

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени В. Н. КАРАЗИНА

На правах рукописи

Правда Алла Алексеевна

УДК 544.654.2:669.3

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ
ДОБАВОК РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА РАЗРЯД-ИОНИЗАЦИЮ
МЕДИ В НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ НИТРАТНЫХ
РАСТВОРАХ**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор
Ларин Василий Иванович

Харьков – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ	6
РАЗДЕЛ 1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ РАЗРЯДА-ИОНИЗАЦИИ МЕДИ	14
1.1. Общая характеристика добавок, применяемых при электрокристаллизации металлов.....	14
1.2. Влияние процесса комплексообразования на разряд-ионизацию меди из различных растворов	17
1.3. Влияние побочных процессов на электроосаждение меди в нитратных электролитах	27
1.4. Пути повышения качества гальванопокрытий меди, полученных в нитратных растворах.....	36
Выводы к разделу 1	40
РАЗДЕЛ 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМЕ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2+\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}$ В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК	41
2.1. Реактивы, растворы и методики измерений.....	41
2.2. Метод радиоактивных индикаторов	43
2.3. Экстрагирование комплексов меди, нитрат-ионов и продуктов их восстановления из покрытий меди.....	45
2.4. Определение концентрации компонентов раствора спектрофотометрическим методом	46
2.4.1. Определение концентрации комплексных соединений, экстрагированных из покрытий меди	46
2.4.2. Определение ионов NO_3^- в осадках	48
2.4.3. Определение ионов NO_2^- в растворе после электролиза и в осадках ..	49
2.4.4. Определение ионов NH_4^+ в растворе после электролиза и в осадках.....	51
2.5. Электротермографические исследования.....	52

2.6. Изучение кинетики процесса разряда-ионизации меди в нитратных растворах	53
2.6.1. Вольтамперометрические исследования	53
2.6.2. Хронопотенциометрические измерения	54
2.7. Масс-спектрометрическое исследование осадков меди, полученных из нитратных растворов с добавками	54
2.8. Математический расчёт состояния ионов в объёме нитратных растворов с добавками	56
2.9. Методы исследования поверхности осадков меди	57
2.9.1. Сканирующая электронная микроскопия	57
2.9.2. Растровая электронная микроскопия	57
2.9.3. Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ	57
2.10. Методы определения физико-механических свойств покрытий меди... 58	
2.10.1. Изучение блеска покрытий меди	58
2.10.2. Измерение микротвёрдости покрытий меди	59
2.10.3. Измерение микрошероховатости покрытий меди	60
Выводы к разделу 2	61
РАЗДЕЛ 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗРЯДА-ИОНИЗАЦИИ МЕДИ В СИСТЕМЕ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	62
3.1. Кинетика катодного осаждения меди из раствора	62
3.2. Изучение влияния побочных процессов на разряд-ионизацию меди из низкоконцентрированного раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ без добавок	71
3.3. Инклюзия ионов NO_3^- и продуктов их восстановления в осадки меди....	82
3.4. Механизм разряда-ионизации меди в растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	85
Выводы к разделу 3	86
РАЗДЕЛ 4. ИНГИБИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ NO_3^- ДОБАВКАМИ И ИХ ИНКЛЮЗИЯ В ОСАЖДЁННУЮ МЕДЬ	88
4.1. Состояние ионов в объёме низкоконцентрированных растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ с добавками.....	89

4.2. Ингибирование катодного восстановления ионов NO_3^- добавками первой группы	95
4.3. Ингибирование катодного восстановления ионов NO_3^- добавками второй группы	103
4.4. Кинетика и механизм разряда-ионизации меди в низкоконцентрированных нитратных растворах с добавками.....	120
4.5. Электротермографическое исследование системы	138
Выводы к разделу 4.....	141
РАЗДЕЛ 5. МОДИФИЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ДОБАВОК НА РАЗРЯД-ИОНИЗАЦИЮ МЕДИ В РАСТВОРАХ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	143
5.1. Физико-механические свойства осадков меди, полученных из растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии добавок	143
5.2. Низкоконцентрированные растворы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ для матового и блестящего меднения	150
Выводы к разделу 5	154
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	155
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	157
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	177
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	190

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

T – абсолютная температура, К;

τ – время электролиза, мин;

ВТ – выход вещества по току, % ;

ДЭС – двойной электрический слой;

$\xi(Q\sqrt{\tau})$ – дополнительная функция ошибок;

α – электрохимический эквивалент электролита, г/А·ч;

E_a – энергия активации, кДж/моль;

j_k – катодная плотность тока, А/дм²;

K_i – количество импульсов от 0,1 см³ раствора вещества за 10 с;

k – константа скорости химической реакции;

a и b – константы линейных уравнений;

[А] – концентрация анионов в объёме растворов;

C – концентрация вещества в 0,1 см³ раствора;

c – концентрация раствора, моль/дм³;

β – коэффициент переноса электродной реакции;

H – микротвёрдость, кг/мм²;

E – общий скачок потенциала на границе «электрод – раствор», В;

ОП-7 – полиоксиэтиленовый эфир изооктилфенола

$C_8H_{17}C_6H_4 - O(CH_2CH_2O)_{7-1} - CH_2CH_2OH$;

d – плотность осаждаемого металла, г/см³;

S – площадь поверхности, дм² ;

ψ_1 – потенциал на расстоянии ионного радиуса от поверхности электрода;

$j_{пр.}$ – предельное значение плотности тока, А/дм²;

$I_k(\Delta E)$ – ток в отсутствие концентрационной поляризации;

$A_{уд}$ – удельная радиоактивность вещества, имп/мг;

R – универсальная газовая постоянная;

z – число электронов, участвующих в электродной реакции;

F – число Фарадея.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В современной радиоэлектронной технике, приборостроении и машиностроении большое внимание уделяется созданию и внедрению в производство принципиально новых прогрессивных технологий, обеспечивающих повышение качества покрытия, снижение энергопотребления, материалоемкости и загрязнения окружающей среды, сокращение трудовых затрат. Для достижения указанных целей необходима оптимизация технологических процессов. В частности, основными направлениями оптимизации процесса электроосаждения меди являются:

1. переход к электролитам меднения с низкими концентрациями мало- или нетоксичных компонентов;
2. интенсификация получения электролитических осадков меди при сохранении высокого качества покрытия;
3. обеспечение равномерности нанесения катодных осадков меди, вне зависимости от их толщины.

Экологическая опасность современного гальванического производства приводит к необходимости создания электролитов нового поколения – низкоконцентрированных растворов, производительность электроосаждения покрытий в которых не ниже, чем в существующих высококонцентрированных электролитах, без дополнительных затрат энергии на перекачивание растворов и без необходимости изменения гальванического оборудования.

С этой точки зрения перспективными являются нитратные электролиты меднения, так как катодный предельный ток меди в растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в 1,5 раза превышает аналогичный параметр в растворе CuSO_4 . Однако растворы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ недостаточно изучены как с теоретической, так и с практической точки зрения. По мнению некоторых авторов, реакция восстановления ионов NO_3^- , которая протекает параллельно с процессом разряда ионов Cu^{2+} , нарушает процесс электрокристаллизации меди. Исследованием электродных процессов, которые протекают в растворе нитрата меди, занимались группы

ученых под руководством Матулиса Ю. Ю., Антропова Л. И. и др. Тем не менее, до настоящего времени нет единой точки зрения о причинах, которые приводят к получению некачественных покрытий из нитратных растворов. Сопоставление литературных данных не даёт возможности выявить полную картину электродных процессов, которые протекают при электроосаждении меди из $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Кроме этого, остаётся невыясненным механизм реакций, протекающих в растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии добавок, которые ингибируют электровосстановление нитрат-ионов и меняют механизм разряда-ионизации меди. В связи с этим детальное изучение электродных процессов, протекающих в растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ без добавок и в их присутствии, а также выяснение условий получения качественных покрытий меди, будут способствовать более глубокому пониманию закономерностей выделения меди из кислых низкоконцентрированных нитратных растворов.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Работа выполнена в отделе физической химии и электрохимии растворов научно-исследовательского института химии Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина в соответствии с тематическим планом научно-исследовательских работ Министерства образования и науки Украины «Теоретические и экспериментальные исследования процессов ионизации в водных и водно-органических средах», № Госрегистрации 0101U002784 (2004÷2006 (гг).), «Физико-химические исследования процессов ионизации и электрокристаллизации металлов, комплексообразования и ассоциации в растворах различной природы», № Госрегистрации 0107U000657 (2007÷2009 (гг).), «Исследования химических и электрохимических процессов при обработке металлов и сплавов, кинетики, межчастичных взаимодействий и ассоциации в растворах различной природы», № Госрегистрации 0110U001452 (2010÷2012 (гг).), «Физико-химические исследования процессов растворения и пассивации металлов, комплексообразования и ассоциации в растворах различного состава», № Госрегистрации 0112U007574 (2013÷2014 (гг).).

Цель и задачи исследования. Цель работы – установление физико-химических закономерностей влияния добавок различной природы на разряд-ионизацию меди в низкоконцентрированных нитратных растворах, изучение механизма их действия на побочные процессы восстановления нитрат-ионов и условий получения осадков меди с заданными свойствами.

Для достижения цели необходимо было решить следующие *научные задачи*:

- изучить влияние концентрации нитратного раствора, pH, температуры, плотности тока на механизм и кинетику разряда-ионизации меди;
- исследовать влияние различных по природе добавок, состава нитратного раствора и процессов комплексообразования на разряд-ионизацию меди и протекание побочных процессов электровосстановления нитрат-ионов;
- изучить локальные температурные эффекты на границе раздела фаз «металл-раствор» в низкоконцентрированных растворах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в зависимости от состава электролита;
- изучить инклюзию нитрат-ионов и продуктов их восстановления, комплексных соединений в покрытия меди в процессе её электровосстановления в нитратных растворах с добавками;
- провести комплексные исследования влияния природы вводимых добавок на структуру покрытий, по результатам установленных закономерностей определить параметры получения медных осадков с заданными свойствами;
- разработать новые эффективные составы низкоконцентрированных нитратных растворов, которые позволяют получать качественные матовые и блестящие медные покрытия и решать проблемы охраны окружающей среды.

Объект исследования – процесс разряда-ионизации меди в низкоконцентрированных растворах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с учётом образования комплексов ионами меди (II).

Предмет исследования – физико-химические закономерности влияния добавок различной природы на процесс разряда-ионизации меди в низкоконцентрированных растворах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Методы исследования. При выполнении диссертационной работы использованы современные физические и физико-химические методы: гравиметрия, титриметрия, спектрофотометрия, радиоактивных индикаторов, поляризационных измерений, масс-спектрометрия, электротермография, электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, математический расчёт ионных равновесий в объёме раствора, измерения микротвёрдости и микрошероховатости.

Научная новизна полученных результатов состоит в решении научной задачи – установлении физико-химических закономерностей участия добавок различной природы в процессе разряда-ионизации меди в низкоконцентрированных растворах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, которые позволяют получать осадки с заданными свойствами.

Конкретные научные результаты, отображающие научную новизну работы можно сформулировать таким образом:

впервые:

- предложен и обоснован стадийный механизм разряда-ионизации меди в кислых нитратных растворах: 1) без добавок, учитывающий образование в приэлектродном слое ионов Cu^+ , а на поверхности электрода – соединения Cu_2O , и влияние на эти процессы побочных реакций; 2) в присутствии добавок, с учётом комплексообразования в объёме раствора и на поверхности катода;

- на основании анализа экспериментальных данных с использованием комплекса независимых физико-химических методов, установлено, что разряд-ионизация меди в растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ без добавок является диффузионно контролируемым процессом;

- доказано, что в нитратном растворе с трилоном Б процессу разряда предшествует хемосорбция разряжающегося комплекса, который образуется в объёме раствора;

- установлено, что реакции образования комплексов неорганических добавок и карбоновых кислот с Cu^{2+} , предшествующие разряду, протекают на поверхности катода;

- обнаружено, что одним из условий получения блестящих медных покрытий в нитратных растворах с добавками второй группы являются включения в медные покрытия комплексов меди (II) с этими добавками, а также протонированных по внешнесферному механизму ионами NH_4^+ , образующимися при восстановлении ионов NO_3^- ;

- разработаны составы низкоконцентрированных нитратных электролитов с добавками для получения блестящих и матовых медных покрытий. Разработки защищены патентами Украины;

получили дальнейшее развитие:

- физико-химические основы получения медных покрытий с заданными свойствами благодаря установленным фактам: для получения качественных матовых покрытий необходимо полностью удалить нитрат-ионы из двойного электрического слоя (катодный выход меди по току $\text{ВТ}_k \text{ Cu} = 100 \%$); при частичном вытеснении органическими добавками нитрат-ионов из ДЭС ($\text{ВТ}_k \text{ Cu} = 50 \div 75 \%$) образуются блестящие покрытия;

- причины низкого качества медных покрытий, полученных из нитратного раствора без добавок, одной из которых является включение в осадки ионов NO_3^- , NO_2^- и NH_4^+ ;

- принципы создания малоотходных технологических процессов осаждения меди из электролитических растворов с низкой концентрацией компонентов, которые позволяют решить практические задачи экономии материалов, охраны окружающей среды, улучшения условий труда в гальванических цехах;

усовершенствованы:

- научные принципы разработки новых составов нитратных растворов для осаждения качественных медных покрытий;

- методика электротермографических измерений, на основании чего установлена корреляция между количеством включений лигандов в электролитические осадки и локальным температурным эффектом; выяснено, что электроосаждение качественных медных покрытий возможно при условии отрицательного температурного эффекта на катоде.

Практическое значение полученных результатов. Разработаны составы низкоконцентрированных растворов на основе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и добавок различной природы. Растворы являются перспективными для промышленного использования, обладают рядом положительных качеств: простым составом, меньшей стоимостью за счёт низких концентраций меди и добавок, присутствием в растворе лишь одной добавки, малой токсичностью по сравнению с другими электролитами, например, цианидным, возможностью нанесения блестящих медных покрытий, не требующих дополнительной полировки. За счёт низких концентраций компонентов растворов упрощается процесс очистки сточных вод.

