. Ряд неводных растворителей обладает значительно большей электрохимической устойчивостью, чем вода, что делает возможным их использование в прикладной и теоретической электрохимии. Из областей применения неводных растворов в электрохимии наиболее важными являются следующие.

**Использование в химических источниках тока с высокой удельной энергией и длительной сохранностью.** Апротонные органические и неорганические растворители устойчивы в контакте с щелочными металлами, поэтому отрицательные электроды в источнике могут быть из щелочного металла. В результате использования щелочных металлов, например, лития, ЭДС таких систем достигает 3В. Разработкам новых систем ХИТ посвящен ряд обзорных работ [1—4].

**Электрохимический синтез органических соединений.** Использование неводного растворителя позволяет проводить процесс восстановления или окисления в широкой области потенциалов, обеспечивает высокую чистоту получаемого продукта, позволяет избежать процессов гидролиза, протекающих в водных растворах и обеспечить более глубокое восстановление исходных веществ. Особенно важное значение неводные растворители имеют при синтезе лекарственных и физиологически активных веществ [5, 6].

**Электроосаждение металлов.** Использование неводных растворов позволяет получать путем электролиза металлы, выделение которых невозможно в водных растворах, так как при достаточно отрицательных потенциалах электрода основной реакцией является выделение водорода. Получение из неводных электролитов других металлов, выделяющихся из

водных растворов, также может иметь определенное преимущество, например для обеспечения физико-химических свойств осадков, их чистоты, снижения наводороживания, основы и т. д.

Вопросу электроосаждения металлов посвящен ряд обзорных работ [7—11, 78], результаты которых лишь частично вошли в данную книгу.

### 1.1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Использование органических растворителей в электрохимии возможно лишь при наличии достаточной электролитической проводимости раствора. Поэтому первостепенное значение при применении растворителя имеет его растворяющая и ионизирующая способность, зависящая от сольватирующих свойств и диэлектрической проницаемости растворителя. Органические жидкости растворяют обычно большее количество соединений, чем вода, так как в них хорошо растворимы органические вещества и металлоорганические соединения. Большинство органических растворителей обладает более низкой диэлектрической проницаемостью, чем вода. Исключением является формамид ( $\epsilon=110$ ) и *N*-замещенные амиды, например *N*-метилформамид ( $\epsilon=182,4$ ) и *N*-метилацетамид ( $\epsilon=165$  при  $40^\circ\text{C}$ ).

Но даже в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью, таких как тетрагидрофуран ( $\epsilon=7$ ) или диметоксизтан ( $\epsilon=3,5$ ), некоторые соли могут растворяться, обеспечивая достаточную для электрохимических измерений электропроводность ( $\sim 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ). Для практического использования наибольший интерес представляют растворители, обладающие широкой областью жидкого состояния, высокой диэлектрической проницаемостью, электрохимической устойчивостью и низкой вязкостью. Немаловажную роль играет низкое значение давления паров и отсутствие токсичности растворителя. Физико-химические свойства наиболее широко применяемых растворителей приведены в табл. 1.

Существует несколько видов классификации растворителей: по химическим классам, по физическим константам, например температуре кипения, вязкости, диэлектрической проницаемости и т. д., по кислотно-основным свойствам, по специфическому взаимодействию с растворенным веществом. Наиболее важными являются две последние классификации.

Таблица 1

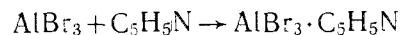
Физические константы важнейших органических растворителей

Растворитель	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$ , при 760 мм рт. ст.	$\epsilon$ , при $25^\circ\text{C}$	$\eta$ , сПз	$D$	Уд. элек- тропровод- ность, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$
Формамид	2,5	210	109,5	3,302	3,37	$1\cdot 10^{-6}$
Этиленгликоль	-13,0	198	37,7	13,55	2,28	$1,3\cdot 10^{-7}$
Метанол	-97,8	65,0	32,6	0,445	1,66	$1,5\cdot 10^{-9}$
<i>N</i> -Метилформамид	-3,8	180—185	182,4	1,65	3,8	$1,0\cdot 10^{-6}$
<i>N</i> -Метилацетамид	29,7	202—4	175,7	3,019	4,3	$7,0\cdot 10^{-8}$
Этанол	117,3	78,3	24,3	1,08	1,68	$1,35\cdot 10^{-9}$
Уксусная кислота	16,6	118,5	6,2	1,04	0,83	$4,0\cdot 10^{-9}$
Пропиленкарбонат (4-ме- тил-1,3-диоксол-2-он)	-48,8	241,7	65,1	2,53	5,0	—
Нитрометан	-28,5	101,1	38,6	0,627	3,17	$5,0\cdot 10^{-9}$
Ацетонитрил	-43,8	81,6	37,5	0,328	3,37	$2,0\cdot 10^{-8}$
Диметилсульфоксид	18,5	189,0	48,9	2,003	3,9	$3,0\cdot 10^{-8}$
Диметилформамид	-61,0	153,0	36,7	0,796	3,8	$3,0\cdot 10^{-8}$
Диметилацетамид	-20,0	165,5	37,8	0,92	3,79	—
Ацетон	-95,3	56,2	37,8	0,295	2,72	$1,0\cdot 10^{-9}$
Нитробензол	5,8	210,8	34,8	—	4,0	—
Пиридин	41,7	115,5	12,3	0,878	2,2	$3,0\cdot 10^{-10}$
Тетрагидрофуран	-65,0	65,4	7,4	0,461	1,71	—
Диэтиловый эфир	-116,0	34,6	4,2	0,224	1,15	—
Бензол	5,5	80,1	2,3	—	0,0	—
Толуол	-95,0	110,6	2,4	—	0,4	—

По теории протолитического равновесия И. Бренстеда растворители делятся на протолитические (амофипротонные) и апротонные. Протолитические растворители способны к самоионизации, а их кислотность или основность определяются способностью отщеплять или присоединять протоны в химической реакции с растворенными веществами. Апротонные растворители, такие как нитрометан, бензол, пиридин, тетрагидрофуран, диоксан и другие, не способны к самоионизации.

Электронная теория кислот и оснований Льюиса основана на электронном строении молекул и не делает различий между протолитическим и апротонным взаимодействием, так как реакция между растворителем и растворенным веществом сводится не к отщеплению или присоединению протона,

а к переносу электронов. Например, в реакции взаимодействия бромистого алюминия с пиридином



бромид алюминия является кислотой (L — кислота или кислота Льюиса), а пиридин — основанием (L — основание), так как свободная электронная пара находится на атоме азота.

Для характеристики химических реакций в неводных растворах, как правило, применяют как классификацию Бренстеда, так и Льюиса. По специфическому взаимодействию растворителя с анионами и катионами Д. Паркер [12] предлагает делить растворители на дипольные апротонные и протонные. Протонные растворители способны образовывать водородные связи с ионами растворенного вещества, в то время как дипольные апротонные растворители таких связей не образуют. Поэтому процессы сольватации ионов в таких растворителях существенно отличаются.

В протонных растворителях анионы сольватируются путем взаимодействия ион-диполь, на которое накладывается образование сильной водородной связи, больше всего проявляющееся для анионов малого радиуса. В дипольных апротонных растворителях анионы сольватируются путем взаимодействия ион-диполь, на которое накладывается взаимодействие, обусловленное взаимной полярируемостью аниона и молекулы растворителя, сильнее всего сказывающееся для больших анионов. Например, сольватация анионов в таких растворителях, как диметилформамид и диметилсульфоксид увеличивается в ряду  $\text{OH}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{CNS}^-$  и имеет обратный порядок при гидратации этих анионов с  $\text{H}_2\text{O}$  [12].

Соединения ионного типа часто растворяются и диссоциируют в органических растворителях, но обычно в меньшей степени, чем в воде, что обусловлено отличием в энергии сольватации ионов в растворителе по сравнению с водой. Так же, как и из водных растворов, из органических растворителей могут быть выделены в твердом виде сольваты металлов. Например, из диметилформамида выкристаллизовываются в твердом виде соединения  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{ДМФ}$ ,  $2\text{CdCl}_2 \cdot \text{ДМФ}$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{ДМФ}$  и т. д.

Электропроводность растворов зависит от природы органического растворителя и понижается с уменьшением диэлектрической проницаемости, что связано, во-первых, с из-

менением сольватации ионов, во-вторых, — с усилением межйонного взаимодействия.

При высоких концентрациях удельная электропроводность растворов в органических растворителях проходит через максимум, появление которого связано с процессами ассоциации и увеличением вязкости раствора. Максимальная электропроводность раствора, как правило, на порядок ниже, чем в воде, даже для растворителей со сравнительно высокой диэлектрической проницаемостью. Например, электропроводность 1-молярного раствора перхлората лития в пропиленкарбонате ( $\epsilon = 65$ ) равна  $\sim 5 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Низкое значение электропроводности растворов в органических растворителях вызывает необходимость использования при электроосаждении металлов источников с повышенным напряжением.

## 1.2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Наиболее важным свойством растворителя, определяющим возможность его применения в электрохимической технологии, является электрохимическая устойчивость. Если осаждение металла происходит при потенциалах более отрицательных, чем потенциал разряда ионов гидроксония или молекул воды, то процесс его выделения сопровождается параллельной реакцией выделения водорода. По этой причине металлы, обладающие достаточно отрицательными стандартными потенциалами, не могут быть выделены из водных растворов. Единственным электродным процессом является выделение водорода, обычно при этом происходит подщелачивание приэлектродного слоя и выпадение осадка гидроксидов металла либо осаждение окисла металла на поверхности катода. Аналогичные процессы могут протекать и в органических протонных растворителях, образующих в результате диссоциации ионы водорода. Поэтому в качестве растворителей желательно использовать органические апротонные растворители, которые не содержат подвижного атома водорода. Апротонные органические растворители имеют чрезвычайно высокую электрохимическую устойчивость и не восстанавливаются до потенциалов  $-3,0 \div -3,5 \text{ В}$ , а их анодное окисление близко к  $+1,0 \div +1,5 \text{ В}$ . Область электрохимической устойчивости определяется материалом электрода, природой органического растворителя и растворенной соли. В табл. 2 приведены значения потенциалов, при которых

Области электрохимической устойчивости растворов в органических растворителях

Таблица 2

Растворители	Электрод	Соль	Электрод сравнения	Области потенциалов, В
Ацетонитрил	Pt	NaClO <sub>4</sub>	н. к. э. Ag/10 <sup>-2</sup> М AgClO <sub>4</sub>	+1,8 -1,5
Диметилформамид	Pt	LiClO <sub>4</sub>	н. к. э.	+2,4 -3,5
N-Метилацетамид	Pt	NaClO <sub>4</sub>	н. к. э.	+1,6 -1,6
Формамид	Hg	NaClO <sub>4</sub>	н. к. э.	+0,35 -2,1
Этилендиамин	Hg	NaClO <sub>4</sub>	н. к. э.	-1,6
Пиридин	Hg	NaClO <sub>4</sub>	н. к. э.	-1,97
Тетрагидрофуран	Hg	LiCl	Hg	-1,7
1,4-Диоксан	Pt	LiClO <sub>4</sub>	Ag/AgClO <sub>4</sub>	-4,0
Диэтиловый эфир	Hg	NaClO <sub>4</sub>	н. к. э.	+1,4
Уксусная кислота	Hg	—	н. к. э.	-2,3
		AlCl <sub>3</sub> +LiCl	Ag/AgCl	+1,35 -0,6
Метанол	Hg	NaOAc+HOAc	н. к. э.	-1,7
Диметилсульфоксид	Pt	LiCl	н. к. э.	+2,0
Пропиленкарбонат	Hg	NaClO <sub>4</sub>	Hg	-2,1
Ацетон	Pt	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	н. к. э.	+0,7 -1,85
	Hg	"	н. к. э.	+0,5 -2,5
	Pt	"	н. к. э.	-2,46 +1,6

Примечание: н. к. э. — нормальный каломельный электрод.

начинается процесс окисления (обычно эти потенциалы соответствуют окислению растворителя) и процесс восстановления катиона щелочного металла или растворителя. Эти данные следует рассматривать как ориентировочные, так как возможность восстановления или окисления растворителя зависит как от выбора материала подложки, так и от природы осаждаемого металла.

### 1.3. ЭЛЕКТРОДЫ СРАВНЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

При исследовании процессов осаждения металлов в органических растворах, так же как и в водных растворах, в качестве электродов сравнения могут быть использованы электроды первого и второго рода и окислительно-восстановительные электроды [13].

Водородный электрод нельзя считать универсальным при использовании в органических растворителях, так как его воспроизводимость низка в результате отравления поверхности платины. Поэтому наиболее широкое распространение получили электроды, состоящие из серебра и растворимой соли серебра (например, нитрат серебра) или нерастворимой соли серебра (хлорид или хромат серебра). В апротонных растворителях, устойчивых по отношению к литию, используется литиевый электрод сравнения, потенциал которого даже при наличии окисной пленки хорошо воспроизводим, так как токи обмена на щелочных металлах имеют высокое значение. Большую группу электродов сравнения составляют амальгамные электроды из щелочных, щелочноземельных и других металлов: Na, K, Ca, Zn, Cd, Fe и другие, которые в основном используются для термодинамических измерений. Использование амальгамных и металлических электродов как электродов второго рода в органических растворителях ограничено, так как покрывающая соль металла часто оказывается растворимой в присутствии одноименного аниона.

В качестве окислительно-восстановительных электродов использовались системы CuCl—CuCl<sub>2</sub>, йод—йодид и т. д. Наиболее перспективным является применение для электродов сравнения окислительно-восстановительных систем с ионами, обладающими малыми зарядами и большими размерами, например ферроцен (бициклопентадиенил—железо II)—феррицин. В этом случае предполагается, что потенциал окислительно-восстановительной пары не зависит от

природы растворителя, в результате чрезвычайно слабой сольватации таких ионов в любом растворителе.

Измерения потенциалов при кинетических исследованиях могут быть проведены и при использовании водных электродов сравнения, например хлорсеребряного, каломельного или водородного. Однако в этом случае потенциал может быть измерен лишь с точностью до диффузионного потенциала, обусловленного разными активностями электролита в воде и органическом растворителе. Кроме того, при этом возникает необходимость предотвращения попадания воды в органический растворитель, что может быть осуществлено включением промежуточных сосудов с органическим растворителем и дополнительных закрытых кранов.

#### 1.4. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Процесс электроосаждения металла является сложным многостадийным процессом, включающим ряд последовательных, а иногда и параллельных стадий. Любая из этих стадий в той или иной степени зависит от природы органического растворителя. В связи с тем, что природа органического растворителя оказывает очень сильное влияние на равновесие в растворе, то замена растворителя приводит к изменению свойств сольватированных частиц, усилению или уменьшению процессов ассоциации и комплексообразования.

Изменение размеров частиц и вязкости среды вызывают изменение коэффициентов диффузии, что сказывается на скорости переноса вещества к поверхности электрода. Это выражается в сильной зависимости предельного тока диффузии от природы растворителя.

Влияние природы растворителя должно сказываться и на скорости переноса электронов в электрохимической стадии. Однако зависимость энергии активации электродной реакции от природы растворителя является достаточно сложной, и в настоящее время для реакций разряда ионов металлов этот вопрос теоретически не рассмотрен. Экспериментальные данные по определению кинетических параметров скорости электрохимической реакции от природы растворителя показывают, что константа скорости слабо зависит от природы растворителя. Например, в табл. 3 приведены значения констант скоростей и коэффициентов переноса для реакции разряда-ионизации кадмия в различных растворителях [14].

Из таблицы видно, что изменение природы растворителя не очень сильно влияет на экспериментально определяемую скорость реакции и коэффициент переноса.

Таблица 3  
Кинетические параметры для реакции  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}(\text{Hg})$  в различных растворителях

Растворитель	$K_s$	$\alpha_k$
Вода	0,45	0,15
Ацетонитрил	0,19	0,15
Метанол	0,013	0,27
Диметилформамид	0,15	0,24
N-Метилформамид	0,12	0,40
Пропиленкарбонат	<0,01	

Следует отметить, что изменение константы скорости может быть вызвано эффектами адсорбции растворителя и частиц, участвующих в электродной реакции, изменением строения двойного электрического слоя, изменением сольватации и т. д.

При использовании смешанных растворителей, например в смесях с водой тетрагидрофурана, ацетонитрила, этанола, ацетона и диоксана [15], скорость электрохимической реакции на электроде  $\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}(\text{Hg})$  в зависимости от состава смешанного растворителя проходит через минимум. Наличие минимума объясняется тем, что при определенном составе смеси ионы цинка в растворе сольватированы одним растворителем, тогда как на поверхности электрода адсорбирован другой растворитель. При разряде необходима дополнительная энергия для пересольватации катиона, что вызывает снижение тока обмена.

Таким образом, в настоящее время невозможно определенно предположить, как будет зависеть скорость реакции переноса электрона от природы растворителя. Экспериментальные данные показывают, что в отсутствии процесса кристаллизации металла (т. е. при выделении его на ртути или амальгаме) и комплексообразования в растворе наблю-

даемая скорость реакции переноса электрона слабо зависит от природы органического растворителя.

Влияние комплексообразования, предшествующих и последующих химических реакций на скорость суммарной реакции, а также адсорбции растворителя и промежуточных частиц на процесс кристаллизации будет рассмотрено ниже для конкретных систем.

На существенное значение процесса кристаллизации из неводных растворов указывает тот факт, что в то время как большинство ионов металлов восстанавливается из органического растворителя на ртутном капельном электроде [16], осаждение многих из них на твердом катоде представляется проблематичным, особенно если необходимо получить достаточно толстые пленки, необходимые для практического использования.

## 2. ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Исследование осаждения щелочных металлов из неводных растворов представляет интерес в связи с возможностью реализации процесса при низких температурах, а не в расплаве. В настоящее время появилось значительное количество работ, в которых рассмотрены кинетика и коррозионное поведение щелочных металлов в органических и неорганических апротонных средах с целью использования их в химических источниках тока [1, 2].

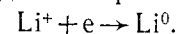
Наиболее ранней была работа Н. П. Федотьева и Р. Н. Кипкульской [11], в которой сформулированы требования, предъявляемые к электролитам и необходимые для осаждения щелочных металлов. Растворитель, используемый для электролиза, должен быть инертным по отношению к щелочному металлу, обладать электрохимической устойчивостью, высокой растворяющей и ионизирующей способностью.

Позднее электроосаждение лития из раствора хлористого лития в диметилформамиде изучалось Н. А. Зотовым и К. В. Хлыстовой [17]. Повышение концентрации хлористого лития от 0,01 до 0,2 М вызывало пропорциональное увеличение величины предельного тока. Дальнейшее увеличение концентрации хлористого лития не влияло на предельный ток. При введении в раствор малых количеств меди скорость электроосаждения лития сильно возрастала. Авторы считают, что суммарная скорость электроосаждения лития из диметилформамида определяется скоростью возникновения цент-

ров кристаллизации, а влияние добавок меди сводится к увеличению количества этих центров. При достаточно высоком значении плотности тока происходит торможение катодного процесса, а потенциал электрода резко смещается в отрицательную сторону. В работе [18] возникновение катодного скачка потенциала при электроосаждении лития связывается с накоплением нерастворимого и непроводящего продукта, возникающего в результате поверхностной химической реакции лития с растворителем. Химическое взаимодействие лития с диметилформамидом с образованием желеобразного, хлопьевидного продукта состава  $C_6H_{11}O_8NLi_4$  было обнаружено Н. Б. Хлыстовой и В. Н. Коршуновым [19], однако высокую катодную поляризацию авторы не связывают с малой проводимостью пленки, а объясняют концентрационной поляризацией, обусловленной снижением коэффициента диффузии ионов лития в пленке.

В работе [20] показано, что разряд сольватированного иона  $Li^+$  и других ионов щелочных металлов может происходить по «мостиковому типу», где роль мостиковых групп выполняют молекулы растворителя сольватной оболочки.

В настоящее время для осаждения щелочных металлов может быть использована большая группа апротонных растворителей, таких, как пропиленкарбонат,  $\gamma$ -бутиролактон, тетрагидрофуран, диметоксиэтан, диметилсульфоксид, диметилформамид, диглим и другие, а также и их смеси. В качестве солей в основном применяют перхлораты щелочных металлов, тетраалюминаты, гексафторфосфаты, растворимость которых не превышает 1,5 М/л, а максимум удельной электропроводности находится вблизи концентрации 1 М/л и равен  $2-5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Плотности тока, при которых происходит осаждение щелочного металла, 0,1—3 мА/см<sup>2</sup>; при этом, как правило, осадки получают достаточно пористые. Выход по току, определенный путем анодного растворения щелочного металла, например лития, близок к 90%. Это может быть связано с взаимодействием свежееосажденного щелочного металла с растворителем, примесями и неудаленной водой, а также с осыпанием при анодном растворении. Процесс разряда лития в неводных средах протекает, по-видимому, с участием простых сольватированных ионов по простой одноэлектронной схеме



Кинетические параметры реакции разряда — ионизации на твердых щелочных металлах приведены в табл. 7.