Созданы теоретические и экспериментальные основы для разработки малоотходных технологических процессов, решения практических задач экономии материалов, охраны окружающей среды созданием технологии электроосаждения металлов из электролитов с малой концентрацией компонентов.

Разработанный раствор для получения блестящих медных покрытий внедрен на ЧП «Экспо-ремонтаж» (г. Жёлтые воды Днепропетровской области), что позволило усовершенствовать технологический процесс электроосаждения меди. Приоритет разработок защищен двумя патентами Украины на полезную модель.

Выявленные корреляции между природой и структурой лигандов и их влиянием на качество получаемых медных осадков являются теоретической основой для разработки новых электролитов меднения с низкими концентрациями компонентов.

Личный вклад соискателя. Личный вклад соискателя состоит в критической обработке и систематизации литературных данных, проведении экспериментальных исследований, анализе и интерпретации полученных результатов, подготовке и написании статей и тезисов докладов. Все основные положения диссертации, физико-химические закономерности, научные результаты и выводы, вынесенные на защиту, разработаны и сформулированы лично автором. Анализ и обсуждение результатов исследований проведены совместно с научным руководителем д.х.н., проф. Лариным В. И. Все экспериментальные исследования проведены автором лично, за исключением исследований методами радиоактивных индикаторов, рентгенографии, электронной микроскопии и масс-спектрометрии. В их проведении принимали участие Радченкова А. П., Краснопёрова А. П., Гамаюнова Л. А., Лукащук Т. С. С этими коллегами автор опубликовала совместные статьи, тезисы докладов, получила патенты. Автор выражает благодарность д.х.н. Бугаевскому А. А. и д.х.н. Шаповалову С. А. за помощь в проведении расчётов равновесного ионного состава нитратных растворов с добавками. Вклад автора в работы, выполненные в соавторстве, состоит в постановке задания исследования, его методическом и экспериментальном решении, в обработке, анализе и интерпретации полученных результатов, обосновании и формулировании выводов.

Апробация результатов диссертации. Результаты работы были представлены на 11 научных конференциях: International Society of Electrochemistry 37-th Meeting (Вильнюс, 1986 г.), XIV Всероссийском совещании "Совершенствование технологии гальванических покрытий" (г. Киров, 2003 г.), международной конференции "Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности" (г. Москва, 2001 г.), девятой научной конференции "Львівські хімічні читання" (г. Львов, 2003 г.), международной научно-технической конференции "Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов" (г. Минск, 2003 г.), Международной научной конференции "Каразінські природознавчі студії" (г. Харьков, 2004 г.),

IV Украинском съезде по электрохимии (г. Алушта, 2005 г.), III Международной конференции “Сучасні проблеми фізичної хімії” (г. Донецк, 2007 г.), III Международной научной конференции "Химическая термодинамика и кинетика" (г. Великий Новгород, 2013 г.), I Всеукраинской научно-практической интернетконференции (г. Харьков, 2014 г.), VII Украинском съезде электрохимии при участии иностранных учёных в рамках программы "Наука ради мира и безопасности" (г. Харьков, 2015 г.).

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 26 научных публикациях, из них: 12 статей в научных изданиях Украины, 2 – в зарубежных периодических специализированных изданиях, 10 тезисах докладов и 2 патентах Украины на полезную модель.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из вступления, 5 разделов, выводов, списка использованной литературы и приложений. Диссертация изложена на 203 страницах, которые включают 156 страниц основного текста, 42 рисунка, 25 таблиц (4 табл. на 6 стр.), 179 библиографических наименований (20 стр.) и 2 приложения (27 стр.).

РАЗДЕЛ 1

АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ РАЗРЯДА-ИОНИЗАЦИИ МЕДИ

1.1. Общая характеристика добавок, применяемых при электрокристаллизации металлов

В последнее время возрастает число работ, связанных с разработками новых технологий, процессов и методов и посвященных проблеме управления процессом формирования металлических покрытий и прогнозирования их свойств [1]. Это весьма сложная и многогранная проблема, решение которой требует проведения обширных теоретических и экспериментальных исследований на современном уровне. Кинетика электрохимических процессов в сравнении с кинетикой химических реакций имеет большее количество параметров, поэтому электрохимическими реакциями можно управлять более тонко. Электроосаждение металлов позволяет улучшать поверхностные свойства осадков, получать их с разной структурой, меняя состав электролитов, и таким образом изменять функциональные свойства металлов (микротвёрдость, микронапряжения, прочность сцепления с основой, пористость и т.д.) [2]. Поэтому значительный интерес представляет разработка подходов к решению проблемы управления поверхностной структурой покрытий и функциональными свойствами электролитических осадков [3,4].

Одним из подходов решения этой проблемы является применение добавок, вызывающих изменение условий электрокристаллизации и свойств электроосадков. Одни добавки повышают мелкозернистость осадков, другие – просветляют или вызывают их блеск, третьи – способствуют выравниванию микрорельефа покрываемых деталей, четвёртые – снижают поверхностную энергию в контакте металла с раствором и облегчают отрыв пузырьков водорода от поверхности катода и т.д. В соответствии с [5] эти добавки могут быть разбиты на следующие группы:

1) неорганические катионы и анионы; 2) неорганические оксиды и гидроксиды; 3) гидрофильные коллоиды, в основном органического происхождения; 4) органические соединения катионного типа, например, разнообразные амины; 5) органические соединения анионного типа, например, карбоновые и сульфокислоты, а также их соли и 6) нейтральные или электролитически недиссоциирующие органические соединения.

Из добавок первой группы чаще всего применяются катионы таких металлов, разряд ионов водорода на которых происходит при перенапряжениях, значительно отличающихся от перенапряжений водорода на электроосаждаемом металле. Добавки неорганических анионов применяются реже по сравнению с катионами [6,7]. Механизм их действия на электрокристаллизацию и электродные процессы является более разнообразным и требует детального изучения в каждом отдельном случае [8]. Например, добавки ионов Cl^- к сернокислым электролитам блестящего меднения, по-видимому, оказывают влияние на электрокристаллизацию меди посредством упрочнения катодной плёнки вследствие ускорения первой ступени реакции $\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+$ [9].

Неорганические добавки в виде оксидов и гидроксидов извне вносятся очень редко [10]. Обычно они образуются в небольших количествах в прикатодном слое, когда вместе с электроосаждением ионов металла происходит разряд ионов H^+ .

Для повышения мелкозернистости и качества электроосадков ряда металлов применяются добавки лиофильных коллоидов. Среди них наиболее широко распространёнными являются столярный клей, желатин, крахмал, декстрин, мелаза, гуммиарабик и др. [11–12].

Механизм их действия на электрокристаллизацию и катодные процессы может иметь разнообразный характер в зависимости от осаждаемого металла и условий электролиза.

Применяемые в гальваностегии органические добавки катионного типа могут быть разнообразными производными алифатических и ароматических

аминов, а также гетероциклических соединений. В самом простом случае они вызывают изменение условий электрокристаллизации осаждаемого металла посредством их адсорбции на катоде [13]. Однако до сих пор ещё не установлено какой-либо корреляции между адсорбцией и перенапряжением кристаллизации, так как количественное определение степени адсорбции добавок в электролитах является трудноосуществимой задачей.

Из всех добавок наиболее активное действие оказывают соединения, в которых поверхностно-активные группы входят в состав сложных органических катионов [14]. Эти катионы сосредотачиваются в прикатодной зоне, образуя строго ориентированный слой адсорбированных молекул, который затрудняет диффузию ионов разряжающегося металла к катоду. При этом создаются концентрационные затруднения, что вызывает повышение катодной поляризации [15]. Широкую известность получили исследования, проводимые днепропетровской школой электрохимиков, а именно Ю. М. Лошкарёвым с сотрудниками, по влиянию поверхностно-активных веществ на кинетику электрокристаллизации металлов [16–18].

Органическими добавками анионного типа могут быть карбоновые и оксикислоты, алифатические и ароматические сульфокислоты, а также их соли. Механизм действия этих добавок на процесс электрокристаллизации в основном аналогичен действию добавок катионного типа [19, 20]. Но анионные добавки не могут быть адсорбированы на катоде только под действием электростатических сил и не могут накапливаться в прикатодном слое во время электролиза [21]. Они доставляются к катоду только путём конвекции и диффузии. Поскольку подавляющее большинство добавок анионного типа применяется при электроосаждении металлов, разряд которых сопровождается выделением водорода, то почти все они могут частично восстанавливаться на катоде.

Наиболее обширную группу добавок, применяемых в гальваностегии, составляют неионизирующиеся органические соединения [22]. Так как они не мигрируют в растворе под действием электрического поля, то их доставка

к поверхности электродов также осуществляется путём конвекции и диффузии. Эта группа добавок оказывает влияние на электрокристаллизацию вследствие их адсорбции на катоде.

Многие органические добавки и продукты их электрохимических превращений могут образовывать устойчивые или труднорастворимые комплексы с разряжающимися ионами на катоде или в прикатодном слое [23]. В таких случаях механизм действия добавок на электрокристаллизацию и на катодный процесс в целом настолько осложняется, что однозначно его расшифровать не представляется возможным.

Следует отметить, что механизм действия многих добавок на электрокристаллизацию разных металлов в зависимости от электролита может быть настолько сложным, что не поддаётся схематизированию. Поэтому каждый случай или рецептура требует отдельного изучения.

1.2. Влияние процесса комплексообразования на разряд-ионизацию меди из различных растворов

Несмотря на то, что электроосаждение меди широко применяется в практике и технология меднения сравнительно хорошо отработана, многие теоретические вопросы остаются недостаточно хорошо изученными. Необходимость более глубокого изучения влияния состава электролита на механизм и кинетику электроосаждения меди диктуется не только потребностями практики, стремлением определить оптимальные условия электроосаждения и состав электролита, но и необходимостью ликвидировать отставание теории от практики в этой важной области физической химии.

Литературные данные [24–29] свидетельствуют о том, что в катодном процессе всегда принимают участие не простые, а комплексные или гидратированные ионы независимо от знака их заряда:



Работы А.Н. Фрумкина и его сотрудников [29] послужили серьёзной базой для окончательного утверждения взгляда об электроосаждении металлов путём восстановления их анионных комплексов на катоде. Ими было исследовано катодное восстановление различных анионов: $S_2O_8^{2-}$; $Fe(CN)_6^{3-}$; $PtCl_6^{2-}$; $PtCl_4^{2-}$; $RhCl_6^{3-}$; CrO_4^{2-} ; MnO_4^- ; ClO_2^- и установлена зависимость скорости необратимого восстановления A от потенциала и параметров двойного электрического слоя:

$$\frac{j}{1-j/j_a} = k [A] \exp \left[-\frac{zF\psi_1}{RT} \right] \exp \left[-\frac{\alpha F(E-\psi_1)}{RT} \right], \quad (1.2)$$

где k – константа скорости электродной реакции,

$[A]$ – концентрация анионов в объёме растворов;

E – общий скачок потенциала на границе «электрод – раствор»;

ψ_1 – потенциал на расстоянии ионного радиуса от поверхности электрода.

В обзоре [26] автор подчёркивает косвенную связь между константой устойчивости комплексного иона и скоростью его разряда через адсорбируемость лиганда. Кроме того, кинетика разряда зависит от лабильности комплексных ионов. Автор указывает на невозможность обеспечения наблюдаемых скоростей разряда при концентрациях разряжающихся ионов менее $\approx 10^{-8}$ моль/дм³.

Известно, что миграционный перенос ионов в диффузионном слое может существенно увеличивать величину предельного тока в электрохимических системах [30]. Ряд работ был посвящён исследованию влияния комплексообразования на диффузионно-миграционный ток [31, 32]. Исследования показали, что процесс комплексообразования в случае образования комплексов многозарядных катионов с отрицательно заряженными лигандами, приводящий к появлению положительно заряженных комплексных ионов меньшей зарядности, вызывает ускорение массопереноса. Указанные эффекты были подтверждены результатами численного решения соответствующих электродиффузионных задач [33, 34].

В работе [35] представлено аналитическое решение задач о предельном токе в трёхкомпонентной и четырёхкомпонентной системах с комплексообразованием и исследована роль миграционного тока в интенсификации ионного транспорта.