Таблица 4  
Значения тока обмена, коэффициентов переноса и энергии активации реакции переноса заряда на щелочных металлах в органических растворителях

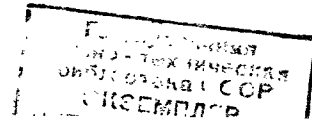
Металл	Растворитель	Электродлит	Концентрация, М/л	T, °C	$i_k$ , мА/см <sup>2</sup>	$\alpha$	Энергия активации, кДж/м	Условия подготовки электрода *
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Li	ПК	LiClO <sub>4</sub>	0,26	20	12,0			Через $t=0$ $t=1$ с $t=10$ с $t=1$ мин $t=10$ мин
					10,2			
					7,8			
					5,4			
					2,8			
			0,23	10,0	$C_{H_2O}=0,02$ M	$C_{H_2O}=0,001$ M		
				8,0				
				3,1				
				1,5				
				0,3				
0,26	0,026	$C_{H_2O}=0,54$ M	$C_{H_2O}=0,001$ M					
	5,0							
	3,0							
	1,0							
	0,1							
								$t=0$ $t=1$ с $t=10$ с $t=1$ мин

Li	ПК	$\text{LiClO}_4$	1,0	19	0,4	1,76	0,64	Верхний уровень активации [22]
			0,5	35	1,05	1,22	0,60	
			0,2	46	1,49	0,76	0,62	
			0,1	55	2,35	0,49	0,64	
						0,69	0,51	
		$\text{LiAlCl}_4$	0,5	19	0,45	0,53	0,60	Нижний уровень активации [22]
				29	0,86	0,33	0,64	
				45	1,65	0,33	0,64	
				56	2,9	0,30	0,64	
		$\text{LiPF}_6$	1,0	19	0,37	0,8	41,5	[23]
			0,1	40	0,79	0,8	41,5	
				51	1,10	0,8	26,8	
						0,8	21,4	
			0,05	19	0,29	0,8	14,6	
				41	0,40	0,8	14,6	
		$\text{LiBF}_4$	1,0	20	0,6	0,6	14,6	
				31	0,52	0,6	14,6	
				46	0,53	0,6	14,6	
				57	0,65	0,6	14,6	
						0,6	14,6	



1	2	3	4	5	6	7	8	9
Li	ПК	LiAlCl <sub>4</sub>	1,0	25	1,02 1,5 2,0	0,75 0,72 0,72	36	Активация анодным током [24]
			0,1 0,01	25	0,67 0,39	0,75 0,75		
Na		NaAlCl <sub>4</sub>	0,5 0,1 0,01	25	0,028 0,011 0,007	0,70 0,70 0,70	29,7	Концентрация, М/кг
K		KAlCl <sub>4</sub>	1,0 0,1 0,01	25	0,058 0,046 0,0013	0,73 0,73 0,73		
Pb		PbAlCl <sub>4</sub>	1,0 0,1 0,01	25	0,019 0,009 0,007	0,72 0,72 0,72		
Cs		CsAlCl <sub>4</sub>	0,1 1,0 0,01	25	0,032 0,058 0,017	0,72 0,72 0,72	43,5	
Li	ДМСит	LiClO <sub>4</sub>	1,12 0,5 0,2 0,1	28	13,7 9,7 5,9 3,9 3,68	0,49 0,49 0,49 0,49 0,49		[25] $C_{H_2O} < 0,002 \text{ М}$
								$C_{H_2O} = 0,006 \text{ М}$
			0,1		1,7	0,49		$C_{H_2O} = 0,006 \text{ М без актив.}$

Li	НМ	LiAlCl <sub>4</sub>	1,2	25	2,0	0,354	46,5	[26]
Li	ЭК	LiClO <sub>4</sub>	1,0	40	1,47	0,60		без актив. [27]
					3,28	0,60		с актив анодным током
Li	γ-Б/л	LiClO <sub>4</sub>	1,5	20	2,5			[28]
Li	ДМСит	LiCl	1,0	20	105	0,5		Расчетное значение [29]
Li		LiClO <sub>4</sub>	1,0	20	2,5			[30]
Na	ДМЭ		1,0 0,5 0,1	20	0,50 0,30 0,11	0,5 0,5 0,5		[31]
			0,5	0 20	0,08 0,023	0,5		
	ТГФ	NaClO <sub>4</sub>	1,0 0,5 0,3 0,1	20	0,89 0,63 0,42 0,25	0,5 0,5 0,5 0,5	50	[32]
			0,5 0,5	0 20		0,5 0,5		
			0,5 0,1	20	1,20 0,98	0,5 0,5		
Na	ТГФ	NaClO <sub>4</sub>	0,03 0,01	20	0,59 0,25	0,5 0,5		[33] $C_{NaClO_4} + C_{LiClO_4} = 1 \text{ М}$
								[33] $C_{NaClO_4} + C_{LiClO_4} = 1 \text{ М}$



1	2	3	4	5	6	7	8	9
Na	ДМЭЭГ	NaClO <sub>4</sub>	1,0 0,3 0,1	20	1,3 0,74 0,31	0,5	53	[34]
			0,1	10 0 -10	0,071 0,025	0,5		
	ПК		1,0 0,5 0,1	20	0,52 0,24 0,09	0,5 0,5 0,5	42	[35]
			0,5	10 0 -10	0,16 0,08 0,04	0,5 0,5 0,5		
			0,25 0,10 0,03	20	0,40 0,25 0,14	0,5 0,5 0,5		
							$C_{NaClO_4} = 0,5\text{ M}$ $C_{LiClO_4} = 0,5\text{ M}$	

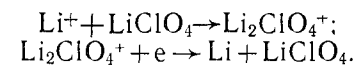
Обозначения: ПК — пропиленкарбонат, ДМСит — диметилсульфоксид, НМ — нитрометан, ЭК — этилсн-карбонат, γ-БЛ — γ-бутиролактон, ДМЭ — диметоксизтан, ТГФ — тетрагидрофуран, ДМЭЭГ — диметилловый эфир этиленгликоля.

\* Здесь указано время, прошедшее с момента активации до начала измерений.

Как видно из таблицы, величины токов обмена на твердых щелочных металлах в органических апротонных растворителях довольно велики и зависят от содержания воды в растворителе и времени контакта щелочного металла с раствором. Поэтому, вероятно, значения токов обмена на твердых металлах скорее всего относятся к поверхностям, покрытым продуктами взаимодействия щелочного металла с растворителем или примесями. Величина коэффициента переноса также не очень зависит от природы растворителя.

Исследование скорости разряда-ионизации лития и натрия в ПК и ТГФ показало [36], что на непрерывно зачищаемой поверхности щелочного металла токи обмена значительно выше. Например, для лития в 1 М растворе щелочного металла ток обмена равен 37 мА/см<sup>2</sup> в ТГФ и 16 мА/см<sup>2</sup> в ПК, для натрия — 20 мА/см<sup>2</sup> (ТГФ) и 21 мА/см<sup>2</sup> (ПК). Из сравнения этих результатов следует, что скорость реакции переноса электрона слабо зависит от природы щелочного металла и растворителя, так как диэлектрические постоянные последних сильно отличаются (см. табл. 1).

Анализ зависимостей тока обмена на щелочных металлах от концентрации соли металла в растворе позволяет предполагать, что в растворителях с малой диэлектрической постоянной возможен разряд ассоциированных частиц. Например, реакцию разряда лития в тетрагидрофуране можно представить схемой [37]



### 3. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ БЕРИЛЛИЯ

#### 3.1. БЕРИЛЛИИ

Бериллиевые покрытия обладают высокой коррозионной стойкостью при повышенной температуре. Этим объясняется большой интерес к исследованию электроосаждения бериллия из органических растворителей.

Хорошие по качеству осадки, содержащие до 95% бериллия, осаждаются из раствора BeCl<sub>2</sub> и Be(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> в этиловом эфире [38]. При  $i_k = 0,6$  А/дм<sup>2</sup> и  $t = 85^\circ\text{C}$  Вудом и Бренне-ром были получены блестящие покрытия из бериллия.

Некоторые составы электролитов для осаждения сплавов бериллия приведены в работе [38].

### 3.2. МАГНИЙ

В литературе имеется сообщение об исследовании электроосаждения магния из эфирных растворов, содержащих 2,5 М бромида магния [39]. При плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup> были получены тонкие, темные осадки, содержащие 60—70% магния. Электропроводность раствора низкая. Введение боргидрида лития в эквимольном отношении позволяет увеличить электропроводность и осадить при  $i_k = 1$  А/дм<sup>2</sup> осадки, содержащие 90% магния и 10% бора.

Гладкие, светлые и пластичные осадки магния могут быть получены из эфирных электролитов в присутствии декаборана [40]. Раствор для осаждения получали взаимодействием метилата лития с декабораном, растворенным в тетрагидрофуране. После энергичного взаимодействия раствор разделяется на два слоя. При электролизе нижнего слоя на катоде выделяется литий ( $i_k = 0,1—1,0$  А/дм<sup>2</sup>). Для получения магния используется верхний слой раствора, в котором растворяют насыщенный раствор безводного хлорида магния в тетрагидрофуране. Осадки получают электролизом этого раствора при плотности тока 0,1—1,0 А/дм<sup>2</sup>. Катодный и анодный выходы по току близки к 100%. В покрытия включается приблизительно до 1% бора. Раствор работает стабильно в отсутствие влаги и может быть откорректирован добавлением насыщенного раствора хлорида магния в тетрагидрофуране. Автором отмечается, что в подобных растворах может быть осажден алюминий.

### 3.3. КАЛЬЦИЙ

В работе изучено катодное и анодное поведение Са-электрода в диметилацетамиде 0,15 М СаСl<sub>2</sub> [41].

На катодной поляризационной кривой имеется один прямолинейный участок, заканчивающийся предельным током. При введении хлористого лития появляется второй участок, соответствующий совместному разряду лития и кальция. В области высоких катодных потенциалов протекают еще два процесса, по-видимому, связанные с последовательным восстановлением продуктов взаимодействия свежееосажденного лития с растворителем.

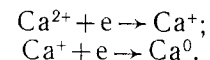
После поляризации инертного электрода при потенциалах 2,7—3,0 В потенциал электрода после выключения приобретает потенциал Са-электрода, при поляризации в области

потенциалов 3,0—3,2 В — приобретает потенциал литиевого электрода, если в растворе присутствует хлорид лития.

Порядок катодной реакции по ионам Са<sup>2+</sup> равен 1.

Спектрофотометрическим методом установлено, что в системе СаСl<sub>2</sub>—хлорид лития в диметилацетамиде отсутствуют хлоридные комплексы Са.

Углы наклона катодных поляризационных кривых высокие — 750—850 мВ, а анодных — 31 мВ. Токи обмена, полученные экстраполяцией тафелевских участков катодной и анодной кривой, не совпадают и равны  $6,3 \cdot 10^{-4}$  — для анодного и  $1,6 \cdot 10^{-3}$  — для катодного. На основании этого можно говорить о стадийном механизме разряда — ионизации кальция. В катодном процессе замедленной реакцией является присоединение первого электрона, а в анодном — отщепление последнего. Механизм разряда — ионизации кальция можно выразить простой двустадийной схемой



Длительного осаждения кальция из указанных растворов не проводилось. В работе [38] указывается на невозможность осаждения Са, Sr, Ва на твердых электродах.

## 4. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ АЛЮМИНИЯ

### 4.1. АЛЮМИНИЙ

Работы по изучению различных неводных систем показали, что далеко не все из них могут быть использованы для осаждения алюминия. Положительные результаты были получены при использовании следующих групп растворителей:

- 1) галогеналкилы (этилбромид, этилиодид);
- 2) четвертичные соли аммония (тетраэтиламмоний бромид, этилпиридиний бромид);
- 3) органические амиды и амины (анилин, *N,N*-диметиламин, формамид, ацетамид);
- 4) эфиры (диэтиловый эфир, тетрагидрофуран);
- 5) ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол, этилбензол).

В основном все перечисленные растворители представляют собой апротонные жидкости с низкой диэлектрической

проницаемостью ( $\epsilon < 13$ ), устойчивые в электрохимическом отношении.

В качестве растворенных веществ используют следующие:

- 1) галогениды алюминия (хлорид, бромид);
- 2) алюмоорганические соединения (триалкил- и триарил-алюминий).

Для электроосаждения алюминия могут быть использованы различные электролиты. Все электролиты алюминирования А. Л. Левинскас [42] предлагает классифицировать по природе дативных взаимодействий, определяющих структуру раствора, на два класса. Структура электролитов, объединенных в I класс, представляет собой результат участия в связи  $\pi$ -орбитали основания. I класс состоит из следующих групп: алкилгалогенидных, ароматических, замещенно-аммониевых и анилиновых электролитов. Исследования выявили ряд недостатков, характерных электролитам I класса: ограниченная скорость осаждения алюминия, малая толщина получаемых покрытий, сложные режимы работы и возгонка компонентов.

Электролиты II класса лишены этих недостатков. Структура их определяется дативным взаимодействием направленной орбитали и неподеленной пары электронов гетероатома растворителя (O или N в молекуле донора) и валентной орбитали кислоты  $AlCl_3$ . Остальные виды взаимодействия здесь второстепенны. Ко II классу относятся эфирно-гидридные электролиты и их модификации.

Лучше классифицировать электролиты по химической природе применяемого растворителя, так как в этом случае название более полно отражает состав электролита.

#### 4.1.1. Эфирно-гидридные электролиты

Этот тип электролитов для осаждения алюминия занимает наибольшее место в исследовании процесса электроосаждения алюминия, а различные модификации эфирно-гидридного электролита внедряются в производство.

Гидридная ванна алюминирования была разработана Бреннером и Кохом [43], а затем ее состав подвергался улучшению [44]. В состав ванны входит хлорид алюминия, гидрид лития или литий-алюминий гидрид. Качество осадков в сильной степени зависит от концентрации гидрида, и осаждение алюминия может прекратиться совсем при концентрации гидрида ниже 0,25 М. Продолжительность работы ванны зависит от концентрации хлорида алюминия и плотности

тока. При концентрации хлорида алюминия 3 М, гидрида лития 1 М продолжительность работы электролита может достигать 100 А·ч/л ( $i_k = 0,5$  А/дм<sup>2</sup>). Применение диафрагм, разделяющих анодное и катодное пространство, и введение в раствор литий-алюминий гидрида позволяют повысить плотность тока до 2—3 А/дм<sup>2</sup> и увеличить ресурс работы электролита до 800 А·ч/л.

В работе [44] приведен следующий состав электролита: 1 М — гидрида лития или 0,4 М — литий-алюминий гидрида, 3 М — безводного хлорида алюминия в диэтиловом эфире. При комнатной температуре и плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup> получают плотные осадки алюминия до 0,5 мм толщиной. Добавка в раствор метилбората позволяет получить осадки до 2 мм.

В работах Левинскас и сотр. [45—76] рассмотрены вопросы электроосаждения алюминия из эфирно-гидридных электролитов. Рассматриваются три типа электролитов на основе диэтилового эфира: эфиратный (бромидные расплавы алюминия в эфире), эфирно-гидридный электролит ( $AlCl_3$  и  $LiH$  или  $LiAlH_4$  в эфире) и эфирно-аммиачный электролит ( $AlCl_3$  и  $NH_3$  в эфире) [60].

Эфиратный электролит представляет собой раствор 60—70 мол. % бромида алюминия в эфире. При комнатной температуре и  $i_k = 1—2$  А/дм<sup>2</sup> осаждается алюминий толщиной до 15 мкм. В процессе работы ванны через каждые 8—10 А·ч/л производится корректировка состава электролита добавкой до 90—130 г/л плавленного бромида алюминия.

Рекомендуемый состав эфирно-гидридного электролита следующий:  $AlCl_3$  б/в — 270—400 г/л;  $LiH$  — 5—8 г/л; диэтиловый эфир — 1 л. При плотности тока 0,8—5 А/дм<sup>2</sup> и комнатной температуре толщина покрытий достигает 50—60 мкм. По своим физико-химическим свойствам полученные покрытия близки к электрометаллургическим маркам алюминия высокой чистоты. С увеличением плотности тока и уменьшением толщины слоя происходит измельчение структуры покрытий и увеличение микротвердости. Глубокой очисткой исходных компонентов можно добиться снижения микротвердости и отсутствия пористости. Прочность сцепления с основой зависит от предварительной подготовки поверхности подложки и увеличивается при обработке поверхности в растворах жирных кислот, например олеиновой. Кратковременное анодирование в щелочном растворе приводит к более прочному сцеплению с основой. Покрытия на

предварительно анодированной основе при изгибе не отслаиваются вплоть до излома катода.

Электроосаждение алюминия производят в широком интервале плотностей тока — до 10—12 А/дм<sup>2</sup>, но при этом происходит пассивация поверхности катода [87]. Начиная с 6—8 А/дм<sup>2</sup>, параллельно с электрокристаллизацией идет газо-выделение. Анодное растворение алюминия также сопровождается газовыделением.

Механизм катодного и анодного газовыделения, по-видимому, сложен, так как катодный и анодный выходы по току составляют 100% [43, 56, 78]. Методом газовой хроматографии установлено, что основным компонентом катодного и анодного газа является водород [43]. Выделение водорода на аноде приписывается разряду отрицательно заряженных ионов водорода, существующих в неводных системах. Не исключено также, что водород может самопроизвольно выделяться под действием свежееобразованной поверхности алюминия, катализирующей процесс разложения комплексов эфирно-гидридного электролита [56, 79].

Кондуктометрические измерения показали, что в ванне присутствует ионный комплекс  $AlCl_3 \cdot AlH_4^-$ , который обладает достаточно высокой устойчивостью и в процессе электролиза может разряжаться на катоде с выделением алюминия [48].

В работе [51] указывается, что при электроосаждении алюминия из эфирно-гидридного электролита гидридная смесь не принимает непосредственного участия в катодном процессе. Алюминий выделяется путем разряда катионов эфирата хлористого алюминия, диссоциирующего по схеме



Бреннер считал, что алюминий разряжается из хлорида алюминия исходной гидридной смеси [44], а ионы алюминия, образующиеся при растворении алюминия, не разряжаются, поэтому корректировка состава ванны проводилась добавлением  $AlCl_3$  [78, 80].

Исследования, проведенные Левинским и сотр. [50], показали, что образующиеся при анодном растворении ионы алюминия участвуют в катодном процессе.

Исследование природы предельного тока показало, что он носит диффузионный характер. Значение предельного тока увеличивается с увеличением общей концентрации  $AlCl_3$

(одновременно и эфирата хлористого алюминия), а также с повышением интенсивности перемешивания электролита.

Повышение скорости электроосаждения было достигнуто в гидридном электролите при использовании импульсного тока большой плотности — 10—20 А/дм<sup>2</sup>. Применение импульсного тока в неводных электролитах сопряжено с определенными трудностями, связанными с пониженной электропроводностью раствора [76]. Импульсным методом изучена кинетика быстрых электродных реакций в различных группах эфирных электролитах алюминирования [74]. Свойства покрытий, полученных на импульсном токе, существенно не изменяются. Покрытия получают матовыми, крупнокристаллическими.

В работе [47] изучена рассеивающая способность эфирно-гидридного электролита, выяснено, что она сильно зависит от формы электролизера и взаимного расположения электродов.

Реверсированный ток несколько сглаживает поверхность покрытий.

Эфирно-гидридный электролит должен тщательно герметизироваться от прямых контактов с атмосферой, особенно с углекислотой, обладающей деструктивным действием. При взаимодействии электролита с воздухом или  $CO_2$  токопроводящие комплексы разрушаются и поляризация возрастает. Попадающая в ванну влага разлагает гидрид лития, который электрохимически не разлагается.

Промышленному применению эфирно-гидридной ванны, дающей алюминиевые осадки высокого качества, долгое время препятствовала высокая степень огнеопасности эфирного раствора. Снизить воспламеняемость ванны можно путем увеличения концентрации  $AlCl_3$ , а также заменой части эфира другой менее летучей жидкостью.

Бич и сотр. [81] получили невоспламеняющийся электролит, введя в него четвертичные соли аммония.

Возможность получения толстых осадков алюминия высокой чистоты (основная примесь — 0,07% Fe), хорошо сцепленных с различными основами, позволяет применять эфирно-гидридный электролит для различных целей. Приведем рецепты нескольких предложенных ванн.

Для получения параболических зеркал и концентраторов солнечных лучей использовался электролит состава:  $AlCl_3$  — 3,4 М,  $LiAlH_4$  — 0,4 М,  $Et_{20}$  — до 1 л. Оптимальная температура 23—30 °С, плотность тока — 2 А/дм<sup>2</sup>. Электролит пере-

мешивался и непрерывно фильтровался. Все операции проводились в атмосфере сухого азота [82, 83].

Предложен метод алюминирования стальной и медной проволоки в растворе 2,5 моль/л  $\text{AlCl}_3$  и 0,5 моль/л в диэтиловом эфире. Плотность тока 2—4 А/дм<sup>2</sup>, температура 20—25 °С. После осаждения алюминия, не вынимая проволоки, производят электрополирование при анодной плотности тока 4—5 А/дм<sup>2</sup> в течение 5 мин [84].

Предлагается использовать алюминиевые покрытия, полученные из эфирной ванны, для защиты от коррозии урановых стержней в реакторах [85], а также для защиты различных магниевых сплавов, которые перед осаждением алюминия обрабатываются в водном растворе пирофосфата цинка [78].

В работах [42, 60] рекомендован эфирно-аммиачный электролит, состав которого следующий:  $\text{AlCl}_3$  6/в — 130—400 г/л,  $\text{NH}_3$  — 8—17 г/л, диэтиловый эфир — 1 л. Электролит работает при комнатной температуре. Оптимальная плотность тока — 1—3 А/дм<sup>2</sup>. Электролит нуждается в предварительной электролитической проработке. Толщина покрытий достигает 50—60 мкм. Электролит корректируется добавками свежеприготовленного электролита. Основным преимуществом эфирно-аммиачного электролита является его надежная герметизация собственными парами.

Большой интерес представляет использование в качестве растворителя других веществ класса эфиров, например тетрагидрофурана (ТГФ) [86—88]. Использование ТГФ позволяет получать металлический алюминий высокой степени чистоты 99,99%. При соотношении компонентов  $\text{AlCl}_3 : \text{LiAlH}_4 = 3 : 1$ , плотности тока 1—3 А/дм<sup>2</sup> и температуре 20—60 °С получены серебристо-белые мелкозернистые осадки алюминия. Добавка поливинилхлорида позволяет получать зеркальную поверхность. Гладкие осадки, обладающие хорошей адгезией, можно получить при плотности тока до 18 А/дм<sup>2</sup>, в то время как электролит на основе диэтилового эфира позволяет получить качественные покрытия при  $i_k \leq 5$  А/дм<sup>2</sup> [89].

Были использованы и смеси растворителей: ТГФ — ароматические углеводороды. В работе [88] сообщалось об осаждении качественного алюминия до 50 мкм толщиной из электролита, представляющего собой 1,4 М раствор смеси  $\text{AlCl}_3 + \text{LiAlH}_4$  (1 : 1) в смеси ТГФ с бензолом в отношении 3 : 2. Плотность тока 2—8 А/дм<sup>2</sup> и температура 20—25 °С.

Другая модификация электролита: раствор  $\text{AlBr}_3$  и  $\text{LiAlH}_4$  (1 : 2) в ТГФ с добавкой не более 50% ароматических углеводородов (бензол [87], толуол, этилбензол, *o*-дихлорбензол). Кондуктометрическое титрование показало, что при молярном отношении бромида и гидрида, близком к 1 или 1/3, в растворе будут частицы  $\text{Li}^+$  и  $\text{AlHBr}_3^-$ , частицы  $\text{AlH}_3$  не переносят ток, частицы  $\text{Li}^+ \text{AlHBr}_3^-$  представляют собой ионные пары. Электроосаждение алюминия происходит за счет разряда этих частиц. Качественные покрытия получались в интервале плотностей тока 1—20 А/дм<sup>2</sup> (для смеси ТГФ-бензол) и 1—10 А/дм<sup>2</sup> (для смеси с другими ароматическими углеводородами).