Авторы предполагают, что рассматриваемый раствор содержит двухзарядные катионы (M^{2+}), однозарядные анионы (A^-) и комплексные катионы (MA^+). Обозначая концентрацию комплексов c_1 , катионов c_2 и анионов c_3 , записывают систему электродиффузионных уравнений, описывающих распределение c_1 , c_2 , c_3 и безразмерного электрического потенциала $\psi = FE/RT$ в диффузионном слое:

$$\frac{dc_1}{dx} + \frac{dc_2}{dx} + (c_1 + 2c_2)\frac{d\psi}{dx} = \frac{j}{nFD}, \quad (1.3)$$

$$\frac{dc_1}{dx} + \frac{dc_3}{dx} + (c_1 - c_3)\frac{d\psi}{dx} = 0. \quad (1.4)$$

Для простоты при записи уравнений (1.3) и (1.4) все коэффициенты диффузии считают одинаковыми и равными D . Систему дополняют условием локальной нейтральности

$$c_1 + 2c_2 = c_3 \quad (1.5)$$

и уравнением равновесия реакции комплексообразования

$$c_1 = \beta c_2 c_3. \quad (1.6)$$

Система четырёх уравнений для четырёх неизвестных функций $c_1(x)$, $c_2(x)$, $c_3(x)$ и $\psi(x)$ должна также быть дополнена граничными условиями при $x=\delta$, где δ – толщина диффузионного слоя:

$$c_1(\delta) = c_1^0, \quad c_2(\delta) = c_2^0, \quad c_3(\delta) = c_3^0, \quad \psi(\delta) = 0. \quad (1.7)$$

Равновесные концентрации компонентов в объёме раствора могут быть выражены через концентрацию соли c_0 с помощью системы уравнений:

$$c_1^0 + c_2^0 = c_0, \quad (1.8)$$

$$c_1^0 + c_3^0 = 2c_0, \quad (1.9)$$

$$c_1^0 = \beta c_2^0 c_3^0. \quad (1.10)$$

Решая уравнения (1.8) – (1.10), получим

$$c_2 = \frac{-1 - \beta c_0 + \sqrt{(1 + \beta c_0)^2 + 4\beta c_0}}{2\beta}, \quad (1.11)$$

$$c_1^0 = c_0 - c_2^0, \quad c_3^0 = c_0 + c_2^0. \quad (1.12)$$

Для решения системы (1.3) – (1.6), выразим из (1.5) и (1.6) c_1 через c_2 :

$$c_1 = \frac{2\beta c_2^2}{1 - 2\beta c_2}. \quad (1.13)$$

Подставляя (1.5) в (1.4), имеем

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{1}{c_2} \frac{d(c_1 + c_2)}{dx}. \quad (1.14)$$

Используя (1.14), приведём (1.3) к виду

$$\frac{dc_1}{dx} \left(\frac{c_1 + 3c_2}{c_2} \right) + \frac{dc_2}{dx} \left(\frac{c_1 + 3c_2}{c_2} \right) = \frac{j}{nFD}. \quad (1.15)$$

Подставляя (1.13) в (1.15), получаем уравнение для определения $y = \beta c_2(x)$:

$$\frac{dy}{dx} \frac{(3-y)(1+2y-y^2)}{(1-y)^3} = \frac{j\beta}{nFD}. \quad (1.16)$$

Интегрируя уравнение (1.16), получаем

$$\frac{j\beta(\delta - x)}{nFD} = F(y_0) - F(y), \quad (1.17)$$

$$\text{где } F(y) = \frac{2}{(1-y)^2} + \frac{2}{(1-y)} + 2 \ln(1-y) - y, \quad y_0 = \beta c_2^0. \quad (1.18)$$

Формулы (1.17) и (1.18) определяют в неявном виде искомую зависимость $c_2(x)$, из которой с помощью (1.13) и (1.6) легко получить $c_1(x)$ и $c_3(x)$.

Из условия $c_2(x=0) = 0$ находим выражение для предельного тока I^l :

$$I^l = \frac{j^l \delta}{nFc_0 D} = \frac{1}{\beta c_0} \left[\frac{2}{(1-y_0)^2} + \frac{2}{(1-y_0)} + 2 \ln(1-y_0) - y_0 - 4 \right]. \quad (1.19)$$

Уравнение (1.19) вместе с (1.11) даёт зависимость безразмерного предельного тока I^l от безразмерного параметра – произведения константы равновесия образования комплекса β на концентрацию c_0 . При увеличении βc_0 предельный ток весьма быстро возрастает от предельного значения $I^l=3$, соответствующего бинарному раствору (когда $\beta c_0 \ll 1$), до произвольно больших значений при $\beta c_0 \gg 1$, т.е. $1 - \beta c_0^0 \ll 1$.

Таким образом, авторы делают вывод, что комплексообразование существенно интенсифицирует массоперенос в рассматриваемой системе,

причём указанное увеличение предельного тока обусловлено главным образом ростом миграционного потока ионов. В отсутствие электромиграции (при избытке фонового электролита) комплексообразование не влияет на диффузионный перенос электроактивных компонентов и $I^l=1$. С другой стороны, в отсутствие комплексообразования ($\beta c_0 \ll 1$) электромиграция увеличивает предельный ток в 3 раза ($I^l=3$).

А. И. Левиным [24] показано, что разрыв координационных связей М-А в участвующих в процессе частицах происходит непосредственно перед вхождением катионов в решетку металла. Автором обнаружено наличие нескольких ветвей на поляризационных кривых в случае осаждения металлов из простых и комплексных электролитов. При этом существование 2, 3 и более перегибов на $j-E$ кривых объясняется разрядом различных ионов, находящихся в растворе.

Считается, что состав комплексных соединений, их устойчивость и строение оказывают существенное влияние на процесс их электрохимического восстановления [36, 37]. Электрохимический процесс может также в значительной степени зависеть от адсорбции реагирующего вещества или продукта на поверхности рабочего электрода [38, 39]. В случае линейной изотермы адсорбции максимум тока на линейной вольтамперограмме смещается в область отрицательных потенциалов, если адсорбируется реагирующее вещество, и в область более положительных потенциалов, если адсорбируется продукт электродной реакции [40, 41]. Первые экспериментальные данные о влиянии адсорбции продукта реакции на электроде на электрохимический процесс были получены с метиленовым синим [42, 43] и рибофлавином [44]. Позднее была также обнаружена адсорбция реагирующего вещества [45, 46].

Сформулирован [47] ряд критериев протекания электродного процесса через стадию предварительной адсорбции реагента на поверхности электрода: адсорбционные волны в отличие от нормальных симметричны

относительно тока пика; величина $I_p^k/C \cdot V^{1/2}$ (где I_p^k – ток пика) с ростом скорости сканирования потенциала (V) обычно быстро увеличивается, но величина $I_p^k/C \cdot V$ при этом может оставаться почти постоянной; величина I_p^k/C при снижении концентрации реагента обычно возрастает и стремится к постоянной величине при низких его концентрациях.

Следует отметить, что все исследователи отмечают трудности, возникающие при изучении кинетики и механизма электрохимических реакций, которые протекают с участием протонированных комплексов лигандов. Эти трудности связаны с тем, что в исследуемом растворе при небольшом избытке лиганда одновременно присутствуют в соизмеримых количествах несколько комплексных форм ионов металла, в том числе и протонированных, а в электрохимической реакции участвует одна или несколько электроактивных форм вещества. Причём измеряемое свойство системы, как правило, является функцией трёх переменных: концентрации ионов металла, лиганда и рН раствора.

В. С. Кублановский с соавторами [48] теоретически обосновали возможность измерений при постоянном перенапряжении для установления электрохимически активных ионов при восстановлении протонированных комплексов металлов.

При изучении вопросов ускорения и торможения электродных процессов в результате адсорбции комплексов Лежава Т. И. и соавторы [25] пришли к выводу, что ускорение процесса разряда ионов меди вызывается малыми концентрациями тех анионов, которые при определённых условиях могут образовать нерастворимые соединения.

Известно, что при электроосаждении металлов в присутствии органических и неорганических лигандов в катодное покрытие включаются элементарные продукты распада добавок в виде оксидов [49], сульфидов [50], карбидов [51] и др. При исследовании электроосаждения меди из сульфатных растворов авторами обнаружено, что покрытия, полученные в

присутствии акриловой кислоты или акриламида, состоят из двух компонентов: металлической меди и комплексных соединений ионов Cu^+ с органическими лигандами [52]. С помощью ИК-спектроскопии доказано, что химическое соединение в осадке – это π -комплекс Cu^+ с анионной формой добавок. На основании результатов рентгенофазового анализа авторы утверждают, что неорганический компонент осадка встраивается в кристаллическую структуру меди без образования отдельной фазы.

Представляет интерес работа, авторами которой обнаружено специфическое влияние полифункциональных органических веществ – акриламида, винной и аспаргиновой кислот на электровосстановление Cu^{2+} и Zn^{2+} из пирофосфатных растворов [26]. Об этом свидетельствует наблюдаемое на поляризационных кривых торможение процесса электроосаждения меди и ускорение процесса электроосаждения цинка. Хронопотенциометрические исследования свидетельствуют о том, что в реакции восстановления меди принимают участие адсорбированные на поверхности электрода электроактивные компоненты. Таким образом, комплексы винной и аспаргиновой кислот с Cu^{2+} , специфически адсорбируясь на электроде, непосредственно участвуют в стадии переноса электрона. Величины адсорбции указанных добавок свидетельствуют об образовании на поверхности электрода сплошных адсорбционных слоёв. На основании результатов этих исследований, а также данных по комплексообразованию в объёме электролита авторы [27] предполагают, что при разряде ионов меди и цинка в присутствии композиции органических добавок в смешанном адсорбционном слое образуются разнолигандные комплексы.

Исследованию закономерностей электровосстановления металлов (медь, никель) из различных электролитов посвящены работы Р. Ю. Бека [28, 33, 34, 53]. В работе [53] показано, что при электроосаждении металлов из комплексных соединений, содержащих небольшой избыток лиганда или в начальный момент времени не содержащих дополнительных количеств

лиганда, зависимость состава приэлектродного слоя от плотности тока иная, чем при большом избытке лиганда. Состав растворов, содержащих комплексные ионы с разным числом лигандов, чувствителен к изменению отношения C_L/C_{Me} . Дополнительные сложности возникают при склонности лиганда к протонированию, в этом случае состав раствора при фиксированном соотношении C_L/C_{Me} зависит от pH раствора. При малых значениях C_L/C_{Me} концентрация свободного лиганда с ростом плотности тока возрастает очень резко, и комплексы перераспределяются в пользу более координационно-насыщенных. Резкое возрастание концентрации свободного лиганда обуславливает высокую диффузионную поляризацию процесса.

В. С. Кублановским и соавторами [54] обнаружено, что в зависимости от концентрации сульфат-ионов медь разряжается последовательно: вначале из простой гидратированной формы, а затем с участием сульфатных комплексов металла. Предложен подход к оценке влияния комплексообразования на механизм электродных процессов, который позволяет определять электрохимически активные комплексные формы.

Авторы рассматривают наиболее общий случай – совместное электрохимическое восстановление комплексов, причём все они восстанавливаются с различными скоростями. Тогда скорость катодного процесса можно представить в виде

$$\vec{j} = \sum_{j=0}^{j=n} K_j [MX_j]_s, \quad (1.20)$$

где $K = I_0 e^{\frac{\alpha n F}{RT}(E^0 - E)}$, так как $E = \text{const}$ по условию,

$[MX_j]_s$ – равновесная концентрация реагирующих комплексов на поверхности электрода,

E – потенциал электрода,

E^0 – стандартный потенциал системы.

Если предположить, что в системе в данном интервале концентрации лиганда присутствуют два соединения, например, $[M^{z+}]$ и $[MX]$, тогда в соответствии с (1.20)

$$j = K_0[M^{z+}]_s + K_1[MX]_s. \quad (1.21)$$

Выражая $[MX]_s$ по уравнению (1.20)

$$C_{M_s} = \sum_{j=0}^{j=n} [MX_j]_s, \quad (1.22)$$

где C_{M_s} – сумма поверхностных концентраций ионов металла,

и подставляя её значение

$$C_s = (j_d - j) \frac{\delta}{nFD}, \quad (1.23)$$

в выражение (1.21), получаем

$$j = \frac{K_0 - K_1}{1 + \frac{K_1 \delta}{nFD}} [M^{z+}]_s + \frac{K_1 j_d}{1 + \frac{K_1 \delta}{nFD}}. \quad (1.24)$$

Авторы проводят анализ уравнения (1.24) в координатах $j - f [M^{z+}]$, который показывает, что при совместном разряде ионов получается прямая, имеющая положительный наклон при $K_0 > K_1$ и отрицательный при $K_1 > K_0$. Ясно, что при $K_0 = K_1$ наблюдается прямая, параллельная концентрационной оси. Если электрохимически активной формой являются только гидратированные ионы $[M^{z+}]_s$ ($K_1 = 0$), то это выражается прямой, проходящей через начало координат, при разряде из комплекса ($K_0 = 0$) наклон кривой отрицательный и она стремится пересечь ось абсцисс в точке $[M^{z+}] \rightarrow C_s$. Если в системе присутствуют три и более комплексов, то перечисленные выше закономерности сохраняются, однако не соблюдается прямолинейность.

Таким образом, можно считать, что предложенные авторами уравнения, с одной стороны, наглядно показывают влияние комплексообразования на механизм электродных процессов, с другой – уравнения (1.20) – (1.24) позволяют достаточно надёжно определять электрохимически активные комплексные формы.

Исследованиями по влиянию пирофосфат-ионов на механизм разряда-ионизации меди в кислых сульфатных растворах [55] установлено, что эффект ускорения электроосаждения и анодного растворения меди в кислых сульфатных растворах, вызванный пирофосфатом натрия, обусловлен химической гетерогенной стадией с участием адсорбированного пирофосфат-

иона (очевидно, $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$). Авторы обосновывают предположение о наличии на поверхности Cu поверхностного комплекса.

Итак, процесс электрохимического выделения меди из водных растворов можно представить в виде многостадийного процесса:

1. доставка лиганда или комплекса к границе диффузионного слоя;
2. вхождение комплекса в диффузионный слой и возможное преобразование его состава;
3. переход в двойной электрический слой;
4. электростатическая или координативная адсорбция комплекса на электроде;
5. перенос заряда на комплекс (разряд);
6. преобразование первичного продукта электрохимического восстановления комплексов в ад-атомы и формирование катодного осадка металла;
7. диффузия продуктов катодной реакции вглубь раствора.

Необходимо учитывать различную способность анионов образовывать координационные соединения с ионами металлов при установлении механизма влияния их на кинетику катодных процессов и электроосаждения металлов. Поскольку различие в способности анионов к комплексообразованию, варьирование смещений ионных равновесий в растворах приводит к существенным отличиям в составе, строении и концентрации частиц, непосредственно участвующих в катодном процессе.

Таким образом, можно утверждать, что независимо от состава веществ, взятых для приготовления электролита, медь почти всегда находится в водном растворе в виде комплексов. Несмотря на большое количество работ, посвящённых исследованию механизма и кинетики электровосстановления металлов, в частности меди, из растворов в присутствии различных добавок, следует отметить отсутствие работ по изучению влияния природы аниона на кинетику и механизм катодного процесса, а также структуру осадков меди, выделенных из растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{добавка}$.