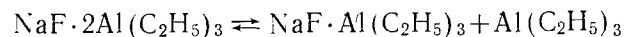
Наибольшей стабильностью обладает электролит на основе *o*-дихлорбензола и этилбензола. Природа ароматического углеводорода незначительно влияет на морфологию алюминиевого покрытия.

#### 4.1.2. Комплексные алюмоорганические электролиты

В 1955 году Циглер и Лемкуль [90] предложили новую ванну для электроосаждения алюминия, состоящую из натрий-алюминийтриэтилфторида  $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , который получается при реакции триэтилалюминия с  $\text{NaF}$ . Соединение плавится при температуре 72 °С и хорошо проводит электрический ток. Электропроводность с увеличением температуры повышается и достигает 12 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> при 160 °С. Выше 160 °С соединение разлагается.

Осаждение алюминия из расплавленного комплексного соединения производится при температуре выше 100 °С и при небольших плотностях тока. Осадки получают темно-серые, неравномерные, плохо сцепленные с основой. При плотности тока выше 0,7 А/дм<sup>2</sup> на катоде выделяется преимущественно натрий. На алюминиевом аноде происходит разряд аниона с образованием свободных этиловых радикалов, которые количественно реагируют с алюминиевым анодом с образованием триэтилалюминия. В [91] изучена возможность применения этого процесса для электрорафинирования алюминия. Авторы определили, что на лабораторной установке удельный расход энергии составляет 3 кВт·ч/кг  $\text{Al}$  против 20 кВт·ч/кг  $\text{Al}$  для ванны с расплавом криолита. Однако ванна имела серьезные недостатки, поставившие под сомнение ее использование для электрорафинирования. Если для приготовления  $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  взять триэтилалюминий в ко-

личестве, превышающем стехиометрическое, то образуется два слоя. Нижний слой имеет состав, отвечающий формуле  $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , а верхний слой состоит из триэтилалюминия, содержащего небольшое количество комплекса. Избыток  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  сдвигает равновесие:



влево, препятствуя распаду нестойкого комплекса. Верхний слой электролита имеет высокое электрическое сопротивление, и из него алюминий при электролизе не осаждается. Полученный электролит позволяет наращивать гладкие осадки алюминия толщиной до 0,5 мм, а затем начинается дендритообразование. Плотность тока — до 1 А/дм<sup>2</sup>. Катодный выход по току 98—100%. Недостатками этого электролита являются:

- высокая чувствительность к влаге и кислороду;
- алюминий растворяется анодно с нетеоретическим выходом и, кроме того, наблюдается анодное разложение триэтилалюминия;
- грубая поверхность осадков затрудняет их отмывание от электролита.

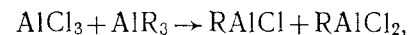
Циглер и Лемкуль считают, что чистота получаемого из данного электролита алюминия составляет 99,99%. Гоген и Нури [91] сообщают, что в осадках содержалось около 0,08% Fe и 0,05% Si.

Качество алюминиевых осадков, полученных из электролита Циглера—Лемкуля, может быть улучшено добавлением небольшого количества дибутилового эфира, а также наложением переменного тока на постоянный.

Соединение  $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  может использоваться как электролит в ванне алюминирования и в виде раствора в эфирах и других растворителях [92]. Такие ванны работают при комнатной температуре. Например, для создания большой поверхности алюминиевых электродов для электролитических конденсаторов применяется следующий электролит [92]: 60 г NaF б/в и 366 г  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  нагревают в течение часа, постоянно перемешивая, при температуре 120°C. После охлаждения к полученной гомогенной жидкости добавляют 470 г толуола. Электролиз проводится при 80°C в 3 стадии. Сначала при  $i_k = 0,8$  А/дм<sup>2</sup> в течение 30—60 мин осаждается ровный однородный слой алюминия, затем при  $i_k = 6$  А/дм<sup>2</sup> в течение 1,5 мин формируются многочисленные зародыши

и, наконец, при  $i_k = 1,5$  А/дм<sup>2</sup> заканчивается выращивание на поверхности стабильных дендритов.

Другой тип комплексных алюмоорганических электролитов представляет собой растворы галогенидов алюминия и алюмоорганических соединений в ароматических углеводородах. Ванны такого типа предложил Менцель [93]. Он показал, что если проводить реакцию между хлоридом алюминия и раствором триалкил- или триарилалюминия в ароматических углеводородах (бензол, толуол, ксилол), то по схеме



где R — органический радикал, получается смесь алюмоорганических соединений, являющаяся электролитом с хорошей электропроводностью и позволяющая выделить на катоде металлический алюминий.

Предложено два электролита такого типа.

Один из них готовят следующим образом: к 100 мл 10%-ного раствора алюминийтриэтилэфирата в ксилоле в токе азота прибавляют при взбалтывании 80 г порошка  $\text{AlCl}_3$  небольшими порциями, затем смесь кипятят, при этом наступает отделение слоя темно-коричневой жидкости, который отделяют декантацией вместе со слоем ксилола от непрореагировавшего  $\text{AlCl}_3$ . Электролит подвергают электролизу с алюминиевыми анодами при хорошем водяном охлаждении. При плотности тока 1,2—1,3 А/дм<sup>2</sup> на медном катоде получают блестящие, прочно сцепленные осадки алюминия, при более высоких плотностях тока — осадки темные. Катодный выход по току составляет 65%. В процессе электролиза ванна обогащается алюминием. Электролит имеет одно важное преимущество: его можно регенерировать, если работа ванны ухудшается от воздействия влажного воздуха или других загрязнений. Регенерация производится путем перегонки электролита в токе сухого азота при пониженном давлении (18 мм рт. ст.). Темно-коричневая маслянистая жидкость перегоняется при 140—150°C.

Второй электролит Менцеля представляет собой систему  $\text{AlCl}_3$  + трифенилалюминий + толуол [93]. Это красно-коричневая жидкость. Электролизом этой ванны с алюминиевым анодом при хорошем водяном охлаждении получали на медном катоде мелкокристаллические, хорошо сцепленные с основой алюминиевые осадки. Этот электролит более устойчив, так как трифенилалюминий не так чувствителен к воздуху, чем триэтилалюминий.

#### 4.1.3. Алкилбензолные электролиты

Электролиты этой группы представляют собой растворы галогенидов алюминия в ароматических углеводородах.

Растворители—гомоли бензола были впервые использованы для электроосаждения алюминия Плотниковым и сотр. [94—99]. Авторы исследовали систему  $\text{AlBr}_3\text{—LiBr}$  в бензоле, толуоле и ксилоле. На меди алюминий выделялся в виде серого порошка или серых блестящих кристаллов. У анода наблюдалось бромирование электролита, причем наиболее интенсивно этот процесс идет в бензольном растворе, в толуольном — слабее, а в ксилольном растворе бромирование почти совсем отсутствует.

Хорошо сцепленные тонкие слои алюминия были выделены на меди и железе электролизом системы  $\text{AlBr}_3\text{—NH}_4\text{I}$  и  $\text{AlBr}_3\text{—KCl}$  в ксилоле [99]. Канцельсон [100] осадил алюминий из системы  $\text{AlBr}_3\text{—C}_8\text{H}_{10}$  с добавлением щелочных металлов, но осадки алюминия были плохо сцеплены с основой.

Работами этих авторов была доказана принципиальная возможность осаждения алюминия из растворов на основе ароматических углеводородов, но качество покрытий было неудовлетворительным. В работах Калюжной [101] была поставлена задача улучшения качества алюминиевых покрытий, осажденных из ксилольных растворов. Свежеприготовленный электролит с отношением  $\text{AlBr}_3 : \text{C}_8\text{H}_{10} = 0,14 : 0,34$  в процессе электролиза через 4—6 ч разделяется на два слоя: нижний — темно-коричневая маслянистая жидкость, в составе которой предполагается присутствие комплексов состава  $\text{AlBr}_3\text{—}3\text{C}_8\text{H}_{10}$  — т. н. комплексы Густавсона, верхний слой представляет собой почти чистый ксилол. Электролизом нижнего слоя с алюминиевыми анодами при плотности тока  $0,5\text{—}0,7 \text{ А/дм}^2$  выделен плотный, мелкокристаллический осадок алюминия высокой чистоты (по данным спектрального анализа Si и Fe отсутствуют, Mg, Ca, Cu — следы). Катодный выход по току составляет 55—65%, анодный выход по току — 100%. На катоде наблюдается выделение водорода. Лучшие по качеству осадки получены из электролитов с отношением  $\text{AlBr}_3 : \text{C}_8\text{H}_{10} = 0,32$ . Зависимость выхода по току от плотности тока проходит через максимум при плотности тока  $0,7 \text{ А/дм}^2$  ( $\text{ВТ} = 65\%$ ). В процессе электролиза электролит осматривается и обогащается алюминием. Через 16—20 дней работы ванны состав электролита сильно меняется, катодный

и анодный выходы по току снижаются, выделяется алюминий плохого качества. При длительной работе ванны катодный осадок темнеет, начинает самопроизвольно растворяться, особенно на углах и ребрах катода. Максимально за 6 ч электролиза можно получить слой алюминия до 45 мкм толщиной.

Симанавичус и Левинскене [102—104] исследовали ксилольные растворы с концентрациями не менее 25 мол. %  $\text{AlBr}_3$ . Такие растворы были гомогенны и расслаивались лишь после продолжительного электролиза, выделяя очень тонкий верхний слой. В качестве растворителя авторы рекомендуют применять техническую смесь 3 изомеров ксилола (о-, п-, м-ксилолы). После проработки электролита в течение 1—2 ч с алюминиевыми анодами при плотности тока  $1\text{—}2 \text{ А/дм}^2$  получались сплошные мелкокристаллические покрытия алюминия в широком интервале плотностей тока ( $0,1\text{—}20 \text{ А/дм}^2$ ). Катодный выход по току алюминия с увеличением плотности тока падает от 60% при  $i_k = 0,1 \text{ А/дм}^2$  до 10% при  $i_k = 20 \text{ А/дм}^2$ . Методом газовой хроматографии установлено выделение на катоде водорода.

В целях улучшения структуры покрытий было опробовано большое количество добавок: тиомочевина, нафталин,  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолы, антрацен, салициловая кислота, фурфурол, йодид тетраметиламмония, другие. На катодную поляризацию эти добавки влияли незначительно.

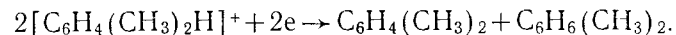
В работе [105] были исследованы ксилольные электролиты алюминирования, содержащие 20 мол. %  $\text{AlBr}_3$ . Отмечено, что с увеличением плотности тока также наблюдается снижение выхода по току алюминия. Введение перемешивания позволяет увеличить численные значения выходов по току, но при этом тенденция снижения выходов по току с увеличением плотности тока сохраняется. Использованный в качестве добавки парафин позволяет несколько улучшить качество алюминиевых покрытий, получать осадки до 40 мкм толщиной. Предложен следующий состав электролита: 620—650 г/л  $\text{AlBr}_3$  б/в, 6—7 г/л парафина, ксилол технический — 1 л, оптимальная плотность тока  $1\text{—}2 \text{ А/дм}^2$ , температура комнатная.

Симанавичусом и Левинкене [103] была исследована электропроводность ксилольных растворов  $\text{AlBr}_3$ . Обнаружено, что электропроводность значительно возрастает с течением времени; для свежеприготовленного электролита (25 мол. %)  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , через 5 сут. —  $9,4 \times$

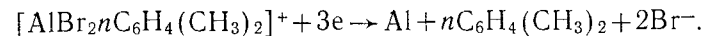


$\times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , через 25 сут. —  $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . При пропускании тока этот процесс увеличения электропроводности ускоряется, и после 6—8 ч электролиза удельная электропроводность достигает постоянной величины. Добавки галогенидов щелочных металлов и фторбората калия увеличивают электропроводность, но загрязняют осадок. Натриевые соли органических кислот (стеариновой, олеиновой, салициловой, сульфаниловой и др.), а также нафталин, антрацен практически не влияют на электропроводность свежеприготовленного раствора. Сильное влияние на электропроводность оказывает  $\text{HBr}$ ; при насыщении им раствора электропроводность увеличивается в 30 раз, при дальнейшем пропускании сухого бромистого водорода можно достигнуть увеличения удельной электропроводности в 100 раз по сравнению с первоначальной. Увеличение электропроводности Браун [106] объяснял процессом комплексообразования.

Катодные поляризационные кривые в ксилольном растворе имеют две волны на  $\text{Pt}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Fe}$  для раствора, содержащего 25 мол. %  $\text{AlBr}_3$  [102]. Величина потенциала первой волны зависит от материала катода и изменяется в ряду катодов:  $\text{Pt} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Cr} > \text{Ag} > \text{Cu} > \text{Cd}$ . Высота первой катодной волны зависит от температуры и концентрации  $\text{AlBr}_3$ . При увеличении температуры она возрастает. По величине эффективной энергии активации (7 ккал/мол) и ее постоянстве в интервале катодной поляризации 0,4—1,0 В сделан вывод о диффузионном характере первого предельного тока. С увеличением количества  $\text{HBr}$  более 8 мол. % первый предельный ток увеличивается. Это указывает на то, что первый катодный процесс связан с восстановлением  $\sigma$ -комплексов:



На алюминии и цинке первый катодный процесс не происходит. Вторая волна соответствует выделению алюминия. Авторы предполагают, что выделение алюминия происходит за счет разряда сольватированных ионов  $[\text{AlBr}_2]^+$  по схеме



При выделении алюминия на катоде видны капельки ксилола, часть их растворяется в электролите, а часть их поступает в верхний слой, за счет чего и происходит расслоение электролита.

В работе [107] отмечается, что на поляризационной кривой в растворе, содержащем 25 мол. %  $\text{AlBr}_3$ , в ксилоле имеется три волны; третья волна соответствует восстановлению растворителя.

В работах [108, 109] было исследовано электроосаждение алюминия из электролитов на основе  $\text{AlBr}_3$ , четвертичных солей аммония и ароматических углеводородов. В свежеприготовленных электролитах осаждение алюминия и восстановление органических веществ происходит при близких значениях потенциалов, нет явно выраженного перехода от одного катодного процесса к другому. При введении добавок, облегчающих электроосаждение алюминия, выявляется предельный ток алюминия.

В анодном процессе выявлены два электродных процесса — растворение алюминия и выделение брома. Характер анодного процесса в основном зависит от «возраста» электролита.

Калюжной [101] были исследованы ксилольные растворы, содержащие  $\text{AlCl}_3$ , который труднее, чем  $\text{AlBr}_3$  растворяется в ароматических углеводородах. Окислительно-восстановительные процессы быстрее изменяют состав электролита, чем при использовании  $\text{AlBr}_3$ . Наблюдается осмоление через 2—3 дня работы электролита. На меди и железе выделяется очень тонкий слой алюминия, через который просвечивает металл основы. На платине металл не выделяется, катод покрывается темной пленкой. Осаждение алюминия наблюдается в интервале плотностей тока 0,1—5 А/дм<sup>2</sup>, выше 0,5 А/дм<sup>2</sup> наблюдается выделение газа.

Изучение возможности электроосаждения алюминия из других алкилбензолов, а также применение в качестве растворителя их смесей провели Капуано и Давенпорт [110, 111].

Наиболее перспективными системами были признаны  $\text{AlBr}_3$ —этилбензол—ксилол и  $\text{AlBr}_3$ —этилбензол—толуол. Опыты с  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{AlI}_3$  показали, что при электролизе таких систем образуются черные осадки, а катодный выход по току менее 20%.

При исследовании трехкомпонентных систем было установлено, что добавка этилбензола улучшает качество покрытий, повышает катодный выход по току, снижает электропроводность толуольных растворов, а на электропроводность ксилольных растворов влияет слабо. Анодный выход по току практически не зависит от количества электричества, пропу-

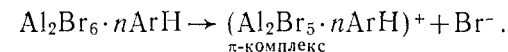
шенного через раствор, остается около 100%. Катодный выход по току при пропускании первых 5 А·ч/л колеблется, но, в целом, возрастает, а дальше остается почти постоянным в пределах 16 А·ч/л и равным 70—80%. Для нанесения алюминиевых покрытий до 25 мкм толщиной на сталь и медь авторы рекомендуют 50 вес. %-ный раствор  $\text{AlBr}_3$  в смеси этилбензола с толуолом 1:1. Аноды алюминиевые. При перемешивании электролита процесс можно вести при катодной плотности тока 1—1,5 А/дм<sup>2</sup>, что соответствует скорости осаждения 8—9 мкм/ч. Катодный выход по току — 75%, анодный — 100%. Напряжение на ячейке 2—6 В [111]. Разница в величинах катодного и анодного выходов по току приводит к накоплению в электролите алюминия. Этот процесс приводит в конечном итоге к порче ванны. Повышение долговечности электролита является важным и сложным вопросом. Авторы [111] предлагают связывать избыточный алюминий ионами брома, которые лучше всего вводить в раствор в виде  $\text{HBr}$ . Контроль состава электролита рекомендуется осуществлять по величине удельной электропроводности, которую следует поддерживать в пределах от  $3 \cdot 10^{-3}$  до  $4 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , так как в этом интервале катодный выход по току максимален, а анодный — не многим более 100%. При снижении электропроводности ниже  $3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  производится корректировка состава ванны путем барботажного связывания алюминия, необходимым для стехиометрического связывания алюминия.

Блу и Мафер [113, 114] выделили тонкие слои алюминия из растворов  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{AlBr}_3$  в смеси растворителей: этилбромид, бензол, ксилол.

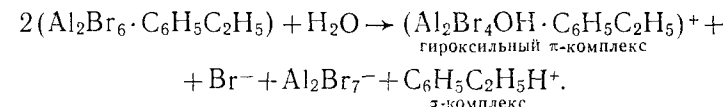
Попадание в алкилбензолные электролиты значительных количеств воды вызывает гидролиз бромида алюминия и осаждение  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , т. е. порчу электролита. Однако исследования показали, что для различных алкилбензолных систем некоторое содержание влаги в электролите необходимо — вода улучшает качество покрытий. Например, лучшие покрытия из системы  $\text{AlBr}_3$ — $\text{LiBr}$ —толуол были получены при содержании 0,06 вес. % воды, при содержании воды 0,03 вес. % осадки были порошкообразными, осыпающимися [115]. Этилбензол-ксилольный (1:1) раствор  $\text{AlBr}_3$  (45,4 вес. %), находясь в «водном» состоянии, т. е. в равновесии с атмосферной влагой, давал хорошие осадки алюминия. Когда был применен осушенный фосфорным ангидридом и перегнанный растворитель, то при электролизе выде-

лялся газ (предположительно  $\text{HBr}$ ), а осадков не было получено. Кроме того, темно-коричневый цвет «влажного» электролита алюминирования сменился на пурпурный в случае осушенного растворителя [110]. Электропроводность «влажного» электролита значительно выше, чем электропроводность обезвоженных электролитов.

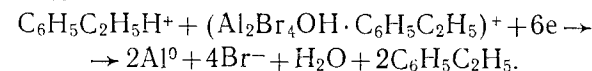
Механизм электролиза рассматривали многие авторы. Браун и Уоллес [106], исследуя системы  $\text{AlBr}_3$ —бензол и  $\text{AlBr}_3$ —толуол, указали на существование соединений типа  $\text{Al}_2\text{Br}_6 \cdot n\text{ArH}$ , где  $\text{ArH}$  — ароматический углеводород. Они приписывают проводимость неводных органических систем этих соединений образованию  $\pi$ -комплексов:



Капуано и Давенпорт [110] попытались объяснить улучшение электроосаждения алюминия и увеличение электропроводности растворов в присутствии воды следующим образом. Они предположили, что вода в растворе стремится вытеснить бром из соединений бромид алюминия—алкилбензол вследствие высокого сродства гидроксила к алюминию. Тогда образование комплекса, например, для случая этилбензола, протекает по реакции



Ясно, что количества воды в электролите достаточно, чтобы дать лишь ограниченную концентрацию гидроксильных  $\pi$ -комплексов и  $\sigma$ -комплексов. Но коль скоро во «влажном» электролите осаждение  $\text{Al}$  происходит, а в обезвоженном нет, то, по-видимому, эти комплексы даже при низком их содержании способны инициировать осаждение алюминия. Для электроосаждения в присутствии влаги предложена следующая схема:



Анодная реакция — обратная данной.

Предположение, что комплексы, образованные «влажными» растворителями, отличаются от неводных  $\pi$ -комплексов, подкрепляется тем фактом, что цвет растворов этих комплексов различен (соответственно, коричневый и красный).

#### 4.1.4. Формамидный электролит

Впервые формамидные растворы использовал Рёлер в 1910 году, однако выделить из них алюминий ему не удалось [116]. Интема и Одриф [117] проверили работы Рёлера и сделали вывод о том, что металлы электроотрицательнее цинка, например, алюминий и магний не могут быть выделены электролизом формамидных растворов. Блу и Маферс [112] осадили из раствора  $AlCl_3 + FeCl_3$  в формамиде сплав алюминий-железо, содержащий 17% алюминия, но чистый алюминий им выделить не удалось.

В 1961 году Холланд [118] предложил формамидную ванну алюминирования, работающую при катодной плотности тока 33—36 А/дм<sup>2</sup> и температуре 50 °С, следующего состава (мол. %):  $AlCl_3$  — 4, нитробензол — 6, хлористый бензол — 3.

Симанавичус, Левинскене и Карпавичус [119] пытались повторить опыты Холланда. Они применяли формамид, очищенный различными способами, вводили в электролит добавки (бензол, β-нафтол и другие), заменяли  $AlCl_3$  на  $AlBr_3$ , но получить положительные результаты не смогли. При плотностях тока, указанных Холландом, происходил сильный разогрев электролита, сопровождавшийся испарением, а на катоде наблюдалось сильное газовыделение. На основании проведенных исследований Симанавичус и сотрудники высказали предположение, что Холланд выделил из формамидного раствора не чистый алюминий, а его сплавы с металлами, которые могли присутствовать в компонентах электролита в виде примесей.