1.3. Влияние побочных процессов на электроосаждение меди в нитратных электролитах

В ряде работ отмечено положительное влияние добавок нитрат-ионов на процесс электроосаждения меди и серебра из аммиакатных, пирофосфатных, этилендиаминовых и цианидных электролитов [56–58]. Способность нитрат-ионов легко восстанавливаться на катоде позволяет расширить пределы допустимых плотностей тока при электроосаждении металлов из этих электролитов, и добавки нитрат-ионов улучшают распределение металла на катоде. При изучении электрохимического осаждения меди на вертикально расположенный электрод из раствора $\text{CuSO}_4 + \text{HNO}_3$ (в избытке) в условиях естественной конвекции было установлено, что при избытке азотной кислоты в выражении для предельного тока массовый коэффициент CuSO_4 отсутствует, а вместо него входит массовый коэффициент, соответствующий нитрату меди [59].

Вклад миграции в массоперенос катионов металла зависит от анионного состава раствора. В отсутствие фонового электролита катодный предельный ток, обусловленный диффузией и миграцией ($j_{\text{пр}}$) превышает предельный диффузионный ток (j_d) в $1 + \frac{z_k}{z_a}$ раза [60]:

$$\frac{j_{\text{пр}}}{j_d} = 1 + \frac{z_k}{z_a}, \quad (1.25)$$

где z_k , z_a – заряд катиона и аниона.

Следовательно, в растворе CuSO_4 , где $z_k = z_a = 2$,

$$j_{\text{пр}} = 2 j_d, \quad (1.26)$$

а в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

$$j_{\text{пр}} = 3 j_d. \quad (1.27)$$

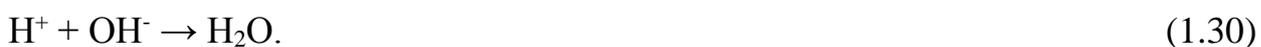
Из сравнения (1.26) и (1.27) видно, что в отсутствие каких-либо дополнительных факторов $j_{\text{пр}}$ меди в растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ может быть больше, чем в растворе CuSO_4 в 1,5 раза [61]. Количественное соотношение (1.26) подтверждается экспериментально в сульфатных растворах, а в нитратных $j_{\text{пр}}$ превышает расчётные значения.

Авторы по-разному объясняют влияние нитрат-ионов на увеличение предельных и рабочих плотностей тока электроосаждения металла. Одни связывают его с разрушением сульфатных комплексов, не связывая с восстановлением нитратов [62], другие – с протеканием параллельной реакции восстановления ионов NO_3^- и взаимодействием двух процессов за счёт механизма диффузионно-миграционного сопряжения при подводе к электроду реагентов и отводе продуктов реакции [63]. В ряде работ [64-66] проанализированы механизмы влияния процесса восстановления ионов NO_3^- при различных возможных схемах протекания этого процесса в кислых средах. Показано, что при различных механизмах восстановления NO_3^- -ионов должно наблюдаться влияние концентрации ионов H^+ на процесс осаждения меди. Это влияние может приводить как к увеличению, так и к уменьшению скорости осаждения меди, однако ускорение последнего процесса должно быть не очень значительным.

В работе [67] анализируется возможность протекания параллельного осаждения меди и восстановления ионов NO_3^- по схеме:



В случае, когда концентрация ионов водорода в растворе не слишком велика, ионы H^+ ,двигающиеся к электроду из объёма раствора, вступают в реакцию рекомбинации с анионами OH^- ,получающимися в реакции (1.29) идвигающимися от электрода в объём раствора:



Авторы считают, что катионы Cu^{2+} аналогично катионам H^+ , вступают в реакцию с гидроксид-ионами, образуя нерастворимый гидроксид:



При достаточно больших концентрациях катионов H^+ и Cu^{2+} области протекания гомогенных реакций смещаются вплотную к электроду. Таким образом, можно говорить, что реакции (1.29) – (1.31) происходят у самой поверхности электрода, что позволяет их формально рассматривать как

последовательные стадии (1.29), (1.30) и (1.29), (1.31) двух параллельных электродных реакций:



Для протекания реакции (1.33) необходимо, чтобы концентрация H^+ в объёме раствора была достаточно велика, так чтобы реакция (1.30) протекала у поверхности электрода. Но концентрация H^+ не должна быть слишком большой, так чтобы не изменилась схема реакции восстановления NO_3^- . Лучшим способом подтверждения схемы (1.28), (1.32), (1.33) явилось бы прямое обнаружение $\text{Cu}(\text{OH})_2$, но в описанных экспериментах работ это соединение не наблюдали. Авторы объясняют это тем, что во время пауз между импульсами тока у электрода повышается концентрация ионов H^+ и происходит растворение гидроксида меди:



По мнению авторов [67], при прохождении в системе электрического тока на электроде могут протекать три параллельные реакции (1.28), (1.29), (1.32). В первой реакции происходит обычное осаждение меди, а в двух других (1.29) и (1.32) восстанавливаются ионы NO_3^- : в одном случае с участием ионов водорода, а в другом – с участием катионов.

Система электродиффузионных уравнений, описывающих параллельное протекание на электроде реакций (1.28), (1.29) и (1.32), даётся уравнениями:

$$\frac{dc_1}{dx} + 2 c_1 \frac{d\psi}{dx} = \frac{j_1 L}{2FD_1 c^0} + \frac{j_2 L}{2FD_1 c^0} \equiv i_1, \quad (1.35)$$

$$\frac{dc_2}{dx} + c_2 \frac{d\psi}{dx} = \frac{j_3 L}{2FD_2 c^0} \equiv i_2, \quad (1.36)$$

$$\frac{dc_3}{dx} - c_3 \frac{d\psi}{dx} = \frac{j_2 L}{2FD_3 c^0} + \frac{j_3 L}{2FD_3 c^0} \equiv i_3, \quad (1.37)$$

$$\frac{dc_4}{dx} - c_4 \frac{d\psi}{dx} = \frac{-j_2 L}{2FD_4 c^0} - \frac{j_3 L}{2FD_4 c^0}, \quad (1.38)$$

$$2 c_1 + c_2 = c_3 + c_4, \quad (1.39)$$

где c_i – безразмерные концентрации ионов Cu^{2+} , H^+ , NO_3^- , NO_2^- соответственно;

c^0 – концентрация Cu^{2+} в растворе;

D_i – соответствующие коэффициенты диффузии;

j_1 , j_2 и j_3 – плотности токов реакций (1.28), (1.29) и (1.32)

соответственно;

$\psi = FE/RT$ – безразмерный потенциал;

L – толщина диффузионного слоя Нернста;

x – безразмерная координата ($0 \leq x \leq 1$);

i_1 , i_2 , i_3 – безразмерные потоки соответствующих компонентов.

Уравнение (1.39) описывает условие локальной электронейтральности. Для простоты авторы считают, что коэффициенты NO_3^- и NO_2^- равны, т.е. $D_3 = D_4$.

В качестве граничных условий к системе (1.35) – (1.39) авторы считают концентрации компонентов на границе диффузионного слоя ($x=1$) равными их объёмным значениям, а потенциал, равным нулю:

$$c_1(1) = 1, c_2(1) = k, c_3(1) = 2 + k, c_4(1) = 0, \psi(1) = 0, \quad (1.40)$$

где k – отношение концентрации H^+ к концентрации Cu^{2+} в перемешиваемой части раствора.

Авторы выражают величины плотностей токов j_1 , j_2 и j_3 через i_1 , i_2 , i_3 , используя определения безразмерных потоков (1.35) – (1.37):

$$j_1 = \frac{FD_2 c^0}{L} \left(2 \frac{D_1}{D_2} i_1 + i_2 - 2 \frac{D_3}{D_2} i_3 \right), \quad (1.41)$$

$$j_2 = \frac{FD_2 c^0}{L} \left(2 \frac{D_3}{D_2} i_3 - i_2 \right), \quad (1.42)$$

$$j_3 = \frac{FD_2 c^0}{L} i_2. \quad (1.43)$$

В предельном случае, когда концентрация ионов водорода в объёме раствора пренебрежимо мала, ток реакции (1.29) j_2 стремится к нулю. При этом формально ток реакции (1.28) j_1 , как следует из соотношения (1.39), с учётом того, что концентрации $c_1(1)$ и $c_3(1)$ связаны соотношениями (1.39) и

(1.40), становится отрицательным. Физически это обусловлено тем, что ионы H^+ не могут подходить к электроду, а вступают в реакцию (1.30) ещё не доходя до электрода. По мере увеличения концентрации ионов H^+ в растворе область, где протекает реакция (1.31), приближается к поверхности электрода; начиная с некоторой концентрации ионов H^+ ток j_1 становится положительным (т.е. на электроде начинает протекать реакция (1.32)) и линейно возрастает с ростом k , т.е. с ростом концентрации H^+ .

Возрастание тока осаждения меди с увеличением концентрации ионов водорода при избытке фонового электролита авторы [67] объясняют тем, что с ростом концентрации ионов H^+ увеличивается скорость процесса (1.29), на который расходуется всё большее количество ионов NO_3^- , и как следствие этого замедляется реакция (1.32). При этом уменьшается потребление меди в процессе (1.32) и появляется возможность увеличения скорости осаждения меди в процессе (1.28). Проведенный авторами анализ показал, что в рассматриваемой системе должны реализоваться эффекты, близкие к эффекту экзальтации миграционного тока. Особенность рассматриваемых процессов заключается в том, что здесь имеет место «конкурирующая экзальтация» токов – ток осаждения меди возрастает с ростом концентрации (или потока) ионов водорода, участвующих в реакции восстановления ионов NO_3^- , тем самым уменьшая скорость процесса (1.32).

Но авторы работы [63] утверждают, что разряд ионов нитрата в кислых электролитах приводит к уменьшению тока разряда меди по сравнению с неподкисленным раствором, поэтому наблюдаемое ускорение осаждения меди при подкислении раствора нельзя объяснить эффектом корреляционной экзальтации. Причиной наблюдаемого экспериментального увеличения предельного тока, по мнению авторов [63], может быть комплексообразование в системе. В ряде случаев эффект комплексообразования приводит к увеличению предельного тока основной реакции [68, 69]. Кроме того, предельные токи могут увеличиваться из-за возникновения конвективных потоков, обусловленных газовыделением,

которым сопровождается восстановление ионов NO_3^- до продуктов более глубокого восстановления.

Наиболее обстоятельно процесс восстановления нитрат-ионов изучен в [70, 71]. Установлено, что механизм реакции восстановления нитрат-ионов зависит от материала электрода, его потенциала, pH раствора. При установлении механизма электровосстановления нитрат-иона Р. К. Кварацхелия [70, 71], в первую очередь, руководствовался принципом минимальных структурных изменений в сочетании с экспериментальными данными. На рис. 1.1 приведена схема процесса электровосстановления нитрат-иона, составленная на основе принципа минимальных структурных изменений, энергетических особенностей отдельных стадий и результатов экспериментальных исследований процессов восстановления кислородных соединений азота и химических реакций последних.

Схема охватывает область положительных значений pH, в которых азот со степенью окисления +5 существует в виде нитрат-иона. Сплошные линии со стрелками обозначают электродные реакции, а пунктирные – химические. Схема носит общий характер. На различных катодных материалах, в зависимости от тех или иных особенностей каждого из них, а также от различных условий эксперимента, процесс восстановления нитрат-иона может осуществляться до конца или до какой-либо отдельной стадии. Изучая вопрос о механизме электровосстановления нитрат-иона на медном катоде, автор [70, 71] предполагает, что при восстановлении нитрат-иона в аммиак в качестве промежуточного продукта образуется нитрит-ион, который далее восстанавливается в аммиак. Было установлено, что при малых концентрациях $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (до 20 г/дм^3) аммиак получается с почти количественным выходом по току (до 90 %). Однако с ростом концентрации нитрата значения выходов по току резко падают (до 9÷10 %), что связано с образованием нитрит-иона. Таким образом, наиболее благоприятной для образования нитрит-иона является область высоких концентраций нитрата и

невысоких значений катодной плотности тока. Малые концентрации соли и невысокие плотности тока способствуют получению аммиака [70].

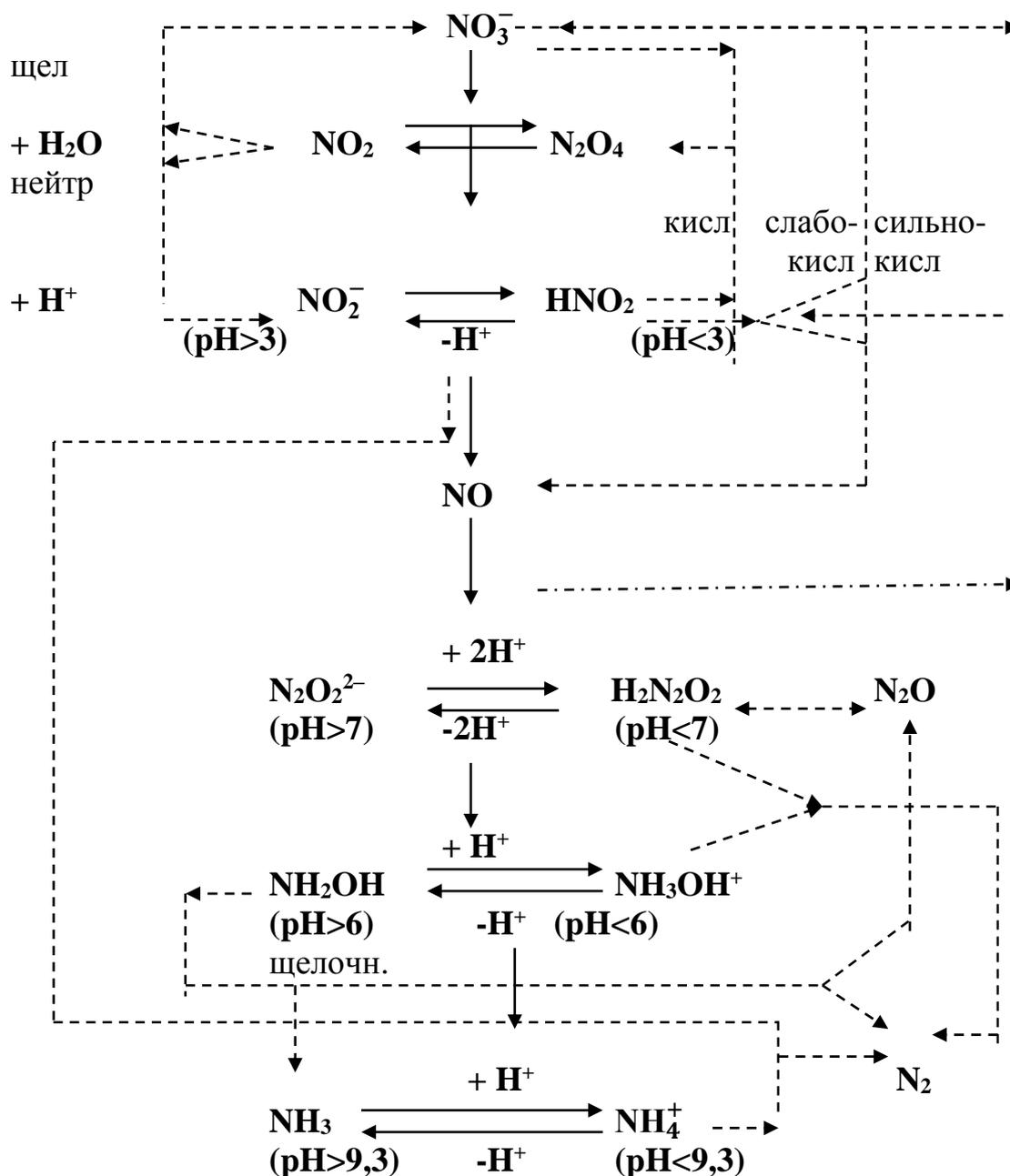


Рис. 1.1. Общая схема электрохимического восстановления нитрат-иона

- электродные реакции;
- - - химические реакции;
- щелочн. — условия протекания химической реакции (в щелочной среде);
- (pH > 3) — область pH, в которой доминирует приведенная форма в протолитическом равновесии.

Р. К. Кварацхелия также исследовал изменение выхода продукта восстановления иона NO_2^- на медном катоде – иона NH_4^+ (или NH_3) и потенциала этого катода в широком интервале значений рН электролита [71]. Он обнаружил, что выход продукта (равный 100%) и потенциал катода практически не изменяется в области рН=1÷12,8, и лишь в сильноокислой среде происходит падение выхода иона NH_4^+ с одновременным облагораживанием катодного потенциала.

В работе [72] исследован процесс химического взаимодействия Cu с нитратными электролитами меднения, изучены процессы, происходящие при выделении из них Cu в зависимости от их состава и рН, установлены области потенциалов, при которых происходит выделение Cu и восстановление NO_3^- . Сделан вывод о том, что основной причиной торможения скорости процесса выделения Cu в растворах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, не содержащих кислоты, является пассивация поверхности электрода соединением Cu_2O . В зоне потенциалов предельных токов выделения Cu и восстановления ионов NO_3^- основную роль играют диффузионные ограничения. Исследования проводились в растворах, содержащих 0,0125÷4 моль/дм³ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ при рН=1,5÷4,4. Ссылаясь на расчёты количества электронов, участвующих в реакции восстановления ионов NO_3^- , автор утверждает, что суммарная реакция процесса восстановления ионов NO_3^- протекает по уравнению:



Для объяснения аномальной зависимости $j_{\text{пр}} - \text{pH}$ в нитратном электролите привлечены представления об ускорении миграционного массопереноса при образовании положительно заряженных комплексов металла с анионами электролита [61]. Авторы считают, что существует ещё одна причина аномально высоких предельных токов в нитратных электролитах, которая связана с комплексообразованием: положительно заряженные комплексы меди с ионами NO_3^- ускоряют миграционный перенос, тогда как незаряженные комплексы ионов меди с сульфат-ионами не принимают участия в миграции.

На основании спектрофотометрических исследований нитратной и сульфатной систем авторы пришли к выводу, что в растворах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ отсутствуют внутрисферные, но существуют внешнесферные нитратные комплексы. Наиболее возможным считают образование внешнесферного комплекса состава $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{NO}_3^+$ с константой устойчивости $0,4 \div 1,3$. По мнению авторов, участие этих однозарядных комплексов в миграционном массопереносе может привести к ускорению процесса электроосаждения меди по сравнению с сульфатными растворами, где медь находится в виде нейтрального комплекса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4^0$ или $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_x\text{SO}_4]^0$ (наряду с аквакомплексами). Авторы также предполагают, что существование в нитратном растворе бидентатных комплексов типа $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{NO}_2)_3]^+$ должно в большей мере способствовать усилению миграции ионов меди, чем это наблюдается при образовании комплексов с NO_3^- -ионами. Поэтому при разработке скоростных нитратных электролитов авторы предлагают подавлять побочный процесс не полностью, а частично – с целью повышения выхода по току и исключения питтингообразования, но сохранения различных экзальтационных эффектов.

Можно сделать вывод, что наличие побочного процесса восстановления компонентов фона в нитратных электролитах вызывает ускорение электроосаждения меди по трём причинам: экзальтационный эффект за счёт протекания двух параллельных катодных реакций, ускорение миграции ионов меди из-за образования однозарядных комплексов её с NO_3^- - и NO_2^- -ионами, перемешивание при образовании продуктов побочного процесса.

Таким образом, процесс химического взаимодействия Cu с нитратным электролитом меднения, вопрос участия в электродных процессах комплексов меди с нитрат-ионами при электроосаждении меди из нитратных растворов, в частности, в массопереносе и влиянии на скорость основного процесса, изучены довольно тщательно. Однако, вопрос участия в электродных процессах комплексов меди с разными лигандами, а также

механизм разряда-ионизации меди из нитратных растворов в присутствии лигандов различной природы и их влияния на структуру осаждаемого металла остаются неизученными.

1.4. Пути повышения качества гальванопокрытий меди, полученных в нитратных растворах

Как показал анализ литературы, водные растворы нитратов не нашли столь широкого практического применения, как сульфатные, цианидные и другие электролиты. Объясняется это тем, что при их электролизе металлы выделяются в виде рыхлых, крупнокристаллических конгломератов, плохо связанных между собой и с поверхностью катода. Тем не менее, учитывая высокую растворимость нитратов, их доступность, а также возможность применения высоких плотностей тока без использования специальных приёмов интенсификации процесса (перемешивания, нагрева, протока, ультразвука и др.) представляется возможным их использование для электроосаждения металлов в гальванотехнике и гидроэлектрометаллургии [73, 74]. Так, например, известен высококонцентрированный электролит меднения (до $800 \text{ г/дм}^3 \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), который позволяет вести осаждение меди при плотностях тока $10 \div 20 \text{ А/дм}^2$ [73], а сульфатный электролит (до $250 \text{ г/дм}^3 \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) – при плотностях тока $1 \div 2 \text{ А/дм}^2$.

Для получения пластичных, малопористых медных покрытий предложены нитратные электролиты [74] следующего состава (г/дм^3):

1. $500 \div 600 \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $0,4 \text{ CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pH $1 \div 2$; $j = 5 \div 20 \text{ А/дм}^2$, $T = 291 \div 298 \text{ К}$;

2. $80 \div 100 \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $170 \div 280 \text{ NaNO}_3$, $85 \div 100 \text{ Al(NO}_3)_3$, $0,5 \div 2,5$ глицина; $j = 1,5 \div 2 \text{ А/дм}^2$, $T = 291 \div 298 \text{ К}$;

3. $725 \div 970 \text{ Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $0,35 \div 0,70 \text{ CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $0,2 \div 1,0$ хинона; $j = 1 \div 10 \text{ А/дм}^2$, $T = 291 \div 298 \text{ К}$,

которые используются в гальванопластике и при изготовлении печатных плат. $\text{ВТ}_k\text{Cu}$ в этих случаях близок к 100% , покрытия получают

малопористыми, пластичными. Но, как видно из составов растворов, концентрация основной соли в них очень высока, а это однозначно приводит к загрязнению окружающей среды.

Разработанный группой киевских ученых во главе с Л. И. Антроповым скоростной нитратный электролит меднения [75] позволяет осаждать пластичные покрытия при плотностях тока $5 \div 70$ А/дм². Скорость электроосаждения достигается за счет высокой концентрации $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ – $300 \div 750$ г/дм³. Добавки: NaCl, внутренняя соль трифенилметановых соединений и алкил-арилсульфонат натрия обеспечивают получение медных покрытий с низкой микрошероховатостью ($0,15 \div 0,65$ мкм при толщине осадков 40 мкм) и высокой пластичностью. Введение оксоанионов в нитратный электролит меднения при $\text{pH} = 1,5 \div 3,5$ позволило устранить контактный обмен путем пассивации стали и разработать нитратный электролит меднения стали [76].

Авторы утверждают, что для разработки ускоренных способов гальванопластического формирования меди весьма перспективными можно считать нитратные растворы меднения. Исследования [77] показали, что основное влияние на скорость восстановления NO_3^- -ионов оказывает pH электролита. При электролизе раствора нитрата меди с высоким pH основным процессом является восстановление Cu^{2+} . Однако, образующиеся осадки хрупкие и содержат включения Cu_2O . Введение в электролит хлоридов приводит к значительному улучшению качества осадков. Изучена скорость включения хлоридов в осадки меди в зависимости от pH, температуры, плотности тока, концентрации добавки, а также интенсивности перемешивания. Разработанный электролит [76] пригоден для нанесения слоев меди толщиной $0,2 \div 0,5$ мм на несложнопрофилированные формы, он не оказывает коррозионного воздействия на хромистые нержавеющие стали.

В работе [78] показано, что в электролитах меднения на основе нитратов можно достичь значительно большей скорости выделения меди, чем при использовании других кислых растворов (сульфатных,

фтороборатных, фторосиликатных). Но осадки меди, выделенные из нитратного электролита, не содержащего свободной кислоты, отличаются повышенной хрупкостью, которая выявляется при небольшой толщине. VT_{kCu} в концентрированных электролитах, содержащих $2\div 3$ моль/дм³ нитрата меди в диапазоне $j_k=1\div 40$ А/дм², превышает 100 %, что, по-видимому, обусловлено включением в осадок оксидов меди. Введение различных кислот в нитратный электролит улучшает качество осадка, однако, при этом наблюдается растворение поверхности электрода. Небольшие концентрации хлорид-ионов ($0,1\div 0,3$ г/дм³) приводят к осаждению медных осадков с мелкозернистой структурой и высокой эластичностью до значительных толщин.

В работе [72] изучено положительное влияние ионов Cl^- на качество электролитических осадков меди, получаемых из растворов $Cu(NO_3)_2$, и установлено, что скорость процесса включения хлоридов в электролитические осадки меди в области больших катодных плотностей тока определяется ограничениями диффузного характера. На основе проведенных исследований разработан нитратный электролит меднения, содержащий $Cu(NO_3)_2$, ионы Cl^- и хинон [79] и технологический процесс электроформования меди, обеспечивающий получение толстых, эластичных гальванопластических слоёв меди в стационарных условиях электролиза при $j_k = 5\div 35$ А/дм².

В связи с интенсивным развитием в последние годы таких отраслей производства как электронная, автомобильная, оборонная и других заметно увеличились номенклатура и объём производства деталей, подвергаемых гальванической обработке. Известно, что с промывными водами при гальванической металлизации уносится до $60\div 80$ % используемых ионов металлов и других ингредиентов, входящих в состав электролитов [80]. Отсюда напрашивается вывод, что проблема разработки и практического применения малоотходных ресурсосберегающих технологий является важной для всей цивилизации [81]. Поиск решения этой проблемы показал,

что предотвратить загрязнение окружающей среды, используя высокоэффективные методы утилизации отходов гальванического производства, не представляется возможным. Применение этих методов позволяет достигнуть только локальной экологической чистоты, потому что для проведения утилизации необходимы материалы, химические реактивы и энергия, а это приводит к загрязнению природной среды других регионов.

Уменьшая толщину покрытий за счёт улучшения их функциональных свойств, или, применяя электролиты с высокой рассеивающей способностью, можно снизить экологическую нагрузку на окружающую среду. Загрязнение уменьшается при этом на этапе добычи и переработки сырья. Но в то же время их использование не снижает массу токсичных соединений, попадающих в промывные воды из-за уноса компонентов электролита с деталями, что и является основной причиной загрязнения [82].

Очевидно, что значительно снизить унос компонентов электролита можно, снизив их концентрацию, т.е. используя малоконцентрированные растворы. Анализ литературы [83–92] показал, что предметом исследований в этом направлении являются электролиты никелирования и хромирования.

Из анализа литературных данных можно сделать вывод, что, несмотря на большое количество работ по совершенствованию процесса меднения, проблема остаётся далёкой от решения. Электролит меднения, полностью удовлетворяющий требованиям по простоте состава, устойчивости компонентов, их дешевизне, рассеивающей способности и малотоксичности раствора, плотности тока и качеству получаемых покрытий, ещё не создан. Следует также отметить, что разработка перспективных низкоконцентрированных электролитов меднения пока не проводилась. Как показал обзор литературы [72–76, 79], исследователи работали в направлении повышения концентрации соли меди и введения некоторых добавок для улучшения качества получаемых покрытий и подавления контактного обмена при меднении стали.

Выводы к разделу 1

На основании анализа литературных источников выяснены причины низкого качества покрытий меди, полученных из нитратных электролитов. Намечены перспективные направления улучшения качества покрытий, одним из которых является применение добавок.