В работах [120, 121] исследована формамидная ванна с добавкой нитробензола и бензонхлорида и аминоксифриная ванна, которые позволяют получить осадки алюминия хорошего качества при высоких плотностях тока. Результаты осаждения алюминия из формамидной ванны представлены в табл. 6.

Таблица 5

Электроосаждение алюминия из формамидного электролита

Общее количество электричества, А·ч	$i_a$ , д/Ам <sup>2</sup>	Анодный выход, %	$i_k$ , А/дм <sup>2</sup>	Катодный выход, %	Примечание
1	2	3	4	5	6
2,3	5,49	102	8,28	—	Черный осадок на катоде, желтый — на аноде

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5	6
2,4 2,4 3,2	4,52 10,44 7,85	103 105 102	6,78 15,70 11,84	— — —	„ „ Небольшое количество черного осадка на катоде
3,8 4,1	20,0 18,3	— 120	30,13 27,54	— —	„ „
4,4 4,5 5,5	11,84 13,12 6,78	111 — 101	17,75 19,69 10,22	11,9 — —	„ „ „
6,5 7,2 8,0 11,9	11,19 5,06 11,84 11,19	105 118 112 105	16,78 7,85 17,64 16,78	4,5 8,3 — —	На катоде черный осадок с белыми пятнами Черный осадок на катоде „ „

Катодный выход по току характеризуется немонотонным изменением в зависимости от величины плотности тока, а осадки получаются низкого качества. Анодный выход по току выше 100%, что связано либо с химическим растворением алюминия, либо с образованием при растворении ионов алюминия с зарядом ниже 3. При отсутствии нитробензола осаждения не происходит. Очевидно, электролит, рекомендованный в работе [118], практически непригоден.

#### 4.1.5. Электролиты на основе четвертичных солей аммония

В 1928 году Кейес и Свонн [122, 123] предложили принципиально новый тип ванн для осаждения алюминия. Электролит представлял собой расплав, содержащий  $AlBr_3$ , и бромид тетраэтиламмония  $Et_4NBr$ . Такая система по своей природе ближе к электролитам-расплавам, чем к органическим растворам.

Дальнейшее изучение электролитов Кейеса и Свонна внесло большой вклад в развитие электроосаждения алюминия и было одним из наиболее плодотворных направлений. В работе [124] показано, что расплавленный солянокислый пиридин может растворять многие металлы и окислы металлов, образуя расплав, из которого некоторые металлы,

правда, за исключением алюминия, могут быть выделены электролизом. Эту работу продолжили Хёрли и Вьер [125], запатентовав ванну для осаждения алюминия (1946 г.), приготовленную сплавлением  $\text{AlCl}_3$  с бромидом этилпиридиния  $\text{EtPyBr}$ . Ванна может работать при температуре плавления электролита, но если электролит смешать с бензолом или толуолом, то можно получить ванну, работающую при комнатной температуре.

Аминоароматический электролит Хёрли и Вьера обладает очень хорошей электропроводностью, но подвержен электролитическому разложению [78] и очень чувствителен к влаге и кислороду. Осадки получались толщиной до нескольких десятых долей миллиметра.

Сафранек, Шикнер и Фауст [126] частично усовершенствовали эту ванну, применив органические добавки и наложение переменного тока на постоянный. Усовершенствованный электролит применялся в США для формирования волноводов, так как позволил получать осадки до 1 мм толщиной. Состав электролита [92] вес. %:

Расплав 1 М $\text{EtPyBr}$ и 2М $\text{AlCl}_3$	32
Толуол	67
Метил-трет-бутиловый эфир	1

Режим электролиза:  $i_k = 1.2 - 2.2 \text{ А/дм}^2$ ,  $t = 30^\circ\text{C}$ . перемешивание азотом. Электролит имел недостатки, отмеченные и для электролита Хёрли и Вьера. Ванна электролитически разлагается при высоких плотностях тока и при отклонении мольного соотношения  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{EtPyBr}$  от оптимального.

На кафедре химии МХТИ им. Менделеева разработан нетоксичный и безопасный в работе электролит, содержащий 58 вес. %  $\text{AlCl}_3$  и 42 вес. % хлорида тетраэтиламмония [127]. При смешивании компонентов происходит реакция, температура смеси достигает  $100 - 110^\circ\text{C}$ , смесь плавится. Электролит работает при температуре  $50 - 70^\circ\text{C}$  и плотности тока  $100 - 150 \text{ А/дм}^2$ . Аноды алюминиевые.

#### 4.1.6. Этилбромидный электролит

Первые работы по электроосаждению металлического алюминия из неводной органической среды были проведены В. А. Плотниковым в 1902 г. Ванна осаждения представляла собой раствор бромидов алюминия в этилбромиде [94]. Осадки получались темные, плохо сцепленные с основой. Паттен и Мотт [128] также изучали систему  $\text{AlBr}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ .

Они осаждали алюминий из 40 вес. %-ного раствора, но получить осадки не удалось. В дальнейшем этилбромидную ванну совершенствовали, добавляя в нее галогениды щелочных металлов. Добавка  $\text{KBr}$  и  $\text{NaBr}$  позволяла получить светлые игольчатые осадки.

Блу и Маферс [113] получили блестящие мелкокристаллические осадки на различных подложках из электролита, который приготавлился путем растворения алюминиевой фольги в этилбромиде с последующим добавлением бензола. Электролит отличался хорошей рассеивающей способностью. При плотности тока  $1,9 \text{ А/дм}^2$  катодный выход по току составлял 60—70%, а анодный — около 80%. Напряжение на ванне при этом было 3 В. Позже была предложена многокомпонентная система: смесь  $\text{AlBr}_3 + \text{AlCl}_3$  (1:1), растворенная в смеси растворителей: этилбромид + бензол + ксилол [114]. Приготовление электролита сопровождается бурным взаимодействием. При оптимальных условиях получают тонкие, хорошо сцепленные с основой осадки черного цвета, которые, однако, не удовлетворяли своим качеством. В ходе электролиза выделялся  $\text{HBr}$ . Все компоненты электролита тщательно обезвоживались, а в процессе эксплуатации ванны принимались меры к тому, чтобы предотвратить поглощение электролитом влаги из окружающего воздуха.

Существенным недостатком этилбромидных электролитов является необходимость тщательного обезвоживания солей и растворителей.

#### 4.1.7. Анилиновый электролит

В работах [129, 130] исследовано электроосаждение алюминия из электролитов на основе анилина и его производных (*N*-метиланилин, *N,N*-диметиланилин, *N,N*-диметил-*n*-толуидин).  $\text{AlBr}_3$  хорошо растворяется в перечисленных растворителях. Гладкие, блестящие, пластичные осадки, обладающие хорошей адгезией, были получены при электролизе 55 мол. % раствора  $\text{AlBr}_3$  в *N,N*-диметиланилине. Катодный выход по току составил 95%. С увеличением температуры катодный выход по току снижался, зависимость от концентрации носит более сложный характер. Качество осадка улучшается при наложении переменного тока на постоянный. Оптимальным является соотношение переменного и постоянного тока 2:3 и частота 60 Гц. В электролите установлено два комплекса  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  и  $\text{AlBr}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Первый комплекс выделен в чистом виде.

#### 4.1.8. Амино-эфирный электролит

Мензис и Солт [121] предложили электролит, представляющий собой раствор  $\text{AlCl}_3$  в смеси растворителей *n*-бутиламин и диэтиловый эфир. Ванна давала хорошие результаты, но была очень сложна в приготовлении: требовалась возгонка  $\text{AlCl}_3$  и полное исключение влаги из растворителя.

Осадки, полученные из амино-эфирной ванны, имеют высокие внутренние напряжения склонны к отслаиванию. Катодный выход по току повышается с увеличением плотности тока до 79%. Электролиз растворов технического  $\text{AlCl}_3$  приводит к образованию только черных осадков неметаллического характера.

Морфи и Домас [131] также сообщили об осаждении алюминия из этой системы, однако Бреннер [78] и некоторые другие авторы не смогли воспроизвести их результаты.

#### 4.2. ИНДИИ

Индий обычно осаждают из растворов на основе глицерина при очень высоких плотностях тока 2000—5000  $\text{A}/\text{дм}^2$ . В этих условиях индий и его сплавы осаждаются в жидком состоянии. Образования губки, рыхлых осадков или дендритов не наблюдалось. Выход по току составлял 20—25%. Скорость осаждения — несколько миллиметров в минуту [39]. В работе [132] исследовано катодное осаждение и анодное растворение индия из расплавов хлорида индия в ацетамиде. В 0,1—0,2 М растворах  $\text{InCl}_3$  при  $i \geq 10^{-2}$   $\text{A}/\text{дм}^2$  выход по току близок к 100%, ( $t=120^\circ\text{C}$ ). При более низких плотностях тока и концентрациях электролита на катоде наблюдалось выделение водорода и выход по току индия снижался. Из стационарных поляризационных измерений установлено, что замедленной стадией реакции является присоединение первого электрона в катодном процессе.

Рассеивающая способность электролита достаточно велика. Так, например, если принять количество металла, осажденного на наиболее близком к аноду участке, за 100%, то при увеличении расстояния на 10, 20, 30 мм на катоде осаждается 90, 86, 84% индия, соответственно. Электролит рекомендуется для электроосаждения индия на германии для создания омического контакта *p*-типа и поверхностно-барьерного перехода *n*-типа.

В работах [133, 134] осаждение индия изучено из глицериновых электролитов. Сдвиг равновесного потенциала в отрицательную сторону при увеличении концентрации щелочи

указывает на существование в растворе комплексных ионов индия состава  $[\text{In}(\text{OH})_4]^-$ . Высокий наклон анодной поляризационной кривой авторы связывают с пассивацией поверхности электрода, что не позволяет сделать вывод о механизме анодного процесса. Катодный процесс, как считают авторы, протекает стадийно с замедленным присоединением последнего электрона. Этот факт объясняется устойчивостью одновалентных ионов индия в глицериновом растворе.

### 5. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ГЕРМАНИЯ

#### 5.1. ГЕРМАНИИ

Осаждение слоев германия проводилось из растворов спиртов. В работе [135] проведено осаждение германия из 10%-ного раствора хлорида германия в метаноле при  $i = 0,3$   $\text{A}/\text{дм}^2$ , а в работе [136—139] германий получен из растворов многоатомных спиртов: этиленгликоля, пропиленгликоля, глицерина. Электролиз сопровождался выделением тепла, поэтому электролит необходимо охлаждать до температуры  $20^\circ\text{C}$ , поскольку эта температура является оптимальной. Левинскене и Симанавичус [137] в результате исследований пришли к выводу, что наиболее перспективными растворителями для электроосаждения германия являются этиленгликоль и пропиленгликоль. В качестве электролита обычно используется 5—10%-ный раствор хлорида германия в соответствующем спирте, плотность тока 0,3—0,5  $\text{A}/\text{дм}^2$ , толщина осадков до 30 мкм.

#### 5.2. СВИНЕЦ

Электроосаждение свинца можно осуществить из растворов на основе жидкого аммиака [140], ацетонитрильных, диметилформамидных, диметилсульфоксидных растворов [142].

В работе [141] исследовано электроосаждение ряда металлов Pb, Zr, Se, образующих полианионы в жидком аммиаке со щелочными металлами. В качестве электролита для электроосаждения свинца использовали раствор йодида или ацетата свинца в жидком аммиаке, кислотность раствора регулировалась добавками амида натрия или нитрата аммония. Предполагалось, что в этих электролитах свинец может образовываться как на катоде, так и на аноде из свинцовой фольги. При  $i_a = 0,22—0,26$   $\text{A}/\text{дм}^2$  на аноде образуется

желто-белый осадок, катод выглядит слегка протравленным. При использовании  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  в щелочном растворе на катоде образуется кристаллический осадок с плохой адгезией, на аноде — желто-белый осадок. В кислом растворе на катоде получен черный осадок с плохой адгезией, на аноде — такой же осадок, что и в щелочном растворе.

Свинец может быть осажден и из апротонных растворителей. В работе [141] исследовался процесс его выделения из кислых растворов в диметилформамиде, диметилсульфоксиде и ацетонитриле. Состав раствора: 1 М —  $\text{HClO}_4$  и 99 г/л — ацетата свинца. Свинец осаждался на свинец, железо и платину при плотности тока 0,5—8,0 А/дм<sup>2</sup> при отношении площади катода к площади анода 1:4. Скорость разряда зависит от природы органического растворителя и уменьшается при переходе от ацетонитрила к диметилсульфоксиду. Основными факторами, влияющими на скорость процесса, являются энергия связи между ионом и растворителем и ингибирующая адсорбция компонентов электролита на поверхности электрода. Кроме того, скорость процесса коррелирует с координирующей способностью растворителя. Повышение температуры электролита вызывает возрастание скорости процесса, причем наиболее сильное — в диметилсульфоксиде, затем в диметилформамиде и ацетонитриле.

Состояние поверхности и материал электрода также влияют на скорость процесса, так как изменяется хемосорбционная способность электрода, которая растет в ряду  $\text{Pb} < \text{Fe} < \text{Pt}$ .

## 6. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ МЫШЬЯКА

### 6.1. СУРЬМА

Электроосаждение сурьмы было изучено И. Г. Ерусалимчиком и Е. А. Ефимовым [132] из растворов на основе ацетамида. Катодное выделение из растворов  $\text{SbF}_3$  и  $\text{SbF}_3 + \text{NH}_4\text{F}$  в ацетамиде происходит в результате непосредственного разряда простых сольватированных ионов  $\text{Sb}^{3+}$ . Отмечено, что в растворе образуются сурьмянофторидные комплексы, которые не являются электрохимически активными, а присутствие  $\text{NH}_4\text{F}$  лишь снижает равновесную концентрацию ионов  $\text{Sb}^{3+}$  в электролите. Качество катодных осадков в работе не рассматривалось. Предполагается, что на поверхности электрода возможна адсорбция специфического амидного сое-

динения, оказывающего тормозящее влияние в момент включения тока. Положительные результаты получены при осаждении сурьмы из раствора хлорида сурьмы в пиридине [143].

## 7. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ СЕЛЕНА

### 7.1. ТЕЛЛУР

Электроосаждение теллура изучено из спиртовых [144, 145], этиленгликолевых [146], уксуснокислых растворов [147—150].

Электроосаждение теллура из уксуснокислого раствора на электродах из графита, угля и платины происходит при низких плотностях тока. В интервале плотностей тока 0,1—0,5 А/дм<sup>2</sup> из электролита состава 0,5 моль/л  $\text{TeCl}_4$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  на графитовом катоде после 40—60 мин электролиза осаждается неравномерный слой теллура. Если электролиз прекратить и вынуть электрод, то оставшийся на поверхности электрода слой жидкости приобретает красный цвет. Авторы связывают это с тем, что в процессе электролиза ионы  $\text{Te}^{4+}$  восстанавливаются до  $\text{Te}^{2+}$ , которые способны окисляться на воздухе до  $\text{Te}_2^{2-}$ .

При плотности тока 35—40 А/дм<sup>2</sup> на отдельных частях катода происходит образование рыхлых осадков. При плотностях тока 1—3 А/дм<sup>2</sup> и концентрации теллура 0,5—1 моль/л, при температуре от 0 до 25 °С поверхность катода покрывается металлическим слоем. Он хорошо сцеплен с подложкой, трудно снимается с катода. При плотности тока выше 2 А/дм<sup>2</sup> и температуре 25—30 °С на катоде осаждается смесь металлического и черного порошкообразного теллура. Если в качестве катода используется платина, то теллур осаждается в виде темно-серого слоистого осадка, который при высоких плотностях тока отслаивается и осыпается с поверхности катода. В электролитическом теллуре, по-видимому, присутствует хлорид теллура  $\text{TeCl}_2$ .

### 7.2. СЕЛЕН

В литературе не имеется данных по электроосаждению селена из апротонных органических растворителей. В работе [140] сообщается об электроосаждении селена из растворов на основе жидкого аммиака. Селен выделялся на аноде в виде порошка.

## 8. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ МЕДИ

### 8.1. МЕДЬ

Электроосаждение меди можно проводить, используя большое количество различного рода растворителей: жидкий аммиак, пиридин, формамид, ацетон, этиленгликоль и другие.

Электроосаждение меди из растворов, в которых присутствовали хлориды закисной и окисной меди, а также хлорид лития, изучено С. В. Горбачевым и Н. А. Зотовым [151—156]. Электроосаждение проводилось из метанола, пропанола, уксусной кислоты и пиридина.

С помощью спектрофотометрических измерений и наблюдения изменения растворимости хлоридов меди в присутствии хлорида лития авторы доказали образование хлоридных комплексов меди. На образование комплексов также указывает смещение потенциала медного электрода в отрицательную сторону в растворе хлористой меди при введении в раствор хлорида лития [152].

В работе [154] изучено восстановление меди из метанольных растворов, содержащих 0,005—0,1 моль/л  $\text{CuCl}_2$ , 0,008—0,02 моль/л  $\text{CuCl}$ , 0,4—1 моль/л  $\text{LiCl}$  при  $i_k = 0,5\text{—}2,0$  А/дм<sup>2</sup>. Как указывают авторы, восстановление меди происходит только из ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{+2}$ . Комплексные ионы, образующиеся в растворе в присутствии  $\text{LiCl}$  непосредственного участия в восстановлении не принимают. Это связано с повышенной стабильностью комплексных ионов в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью. Избыток  $\text{LiCl}$  понижает скорость электрокристаллизации меди. В работе [151] первоначально были сделаны предположения о том, что восстановление  $\text{CuCl}$  до  $\text{Cu}$  ( $i_{1-0}$ ) и окисление  $\text{CuCl}$  до  $\text{CuCl}_2$  ( $i_{2-1}$ ) идет примерно с одинаковой скоростью. Однако в метанольных растворах  $i_{\text{Cu}} \gg i_{1-2}$ , что позволяет сделать вывод об участии в разряде одно- и двухвалентных ионов. Величина предельного тока выделения меди при постоянной концентрации хлорида лития (0,4 М) возрастает с увеличением суммарной концентрации  $\text{CuCl} + \text{CuCl}_2$  и снижается при увеличении концентрации  $\text{LiCl}$ . Предельный ток является диффузионным. Рассчитаны величины парциальных катодных предельных токов для  $\text{CuCl}$  и  $\text{CuCl}_2$ .

Изучению выделения меди из пропанольных растворов посвящены работы [151—155]. В окислительно-восстановительную систему, состоящую из  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{CuCl}$ , вводили хлорид лития. Восстановление меди происходит в две ступени. Аналогичный характер восстановления меди из водных растворов в присутствии соляной кислоты, бромидов, хлоридов и аммиака был обнаружен в работах [157, 158].

При введении в электролит хлорида лития и увеличении его концентрации скорость восстановления меди значительно снижается [153]. Это явление объяснено образованием анионов  $\text{CuCl}_3^-$  и  $\text{CuCl}_4^{2-}$ , которые не принимают участия в восстановлении, так как сами не разряжаются [152]. Было выяснено участие  $\text{CuCl}^+$  в катодном восстановлении меди путем введения нитрата меди. Скорость процесса возрастала. Авторы сделали вывод об участии в процессе восстановления только ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cu}^+$ . Но в последующей работе указывается на возможность участия комплексных ионов меди при осаждении из пропанольных растворов.

Изучение электроосаждения меди из растворов, содержащих 0,01—0,1 моль/л  $\text{CuCl}_2$ , 0,01—0,04 моль/л  $\text{CuCl}$ , 0,4—1,5 моль/л  $\text{LiCl}$  в уксусной кислоте и пиридине, проведено в работе [156]. Повышение концентрации хлорида лития от 0,4 до 1,5 моль/л вызывает снижение скорости электроосаждения.

В пиридине при температуре ниже 40 °С осаждения меди при поляризации ниже 1,5 В не происходило. При 60 °С осаждение начинается при поляризации 0,5 В. Авторы предполагают, что скорость осаждения тормозится продуктами первой ступени восстановления, так как хлорид одновалентной меди слабо растворим в пиридине в присутствии  $\text{CuCl}_2$ . Влияние хлорида лития в этом электролите не определялось.

Наиболее полно результаты работ С. В. Горбачева и Н. А. Зотова сформулированы в работе [152]. Авторы отмечают, что во всех изученных растворителях, т. е. метиловом, этиловом и пропиловом спиртах, в пиридине и уксусной кислоте происходит образование хлоридных комплексов меди. Восстановление меди происходит в две стадии: первая стадия — восстановление двухвалентной меди до одновалентной и вторая — восстановление одновалентной меди до металла. Наиболее сильно двухстадийность процесса восстановления выражена в растворах с большим содержанием хлорида лития. В этом случае скорость реакции является сравнительно низкой. Эти явления объясняются процессами

комплексобразования, связанными с образованием ионов  $\text{CuCl}^+$ ,  $\text{CuCl}_2^-$  и  $\text{CuCl}_4^{2-}$ . Увеличение концентрации хлорида лития приводит к образованию отрицательно заряженных комплексов. Отрицательное влияние хлорида лития на скорость разряда авторы объясняют тем, что в реакции принимают участие только положительно заряженные ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и, возможно,  $\text{CuCl}^+$ .

В работе [151] определена энергия активации процесса восстановления меди из уксусной кислоты, пропанола и пиридина. Были получены очень низкие значения (1,5—4,0 ккал/моль), что характеризует концентрационную поляризацию.

Марковым [159] исследована катодная поляризация при осаждении меди из растворов хлорида меди (I) в метиловом, этиловом и изопропиловом спиртах методом стационарных поляризационных кривых. Имея внешнее сходство, поляризационные кривые отличаются величиной перенапряжения и предельной плотности тока. Изменение величины предельной плотности тока при замене растворителя автор объясняет изменением вязкости среды. Зависимости, построенные в координатах  $\eta - \lg(1 - i/i_{\text{пр}})$ , дают угол наклона 60 мВ, имеется линейная зависимость предельного тока от концентрации хлористой меди, что позволяет сделать вывод о диффузионном характере процесса электроосаждения меди.

Отмечается, что в области предельной плотности тока образуются красно-бурые осадки губчатой формы. При образовании тонких слоев 10—100 мкм осадки мелкокристаллические, затем структура осадка укрупняется и со временем образуются дендриты. Если сравнить осадки, полученные в воде, метиловом и этиловом спиртах при одинаковых условиях, то можно сделать вывод, что с уменьшением диэлектрической постоянной растворителя усиливается тенденция к уменьшению размера зерна.