Анализ литературных данных о протекании электролитического восстановления меди в присутствии сложных анионов показал отсутствие универсального подхода, описывающего механизм катодного разряда комплексов. Выявлено влияние величины рН электролита в катодном восстановлении комплексов металлов посредством протонирования лигандов и координационно-активных частиц, сдвига ионно-сольватационных равновесий, изменения свойства поверхности электрода при адсорбции водорода и участия его комплексов в формировании металлических осадков.

Хотя в литературе достаточно сведений о комплексообразовании ионов меди в нитратном растворе без добавок, но отсутствуют убедительные экспериментальные данные о состоянии ионов меди в нитратных электролитах с комплексантами, природе разряжающихся частиц, механизме и кинетике выделения меди. В связи с этим необходимо получение сведений о составе разряжающихся ионов и механизме их разряда.

Анализ научно-технической и патентной литературы показал, что исследователями мало внимания уделяется экологической безопасности компонентов растворов, а также разработке новых составов растворов с низкими концентрациями компонентов, т.е. разработке ресурсосберегающих схем и технологий.

РАЗДЕЛ 2

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМЕ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК

Процессы, протекающие в системе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ + добавка, можно разбить на две группы: реакции в объёме раствора и на поверхности металлического электрода. Поэтому для решения поставленных в работе задач использованы различные экспериментальные методы. Процессы, идущие в жидкой фазе, изучали методами спектрофотометрии, математического расчёта состава ионов в объёме раствора. Для изучения механизма и кинетики разряда-ионизации меди, электровосстановления нитрат-ионов, включений изучаемых добавок и их комплексов в медные слои были выбраны методы поляризационных кривых, хронопотенциометрии, гравиметрический, радиоактивных индикаторов, электротермографии, рентгенографический и электронной микроскопии.

2.1. Реактивы, растворы и методики измерений

Базовые рабочие растворы содержали (моль/дм³): 0,125 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и HNO_3 следующих концентраций: 0,25 (для pH=0,9), 0,03 (для pH=1,5) и 0,01 (для pH=1,8). В эти растворы вводили в качестве добавок $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, HCl , H_2SO_4 , уксусную (CH_3COOH), винную ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$), лимонную ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) кислоты и трилон Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) в количестве от 0,001 до 0,25 моль/дм³. Растворы всех исследуемых добавок готовили из реактивов квалификации "хч" и "чда". Все растворы готовили на дважды дистиллированной воде.

Электролиз проводили в электролитической ячейке, объём растворов – 100 см³. Продолжительность опытов 30÷60 минут, температура растворов 291÷298 К. Электролит перемешивали с помощью магнитной мешалки. Электрохимические измерения в различных режимах проводили на потенциостате ПИ-50-1 с программатором ПР-8, в растворы при этом

вводили в качестве индифферентного электролита 1 моль/дм³ KNO₃. При добавлении в нитратный раствор 0,05 моль/дм³ KNO₃ скорость катодного процесса уменьшается при потенциале участка предельного тока. С увеличением концентрации KNO₃ до 0,5 моль/дм³ величина плотности предельного тока снижается. Дальнейшее повышение концентрации KNO₃ практически не влияет на величину j_{np} . Это свидетельствует о том, что KNO₃ может быть использован в нитратной системе в качестве индифферентного электролита. В качестве материала рабочего катода служили медные пластины марки М-1, стальные – марок Ст 3, 48 А, У 10 А, 65 Г. Перед электролизом медные пластины подвергали травлению в концентрированной азотной кислоте и механической шлифовке. Рабочая поверхность катодов составляла 10,0 см². Образец помещали в тефлоновый держатель, изолируя, таким образом, нерабочую часть поверхности от контакта с раствором. Отношение поверхности медного анода к поверхности катода ~ 2:1.

Эффективность электролиза оценивают рядом факторов, к которым относятся: сила тока, напряжение, плотность тока, выход по току. Учёт фактического массопереноса меди проводили методом определения выходов по току (ВТ) по формуле:

$$ВТ = \frac{\Delta q}{\Delta q_0} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

где Δq - количество практически выделившегося металла;

Δq_0 - количество металла, которое должно выделиться согласно закону Фарадея:

$$Q = \frac{I\tau}{96500}, \quad (2.2)$$

$$\Delta q_0 = \frac{A}{z} Q, \quad (2.3)$$

где Q – количество электричества, Кл;

τ – время, с;

I – сила тока, А;

A – атомный вес металла;

z – валентность металла.

Количество выделившегося металла определяли гравиметрически. Скорость осаждения металла определяли по величине катодной плотности тока. Количество электричества, пропущенного через электролит, определяли с помощью медного кулонометра.

Расчёт средней толщины покрытий проводили по формуле [93]:

$$\delta = \frac{I \cdot \alpha \cdot \tau \cdot \text{ВТ}}{S \cdot 60 \cdot 1000 \cdot d} = \frac{j_k \cdot \alpha \cdot \tau \cdot \text{ВТ}}{60 \cdot 1000 \cdot d}, \quad (2.4)$$

где α – электрохимический эквивалент электролита, г/А·ч;

τ – время электролиза, мин;

ВТ – выход вещества по току, % ;

S – площадь поверхности покрытия, дм²;

d – плотность осаждаемого металла, г/см³;

j_k – катодная плотность тока, А/дм².

Значения рН растворов до и после электролиза измеряли на рН-метре марки «рН-121» с помощью стеклянного электрода «ЭСЛ-63-07». В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод марки «ЭСЛ-1М». Градуировка стеклянного электрода проводилась по стандартным буферным растворам при температуре 298 К.

Измерительные приборы (лабораторные аналитические весы, рН-метр и др.) были в установленном порядке поверены и разрешены к применению в качестве средств измерения физических величин службами Госстандарта Украины.

2.2. Метод радиоактивных индикаторов

Применение радиоактивных индикаторов для изучения механизма электродных процессов при электроосаждении металлов является очень перспективным. Этим методом можно непосредственно наблюдать обмен между атомами металла и его ионами в растворе, изучать механизм электродных реакций и т.д. Метод радиоактивных индикаторов нашёл

широкое применение при электроосаждении металлов как вспомогательный аналитический способ установления природы осаждаемого металла, а также определения количества включений добавок, вводимых в раствор для улучшения качества получаемых покрытий.

С целью изучения механизма действия добавок и возможного их расходования проводили радиометрическое определение количеств, включённых в медные покрытия [94]. Для этого в электролит дополнительно вводили соответствующие добавки, содержащие радиоактивный изотоп (использовались радиоактивные изотопы ^{14}C , ^{33}P , ^{35}S и ^{36}Cl). Для определения удельной радиоактивности исследуемых добавок пробы электролитов высушивали под лампой с инфракрасным излучением, после чего измеряли радиоактивность проб на установке РПС-2-03-Т со счётчиком СБТ-7. При использовании добавки уксусной кислоты к исследуемым пробам электролита добавляли NaOH для связывания HAc в NaAc.

Результаты определения удельной радиоактивности растворов электролитов представлены в таблице 2.1. Из неё наглядно видно, что количество импульсов от 0,1 см³ нитратного раствора с уксусной кислотой, к которому добавлено 0,1 см³ NaOH, больше в 4÷6 раз, чем от 0,1 см³ нитратного раствора без щелочи. Таким образом, связывание уксусной кислоты щелочью является эффективным для определения истинной радиоактивности раствора.

Удельную радиоактивность веществ рассчитывали по формуле:

$$A_{\text{уд}} = \frac{K_i}{C_i}, \frac{\text{имп}}{\text{мг}} \quad (2.5)$$

где K_i – количество импульсов от 0,1 см³ раствора вещества i за 10 с;

C_i – концентрация вещества i в 0,1 см³ раствора.

Количество внедрённой добавки, соответствующее радиоактивному распаду меченной её доли, определяли, нанося на медный электрод известное количество радиоактивного раствора, высушивали и измеряли его активность

Таблица 2.1

**Удельная радиоактивность нитратных растворов с добавкой уксусной
кислоты**

№	Состав раствора, моль·дм ⁻³	Кол-во импульсов за 10 с от 0,1 см ³ раствора			Кол-во импульсов за 10 с от 0,1 см ³ раствора + 0,1 см ³ NaOH		
		1 проба	2 проба	3 проба	1 проба	2 проба	3 проба
1	0,125 Cu(NO ₃) ₂ ; 0,25 HNO ₃ ; 0,01 уксусная к-та	160	171	174	739	718	720
2	0,125 Cu(NO ₃) ₂ ; 0,03 HNO ₃ ; 0,01 уксусная к-та	167	154	150	778	786	770
3	0,125 Cu(NO ₃) ₂ ; 0,03 HNO ₃ ; 0,25 уксусная к-та	68	70	63	415	450	395

[94]. Электролиз в растворах 0,125 моль/дм³ Cu(NO₃)₂ + x HNO₃ + добавка проводили в условиях принудительной конвекции с использованием магнитной мешалки. После электролиза электроды промывали дистиллированной водой в течение 30 с. Установлено, что активность электролитической меди не меняется с увеличением продолжительности промывки до 30 мин. Затем измеряли их радиоактивность. Погрешность отдельного измерения не превышала 3 %.

Расчёт количества включений проводили согласно [95] по формуле:

$$A = \frac{K_i}{A_{уд} \cdot S}, \frac{\text{имп}}{\text{мг}} \quad (2.6)$$

где K_i – количество импульсов с поверхности электрода за 10 с;

S – площадь поверхности электрода, см².

2.3. Экстрагирование комплексов меди, нитрат-ионов и продуктов их восстановления из покрытий меди

Нами определено, что поверхность осадка от захваченного электролита после электролиза отмывается в течение 10÷15 с. Эксперименты показали, что выдержка в воде при температуре 291÷298 К, продолжительность которой менялась от 30 мин до 24 ч, или увеличение температуры до 353 К

не позволяют извлечь нитрат-ионы из осадка [96]. Оказалось, что для извлечения последних необходимо одновременное воздействие на осадок двух факторов: воды и температуры. Необходимость повышения температуры объясняется происходящим расширением пор, полостей, имеющих в осадке, что способствует проникновению воды вглубь осадка. Об этом свидетельствуют опыты по экстракции при температуре 293 К из электролитических осадков, выдержанных предварительно при 373 К: исследуемые ионы в экстракте не обнаружены. Экстрагирование ионов в водную фазу достигается при 30-минутном кипячении осадков в воде.

2.4. Определение концентрации компонентов раствора спектрофотометрическим методом [97]

Спектры поглощения измеряли на спектрофотометрах «Hitachi-U3210» и «СФ-46». Использовали кварцевые кюветы с длиной поглощающего слоя 1,00 см. Спектрофотометры были поверены в установленном порядке и разрешены к применению в качестве средств измерения физических величин службами Госстандарта Украины.

2.4.1. Определение концентрации комплексных соединений, экстрагированных из покрытий меди [98]

Определение проводили спектрофотометрическим методом в виде комплекса с бицинхониновокислым калием. 2,2'-Бицинхониновокислый калий не уступает по своей чувствительности 2,2'-дихинолилу, избирателен по отношению к ионам одновалентной меди и позволяет вести определение в водном растворе в присутствии любых катионов. Чувствительность реакции 0,5 мкг Си в 10 мл раствора.

Вещество представляет собой белый с кремовым оттенком кристаллический порошок, хорошо растворимый в воде и нерастворимый в органических растворителях. С ионами одновалентной меди 2,2'-бицинхониновокислый калий образует при $\text{pH}=4\div 12$ растворимый в воде

комплекс, окрашенный в интенсивный красно-фиолетовый цвет ($\lambda_{\max} = 560$ нм). Окраска устойчива в течение нескольких суток. Ионы других металлов при $\text{pH}=4\div 12$ не образуют окрашенных комплексов с реактивом и не мешают определению Cu. Если медь в исследуемом растворе находится в двухвалентном состоянии, то для её перевода в одновалентную в методике используется гидроксиламин.

В мерную колбу ёмкостью 25 мл помещали анализируемый раствор, содержащий $5\div 100$ мкг меди, 4 мл реактива, 5 капель раствора гидроксиламина, 7 мл буферного раствора, довели водой объём до 25 мл и проводили спектрофотометрическое исследование. Количество меди определяли по калибровочному графику. Шкалу эталонных растворов и «холостую» пробу готовили аналогично.

Как показывают данные таблицы 2.2, в случае всех изучаемых нами добавок, кроме трилона Б и лимонной кислоты, комплексы меди с добавками менее устойчивы, чем её комплекс с бицинхониновокислым калием. Значит, концентрацию меди можно определять в виде комплекса с

Таблица 2.2

Константы нестойкости комплексов меди [99]

№	Комплекс	I	K	pK
1	CuCl^+	1,0	0,77	0,11
2	CuCl_2	1,0	3,3	-0,52
3	CuCl_3^{2-}	0,67	$5,01 \cdot 10^{-6}$	5,30
4	CuSO_4	0	$4,5 \cdot 10^{-3}$	2,35
5	$\text{CuP}_2\text{O}_7^{2-}$	$>0,1$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	6,70
6	$\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$	$>0,1$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	9,00
7	$\text{CuCH}_3\text{COO}^+$	1,0	$2,14 \cdot 10^{-2}$	1,67
8	CuTart	1,0	$1,0 \cdot 10^{-2,9}$	2,90
9	CuHTart^+	0,2	$7,76 \cdot 10^{-2}$	1,11
10	$\text{Cu}(\text{HTart})_2$	$5 \cdot 10^{-4}$	3,30
11	CuCit^-	$>0,5$	$6,2 \cdot 10^{-15}$	14,21
12	CuHCit	$>0,1$	$5,18 \cdot 10^{-23}$	22,30
13	CuH_2Cit^+	$>0,1$	$5,17 \cdot 10^{-29}$	28,30
14	CuEdta^{2-}	0,1	$1,6 \cdot 10^{-19}$	18,80
15	$(\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{K}_2)_2\text{Cu}$	0,1	$3,40 \cdot 10^{-10}$	9,7

бицинхониновокислым калием в присутствии этих анионов. Для проверки этого предположения были проведены измерения, которые показали (табл. 2.3), что в присутствии цитрат-, тартрат- и пирофосфат-ионов оптическая плотность (D) исследуемых растворов такая же, как и в растворах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ без этих анионов. В присутствии трилона Б (образец 2 табл. 2.3) оптическая плотность раствора вдвое меньше, т.е. в этом случае мы не определяем истинную концентрацию меди в растворе, т.к. часть ионов меди связана в комплекс с ЭДТА²⁻. Поэтому анализ экстракта покрытия, полученного в присутствии трилона Б, проводили иначе: при $\lambda = 260$ нм напрямую определяли концентрацию трилона Б, связанного в комплекс с медью, а затем пересчитывали на концентрацию ионов меди.