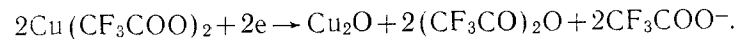
В работе [160] проведено исследование осаждения меди из безводных диметилформамидных растворов и изучен характер осадка. В зависимости от плотности тока происходит дендрито- и нитеобразование. Решающим фактором дендритообразования является малая величина токов обмена и малая электропроводность растворов.

Татзуко и сотр. [161—163] изучено электроосаждение меди из трифторацетатных растворов в формамиде и диметилформамиде. В формамиде блестящие и гладкие осадки меди со 100%-ным выходом по току получают при кон-

центрации  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2$  — 200 г/л и  $i_k = 2$ —10 А/дм<sup>2</sup>. В интервале концентраций трифторацетата меди от 20 до 400 г/л и плотностей тока от 3 до 16 А/дм<sup>2</sup> выход по току не зависит от концентрации соли и близок к 100%.

Гладкие и светлые осадки меди были получены в широкой области плотностей тока при концентрации  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2$  до 400 г/л и  $t = 40^\circ\text{C}$ . Установлены области получения качественных покрытий в зависимости от концентрации фторацетата меди и температуры.

Из диметилформамида медь осаждается слоями до 5 мкм толщиной при плотности тока в пределах от 0,5 до 14,0 А/дм<sup>2</sup>  $t = 40$ — $60^\circ\text{C}$ . Катодный выход по току достигает 75%. Во время электролиза газ не выделяется, но на катоде образуется осадок желто-коричневого цвета. Элементарный анализ показал, что в его состав входит: С — 6,89%, Н — 1,56%, N — 0,88%, Cu — 55%, остальное — кислород. Преимущественно это  $\text{Cu}_2\text{O}$ , образующийся по реакции



Катодный выход по току можно повысить введением в раствор лимонной кислоты. Светлое и блестящее покрытие образуется при  $i_k = 2,0$ —11,0 А/дм<sup>2</sup> при концентрации  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2$  — 500 г/л, лимонной кислоты — 200 г/л при температуре — $60^\circ\text{C}$ . Осадок компактнее при более высокой концентрации и температуре.

Кинетические характеристики процесса электроосаждения меди из трифторацетатных растворов в формамиде и диметилформамиде были определены в работах [161—163]. На поляризационных кривых наблюдается тафелевский участок в следующих интервалах плотностей тока: при  $t = 30^\circ\text{C}$  0,7—1,5 А/дм<sup>2</sup>, при  $t = 40^\circ\text{C}$  0,8—2,0 А/дм<sup>2</sup>, при  $t = 50^\circ\text{C}$  0,9—3,5 А/дм<sup>2</sup>. Определены токи обмена в зависимости от концентрации солей и температуры (0,6 А/дм<sup>2</sup> при  $t = 40^\circ\text{C}$  и концентрации  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2 = 0,7$  М/л). Коэффициент переноса  $\alpha_k \approx 0,7$ .

В формамидных растворах величина токов обмена выше.

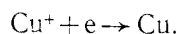
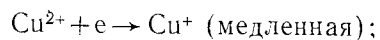
Энергия активации в электролитах с содержанием трифторацетата меди 100, 200 и 400 г/л при высоких плотностях тока составляет 3,5; 2,86; 2,46 ккал/моль, соответственно.

Скорость электроосаждения в интервале плотностей тока 0,8—2,3 А/дм<sup>2</sup> контролируется стадией переноса [161].

Аналогичные исследования были проведены в электролитах на основе диметилформамида [162].



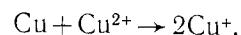
Осаждение меди из электролита, содержащего 100 г/л трифторацетата и 200 г/л лимонной кислоты, в диметилформамиде происходит в две ступени:



В работах [164, 165] исследовано электроосаждение меди на вращающемся дисковом медном электроде из растворов бензолсульфоната меди в диметилформамиде в присутствии бензолсульфокислоты (БСК). Катодный процесс выделения меди протекает с высоким перенапряжением, так как медный электрод в диметилформамиде пассивируется. Выделение меди происходит при перенапряжении 400—500 мВ. При добавлении БСК на начальном участке поляризационной кривой скорость процесса контролируется скоростью переноса заряда, так как ток не зависит от скорости вращения электрода. Авторы считают, что в этом случае разряжаются комплексные ионы меди состава  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_4]^{2-}$ , скорость разряда которых значительно выше, чем сольватированных ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . При наличии свободной БСК разряжаются комплексные ионы с участием адсорбированных на электроде анионов БСК. Наличие адсорбционного слоя снижает энергию активации разряда в результате облегчения процесса переноса иона меди из комплекса в адсорбционный слой.

Катодное выделение меди из перхлоратных растворов меди в ацетонитриле и диметилформамиде на Pt-микроэлектроде исследовано С. Г. Бялзозор [166—171].

В работе [168] автор обращает внимание на низкий выход по току меди, равный ~76% в ацетонитриле и ~62% в диметилформамиде. Низкий выход по току объясняется растворением меди по реакции



При выделении меди из ацетонитрила на хроновольтамперометрической кривой имеются две катодные волны, что приписывается двухстадийности процесса разряда ионов меди.

На катодной хронопотенциограмме при выделении меди из диметилформамида имеются две волны, а в ацетонитриле — три.

В работах получено низкое значение коэффициентов пе-

реноса в диметилформамиде  $\alpha_K = 0,26$  и более высокое в ацетонитриле  $\alpha_K = 0,45—0,76$ .

## 8.2. СЕРЕБРО. ЗОЛОТО

Электроосаждение серебра из электролитов на основе ароматических растворителей изучено в работах Плотникова [99].

При электролизе системы  $\text{AgBr}—\text{AlBr}_3$  в бензоле и толуоле с серебряным или медным анодом на катоде выделено серебро в виде дендритов, спадающих с поверхности.

Плотный слой серебра осажден из системы  $\text{AgBr}—\text{AlBr}_3$  в толуоле с серебряным анодом при плотности тока 2—2,5 А/дм<sup>2</sup>. Выход по току составил 98—100%, толщина покрытия достигала 0,5 мм.

Качественные слои серебра осаждаются из ксилольного электролита, максимальная толщина—0,5—1 мм, иногда образуются дендриты, но лишь у нижнего края электрода. Выход по току составляет 98—99%.

При электроосаждении серебра из электролитов на основе ароматических углеводородов (бензола, толуола и ксилола) наблюдается проявление влияния растворителя на качество осадка. С увеличением количества метильных групп наблюдается улучшение качества катодного осадка. Очевидно, качество осадка зависит от структуры, концентрации и устойчивости комплексных ионов, а структура комплексов, в свою очередь, зависит от величины электромагнитного момента и характера диполей.

Блестящие осадки серебра можно получить из растворов его солей в жидкости Диверса ( $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3$ ) при 0°C и плотности тока 0,4 мА/см<sup>2</sup>. Выход по току составил 65% [38].

Электроосаждение серебра из диметилформамидных растворов бромида серебра исследовано в работе [163]. Для приготовления электролита растворяли бромид серебра и бромид аммония. Установлено, что ион аммония снижает катодную поляризацию, а растворимость бромида серебра повышается до 1,75 М. Кондуктометрическим и потенциометрическими методами исследовано комплексообразование ионов серебра с бромид-ионами. При постепенном добавлении бромида аммония к нитрату серебра вначале выпадает осадок бромида серебра, который растворяется в электролите с соотношением концентраций  $[\text{AgNO}_3]/[\text{NH}_4\text{Br}] = 2$ , что соответствует образованию комплексного аниона  $\text{AgBr}_2^-$ .

Крупнокристаллические осадки серебра можно получить из растворов нитрата серебра в спиртах, эфирах и нитрилах, мелкокристаллические — из растворов в пиридине, формамиде или из растворов  $\text{NH}_4\text{AgI}_2$  в этиленdiamине, формамиде, фурфуроле [172]. Для крупнокристаллических осадков размер зерна уменьшается при снижении концентрации соли и повышении плотности тока, что характерно для систем с простыми ионами. Пиридиновые растворы близки по своим свойствам к цианистым.

Катодное выделение золота можно провести из раствора  $\text{HAuCl}_4$  в ацетамиде [132]. Если в растворе отсутствует избыток хлорид-ионов, то наблюдается склонность к образованию губчатых осадков. Катодный процесс тормозится пассивацией катода, обусловленной образованием на поверхности амидного соединения.

## 9. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ЦИНКА

### 9.1. ЦИНК

В литературе имеется ряд работ, в которых рассматривается электроосаждение цинка, а также особенности кинетики восстановления цинка из органических растворителей.

В работах С. Г. Бяллезор [166—171] изучено электроосаждение цинка из концентрированных и разбавленных перхлоратных растворов в диметилформамиде и ацетонитриле. Установлено, что при медленной поляризации разбавленных растворов (0,01 М) в ацетонитриле не наблюдается выделения металла. При высоких концентрациях соли ( $>0,01$  М) осаждение цинка происходит в виде мелкодисперсных порошков темного цвета. Для поляризационных кривых выделения цинка из диметилформамида и ацетонитрила соблюдается уравнение Тафеля. Полученные низкие значения коэффициента переноса ( $\alpha_k=0,06$ ) и большое перенапряжение свидетельствуют о затруднениях в электрокристаллизации и необратимости процесса. Затруднения в кристаллизации автор связывает с различием кристаллических решеток цинка и подложки (Pt). Процесс электроосаждения ускоряется после образования на поверхности катода значительного количества плотного цинкового слоя. Предполагается, что од-

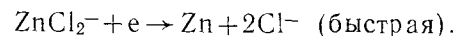
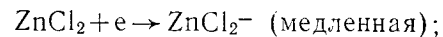
новременно происходит восстановление адсорбированных и диффундирующих ионов.

Кинетика электроосаждения цинка из диметилформамидных и диметилацетамидных растворов рассмотрена в работах [173—178]. В [173] исследованы особенности электрохимического поведения цинка в борфторидных электролитах, содержащих 0—0,2 М хлорида цинка и 1,2 М тетрафторбората аммония. Катодный процесс в этих системах протекает с заметной скоростью, в результате на катоде можно получить осадки цинка удовлетворительного качества. Перемешивание электролита увеличивает скорость катодного процесса. Это явление, а также линейная зависимость предельного катодного тока от концентрации хлорида цинка указывают на диффузионный характер предельного катодного тока. Исследование влияния концентрации тетрафторбората аммония показало, что скорость катодного процесса практически не зависит от его концентрации (концентрация хлорида цинка поддерживалась постоянной — 0,2 М). Величина предельного тока незначительно снижается при увеличении концентрации тетрафторбората аммония. Это, по-видимому, связано с существованием предшествующих химических реакций, в данном случае — диссоциации хлоридно-фторборатного комплекса цинка. На образование комплексов указывает качественное изменение УФ-спектров поглощения диметилацетамидных растворов хлорида цинка при введении в них тетрафторбората аммония и отсутствие обменной реакции между ионами хлора и аммония, в результате которой должен был бы образоваться нерастворимый в диметилацетамиде хлорид аммония. Коэффициент переноса, найденный по тафелевскому участку поляризационной кривой, составил 0,5. Порядок катодной реакции, определенный из зависимости  $\lg i(1-i/i_{\text{пр}})$  от  $\lg[\text{ZnCl}_2]$ , равен 1. В области высоких катодных перенапряжений (при  $\varphi > -1,2$  В) на процесс разряда цинка начинает накладываться процесс восстановления катиона аммония, что обнаруживается по выделению газа на катоде.

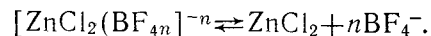
Скорость анодного процесса не зависит от перемешивания. Анодные кривые в области плотностей тока от 0,1 до 3,5 А/дм<sup>2</sup> имеют хорошо выраженные тафелевские участки с наклоном 40 мВ. Коэффициент переноса в анодном процессе 0,5.

На основании полученных экспериментальных данных авторы предполагают следующий вероятный механизм про-

цесса разряда — ионизации цинка в борфторидных ацетамидных растворах:



Электрохимически активный хлорид цинка образуется по предшествующей химической реакции диссоциации комплекса



В работах [175, 176] исследовано электрохимическое поведение цинка в хлоридных растворах в диметилацетамиде. Исследование проводилось методом снятия поляризационных кривых. Поляризационные кривые имеют несимметричные катодные и анодные ветви. Несимметричность возрастает с уменьшением концентрации воды в растворителе (от 31,7 до  $10^{-2}$  моль/л). Углы наклона катодных поляризационных кривых резко возрастают с уменьшением содержания воды от 52 мВ для  $[\text{H}_2\text{O}] = 31,7$  моль/л до 316 мВ — для безводного растворителя. В безводном растворителе катодный процесс протекает с малой скоростью. Увеличение концентрации воды в растворителе резко уменьшает потенциальный барьер для разряда ионов цинка, увеличивая его для ионизации.

Авторы высказывают предположение, что низкая скорость катодного процесса в безводном диметилацетамиде связана с существованием отрицательно заряженных комплексов цинка, которые практически не разряжаются либо из-за их прочности, либо из-за электростатического отталкивания от одноименно заряженной поверхности электрода. Второе предположение наиболее вероятно, так как при введении воды в растворитель молекулы ее, обладая более высоким дипольным моментом ( $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 81$ ;  $\epsilon_{\text{DMA}} = 36,7$ ), снижают заряд комплекса, вытесняя хлорид-ионы из внутренней сферы и образуют электрохимически активные частицы.

Исследование состава комплексов  $\text{ZnCl}_2$  в диметилацетамиде, а также в диметилформамиде было проведено в работе [174]. Кондуктометрическое титрование хлорида цинка хлоридом лития указывает на возможность образования хлоридных комплексов цинка.

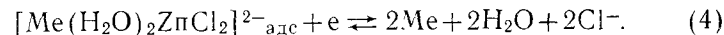
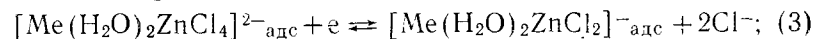
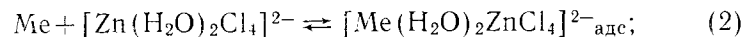
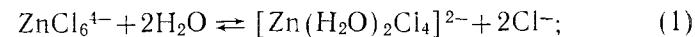
Спектрофотометрическое исследование растворов хлорида цинка в диметилформамиде и диметилацетамиде выявило две полосы поглощения с максимумами на 275 и 330 нм. Добавки хлорида лития в растворы хлорида цинка

вызывают изменение интенсивности этих полос. Для определения состава комплексов использовался метод переменных отношений. Эти данные, а также результаты потенциометрического и кондуктометрического изучения подтверждают образование в растворах комплексных ионов состава  $\text{ZnCl}_3^-$ ,  $\text{ZnCl}_4^{2-}$ ,  $\text{ZnCl}_6^{4-}$ . При введении воды в растворы происходит разрушение комплекса  $\text{ZnCl}_6^{4-}$ , образование смешанных хлораквокомплексов. На реальность существования такого процесса указывает изменение равновесного потенциала цинкового электрода в зависимости от содержания воды [175].

В работе [176] определены коэффициенты переноса для катодного и анодного процессов методом расчета по уравнениям замедленного разряда. Для процесса разряда-ионизации цинка в диметилацетамидных растворах наблюдается сближение  $\alpha$  и  $\beta$  с увеличением содержания воды в растворителе. Коэффициенты переноса, полученные в богатых водой растворах, близки к величинам, полученным для водных растворов.

Увеличение содержания воды приводит к снижению энергии активации в катодном процессе, а также к последовательной смене механизма процесса разряда ионов цинка.

Исследование влияния концентрации хлорида лития проводилось в растворах, содержащих  $\text{ZnCl}_2 = 0,15$  моль/л. Концентрация хлорида лития изменялась от 0 до 1,3 моль/л. При отношении  $[\text{Cl}^-]/[\text{Zn}^{2+}] \geq 6$  имеется нулевой порядок по ионам хлора в катодном процессе и шестой — в анодном. При отношении  $[\text{Cl}^-]/[\text{Zn}^{2+}] < 6$  порядок катодной и анодной реакций резко изменяется. В работе высказано предположение о возможном механизме разряда-ионизации цинка в диметилацетамидных растворах при отношении  $[\text{Cl}^-]/[\text{Zn}^{2+}] \geq 6$ . В этих условиях термодинамически устойчивым является комплекс  $\text{ZnCl}_6^{4-}$ , существование которого было доказано в работе [176]. Разряд-ионизация цинка осуществляется по следующей схеме:



В присутствии воды происходит ее взаимодействие с комплексом  $\text{ZnCl}_6^{4-}$ , в результате чего снижается заряд

комплекса, и он адсорбируется на поверхности электрода. Дальше следует реакция стадийного восстановления адсорбированного комплекса по «мостиковому» механизму, аква-лиганды выполняют роль «мостиковых» групп. Замедленной стадией в катодном и анодном процессах является реакция перехода (3). Катодный процесс протекает на заблокированной адсорбированным комплексом поверхности, а анодный — на свободной.

При отношении концентраций  $[Cl^-]/[Zn^{2+}] < 6$  и концентрации  $H_2O$  больше 4 моль/л механизм разряда-ионизации меняется, возможно протекает при участии других аква- и хлоркомплексов.

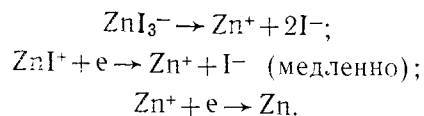
Аналогом диметилацетамида является диметилформамид. Работа [178] посвящена исследованию поведения цинкового электрода в хлоридных водно-диметилформамидных растворах.

Основные закономерности, полученные для реакции разряда-ионизации в диметилацетамидных растворах, справедливы и для диметилформамидных растворов.

Разряд-ионизация в хлоридных растворах в ДМФ происходит, как и в ДМА, стадийно, с замедленным присоединением первого электрона в катодном процессе при участии комплексного иона  $ZnCl_6^{4-}$ .

В отличие от хлоридных растворов в йодидных растворах наблюдаются более высокие значения токов обмена и значительное различие в коэффициентах переноса [177]. Наклоны тафелевских участков поляризационных кривых в области перенапряжений  $\pm 50$  мВ составляют 120 мВ — для катодного, 40 мВ — для анодных процессов. Это позволяет сделать вывод о стадийном протекании электродного процесса с замедленным присоединением первого электрона при  $\alpha = \beta = 0,5$ .

Предложен механизм реакции на цинковом электроде в области преобладания комплекса  $ZnI_3^-$ . Процесс протекает по следующей схеме:



Порядок реакции по равновесной концентрации иодида в катодном процессе — 2, в анодном — 1.

В работах [179, 180] исследовано электроосаждение цинка из водно-этанольного и этанольного растворов. Растворы готовились растворением хлорида цинка.

Авторы обратили внимание на высокий выход по току катодного продукта. При действии воды катодный продукт разлагается, при этом вес его приближается к теоретическому. Высказано предположение об образовании цинкорганического вещества на катоде — продукта взаимодействия свежееосажденного цинка с этанолом.

В присутствии ионов  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $I^-$ , по-видимому, осаждаются смешанные этилцинкаты типа  $NaZn(C_2H_5)_3$ .

При замене хлорида лития, используемого в качестве добавки на  $NaCl$ , резко изменяется значение выходов по току. При введении  $KCl$  он увеличивался в 3 раза, но с увеличением температуры падал. Повышение содержания воды влечет снижение выхода по току за счет разрушения катодного продукта.

## 9.2. КАДМИЙ

Кадмий сравнительно легко осаждается из многих органических растворителей, так как обладает достаточно высоким положительным потенциалом. Однако, как показывают исследования, получение осадков высокого качества и достаточной толщины представляет значительные трудности.

Электроосаждение кадмия из йодистых диметилформамидных растворов было изучено в работах Менцис и сотр. [172, 181—183]. Исследовано влияние плотности тока, температуры электролита и различных добавок: этилендиамина, иодида калия и солей йодистого тетраалкиламмония (табл. 12). Качественные кадмиевые осадки могут быть получены из растворов  $CdI_2$  в диметилформамиде с добавками ионидов тетраалкиламмониевых солей. Качество осадков зависит от природы радикала тетраалкиламмония. Было изучено влияние концентрации йодистого тетраалкиламмония на качество кадмиевых осадков. При концентрации  $[(C_4H_9)_4N]CdI_4$  0,4 моль/1000 г ДМФ были получены хорошие покрытия с максимальной толщиной 120 мкм ( $i_k = 20—25$  А/дм<sup>2</sup>). Из других добавок наиболее перспективной является тетрапропиламмоний иодид, при  $i_k = 2,5—3,0$  А/дм<sup>2</sup> получен плотный зернистый слой. Во всех опытах анодный выход по току составил 100%, кроме ванны с добавками йодистого калия (см. табл. 12). Осаждение вели на кадмиевую подложку, замена ее на медную вела к снижению

качества покрытия (для системы  $\text{CdI}_2$ —ДМФ). При низких плотностях тока осадки кадмия характеризуются ориентацией кристаллов к подложке, а при плотностях тока выше некоторой критической величины образуются мелкокристаллические осадки. Величина критической плотности тока увеличивается с повышением температуры и не зависит от концентрации кадмия в растворе. Наличие критической плотности тока связывается с адсорбцией катионов электролита  $\text{K}^+$  или  $(\text{C}_4\text{H}_5)\text{N}^+$  на поверхности электрода.

В работах [182, 183] предполагается, что выделение кадмия из иодидных растворов в ДМФ происходит с участием иодидных комплексов состава  $[\text{CdI}_{2+x}]^{x-}$ . При малых перенапряжениях разряжаются простые сольватированные ионы кадмия, возникающие в результате химической реакции диссоциации комплекса, при больших перенапряжениях скорость процесса определяется разрядом комплексов. Оптимальным соотношением между молярными концентрациями иодида кадмия и тетрабутиламмоний-иодида является 1:2, что соответствует образованию комплексных ионов  $\text{CdI}_4^{2-}$ .

В работах [184—186] также изучено электроосаждение кадмия из раствора 0,05М  $\text{CdI}_2$ +1 МКІ в диметилформамиде. Авторы предполагают образование иодидного комплекса состава  $\text{CdI}_4^{2-}$ . Комплексная соль лучше растворяется в диметилформамиде, чем простой иодид калия. Кроме того, предполагается, что ионы кадмия способны образовывать комплексы с молекулами диметилформамида.

Изучение адсорбции  $\text{I}^-$  и ДМФ [184] методом снятия электрокапиллярных кривых в растворах 0,1 моль  $\text{CdI}_2$ +1 моль КІ в смесях диметилформамида с водой (от 1 до 55 моль/л) показало, что ионы  $\text{I}^-$  смещают максимум электрокапиллярной кривой в сторону отрицательных значений потенциала, а адсорбция молекул диметилформамида вызывает смещение максимума электрокапиллярной кривой в сторону положительных значений потенциала. При совместном присутствии ДМФ и  $\text{I}^-$  происходит взаимное усиление адсорбции. Авторы делают вывод о возможном образовании на электроде довольно плотного слоя из адсорбированных иодид-ионов и молекул диметилформамида. Следствием адсорбции является высокая электрохимическая поляризация, которой сопровождается электроосаждение кадмия из иодидных диметилформамидных растворов. Предельный ток на поляризационных кривых носит адсорбционный характер и ниже, чем в водной среде. При введении воды в раствори-

тель наблюдается смещение равновесного потенциала в положительную сторону, повышение предельной плотности тока и уменьшение катодной поляризации.

В работах [187, 188] исследовано влияние анионов  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и катиона  $\text{NH}_4^+$  на электроосаждение кадмия. Наиболее качественные осадки были получены из электролитов, содержащих соли аммония. Из электролита 2,34 н.  $\text{CdI}_2$ ; 0,3 н.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  получаются мелкокристаллические осадки в диапазоне температур 50—100 °С с выходом по току 100%. Поляризация при введении хлорида и роданида аммония снижается до 30—40 мВ. В бромидных растворах в диметилформамиде установлено образование бромидных комплексов кадмия более устойчивых, чем в воде [188], что можно объяснить меньшей сольватацией ионов брома в диметилформамиде по сравнению с водой.

В работе [189] рассматривалось влияние природы органического растворителя и аниона на электроосаждение кадмия из водно-органических растворов хлорной кислоты. В 70%-ном водном растворе  $\text{HClO}_4$  растворялись фториды, бромиды, хлориды, иодиды, ацетаты и перхлораты кадмия и вводилась органическая компонента — ацетонитрил, диметилформамид, диметилсульфоксид, пиридин и различные кетоны. Авторы считают, что существует связь между параметрами осаждения кадмия (потенциал электрода, плотность тока, поляризуемость), адсорбционной активностью молекул растворителя на границе электрод—электролит и донорным числом растворителя. Формирование качественных слоев определяется конкурирующей адсорбцией воды, анионов и молекул органического растворителя.

Влияние аниона на электроосаждение кадмия связано не только с его специфической адсорбцией, но и с комплексообразованием. В работе [190] указывается, что при высоких концентрациях хлорид- и бромид-ионов кадмия из диметилформамидных растворов  $\text{Cd}$  вообще не выделяется. Исследование влияния природы аниона ( $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) показало, что хорошие осадки можно получить из электролитов, не содержащих комплексообразующих ионов. Например, хорошие осадки можно получить из фторборатных и фторсиликатных солей кадмия (0,2—0,4 М) с добавкой фторбората натрия или аммония при плотности тока 0,1—1,4 А/дм<sup>2</sup> с выходом по току 100% и из ацетатных растворов с концентрацией соли кадмия 0,2—0,6 М при плотности тока 0,5—4,0 А/дм<sup>2</sup>.

В литературе сообщается об исследовании электроосаждения кадмия и из других растворителей. Так Менцис и сотр. [181] проводили осаждение металла из раствора иодида кадмия в ацетоне и ацетата кадмия в формамиде и пиридине в смеси с уксусной кислотой. Результаты, полученные авторами, приведены в табл. 7. Авторы делают вывод, что наиболее перспективными из исследованных ими электролитов являются растворы иодида кадмия в ацетоне.

Таблица 6

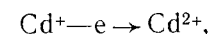
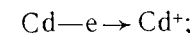
Электроосаждение кадмия из растворов иодида кадмия в ацетоне и ацетата кадмия в формамиде и пиридине в смеси с уксусной кислотой

Состав электролита	Условия электролиза	Выход по току, %	Качество осадков
1	2	3	4
Насыщенный при 20 °С раствор $\text{CdI}_2$ в ацетоне	$i=0,2-1,5 \text{ А/дм}^2$ , $\tau=1-2 \text{ ч}$	47—97	Рыхлые, легко отслаивающиеся осадки с металлическими включениями (15—20 мкм)
Насыщенный р-р $\text{CdI}_2$ в ацетоне	$i=0,4 \text{ А/дм}^2$	100	Плотные со столбчатой или «конической» стр-рой
	$i=0,14-0,52 \text{ А/дм}^2$ (кадмиевые аноды)		
	$i=0,26 \text{ А/дм}^2$		Гладкие с «конической» стр-рой покрытия, свободные от неметаллических включений осадки
	$i>0,52 \text{ А/дм}^2$		Неметаллические включения до 50%. Дендритообразование
$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 200 г/л в формамиде	$i=0,3-0,8 \text{ А/дм}^2$	$\text{ВТ}_a=96-101$	Дендритообразование на меди

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4
$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 250 г/л в формамиде	$i=0,1-0,8 \text{ А/дм}^2$	$\text{ВТ}_k=100$ $\text{ВТ}_a=100$	Гладкие покрытия, краевые дендриты
$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 48 г/л в пиридине	$i=0,2-0,6 \text{ А/дм}^2$ , $t=25 \text{ }^\circ\text{C}$	То же	Толстые покрытия 20 мкм за 7 ч
	$i<0,3 \text{ А/дм}^2$		Плотные серые, слегка блестящие покрытия с низким внутренним напряжением
$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 115 г/л в пиридине	$i=0,14-2,8 \text{ А/дм}^2$ , $t=25-55 \text{ }^\circ\text{C}$	$\text{ВТ}_a=100$ $\text{ВТ}_k=81,5$	Рыхлые, дендритные осадки

Кинетика процесса выделения и растворения кадмия на кадмиевом электроде в ацетамиде была изучена в работах [132]. При относительно невысокой поляризации ( $\eta \geq 25 \text{ мВ}$ ) анодная поляризационная кривая подчиняется уравнению Тафеля с коэффициентом наклона 0,065 В. Тангенс угла наклона катодной поляризационной кривой оказался значительно выше и составил 0,151 В. Вычисленные для анодной и катодной реакций коэффициенты переноса оказались соответственно равными 1,43 и 0,56. На основании полученных данных авторы сделали вывод, что механизм разрядно-ионизации кадмия в разбавленных растворах (0,05 М  $\text{CdCl}_2$ ) ацетамида протекает стадийно:



причем наиболее медленной является вторая стадия.

В концентрированных растворах ацетамидов (0,4 М  $\text{CdCl}_2$ ), по мнению авторов, не исключена возможность непосредственного двухэлектронного перехода, о чем можно судить по изменению коэффициентов переноса.

Возможность стадийного протекания процесса с образованием промежуточного низковалентного иона кадмия доказана опытами с использованием индикаторного кадмиевого электрода.

Осаждение кадмия можно проводить при концентрации хлорида кадмия — 0,05—0,4 М с выходом по току, близким 100%. При малых перенапряжениях обнаружено торможение реакции в результате образования трехмерных зародышей, которые частично снимаются при образовании кадмия в результате диспропорционирования:



При более высоких плотностях тока скорость реакции разряда лимитируется концентрационными ограничениями.

Восстановление кадмия изучено на платиновом микроэлектроде в работах [166—172] в ацетонитриле и диметилформамиде. Осаждение кадмия из перхлоратных растворов в ацетонитриле и диметилформамиде идет с низким выходом по току (~59 и ~78% соответственно), что объясняется хемосорбцией молекул растворителя на поверхности платины и свежееосажденного кадмия, имеющего большое количество дефектов в кристаллической решетке.

## 10. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ТИТАНА

### 10.1 ТИТАН

Титан обладает высокой коррозионной стойкостью, приближаясь в этом отношении к благородным металлам, поэтому получение титановых покрытий является важным для современной техники. Титан не корродирует в различных атмосферных условиях, особенно высокую коррозионную устойчивость титан и его сплавы проявляют к морской воде и морскому воздуху. Устойчив титан в азотной кислоте различной концентрации, кроме дымящей, разбавленных серной, уксусной, молочной кислотах и «царской водке». Высокая коррозионная устойчивость обусловлена быстрым образованием тонкой (30—40 Å), но прочной окисной пленки из рутила ( $\text{TiO}_2$ ), поэтому коррозионной стойкостью титан обладает только в средах, которые либо не разрушают эту пленку, либо способствуют ее образованию.

В литературе имеются сообщения об электроосаждении титана из растворов и расплавов [191].

В работе [192] изучено электроосаждение титана из водных растворов его солей. Авторы отмечают, что можно получить тонкие металлические пленки (3—4 мкм) на свинце,

меди и платине. На металлургических марках титана не удалось получить гальванические покрытия. Рентгеноструктурный анализ показал, что в гальваническом покрытии присутствует сплав типа  $\text{TiCu}_3$ — $\text{TiCu}_4$  на меди. Сделано предположение о том, что осаждение на меди происходит благодаря деполяризации разряда ионов титана при сплавообразовании с металлом подложки. Осаждение прекращается в связи с насыщением металла подложки титаном.

Осаждение титана без образования сплава происходит при значительно более отрицательном потенциале, поэтому из водных растворов его трудно осадить из-за выделения водорода.

Из неводных растворов этот процесс можно провести с большей эффективностью, благодаря отсутствию подвижных ионов водорода, при использовании апротонных растворителей и некоторому сдвигу потенциала осаждения в положительную сторону.

Для осаждения титана можно использовать растворы его галогенидов в спиртах, эфирах и смесях этих растворителей с добавками небольшого количества толуола и смол.

Сообщается о получении титановых слоев из раствора  $\text{TiF}_4$  в спирте, содержащего небольшое количество толуола. Осаждение проводилось на свежееосажденный слой меди. Близкий по составу электролит (смесь этанола, толуола и ацетона), но содержащий  $\text{TiCl}_3$ , был использован для покрытия меди сплавом  $\text{Zn—Ti}$ , содержащим до 12,8% титана [193]. По мнению авторов, отрицательное влияние на электроосаждение титана оказывают ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{F}^-$ , так как при введении этих ионов в электролит снижается количество титана в сплаве.

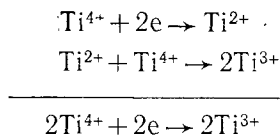
В работе [194] сообщается об электроосаждении чистого радиоактивного титана  $\text{Ti}^{44}$  из раствора, содержащего хлорид титана III в диметилсульфоксиде. Оптимальные условия получения качественного титана от 1 до 75 мкм, температура 22°C, плотность тока — 0,42 А/дм<sup>2</sup>, pH=2,5. Растворитель специальной очистке и обезвоживанию не подвергался. Наличие 5 об. % воды не оказывает влияния на выход по току. Неактивные осадки титана можно получить из раствора, содержащего 0,15 мл насыщенного раствора  $\text{TiCl}_3$  в соляной кислоте на 5 мл диметилсульфоксида. Растворы «стареют» во времени. Предлагается использовать подобные электролиты для осаждения циркония, гафния, ниобия, кобальта, магния, марганца и других металлов. Осаждение титана, как

указывают авторы, происходит из простого иона, мешают осаждению ионы натрия и фтора. В присутствии этих ионов снижается качество покрытия, оно становится черным и матовым.

В работе [195] также изучено электроосаждение титана из диметилсульфоксидного раствора, но содержащего хлорид четырехвалентного титана. Кроме чистого ДМСО была использована смесь его с этиловым спиртом. Автор сообщает о получении очень тонких (0,02 мкм), устойчивых на воздухе титановых пленок. Фотометрическим анализом установлено наличие в них до 20% титана.

В [196] высказано предположение, что хлориды не являются хорошими солями для электроосаждения титана. Авторы предполагают использовать растворы органометаллических, гидридных и борогидридных соединений титана в эфире [196]. Осаждение титана идет из комплексных ионов, но чистый металл не получен.

Кинетика электроосаждения титана из раствора  $TiCl_4$  в формамиде и диметилформамиде. Изучение проводилось методом снятия поляризационных кривых [197]. Авторами сделано предположение о смешанной кинетике осаждения титана. Количество электронов, участвующих в катодном процессе, равно двум. Предложен следующий механизм катодного процесса:



В диметилформамиде установлено образование донорно-акцепторного комплекса диметилформамида и  $TiCl_4$ , в соотношении 2:1. Осаждение происходит из комплексного иона.

## 11. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ВАНАДИЯ

### 11.1. НИОБИИ

Об электроосаждении ниобия из щелочных, лимоннокислых и уксуснокислых растворов сообщалось в работах [198, 199]. Однако впоследствии было выяснено, что осаждалась

на электроде платина [200]. По-видимому, процесс электроосаждения ниобия может быть реализован лишь при использовании неводных растворов и расплавов.

В работе [201] проведен анализ возможности осаждения ниобия из органических растворителей. Отмечается, что такие соединения ниобия, как о-оксихинолинаты, купферонаты и роданиды малорастворимы в спиртах, эфире, хлороформе, четыреххлористом углероде и их растворы слабо проводят электрический ток. При электролизе хлоридных растворов ниобия в спиртах металл не выделяется. Благоприятное влияние оказывает добавка хлорида никеля, при этом выделяется никель-ниобиевый сплав (по данным спектрального и химического анализов). Для получения плотных и блестящих никель-ниобиевых покрытий рекомендован следующий состав:  $NiCl_2$  — 0,1—0,3 г/л,  $NbCl_5$  — 40—100 г/л в этиловом спирте. При плотности тока 0,2 А/дм<sup>2</sup> выход по току 0,5—1%, толщина осадка — ~1 мкм. Содержание ниобия в осадке ~10%. Предполагается, что ниобий внедряется в поры никелевого покрытия и придает им хрупкость. Со временем в объеме электролита выпадают низшие окислы ниобия. Положительных результатов не получено и при использовании метилового спирта, и при замене пентахлорида ниобия на пентабромид и пентайодид. Получены осадки до ~4 мкм, из электролита, содержащего хлорид кобальта и хлорид ниобия, присутствие в них ниобия очень мало (~0,03%).

В этой же работе сообщалось, что выделить тантал из его хлоридов в этиловом спирте не удалось даже в присутствии хлорида никеля.

## 12. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ХРОМА

### 12.1 ХРОМ

Получение гальванических покрытий хрома из органических растворителей представляет значительный интерес в связи с возможностью повышения выхода по току, улучшения физико-химических свойств осадков и снижения наводораживания основы.

В работе [202] была оценена возможность осаждения хрома из большого числа органических растворителей. Хром



вводили в раствор в виде  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ;  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$  или  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]\text{H}_2\text{O}$ . Хром может осаждаться из растворов этих солей в формамиде, *N*-метилформамиде, диметилацетамиде, диметилформамиде, ацетамиде, *N*-метилацетамиде, этиленгликоле, глицерине, 2-этокситаноле, диметилфосфонате, диметилсульфоксиде, гидразине, 4-бутиролактоне, триэтаноламине. Осаждения не происходило, если использовались следующие растворители: метанол, 1,4-диоксан, ацетонитрил, бензол, диметилсульфат, диметилцианамид, *o*-дихлорбензол, кислый метилфосфат, пропиленкарбонат, вода, анилин, пиридин, этилендиамин, уксусная кислота, ацетон, циклогексан, метилэтилкетон.

Наилучшие результаты были получены при использовании амидов. Из растворов  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  и  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$  в формамиде осаждались блестящие хромовые покрытия с очень низким выходом по току (5—10%). В растворах аммиакатно-роданидных комплексов в формамиде выход по току был выше и составил для 0,28 М раствора 8,25 и 24% при плотностях тока соответственно 25, 50 и 75 мА/см<sup>2</sup>. Температура 23°C. Крошущая и рассеивающая способность в аммиакатно-роданидных растворах в формамиде были довольно низкими.

Присутствие влаги в формамидном растворе приводило к снижению выхода по току. Так, в 0,28 М растворе в формамиде при плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup> и температуре 23°C выход по току в исходном растворе с содержанием воды до 1% составлял 26%, а с повышением содержания воды до 4, 7, 12 и 20% снижался соответственно до 20, 16, 14 и 12%. Можно предположить, что «во влажных» формамидных растворах соль постепенно гидролизуетсся с замещением тиоцианата на воду, а образующийся при этом аквакомплекс восстанавливается труднее, чем аммиакатно-роданидный.

Повышение температуры формамидного электролита приводило к существенному снижению выхода по току. При плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup> выход по току в 0,28 М растворе снижался с 26% до 13 и 3% при повышении температуры от 25 до 50 и 75°C соответственно. Такое снижение выхода по току связано с ростом скорости восстановления формамида при повышении температуры. При нагревании электролита выше 80°C его цвет несколько изменялся от красного до пурпурового, и в таком электролите даже после охлаждения выход по току оставался чрезвычайно низким. Было показано, что при нагревании ион  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_4]^-$  превра-

щается в ион  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$ , катодное восстановление которого затруднено. Выход по току в *N*-метилформамидном и диметилформамидном растворах был намного меньше, чем в формамиде. Прибавление ацетамида к формамиду затрудняет катодное восстановление последнего, поэтому смешанные ацетамид-формамидные электролиты позволили повысить выход по току осаждения хрома. При плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup> и температуре 23°C выход по току в ацетамид-формамидном электролите с содержанием 30% формамида составлял 40%. Этот электролит был признан оптимальным.

Добавление гидрида лития позволило еще более повысить выход по току до 49,1%. Авторы объясняют это явление обезвоживающим действием гидрата лития и повышением  $\text{pH} > 7$ .

Основной недостаток органических растворов с аммиакатно-роданидными комплексами хрома состоит в том, что при повышении концентрации комплекса выше 0,4 М осаждается черный осадок, представляющий собой сульфид хрома.

Для исследования природы разряжающегося комплекса и относительной роли лигандов аммиака и тиоцианата изучалось осаждение хрома из ацетамид-формамидного раствора  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{SCN}](\text{SCN})_2$ , из которого можно получить наиболее качественные покрытия хрома. Электролит не нуждается в поддержке достаточно высокого  $\text{pH}$ . Добавки гидрида лития к этому электролиту приводили к снижению выхода по току. Выход по току увеличивался с ростом концентрации  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{SCN})](\text{CSN})_2$  и при температуре 23°C и плотности тока 2,5 А/дм<sup>2</sup> составлял 30, 45 и 61% для 0,05; 0,10; 0,20 М растворов соответственно.

При работе электролитической ванны, содержащей  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{CSN}](\text{CSN})_2$ , выход по току падает во времени. Дополнительное снижение выхода по току связано со следующим: в электролите накапливается аммиак, концентрация комплекса хрома снижается за счет образования нерастворимого соединения, комплекс  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{CSN}]^{2+}$  каталитически разлагается под действием двухвалентного хрома с образованием  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ .

Из ацетамид-формамидного электролита были получены гладкие и блестящие, с хорошей адгезией к медной подложке осадки хрома. При увеличении толщины до 15 мкм на их поверхности появляются бугорки, размеры которых увеличиваются с увеличением толщины.

Электронографическим анализом было установлено, что в основном осадки состоят из хрома. Вакуумно-газовым анализом обнаружены 0,5% — Н, 2,1% — N, 3,5% — О. Наличие этих примесей связано с разложением электролита.

В дальнейшем в работе [203] исследован выход по току металлического хрома и катодная поляризация при электролизе амидных растворов, содержащих хром в виде комплекса  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{HCO}_2)_3$ . Установлено, что хром может восстанавливаться с катодным выходом по току до 50% из безводного раствора, содержащего 0,2—0,4 М комплекса в 30%-ном растворе ацетамида в формамиде. Оптимальная температура 23 °С, плотность тока — 2,5—5,0 А/дм<sup>2</sup>. Электролит устойчив при содержании воды менее 0,04%. В присутствии влаги хром осаждается с низким выходом по току. При введении в электролит S-содержащих соединений (CNS-сульфаминовая кислота) или  $\text{H}_3\text{BO}_3$  выход по току хрома повышается. Добавки снижают потенциал осаждения хрома и увеличивают перенапряжение восстановления амидного растворителя.

Хорошие по качеству осадки хрома были получены из электролита, содержащего 100 г/л  $\text{CrCl}_3$ , 20 г/л деминерализованной  $\text{H}_2\text{O}$  в ацетоне при плотности тока 0,1—1,0 А/дм<sup>2</sup> и температуре 15 °С [204].

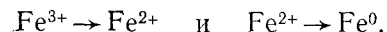
Катодная поляризация хрома в растворе  $\text{CrCl}_3$  в диметилформамиде и его смесях с водой изучена в работе [205]. Обнаружено, что поляризация выше, чем в водных растворах. Максимальное значение поляризации отмечено в смеси 1 М диметилформамида с 2 М воды.

### 13. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

#### 13.1. ЖЕЛЕЗО

Изучен процесс электролитического выделения железа из диметилформамидного раствора хлорида железа, а также из электролитов с добавкой аскорбиновой кислоты [206].

При выделении железа из данного электролита на омедненную платину были обнаружены две волны восстановления, соответствующие, по-видимому, восстановлению:



При потенциалах выше 1,5 В идут оба процесса одновременно, выход по току близок к 30%.

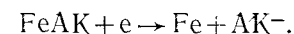
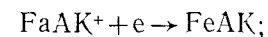
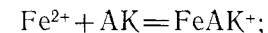
Установлено, что аскорбиновая кислота выполняет роль катализатора при разряде  $\text{Fe}^{2+}$ . Увеличение ее концентрации снижает поляризацию. Аскорбиновая кислота выполняет также роль комплексообразователя, соотношение компонентов  $\text{Fe} : \text{AK}$  в комплексе 1 : 1. Приблизительное значение константы устойчивости комплекса 16.

При увеличении концентрации железа (концентрация аскорбиновой кислоты и кислотность постоянны) наблюдается снижение поляризации. Наклон поляризационных кривых, построенных в полулогарифмических координатах, равен 150 мВ. Замедленной является стадия присоединения первого электрона.

Порядок реакции по  $\text{Fe} = 0,7$ .

Порядок реакции по  $\text{AK} = 0,95$ .