Таблица 2.3

Зависимость оптической плотности раствора от его состава

№	Состав раствора, моль/дм ³			Количество мл р-ра для анализа	D
	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	HNO_3	Добавка		
1	0,001	0,25	-	1	0,240
				2	0,470
2	0,001	0,25	0,005 трилон Б	1	0,100
				2	0,200
				5	0,420
3	0,001	0,25	-	2	0,510
4	0,001	0,25	0,1 винная кислота	2	0,520
5	0,001	0,01	-	2	0,330
6	0,001	0,01	0,1 лимонная кислота	2	0,330
7	0,001	0,03	-	2	0,330
8	0,001	0,03	0,1 лимонная кислота	2	0,350
9	0,001	0,25	-	2	0,440
10	0,001	0,25	0,05 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	2	0,430

2.4.2. Определение ионов NO_3^- в осадках

Известны разные методы определения нитрат-ионов [100]. В среде концентрированной серной кислоты нитрат-ионы реагируют с салицилатом натрия, образуя смесь 3-нитросалициловой и 5-нитросалициловой кислот, соли которых в щелочной среде имеют жёлтую окраску [101]. Без

разбавления или концентрирования нитрат-ионы можно определить в концентрациях от 0,1 до 20 мг/дм³.

Осадки кипятили в 50 мл дистиллированной воды в течение 30 минут, контролируя объём воды. Затем раствор упаривали до объёма 20 мл, к нему прибавляли 1 мл всегда свежеприготовленного раствора салицилата натрия с массовой долей 0,5 % и выпаривали в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. После охлаждения сухой остаток смачивали 1 мл серной кислоты и оставляли на 10 минут. Затем содержимое чашки разбавляли 15 мл дистиллированной воды, переносили количественно в мерную колбу вместимостью 50 мл, смывая стенки чашки дистиллированной водой, охлаждали до комнатной температуры, доводили дистиллированной водой до метки и полученный окрашенный раствор исследовали при $\lambda = 410$ нм. Фоном являлся раствор, полученный в холостом опыте, в котором 20 мл дистиллированной воды подвергали такой же обработке.

Концентрацию определяли по калибровочному графику, для построения которого отбирали 0,5; 1,0; ...; 20,0 мл рабочего стандартного раствора KNO_3 (1мл раствора содержит 10 мкг NO_3^-); доводили дистиллированной водой до 20 мл, проводили определение, как описано выше, и строили калибровочный график в координатах: $D = f(c_{\text{NO}_3^-})$.

2.4.3. Определение ионов NO_2^- в растворе после электролиза и в осадках [101]

Сущность метода заключается в том, что сульфаниловая кислота диазотируется азотистой кислотой с образованием соответствующего диазосоединения, которое реагирует с α -нафтиламином, образуя азокраситель, имеющий малиновую окраску.

При определении ионов NO_2^- в растворе после электролиза для анализа брали 0,25 мл или 0,5 мл раствора. Для того, чтобы извлечь ионы NO_2^- из

осадков, их кипятили в 50 мл дистиллированной воды в течение 30 минут. Из полученной пробы отбирали 25 мл, иногда брали на анализ всю пробу.

Определение ионов NO_2^- проводилось реактивом Грисса: раствор сульфаниловой кислоты – 1 г реактива марки «чда» растворяли в 100 мл дистиллированной воды при слабом нагревании; раствор α -нафтиламина – 0,1 г реактива марки «хч» помещали в 100 мл колбу, растворяли в дистиллированной воде при нагревании на водяной бане; к охлаждённому раствору доливали 5 мл концентрированной уксусной кислоты и доводили до метки.

Для анализа брали 0,5 мл раствора после электролиза, помещали в мерную колбу на 100 мл, приливали 1 мл концентрированной НАс, затем 1 мл раствора сульфаниловой кислоты, тщательно перемешивали, 1 мл раствора α -нафтиламина и доводили до метки. Полученная окраска с течением времени усиливается, поэтому измерение оптической плотности раствора проводили через 10 мин после прибавления реактива Грисса. Измерение проводили в прямоугольной кварцевой кювете при длине волны проходящего света равной 520 нм, толщина слоя 1 см. Фоном взят раствор до электролиза (такой же объём, как и после электролиза) с реактивом Грисса в колбе на 100 мл.

Определение количества образовавшихся ионов NO_2^- проводили по калибровочной кривой. Для построения кривой готовили стандартный раствор: навеску KNO_2 – 0,0924 г растворяли в 500 мл дистиллированной воды. Раствор содержал 0,1 мг ионов NO_2^- в 1 мл. Для определения оптической плотности брали различные количества этого раствора: 0,2 мл; 0,3 мл; 0,4 мл; 0,6 мл; 0,7 мл; 0,8 мл; 0,9 мл; 1,0 мл; 1,2 мл; 1,5 мл; 2,0 мл; 2,25 мл.

2.4.4. Определение ионов NH_4^+ в растворе после электролиза и в осадках

Колориметрический метод определения ионов NH_4^+ основан на реакции их взаимодействия со щелочным раствором $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$ (реактив Несслера), в результате которой образуется иодид основы Миллона:



При малых концентрациях ионов NH_4^+ образуется жёлтый коллоидный раствор; при значительном содержании ионов NH_4^+ наблюдается оранжевое окрашивание, а при ещё большем – получается красно-бурый осадок.

Определение ионов NH_4^+ в растворе после электролиза проводили с предварительным отделением ионов Cu^{2+} в виде гидроксида меди. Для этого в колбу на 50 мл помещали 10 мл исследуемого раствора и прибавляли раствор NaOH до полного осаждения $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Доводили до метки дистиллированной водой, хорошо перемешивали и отфильтровывали осадок.

Подготовка и объём пробы для анализа ионов NH_4^+ в осадках были такими же, как и в случае ионов NO_2^- .

Для измерения оптической плотности брали 3 мл фильтрата или 25 мл пробы воды после кипячения осадка в колбу на 50 мл, прибавляли немного воды и 1 мл реактива Несслера; доводили до метки дистиллированной водой. Фоном взяты раствор до электролиза или дистиллированная вода, которые обработаны точно так же, как и исследуемые растворы. Измерения проводили в кварцевой кювете, толщина слоя 1 см; длина волны 410 нм.

Определение количества ионов NH_4^+ проводили по калибровочной кривой, для построения которой брали навеску NH_4Cl – 0,2965 г в колбу на 1000 мл (раствор А). Полученный раствор содержал 0,1 мг аммоний-ионов в 1 мл. 5 мл раствора А помещали в колбу на 100 мл – это раствор Б, содержащий 0,005 мг ионов NH_4^+ в 1 мл. Для определения оптической плотности брали 0,5 мл; 1 мл; 2 мл; 4 мл; 6 мл; 8 мл; 10 мл; 12 мл; 14 мл; 16 мл; 20 мл раствора Б в колбе на 50 мл, прибавляли 1 мл реактива Несслера

и доводили дистиллированной водой до метки. Измеряли оптическую плотность растворов и строили калибровочную кривую.

2.5. Электротермографические исследования

Сущность метода заключается в автоматической регистрации изменений температуры на границе «электрод-раствор», возникающих при прохождении через неё электрического тока.

Запись градиентов температуры, возникающих у поверхности электродов, подобна получению кривых нагревания в термографии, но в отличие от последней, где подогрев системы происходит за счёт подвода тепла извне, изменения температуры в приэлектродной зоне обусловлены локальными тепловыми эффектами электродных реакций. Поэтому разработанный метод был назван электротермографией [102]. Автоматически записанные кривые «изменение температуры работающего электрода – время» получили название электротермограмм.

По электротермограммам можно определять истинное значение температуры в зоне протекания электрохимических реакций, судить о кинетике электродного процесса, а по площади, ограниченной кривой «изменение температуры электрода – время», осью времени и ординатами, соответствующими началу и концу изучаемого процесса, можно оценить величину суммарного приэлектродного теплового эффекта.

Установка для электротермографических исследований содержит следующие необходимые элементы:

- электролитическую ячейку, электроды которой укомплектованы датчиками для измерения температурных изменений на границе «электрод – раствор»;
- источник питания для подачи на ячейку поляризующего тока;
- записывающее устройство для автоматической регистрации электротермограмм.

Кроме этих основных элементов, могут использоваться и некоторые дополнительные приборы и устройства:

- приборы для точного контроля величины поляризующего тока и напряжения на ячейке;
- устройства для изменения поляризующего тока и электродного потенциала по заданной программе;
- приспособления и устройства для автоматической регистрации наряду с электротермограммами других параметров электролиза.

Для электротермографических исследований в качестве источника питания использовали потенциостат ПИ-50-1 с программатором ПР-8. После подготовки установки электролитическую ячейку помещали в воздушный термостат, в котором поддерживалась температура начала опыта с точностью $\pm 0,1$ К. Спустя некоторое время, когда в системе устанавливалось тепловое равновесие, момент которого определяли по записи на ЭПП-09, начинали измерения. Электронное реле, регулирующее температуру непосредственно перед подачей на электролитическую ячейку поляризующего тока, отключалось. Контрольные опыты с наблюдением за характером осадка проводили с подсветкой электролитической ячейки маломощным источником освещения. Продолжительность каждого опыта обычно не превышала 3÷5 минут. опыты проводили без перемешивания. Ячейка защищалась от механических толчков и вибраций.

2.6. Изучение кинетики процесса разряда-ионизации меди в нитратных растворах

2.6.1. Вольтамперометрические исследования

Вольтамперные характеристики получали на потенциостате ПИ-50-1 с программатором ПР-8 в термостатируемой ячейке ЯСЭ-2 при температуре +293 К. Зависимости тока от потенциала регистрировали при помощи двухкоординатного самопишущего прибора ПДА-1.

В качестве вспомогательного электрода использовали сетчатый платиновый электрод, электрод сравнения – хлорсеребряный. Электролитический ключ заполняли агар-агаром с KNO_3 .

Для поляризационных исследований применялся электрод, площадь поверхности которого составляла $0,01 \text{ дм}^2$. Перед опытом электрод подвергался механической полировке и обезжириванию спиртом. Каждая кривая снималась несколько раз. Применяемая методика обеспечивала хорошую воспроизводимость полученных результатов. При сопоставлении кривых, полученных в параллельных опытах при одинаковых условиях, наблюдалось их полное совмещение.

Анализ поляризационных кривых проводили в координатах электрохимической ($\eta - f(\lg j)$), диффузионной ($\eta - f(\lg(1 - j/j_{\text{пр}}))$) и смешанной кинетики ($\eta - f(\lg(j \cdot j_{\text{пр}} / (j_{\text{пр}} - j)))$). Погрешность при расчёте кинетических параметров составляла не более 3 %.

2.6.2. Хронопотенциометрические измерения

Хронопотенциометрические измерения осуществлялись при помощи установки, включающей программатор ПР-8 и потенциостат ПИ-50-1. Хронопотенциограммы регистрировались на запоминающем осциллографе С-19. Измерения проводили в термостатированной (+293 К) ячейке ёмкостью 150 мл. Рабочим электродом служил торец запрессованного в тефлон металлического стержня площадью $0,01 \text{ дм}^2$. Электрод предварительно полировали на тонкой абразивной бумаге, промывали дистиллированной и бидистиллированной водой, обезжиривали спиртом. Потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода.

2.7. Масс-спектрометрическое исследование осадков меди, полученных из нитратных растворов с добавками

Масс-спектрометрия является одним из современных способов качественной идентификации веществ, допускающим также и

количественное определение [102–106]. Особенно широкое применение масс-спектрометрия находит в анализе органических веществ, поскольку обеспечивает идентификацию как относительно простых, так и сложных молекул [107–109]. Исследования получаемых гальванопокрытий радиоизотопным методом показали, что исследуемые добавки включаются в медные покрытия. Использование масс-спектрометрического метода в наших исследованиях обусловлено необходимостью установления того, в каком виде используемые нами добавки включаются в медные покрытия.

Схема масс-спектрометра приведена на рисунке 2.1.

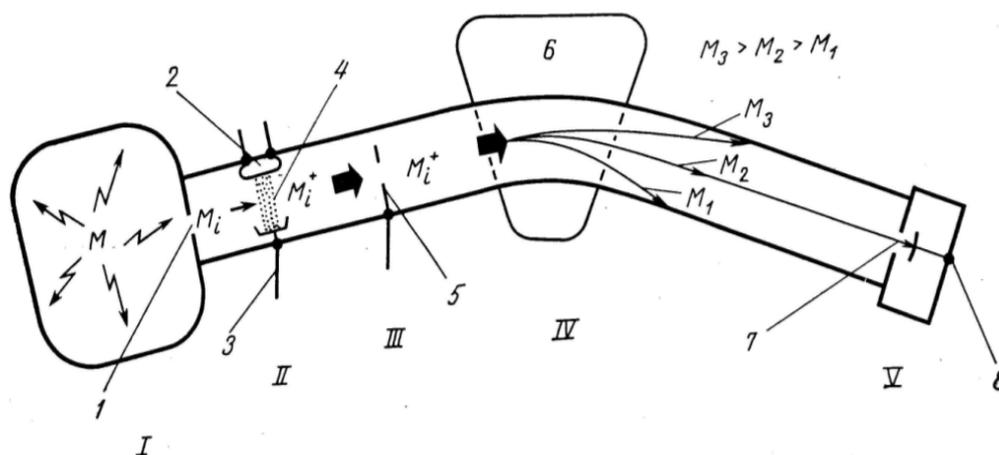


Рис. 2.1. Схема магнитного масс-спектрометра с однократной фокусировкой:

- I – резервуар с образцом, II – зона ионизации, III – зона ускорения,
 IV – анализатор, V – детектор; 1 – натекаТЕЛЬ; 2 – накаливаемый катод;
 3 – анод; 4 – пучок ионизирующих электронов; 5 – электроды; 6 – магнит;
 7 – щель коллектора; 8 – электрический датчик

Преимущества масс-спектрометров по сравнению с аналитическими приборами других типов состоят в возможности определения значительного числа компонентов. Образцы медных покрытий были исследованы на магнитном масс-спектрометре МИ-1201, который предназначен для дискретного анализа изотопного состава газов и твёрдых веществ. Широкие

пределы по массовым числам, высокая разрешающая способность этого прибора позволяют проводить изотопный анализ практически любых элементов периодической системы.