Авторы предлагают следующий механизм восстановления железа из диметилформамидного электролита, содержащего аскорбиновую кислоту:



#### 13.2. КОБАЛЬТ

Катодное выделение кобальта на Pt-микроэлектроде изучено С. Г. Бяллезор [166—171]. Электроосаждение проводилось из электролитов, полученных растворением перхлората кобальта и перхлората натрия или тетраэтиламмония в диметилформамиде или ацетонитриле. Катодный выход по току 35% при осаждении из ДМФ и 6% — при осаждении из АН. Низкое значение выхода по току автором объясняется хемосорбцией растворителя и его восстановлением на свежесосажденной поверхности кобальта. Предполагается, что ингибирующее действие оказывают продукты химического превращения молекул АН, хемосорбированных на поверхности кобальта.

В АН при восстановлении кобальта выявлены две волны, появление первой из них не связывается со двустадийностью процесса, а обусловлено, по-видимому, восстановлением растворителя. Осаждение идет со значительным перенапряжением ( $\alpha_R \sim 0,07$ ).

Состав ванн никелирования и режим их работы

Состав электролита, г/л	Условия электролиза
250 — фторбората никеля в уксусной кислоте	Пл. тока = 0,1—3 А/дм <sup>2</sup> , температура = 20 °С
200 — фторбората никеля в ацетоне	Плотность тока = 0,15—2,0 А/дм <sup>2</sup> , температура = 15 °С
100 — хлорида никеля в метаноле	Плотность тока = 1—1,5 А/дм <sup>2</sup> , температура = 20—40 °С
100 — хлорида никеля в метаноле	Плотность тока = 1,0 А/дм <sup>2</sup> , температура = 20 °С

В работах [207, 208] предложено использовать для электроосаждения никеля растворы его солей в этиленгликоле. Электролиз ведется при температуре выше температуры кипения воды: 120—155 °С, поэтому для приготовления электролита могут быть использованы кристаллогидраты. Устойчивыми при 120 °С являются хлорид, бромид и сульфат никеля, сульфаматы разлагаются. Осаждение ведет из раствора, содержащего 300—320 г/л хлорида никеля в виде кристаллогидрата. Уменьшение концентрации соли ведет к снижению электропроводности, а повышение ее — к повышению вязкости этиленгликолевых растворов. При температуре выше 120 °С осаждаются мелкокристаллические матовые осадки. При более низкой температуре осадки хрупкие и обладают высокими внутренними напряжениями. Выход по току и физико-механические свойства осадков — ковкость, относительное удлинение, предел прочности и внутреннее напряжение сильно зависят от плотности тока. До плотности тока 10 А/дм<sup>2</sup> внутреннее напряжение возрастает, а предел прочности и относительное удлинение — снижаются. Добавки борной кислоты до 30 г/л снижают твердость осадков, органические добавки почти не влияют на качество осадков, а борная кислота, хлориды кадмия и олова снижают склонность к дендритообразованию. Достоинством этиленгликолевого электролита является равномерное растворение анодов без образования шлама.

В работе [208] приводится оптимальный состав электролита — 1,3 М хлорида никеля в этиленгликоле, pH = 5—6, в присутствии борной кислоты pH = 2,5—3,5, температура 155 °С, плотность тока 2—10 А/дм<sup>2</sup>, анодная плотность тока 2—6 А/дм<sup>2</sup>, выход по току близок к 100%. Недостатком электролита является тенденция к дендритообразованию, которая снижается в присутствии борной кислоты 30 г/л.

В работе [204] приводится ряд составов органических ванн для получения блестящих, эластичных никелевых покрытий (табл. 15).

Рекомендованы также к применению трифторацетатные ванны в формамиде [209—211], диметилформамиде [203], в метаноле и этаноле [213, 214].

При использовании в качестве растворителя этанола или метанола при плотности тока 10 А/дм<sup>2</sup> были получены гладкие блестящие слои никеля при осаждении на медную ос-

нову. При постоянном перемешивании в процессе электролиза был получен слой никеля толщиной до 5 мкм. Концентрация соли практически не влияет на катодный выход по току. Исследования показали, что при концентрации 100 и 300 г/л трифторацетата никеля и плотности тока ниже 10 А/дм<sup>2</sup> выход по току 70—80%, с увеличением плотности тока возрастает до 95%. При 500 г/л и низкой температуре выход по току 85%, а при 50 °С — 100%.

Одной из причин снижения выхода по току при уменьшении концентрации соли и низких плотностях тока является выделение водорода. 100%-ный выход по току можно достигнуть при содержании 500 г/л трифторацетата в электролите и температуре 50 °С, в диапазоне плотностей тока 6,0—22,0 А/дм<sup>2</sup>, при температуре 40 °С — в диапазоне плотностей тока 2,0—14 А/дм<sup>2</sup>. Добавки в ванну KBr или NH<sub>4</sub>Br повышают выход по току.

Из формамидного раствора, содержащего 80—100 г/л трифторацетата, при оптимальной плотности тока 0,5—2 А/дм<sup>2</sup> и температуре 60 °С осаждаются гладкие, блестящие осадки с выходом по току 90%. При снижении температуры до 50 °С или повышении ее до 70 °С, а также при плотности тока ниже оптимальной наблюдается снижение выхода по току и осаждение осадков с плохой адгезией.

В виде черных осадков до 5 мкм осаждается никель из раствора, содержащего 500 г/л трифторацетата при плотности тока 1,0—3,5 А/дм<sup>2</sup>. Улучшить осаждение никеля можно введением хлорида аммония, сульфаминовой кислоты, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> или CCl<sub>3</sub>COOH [212, 213].

Осаждение никеля может быть произведено из хлоридных растворов в диметилформамиде. Выход по току в широком диапазоне плотностей тока составил 90%. Совместно с никелем на катоде выделяется газ.

Исследование процесса выделения никеля на РІ-микроэлектроде из перхлоратных растворов в диметилформамиде и ацетамиде исследовано в работах [166—171]. Осаждение затруднено и идет с большим перенапряжением. На поляризационной кривой выделения никеля из раствора  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в АН имеются две волны, появление первой волны автор связывает с восстановлением растворителя. Определенные коэффициенты переноса очень малы.

Исследование особенности катодного процесса в формамидной ванне методом поляризационных кривых, проведенное в работе [211], показало наличие линейной зависимости между потенциалом и логарифмом плотности тока (в интервале плотностей тока при 50°C — 0,9—2,3 А/дм<sup>2</sup>, при 60°C — 0,9—4,4 А/дм<sup>2</sup>, при 70°C — 0,9—4,8 А/дм<sup>2</sup>). Ток обмена, полученный экстраполяцией зависимости  $\eta_k - \lg i_k$  на нуль, возрастает с увеличением концентрации соли и температуры.

Определение энергии активации из наклона кривой  $\lg i_0 - 1/T$  дало следующие величины: 8,85 ккал/мол; 8,03 ккал/мол, 6,31 ккал/мол при концентрации трифторацетата соответственно 50, 100, 150 г/л.

Авторы считают, что скорость реакции контролируется стадией переноса заряда.

В метанольных растворах были также получены тафелевские участки, диапазон плотностей тока, в которых сохраняются тафелевские зависимости, сильно меняется с изменением концентрации и температуры ванны, ограничен значениями плотности тока 0,87—3,0 А/дм<sup>2</sup> при 30°C, 0,87—5,0 А/дм<sup>2</sup> при 40°C и 0,83—3,1 А/дм<sup>2</sup> при 50°C [214].

#### 14. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Практически все металлы, рассмотренные в данном обзоре, могут быть выделены электролизом из органических растворов на ртутном катоде. Исключение могут представлять металлы, малорастворимые в ртути. Реализация процесса выделения металла на твердом электроде представляет значительные трудности, в особенности, если необходимо получить достаточно толстые осадки с заданными физико-химиче-

скими свойствами. Трудности прежде всего связаны с тем, что для разработки технологичного электролита необходимо выбрать такое соединение металла, которое хорошо растворяется в растворителе, обеспечивая высокую электропроводность раствора. В процессе растворения соли происходит химическое взаимодействие с органическим растворителем, которое существенно влияет на состав и строение раствора. Для осаждения металлов могут быть использованы как простые соли, так и комплексные соединения с несколькими лигандами и металлоорганические соединения. В качестве простых солей наиболее приемлемыми для использования являются галогениды и роданиды металлов, ацетаты и фтор-ацетаты, перхлораты, борфториды. Растворимость солей обычно повышается с увеличением радиуса аниона, так как в апротонных растворителях величина энергии сольватации зависит от поляризуемости аниона. Соли с некомплексобразующими анионами, такие как перхлораты, борфториды, фторсиликаты, сульфаматы, в той или иной степени диссоциируют на простые ионы, если диэлектрическая проницаемость растворителя не слишком мала. Однако концентрация простых ионов металла в органическом растворителе при одной и той же концентрации ниже, чем в водных растворах. На это указывает как более низкое значение электропроводности, так и сильное отклонение концентрационной зависимости электропроводности от теории Дебая и Гюккеля уже при низкой концентрации соли. Поведение соли с комплексобразующими анионами является еще более сложным, так как в растворе могут протекать реакции автокомплексобразования. Например,



где Me — металл (Co, Ni, Zn, Cd и т. д.), L — лиганд, например ион галогенида. Образующиеся комплексные соединения могут не восстанавливаться в достаточно широкой области потенциалов, вплоть до потенциала восстановления растворителя. Если в раствор вводится какая-либо соль для повышения электропроводности, имеющая в своем составе комплексобразующий ион, то это приводит к усилению комплексобразования, что вызывает сдвиг равновесного потенциала в отрицательную сторону.

Некоторые комплексы, например аммиакатные и роданидные, напротив, применяются для осаждения металлов и ускоряют катодный процесс. Вероятно, что положительное влия-

ние солей аммония на осаждение ряда металлов обусловлено именно комплексообразованием. Роль состава комплекса и природы лиганда при разряде ионов из органических растворителей такая же, как и в водных растворах. Можно предположить, что ускорение процесса электроосаждения в присутствии некоторых лигандов происходит в результате разряда по «мостиковому» типу. Сильное влияние на процесс выделения металла и строение частиц в растворе могут оказывать примеси, и в частности вода. Как правило, органические растворители, особенно применяемые для технологических целей, содержат примеси продуктов их разложения и синтеза. Влияние примесей может проявляться в их адсорбции на электродах с образованием других веществ, в изменении строения двойного электрического слоя и участии в реакции как комплексообразователя. Очевидно, что технологический электролит должен быть малочувствительным к этим примесям. Даже при самой тщательной осушке растворителя вода будет присутствовать в растворе. Эффект ее влияния еще не совсем ясен и мало исследован. Возможность восстановления воды зависит от материала электрода и природы органического растворителя. В большинстве работ отмечается, что небольшое содержание воды в растворителе желательно, так как это приводит к улучшению качества осадков, а в отдельных случаях — при тщательной осушке растворов от воды металл не удается выделить на катоде.

Помимо основной и токопроводящей соли в электролит вводятся добавки, регулирующие pH, например неорганические и органические кислоты, так как экспериментально найдено, что осаждение некоторых металлов (обычно это металлы, которые выделяются и из водных растворов) идет с большой скоростью в кислых растворах. Улучшение структуры покрытия возможно путем введения в электролит органических добавок. Эффективные в водных растворах, добавки могут быть малоэффективными в органических растворителях. Это связано с конкурирующей адсорбцией молекул растворителя и органической добавки. Вероятно, для неводных растворов наиболее эффективными будут являться добавки высокомолекулярных органических соединений, например парафин, не способных к восстановлению.

Относительно режима электролиза нужно отметить следующее: величина плотности тока, при которой происходит осаждение металла из органического растворителя, должна быть ниже, чем в водных растворах, так как в органических

растворах равновесная концентрация разряжающихся частиц обычно ниже. Еще одна причина заключается в том, что в водных растворах параллельный процесс разложения растворителя — воды — всегда может быть компенсирован подкислением или подщелачиванием электролита. В органических растворах этого сделать практически невозможно. Если реакция выделения металла сопровождается восстановлением растворителя, то этот процесс является необратимым, и продукты восстановления будут накапливаться в электролите. Процесс разложения растворителя может протекать и самопроизвольно, поэтому любая электролитическая ванна с органическим растворителем нуждается в регенерации, а без регенерации имеет ограниченный срок службы. В данной работе не рассматривались вопросы анодного поведения металлов, но следует отметить, что процесс анодного растворения металлов также является достаточно сложным и существенным образом зависит от природы аниона растворенной соли. Наступление пассивации может происходить при токах как больших, так и меньших, чем для водного раствора. Очевидно, что процессы электроэкстракции металлов из органических растворителей вряд ли могут быть применимы, так как на аноде происходит окисление растворителя либо компонента электролита. Состав ванны непрерывно меняется.

Температура электролита для осаждения металлов выбирается с учетом ряда факторов, основными из которых являются физико-химические свойства осадков и выход по току. Повышение температуры позволяет интенсифицировать процесс, снижает адсорбционную активность компонентов раствора и электролита, но ускоряет разложение растворителя.

Таким образом, не вызывает сомнения то, что стабильный технологический процесс выделения металла из органического растворителя осуществить гораздо труднее, чем из водного раствора. Здесь предъявляются более жесткие требования к реактивам, к предварительной обработке поверхности подложки и поддержанию технологического режима. Тем не менее получение пленок различных металлов, не выделяемых из водных растворов, в большинстве случаев оказывается более экономичным и легче осуществимым, чем из расплавов или вакуумным напылением.

## 15. ЛИТЕРАТУРА

1. Жданов С. И., Поваров Ю. М. — В сб.: Итоги науки. Сер. Электрохимия, 1974, т. 9, с. 46.
2. Besenhard J. O., Eichinger Y. — J. Electroanal. Chem., 1976, 68, p. 1.
3. Besenhard J. O., Eichinger Y. — J. Electroanal. Chem., 1976, 72, p. 1.
4. Коровин Н. В. Новые химические источники тока. М., «Энергия», 1978.
5. Фиошин М. Я. — «Электрохимия», 1977, 13, с. 1.
6. Фиошин М. Я., Журинов М. Ж. — В сб.: Итоги науки. Сер. Электрохимия, 1977, 12, с. 185.
7. Audrieth L. F., Nelson H. W. — «Chem. Rev.», 1931, 8, p. 335.
8. Brenner A. — «Record. Chem. Progr., Kresql. Hooker. Sci. Lib.», 1955, 16, p. 241.
9. Brenner A. — «J. Electrochem. Soc.», 1956, 103, p. 652.
10. Brenner A. — «J. Electrochem. Soc.», 1959, 106, p. 148.
11. Федотьев Н. П., Кипкульская Р. Н. — Тр. Всесоюзной конфер. по неводным растворам. Киев, 1935, 114 с.
12. Паркер Дж. — «Успехи химии», 1963, 32, с. 1270.
13. Батлер Дж. — В кн.: Электрохимия металлов в неводных растворах. Под ред. Колотыркина Я. М. М., «Мир», 1974, 201 с.
14. Biegler T., Couzales E. R. — «Parsous R. Collect. Czechoslovak. Chem. Comm.», 1971, 36, p. 414.
15. Jaenicke W., Schweetzer P. H. — «Z. Phys. Chem.», 1967, 52, s. 104.
16. Манн Ч., Барнес К. — Электрохимические реакции в неводных растворах. М., «Химия», 1974, 385 с.
17. Зотов Н. А., Хлыстова К. В. — «Электрохимия», 1966, 2, с. 1444.
18. Giordano Br., Bazar Y. — «Electrochem. Acta.», 1966, 7, p. 741.
19. Хлыстова К. В., Коршунов В. Н. — «Электрохимия», 1971, 7, с. 1022.
20. Broadhead J., Elving Rh. №. — «J. Electrochem. Soc.», 1971, 118, p. 63.
21. Butler J. N., Cogley D. R., Synott J. C. — «J. Phys. Chem.», 1969, 73, p. 4026.
22. Scarr R. F. — «J. Electrochem. Soc.», 1970, 117, p. 295.
23. Meibohr S. G. — «J. Electrochem. Soc.», J. — «С. г. Akad. Sci.»,
24. Gagne J., Tobias C. W. — «J. Electrochem. Soc.», 1974, 121, p. 994.
25. Tiedemann W. H., Bennion D. N. — «J. Electrochem. Soc.», 1973, 120, p. 1624.
26. Кузнецова Т. В., Кедринский И. А., Иванов Е. Г., Потапов Г. Л. — «Электрохимия», 1976, 12, с. 1453.
27. Van L., Heermann B. — «Bull. Soc. Chim. Belg.», 1972, 81, p. 379.
28. Сурова М. Д., Жданов С. И. — «Электрохимия», 1974, 10, с. 994.
29. Cogley D. R., Butler J. N. — «J. Electrochem. Soc.», 1966, 113, p. 1074.
30. Cliret C., Garreau M., Thevenin. — «J. С. г. Akad. Sci.», 1977, 15, p. 557.
31. Мамаев В. И., Тихонов К. И. — «Электрохимия», 1975, 11, с. 1086.
32. Мамаев В. И., Тихонов К. И., Ротинян А. Л. — «Электрохимия», 1976, 12, с. 457.
33. Мамаев В. И. — Дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1976.
34. Тихонов К. И., Мамаев В. И. — «Электрохимия», 1976, 12, с. 1340.
35. Мамаев В. И., Тихонов К. И., Ротинян А. Л. — «Электрохимия», 1975, 11, с. 1306.
36. Беляков Е. А. — Дисс. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1978.
37. Беляков Е. А., Тихонов К. И. — «Электрохимия», 1978, 14, с. 1543.
38. Фалков Ю. А., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А. Физическая химия неводных растворов. Л., «Химия», 1973, 370 с.
39. Connor H., Walter E. — «Reid. Jr. and Eweudolyn. Wood J. Electrochem. Soc.», 1957, 104, p. 113.
40. Brenner A. — «J. Electrochem. Soc.», 1971, 118, p. 99.
41. Ротинян А. Л., Заболоцкий В. И., Тихонов К. И. — «Электрохимия», 1973, 9, с. 225.
42. Левинскас А. Л. — Автореферат дисс. на соиск. уч. степ. докт. хим. наук. Вильнюс. Инст-т химии и химич. технол. АН Лит. ССР, 1976.
43. Couch D. E., Breheer A. — «J. Electrochem. Soc.», 1952, 99, p. 234.
44. Connor J. H., Brenner A. — «J. Electrochem. Soc.», 1956, 103, p. 657.
45. Левинскас А. Л., Герасимович Ч. В., Синюс Я. Ю. — VII республ. конфер. электрохимиков — работников науки и практики. Тезисы докладов. Вильнюс, 1965, с. 55.
46. Левинскас А. Л., Синюс Я. Ю. — Научн. тр. вузов Лит. ССР. Химия и химич. технол., 1965, т. 7, с. 139.
47. Левинскас А. Л., Симанавичус А. Ю. — «Электрохимия», 1966, 2, с. 200.
48. Левинскас А. Л., Синюс Я. Ю. — В сб.: Материалы Всесоюзной конфер. по электрохимии. Днепропетровск, 1967, с. 79.
49. Левинскас А. Л., Ингауните Б. И., Синюс Я. Ю. — В сб.: Тезисы докладов Всесоюзной конференции по электрохимии, Тбилиси, 1969, с. 401.
50. Левинскас А. Л., Синюс Я. Ю., Чеснавичус А. И. — «Электрохимия», 1969, 5, с. 1255.
51. Левинскас А. Л., Синюс Я. Ю. — В сб.: Тр. АН Лит. ССР, сер. Б, 1969, т. 4, 59, с. 87.
52. Левинскас А. Л., Герасимович Ч. В., Кунигелите Д. В. — В сб.: Научн. тр. вузов Лит. ССР. Химия и химич. технол., 1969, т. 11, с. 89.
53. Левинскас А. Л., Синюс Я. Ю., Асалавичене Л. В. — В сб.: Научн. тр. вузов Лит. ССР. Химия и химич. технол., 1969, т. 11, с. 97.

54. Левинскас А. Л., Юстинович Я. Я. — В сб.: Электрохимические процессы при электроосаждении и анодном растворении металлов. Под ред. Фрумкина А. Н. М., «Наука», 1969, с. 52.
55. Ингауните Б. И., Левинскас А. Л., Синюс Я. Ю. — В сб.: Научн. тр. вузов Лит. ССР. Химия и химич. технол., 1970, т. 12, с. 159.
56. Левинскас А. Л., Синюс Я. Ю., Ингауните Б. И. — «Электрохимия», 1970, 6, с. 1505.
57. Левинскас А. Л. — В сб.: Научн. тр. вузов Лит. ССР. Химия и химич. технол., 1971, т. 13, с. 271.
58. Герасимович Ч. В., Левинскас А. Л. — В сб.: Научн. тр. вузов Лит. ССР. Химия и химич. технол., 1971, т. 13, с. 275.
59. Левинскас А. Л., Герасимович Ч. В., Армалис С. Ю. — В сб.: Тр. АН Лит. ССР, сер. Б, 1971, т. 1, 64, с. 95.
60. Левинскас А. Л., Шумаускайте С. М. — В сб.: Материалы XI республ. конф. электрохимиков Лит. ССР. Вильнюс, 1971, с. 195.
61. Левинскас А. Л., Армалис С. Ю., Ингауните Б. И., Синюс Я. Ю., Шумаускайте С. М. — В сб.: Новая технология гальв. покрытий. Тезисы докладов, 1971, с. 87.
62. Левинскас А. Л., Синюс А. Ю., Цукерман Е. Л. — В сб.: Научн. тр. вузов Лит. ССР. Химия и хим. технол., 1972, т. 14, с. 221.
63. Левинскас А. Л. — В сб.: Научн. тр. вузов Лит. ССР, химия и химич. технол., 1972, т. 14, с. 205.
64. Левинскас А. Л., Герасимович Ч. В. — В сб.: Научн. тр. вузов Лит. ССР. Химия и химич. технол., 1972, т. 14, с. 213.
65. Левинскас А. Л., Синюс А. Ю. — «Электрохимия», 1972, 3, с. 1053.
66. Левинскас А. Л., Герасимович Ч. В. — В сб.: Научн. тр. вузов Лит. ССР. Химия и химич. технол., 1973, т. 15, с. 217.
67. Армалис С. Ю., Левинскас А. Л. — В сб.: Научн. тр. вузов Лит. ССР. Химия и химич. технол., 1973, т. 15, с. 227.
68. Ингауните Б. И., Левинскас А. Л. — В сб.: Научн. тр. вузов Лит. ССР. Химия и химич. технол., 1973, т. 15, с. 233.
69. Ингауните Б. И., Левинскас А. Л. — В сб.: Материалы XII республ. конф. электрохимиков Лит. ССР. Вильнюс, 1973, т. 2, с. 140.
70. Синюс А. Ю., Левинскас А. Л. — В сб.: Материалы XII республ. конф. электрохимиков Лит. ССР. Вильнюс, 1973, т. 2, с. 144.
71. Левинскас А. Л., Ингауните Б. И. — В сб.: Научн. тр. вузов Лит. ССР. Химия и химич. технол., 1974, т. 16, с. 251.
72. Левинскас А. Л., Синюс А. Ю., Ингауните Б. И., Сарапинас И. А. — «Электрохимия», 1974, 10, с. 712.
73. Левинскас А. Л. — «Успехи химии», 1975, 44, с. 1236.
74. Армалис С. Ю., Агафонов Г. В., Левинскас А. Л. — В сб.: Теория и практика электроосаждения металлов и сплавов. Пенза, 1976, с. 79.
75. Армалис С. Ю., Левинскас А. Л. — В сб.: Тезисы докладов I Всесоюз. симпозиума. Ростов-на-Дону, 1977, с. 15.
76. Левинскас А. Л., Армалис С. Ю. — В сб.: Научн. тр. вузов Лит. ССР. Химия и химич. технол., 1974, т. 16, с. 255.
77. Кесслер Ю. М., Дымова Н. М., Осипова О. Р. — «Успехи химии», 1968, 37, с. 216.
78. Brenner A. — «Advan. Electrochem. Eng.», 1967, 5, p. 205.
79. Jillet I. E. — «J. Electrochem. Soc.», 1961, 108, p. 71.
80. Schmidt F. G., Hess I. G. — «Plating», 1966, 53, p. 29.
81. Beach J. G., Megraw L. D., Faust C. L. — «Plating», 1968, 55, p. 936.
82. Schmidt F. G., Hess I. G. — «Plating», 1968, 55, p. 931.
83. Buschow A. J., Esola C. H. — «Plating», 1968, 55, s. 229.
84. Хаяси Тадао, Исида Такэо. — «Киндзоку металс», 1966, 31, с. 41.
85. Couch D. F. — «Plating», 1962, 49, p. 363.
86. Masaki Yoshio, Nibuhiko Inshibashi. — «J. Appl. Electrochem.», 1973, 3, p. 321.
87. Masaki Yoshio, Matsuyuki Michio, Iva o Iwasawa, Masatoshi Nagamatsu. — «J. Metal. Finish. Soc. Jap.», 1975, 26, p. 416.
88. Masaki Yoshio, Nobuhiko Inshibashio. — «J. Appl. Electrochem.», 1975, 3, p. 321.
89. Jaachim Eckert, Hartmuth Kölling. — «Z. Techn—Univ.», Dresden, 1975, 24, p. 19.
90. Ziegler K., Lehmkuhl H. — «Angew. Chem.», 1955, 67, p. 424.
91. Gaugin R., Nury G. — «Bull. Soc. Franc. Electriciens», 1958, 8, p. 733.
92. Симанавичус Л. Э., Гуторов В. Л., Липатов Ю. Н. — «Технология судостроения», 1973, № 3.
93. Menzel W. — «Z. Anorg. Allegem. Chem.», 1952, 52, s. 269.
94. Плотников В. А. — ЖРФХО, 1902, 3, с. 465.
95. Плотников В. А. — В кн.: О сложных соединениях хлористого и бромистого алюминия, 1902, с. 31.
96. Плотников В. А. — «Lts. f. anorg. Chem.», 1907, 56, с. 53.
97. Плотников В. А. — ЖРХО, 1916, 48, с. 1896.
98. Плотников В. А. — «Lts. phys. Chem. A.», 1930, 147, с. 224.
99. Плотников В. А., Шека И. А., Янкевич З. А. — ЖОХ, 1933, 3, с. 481.
100. Канцельсон И. Л. — В сб.: Зап. ин-та химии АН Укр. ССР, 1947, т. 9.
101. Калюжная П. Ф. — «Укр. хим. ж.», 1952, 18, с. 661.
102. Симанавичус Л. Э., Левинскене А. М. — В сб.: Материалы Всесоюзной конф. по электрохимии. Днепропетровск, 1967, с. 125.
103. Симанавичус Л. Э., Левинскене А. М. — «Электрохимия», 1966, 2, с. 353.
104. Симанавичус Л. Э., Карпавичус А. П. — В сб.: Тр. АН Лит. ССР, сер. Б, 1971, т. 1, 64, с. 83.
105. Агафонов Н. И., Хацкель М. П., Тихонэв К. И., Ротинян А. Л. — В сб.: Повышение качества и надежности гальван. покрытий. Л., ЛДНТП, 1978, с. 44.
106. Brown H. C., Wallace W. J. — «J. Amer. Chem. Sos.», 1953, 75, p. 6268.
107. Симанавичус Л. Э., Левинскене А. М. — В сб.: Материалы XII республ. конф. электрохимиков — работников науки и практики. Вильнюс, 1965, с. 131.
108. Симанавичус Л. Э., Добровольский П. П. — В сб.: Тр. АН Лит. ССР, сер. Б, 1972, т. 5, 72, с. 99.

109. Симанавичус Л. Э., Добровольские П. П., Шар-  
кис А. А. — В сб.: Тезисы докл. I Всесоюзн. симпозиума, Ростов-на-Дону,  
1977.
110. Capuano G. A., Davenport W. G. — «J. Electrochem. Soc.»,  
1971, **118**, p. 1688.
111. Capuano G. A., Davenport W. G. — «Plating», 1973, **60**,  
p. 251.
112. Blue R. D., Mathers F. C. — «Trans. Electrochem. Soc.», 1933,  
**63**, p. 231.
113. Blue R. D., Mathers F. C. — «Trans. Electrochem. Soc.»,  
1934, **65**, p. 339.
114. Blue R. D., Mathers F. C. — «Trans. Electrochem. Soc.»,  
1936, **69**, p. 519.
115. Давиденко Т. Н. и др. — В сб.: Новое в технол. гальван.  
покрытий. Тезисы докладов. Киров, 1977.
116. Röhrer. — «Z. Electrochem.», 1910, **16**, p. 419.
117. Yntema L. F., Audrieth L. F. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1930,  
**52**, p. 2693.
118. Holland B. O. — «J. Austral. Inst. Metals.», 1961, **6**, p. 212.
119. Симанавичус Л. Э., Левинскене А. М., Карпави-  
чус А. П. — «Электрохимия», 1966, **2**, с. 87.
120. Menzies J. A., Brouhntou F., Nuoko W. O. — «Trans. Inst.  
Metal. Finish.», 1965, **1**, p. 9.
121. Menzies J. A., Salt D. B. — «Trans. Inst. Metal. Finish.»,  
1965, **43**, p. 186.
122. Keyes D. B., Swann S. et. al. — «Ind. Enp. Chem.», 1928, **20**,  
p. 1068.
123. Keyes D. B., Swann S. — «W. Univ. of Illinois. Bull.», 1930,  
**N 206**.
124. Audrieth L. F., Long A., Edwards R. E. — «J. Amer.  
Chem. Soc.», 1936, **58**, p. 428.
125. Hurley F. H., Wier T. P. — «J. Electrochem. Soc.», 1951, **98**,  
p. 203, 207.
126. Safranek W. H., Schikner W. C., Faust C. L. — «J. Elect-  
rochem. Soc.», 1952, **99**, p. 53.
127. Ямпольский А. М. Электролитическое осаждение благород-  
ных и редких металлов. Изд. 4-е, перераб. и допол. Л., «Машинострое-  
ние», 1977, 96 с.
128. Patten H. E., Mott W. R. — «Trans. Electrochem. Soc.», 1904,  
**6**, p. 9.
129. Takeo Hisano, Toshio Brazawa, Ichiro Takeuchi,  
Ihinzou Inopara, Hiaoshi Ikeda. — «Bult. Chem. Soc. Jap.», 1971,  
**44**, p. 559.
130. Takeo Hisano, Toshio Terazawa, Matsui Hizoshi. —  
«Chem. Lett.», 1973, **3**, p. 219.
131. Murphy I. A., Doumas A. C. — «Tech. Proc. Amer. Finishing»,  
1965, **43**, p. 186.
132. Ерусалимчик И. Г., Ефимов Е. А. — В сб.: Электрохими-  
ческие процессы при электроосаждении и анодном растворении металлов.  
М., «Наука», 1969, с. 129, 155.
133. Стыркас А. Д., Белицкая Т. Б. — «Электрохимия», 1972,  
**8**, с. 1148.

134. Белицкая Т. Б., Стыркас А. Д., Кочегаров В. М. —  
«Электрохимия», 1971, **7**, с. 1628.
135. Aladjem A., Rafaeloff R. — «Israel. Atomic. Energy. Com-  
miss», 1969, N 1190, p. 173. Цит. по РЖХим.
136. Левинскене А. М., Симанавичус Л. Э. — В сб. Тр.  
АН Лит. ССР, сер. Б, 1971, т. 2 (65), с. 72, 78.
137. Левинскене А. М., Симанавичус Л. Э. — В сб.: Тр.  
АН Лит. ССР, сер. Б, 1972, т. 3 (70), с. 117.
138. Левинскене А. М., Симанавичус Л. Э. — В сб.: Иссле-  
дования в области электроосаждения металлов. Вильнюс, 1973, т. 2, с. 147.
139. Левинскене А. М., Симанавичус Л. Э. — В сб.: Тр.  
АН Лит. ССР, сер. Б, 1974, т. 4 (83), с. 43.
140. Vrooman E. W. — «Plating», 1973, **60**, p. 728, 731.
141. Кузнецов В. В., Григорьев В. П., Шпакк С. П. — «За-  
щита металлов», 1975, **11**, с. 631.
142. Headbridge G. B., Pletcher D. — «Inorgan. and Nuclear.  
Chem. Letters», 1967, **3**, p. 475.
143. Костынюк В. П. — Дисс. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук.  
Алма-Ата, Казахск. Госуд. универ., 1975.
144. Алекперов А. И., Бабаева М. А. — В сб.: Передовые ме-  
тоды химической технолог. и контроля. Ростов-на-Дону, «РГУ», 1964.
145. Алекперов А. И., Бабаева З. Э. — «Азерб. химич. журн.»,  
1966, **5**, с. 127.
146. Алекперов А. И., Бабаева М. А., Новоружева Ф. С.,  
Дадашева С. Д. — ДАН Азерб. ССР. Баку, 1970, т. 26, с. 26.
147. Алекперов А. И. — «Электрохимия», 1968, **4**, с. 847.
148. Алекперов А. И., Дадашева С. Д., Бабаева М. А. —  
В сб.: Тр. аспирантов. Баку, Изд. «АН Азерб. ССР», 1969, с. 26.
149. Алекперов А. И., Мирзоева А. А. — В сб.: Исследования  
в области неорг. и физич. химии и их роль в химич. промышл., Азерб.  
ИНТИ, 1968.
150. Алекперов А. И., Мирзоева А. А. — В сб.: Исследования  
в обл. халькогенидов элементов 3 и 4 гр., Баку, Изд. «АН Азерб. ССР»,  
1962, с. 37.
151. Зотов Н. А., Горбачев С. В. — «Журн. физич. химии», 1963,  
**37**, с. 1606.
152. Горбачев С. В., Зотов Н. А. — «Журн. физич. химии», 1963,  
**37**, с. 924.
153. Горбачев С. В., Зотов Н. А. — «Журн. физич. химии», 1963,  
**37**, с. 1391.
154. Горбачев С. В., Зотов Н. А. — «Журн. физич. химии», 1964,  
**38**, с. 2499.
155. Зотов Н. А., Горбачев С. В. — Журн. физич. химии, 1964,  
**38**, с. 2302.
156. Зотов Н. А., Горбачев С. В. — «Журн. физич. химии», 1964,  
**38**, с. 2501.
157. Кольтгоф И. М., Лингейн К. С. — В кн.: Полярография.  
М., «Иностр. литер.», 1948, с. 182, 273.
158. Флёров В. Н., Щёголь Ш. С., Арменская Л. В., Гал-  
кин Л. Г. — «Журн. прикл. химии», 1960, **33**, с. 2245.
159. Марков В. Ф. — В сб.: Тр. совещ. по электрохимии, М., 1953,  
с. 585.



160. Баба Нобуёси, Таэуги Юкио, Марисаки Сигэёси.—*J. Metal Finish. Soc. Jap.*, 1971, **22**, p. 175.
161. Tatsuko T., Kojima.—*J. Chem. Jap. and Chem. Soc.*, 1971, **74**, p. 2430.
162. Tatsuko T.—*Bult. Chem. Soc. Jap.*, 1974, **47**, p. 257.
163. Tatsuko T.—*Bult. Chem. Soc. Jap.*, 1974, **47**, p. 249.
164. Поваров Ю. М., Ерошкина А. В., Луковцев П. Д.—В сб.: Материалы Всесоюз. конф. по электрохимии. Днепропетровск, 1967, с. 50.
165. Поваров Ю. М., Ерошкина А. В., Луковцев П. Д.—*«Электрохимия»*, 1969, **5**, с. 512.
166. Бяллзор С. Г.—*«Электрохимия»*, 1970, **6**, с. 1190.
167. Бяллзор С. Г.—*«Электрохимия»*, 1970, **6**, с. 1194.
168. Бяллзор С. Г.—*«Электрохимия»*, 1970, **6**, с. 1827.
169. Бяллзор С. Г.—*«Электрохимия»*, 1970, **6**, с. 1831.
170. Бяллзор С. Г.—*«Электрохимия»*, 1971, **7**, с. 103.
171. Бяллзор С. Г.—*«Электрохимия»*, 1972, **8**, с. 755.
172. Menzies G. A.—*«Dépôts électrolytiques à partir de solutions. «Rev. polytechn.»*, 1973, N 1319, 1227, 1229, 1231 (фр.).
173. Ротинян А. Л., Заболоцкий В. И., Тихонов К. И.—*«Электрохимия»*, 1974, **10**, с. 777.
174. Юдович Е. Е., Заболоцкий В. И., Левин Е. Д., Тихонов К. И.—*«Журн. общ. химии»*, 1976, **46**, с. 2700.
175. Ротинян А. Л., Заболоцкий В. И., Тихонов К. И.—*««Электрохимия»*, 1973, **9**, с. 1511.
176. Ротинян А. Л., Заболоцкий В. И., Тихонов К. И.—*«Электрохимия»*, 1973, **9**, с. 222.
177. Тихонов К. И., Заболоцкий В. И., Вольтер Д.—*«Электрохимия»*, 1974, **10**, с. 985.
178. Тихонов К. И., Ламанский Л. Ю., Вольтер Д.—*«Электрохимия»*, 1977, **13**, с. 1207.
179. Муллаянов Р. Х., Вахидов Р. С.—*«Электрохимия»*, 1974, **10**, с. 1258.
180. Муллаянов Р. Х., Вахидов Р. С.—*«Электрохимия»*, 1974, **10**, с. 1117.
181. Menzies G. A., Moreland P. J., Oulsnan S. R.—*«Trans. Inst. Metal. Finish.»*, 1967, **45**, p. 181.
182. Menzies G. A., White B. S.—*«Trans. Inst. Metal. Finish.»*, 1968, **46**, p. 65.
183. Menzies G. A., White B. S.—*«Electrochem. Acta»*, 1969, **14**, p. 413.
184. Байбарова Е. Я., Кайстря Л. Д., Емельяненко Г. А.—*«Укр. хим. журн.»*, 1969, **35**, с. 859.
185. Байбарова Е. Я., Кайстря Л. Д., Емельяненко Г. А.—*«Укр. хим. журн.»*, 1969, **35**, с. 389.
186. Байбарова Е. Я., Кайстря Л. Д., Емельяненко Г. А.—*«Укр. хим. журн.»*, 1971, **37**, с. 376.
187. Андрущенко Ф. К., Бекетов В. А., Александров Ю. А.—*Вестник Харьк. политехн. ин-та*, 1972, № 4, с. 32.
188. Андрущенко Ф. К., Бекетов В. А., Александров Ю. А.—В сб.: Тезисы докл. 1-го Всесоюз. симпозиума. Ростов-на-Дону, 1977, с. 12.

189. Кучеренко С. С., Кузнецов В. В., Бондарева О. Т.—В сб.: Тезисы докл. 1-го Всесоюз. симпозиума. Ростов-на-Дону, 1971, с. 83.
190. Ефимов А. Г., Карбасов Б. Г., Тихонов К. И., Ротинян А. Л.—В сб.: Тезисы докл. «Новое в технолог. гальванических покрытий», Киров, 1977, с. 17.
191. Vincent P.—*«Materials Protection»*, 1965, **4**, p. 78.
192. Кудрявцев Н. Т., Головачанская Р. Г.—В сб.: Доклады АН СССР. 1963, т. 148, с. 1339.
193. Ferenc O., Prokaj Laszlo.—*«Vespremi vegyipari egyet. közl.»*, 1964, **8**, p. 163.
194. Santos E., Dument F.—*«Plating»*, 1973, **60**, p. 821.
195. Левинскене А. М.—В сб.: Тезисы докл. 1-го Всесоюз. симпозиума. Ростов-на-Дону, 1977, с. 90.
196. Reid W. E., Bish Gr. G. M., Brenner A.—*«J. Electrochem. Soc.»*, 1957, **104**, p. 21.
197. Левин А. И., Петрова Н. А., Манылов О. А., Рудой В. М., Нечаев А. В.—В сб.: Тезисы докл. 1-го Всесоюз. симпозиума. Ростов-на-Дону, 1977, с. 88.
198. Изгарышев Н. А., Предо А. Ф.—*«Журн. общ. химии»*, 1939, **3**, с. 831.
199. Изгарышев Н. А., Каплан Г. Е.—*«Журн. общ. химии»*, 1934, **4**, с. 1415, 1422.
200. Seim H. G., Holt M. L.—*«Trans. of Electrochem. Soc.»*, 1949, **96**, p. 43.
201. Годнева М. М.—*«Журн. неорганич. химии»*, 1964, **9**, с. 996.
202. Levy D. Y., Mamyer W. R.—*«Plating»*, 1970, **57**, p. 1125.
203. Levy D. Y., Mamyer W. R.—*«J. Electrochem. Soc.»*, 1971, **118**, p. 1568.
204. Chisholm C. U.—*«Trans. Inst. Metal. Finish.»*, 1969, **47**, p. 134.
205. Матулис Ю. Ю., Скоминас В. Ю., Шлудискас Л. А.—В сб.: Тр. АН Лит. ССР, сер. Б, 1972, т. 3, с. 15.
206. Тихонов К. И., Черновьянц М. С., Багдасаров К. Н., Феоктистова С. Г.—*«Изв. вузов, Химия и химич. технолог.»*, 1978, т. 21, с. 1121.
207. Dill A. Y.—*«Plating»*, 1972, **59**, p. 1048.
208. Dill A. Y.—*«Galvano—Organo»*, 1974, **43**, p. 151.
209. Tatsuko T., Rimpei K.—*«J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem.»*, 1972, **9**, p. 1635.
210. Tadao Hayashi, Haryashi Nishikawa.—*«J. Metal. Finish. Soc. Jap.»*, 1974, **25**, p. 660.
211. Tatsuko T.—*«Bult. Chem. Soc. Jap.»*, 1974, **47**, p. 249.
212. Tatsuko T.—*«Bult. Chem. Soc. Jap.»*, 1974, **47**, p. 257.
213. Хамадзима Итиро, Нисилма Тоёо, Кодзима Ринпэй.—*«Denki kagaku»*, 1970, **38**, p. 184.
214. Tatsuko T.—*«J. Metal. Finish. Soc. Jap.»*, 1974, **47**, p. 249.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение . . . . .	3
1.1. Физико-химические свойства органических растворителей . . . . .	4
1.2. Электрохимические свойства растворов в органических растворителях . . . . .	7
1.3. Электроды сравнения в органических растворителях . . . . .	9
1.4. Влияние природы растворителя на скорость электрохимической реакции . . . . .	10
2. Щелочные металлы . . . . .	12
3. Электроосаждение металлов подгруппы бериллия . . . . .	19
3.1. Бериллий . . . . .	19
3.2. Магний . . . . .	20
3.3. Кальций . . . . .	20
4. Электроосаждение металлов подгруппы алюминия . . . . .	21
4.1. Алюминий . . . . .	21
4.1.1. Эфирно-гидридные электролиты . . . . .	22
4.1.2. Комплексные алюмоорганические электролиты . . . . .	27
4.1.3. Алкилбензольные электролиты . . . . .	30
4.1.4. Формамидный электролит . . . . .	36
4.1.5. Электролиты на основе четвертичных солей аммония . . . . .	37
4.1.6. Этилбромидный электролит . . . . .	38
4.1.7. Анилиновый электролит . . . . .	39
4.1.8. Амино-эфирный электролит . . . . .	40
4.2. Индий . . . . .	40
5. Электроосаждение металлов подгруппы германия . . . . .	41
5.1. Германий . . . . .	41
5.2. Свинец . . . . .	41
6. Электроосаждение металлов подгруппы мышьяка . . . . .	42
6.1. Сурьма . . . . .	42

7. Электроосаждение металлов подгруппы селена . . . . .	43
7.1. Теллур . . . . .	43
7.2. Селен . . . . .	43
8. Электроосаждение металлов подгруппы меди . . . . .	44
8.1. Медь . . . . .	44
8.2. Серебро. Золото . . . . .	49
9. Электроосаждение металлов подгруппы цинка . . . . .	50
9.1. Цинк . . . . .	50
9.2. Кадмий . . . . .	55
10. Электроосаждение металлов подгруппы титана . . . . .	60
10.1. Титан . . . . .	60
11. Электроосаждение металлов подгруппы ванадия . . . . .	62
11.1. Ниобий . . . . .	62
12. Электроосаждение металлов подгруппы хрома . . . . .	63
12.1. Хром . . . . .	63
13. Электроосаждение металлов подгруппы железа . . . . .	66
13.1. Железо . . . . .	66
13.2. Кобальт . . . . .	67
13.3. Никель . . . . .	68
14. Заключение . . . . .	70
15. Литература . . . . .	74