2.8. Математический расчёт состояния ионов в объёме нитратных растворов с добавками

С использованием равновесий, наблюдающихся в системе, и их констант были рассчитаны ионные составы исследуемых растворов. Значения констант устойчивости комплексов при ионной силе $I=1,0$ М взяты из [99, 110, 111]. Учитывая, что в объёме электролита соблюдается материальный баланс вещества по всем компонентам и электронейтральность раствора, то, дополненная ионным произведением воды, система уравнений является необходимым и достаточным условием нахождения равновесных концентраций ионов, существующих в объёме исследуемого электролита. Такая система уравнений была численно решена на персональном компьютере с помощью программы CLINP 2.1 [112, 113] при различных значениях равновесных концентраций ионов лигандов.

В основу расчёта были положены следующие допущения:

1. Ввиду высокой ионной силы ($I \approx 0,5$) коэффициенты активности оценить трудно (возможна зависимость их даже от природы частиц), поэтому для приближённого расчёта полагали их равными 1, а активности частиц отождествляли с их равновесными концентрациями.
2. Термодинамические константы равновесий приводили к $I=0,5$ и полученные значения использовали для расчёта.
3. Гидролизом металло-иона (Cu^{2+}) пренебрегали, так как при подкислении HNO_3 равновесная концентрация протонов должна быть $\geq 0,03$ либо $0,01$ (в зависимости от концентрации HNO_3 в растворе).

2.9. Методы исследования поверхности осадков меди

2.9.1. Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующий электронный микроскоп, работающий только в вакууме, позволяет разрешить детали нанометрового масштаба. С его помощью можно проводить наблюдения с гораздо большей глубиной резкости, чем при работе со световым микроскопом, и получать объёмные микрофотографии поверхностей с весьма развитым рельефом [114].

Для сканирующей электронной микроскопии в качестве подложки для образцов была использована отполированная медная пластинка рабочей площадью 2 см². Морфология покрытий оценивались по микрофотографиям поверхности образцов, полученным на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV (Япония) с системой химического анализа EDX JED-2201, при помощи которой были сняты энергетические спектры характеристического излучения медных осадков и определён их химический состав.

2.9.2. Растровая электронная микроскопия

Для выявления структуры зёрен на поверхности покрытий, получения объёмного изображения морфологии поверхности использовался растровый микроскоп РЭМ-200, в основу которого положен телевизионный принцип развёртки тонкого пучка электронов по поверхности образца [115].

Получаемая при этом информация дополняет ту, которую даёт рентгенографический анализ образцов, так как РЭМ даёт возможность непосредственно видеть во всех деталях дислокации, дефекты упаковки и границы зёрен.

2.9.3. Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ

Рентгеноструктурный (рентгенодифракционный) анализ является самым распространённым методом определения структуры вещества.

Рентгеноструктурный анализ разработан Дебаем и Шеррером. В основе данного метода лежит явление дифракции рентгеновских лучей на трёхмерной кристаллической решётке, теоретическое обоснование которому дали Вульф и Брэгг. Метод позволяет определять атомную структуру вещества, включающую в себя пространственную группу элементарной ячейки, её размеры и форму, а также определить группу симметрии кристаллов [116, 117].

Рентгеноструктурный анализ был проведен для характеристики структуры электроосаждённых покрытий. Была использована установка ДРОН-3.0 с Ni фильтром Cu-K_{α1} излучением (30 кВ и 30 мА, $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) при непрерывной скорости сканирования $0,02^\circ 2\Theta \text{ с}^{-1}$. Проведен анализ уширений рентгеновских дифракционных линий и автокорректирующим методом определены параметры решётки покрытий.

Рентгенофазовый анализ образцов выполнялся на порошковом дифрактометре Siemens D500 в отфильтрованном медном излучении (Ni-фильтр). Полнопрофильные дифрактограммы измерены в интервале углов $10 < 2\Theta < 85^\circ$ с шагом $0,02^\circ$ и временем накопления 25 и 130 секунд. Поиск фаз выполнен по картотеке PDF-1.

2.10. Методы определения физико-механических свойств покрытий меди

Были изучены блеск и физико-механические свойства медных осадков, такие как блеск, микротвёрдость и микрошероховатость.

2.10.1. Изучение блеска покрытий меди

Блеск электролитического осадка является одним из важных его качеств, особенно для декоративных покрытий. Блеск металлической поверхности обусловлен тем, что падающий на поверхность металла свет не рассеивается равномерно по всем направлениям, как в случае матовых поверхностей, а отражается от поверхности по закону геометрической

оптики, т.е. так, что угол отражения равен углу падения. Чем меньше света рассеивает поверхность и чем больше его отражается, тем более блестящей будет поверхность. Иначе говоря, чем полнее правильное отражение, которое даёт металлическая поверхность, тем больше её блеск. Неполнота правильного отражения от металлической поверхности зависит от степени её шероховатости [118].

Блеск медных осадков измеряли с помощью фотоэлектрического блескомера ФБ-2 по отношению к увиолевому стеклу, блеск которого составляет 65 относительных единиц (отн. ед.). Область значений 50÷90 отн. ед. соответствует блестящей, а 90÷100 отн. ед. – зеркально-блестящей поверхности. Кроме того, в некоторых опытах блеск определяли по отношению к медному зеркалу.

2.10.2. Измерение микротвёрдости покрытий меди

Микротвёрдость осадков измеряли по Виккерсу на приборе ПМТ-3 методом вдавливания стандартной алмазной пирамидки с квадратным основанием под нагрузкой. Большим преимуществом прибора является прямое нагружение индентора грузами, обеспечивающее высокую точность и стабильность величин прикладываемых нагрузок [119]. Нагрузка 20 и 50 г выбрана с тем условием, чтобы глубина отпечатков была меньше толщины осаждённого покрытия. Величина микротвёрдости рассчитывалась по формуле:

$$H = \frac{P}{S}, \text{ кг/мм}^2; \quad (2.8)$$

где P – нагрузка, кг;

S – площадь отпечатка, мм²; $S = d^2$;

d – длина диагонали отпечатка, мм.

Так как длина диагонали входит в формулу определения микротвёрдости в квадрате, то даже небольшая неточность в измерении её размеров приведёт к значительным погрешностям в измерении микротвёрдости. Чтобы уменьшить разброс опытных данных,

микротвёрдость измеряли в нескольких (от 3 до 5) точках на плоском участке поверхности [120].

2.10.3. Измерение микрошероховатости покрытий меди

Определение микрошероховатости медных покрытий [121] проводили с помощью профилометра-профилографа с унифицированной электронной системой тип А, группа II по ГОСТ 19300-73, модель 283. Он является высокочувствительным прибором, предназначенным для измерения шероховатости поверхностей с твёрдостью не менее НВ 10, сечение которых в плоскости измерения представляет прямую линию. Отсчёт результатов измерения производится по шкале показывающего прибора, градуированной по шкале Ra (ГОСТ 2789–73). Характеристики основной приведенной погрешности: предел допускаемой систематической составляющей 10 %, предел допускаемого среднего квадратического отклонения случайной составляющей 2 %.

Выводы к разделу 2

1. С помощью экспериментальных методов гравиметрии и спектрофотометрии растворов после электролиза достоверно определены макрокинетические параметры реакции разряда-ионизации меди в нитратных растворах без добавок и с добавками. Значения V_T C_u свидетельствуют об ингибировании побочной реакции восстановления нитрат-ионов и осаждении медных слоёв, а также об отсутствии или наличии пассивирования анодов в исследуемой системе. Эти данные коррелируют с данными, полученными методом спектрофотометрических исследований нитратных растворов после электролиза.

2. Выявление характера зависимости разряда-ионизации меди в нитратных растворах от параметров процесса: концентрации компонентов раствора, величины рН, катодной плотности тока и др. позволило получить первоначальные сведения о механизме осаждения меди.

3. Обнаружение включений в осадки меди спектрофотометрическим методом и методом радиоактивных индикаторов показало адсорбцию добавок на катоде и участие комплексов меди в процессе разряда-ионизации меди, а также количество продуктов восстановления нитрат-ионов в матовых и блестящих осадках.

4. Комплексный экспериментальный подход к исследованию медных осадков, полученных из нитратного раствора с добавками, позволил качественно и количественно определить их состав, доказать ингибирование побочного процесса восстановления нитрат-ионов.

5. Сравнение ионного состава растворов с данными, полученными методом поляризационных и хронопотенциометрических измерений, дало возможность трактовать механизм влияния добавок на реакцию разряда-ионизации меди из нитратных растворов.

РАЗДЕЛ 3

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗРЯДА-ИОНИЗАЦИИ МЕДИ В СИСТЕМЕ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

3.1. Кинетика катодного осаждения меди из раствора

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Для выяснения общих закономерностей разряда-ионизации меди из нитратных растворов по данным гальваностатических поляризационных кривых были построены вольтамперные зависимости катодной поляризации медного электрода в растворах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с добавками различных количеств HNO_3 (рис. 3.1). Как видно из представленных данных, особенностью катодного выделения меди является наличие двух площадок предельного тока в присутствии азотной кислоты. Идентичный ход кривых во всех электролитах, содержащих HNO_3 , дает возможность выделить общие закономерности катодного процесса.

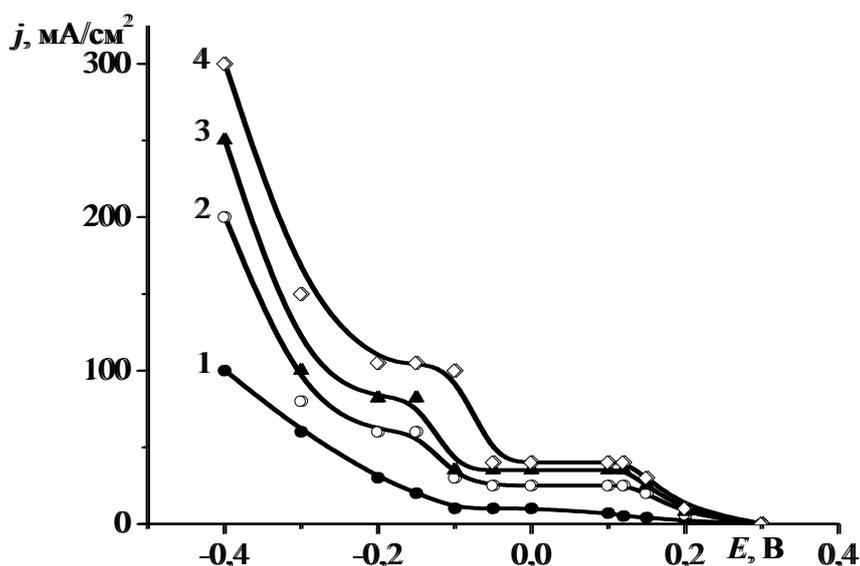


Рис. 3.1. Вольтамперные зависимости катодной поляризации медного электрода в растворах 0, 125 моль/дм³ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с добавками HNO_3 (моль/дм³): 1 – 0; 2 – 0,01; 3 – 0,03; 4 – 0,25

В области потенциалов $0,3 \div 0,12$ В, соответствующей началу катодной поляризации, наблюдается монотонное возрастание величины тока при смещении потенциала в область отрицательных значений. Указанная область потенциалов соответствует образованию ионов однозарядной меди Cu^+ , которые обнаруживаются в растворе после электролиза.

При потенциалах от $+0,12$ до $-0,05$ В ток достигает предельного значения. В области потенциалов $(-0,05) \div (-0,1)$ В происходит дальнейший рост тока, после чего в интервале потенциалов $(-0,1) \div (-0,25)$ В наблюдается вторая площадка предельного тока, связанная, вероятнее всего, с восстановлением ионов NO_3^- , поскольку на кривых без добавления азотной кислоты эта площадка отсутствует (см. рис. 3.1, кривая 1). Дальнейшее увеличение тока на поляризационной кривой связано с выделением водорода.

Как известно, в зависимости от природы лимитирующей стадии связь между скоростью процесса в единицах плотности тока (j) и величиной поляризации (ΔE) выражается одним из следующих уравнений [122], которые могут быть представлены в виде линейных зависимостей в соответствующих координатах:

– для концентрационной поляризации:

$$j = j_{np} \cdot -\frac{1}{c} \exp\left(-\frac{zF\varepsilon}{RT}\right), \quad (3.1)$$

$$-\Delta E = a + b \lg \frac{j}{j_{np}}, \quad (3.2)$$

где $a = \frac{2,3RT}{zF} \lg c,$

$$b = -\frac{2,3RT}{zF};$$

– для затруднений на стадии разряда:

$$j = z \cdot F \cdot k \cdot c \cdot \exp\left(-\frac{\beta z F \varepsilon}{RT}\right) \quad (3.3)$$

$$-\Delta E = a + b \lg j \quad (3.4)$$

– для смешанной кинетики:

$$j = z \cdot F \cdot k_1 \cdot c \cdot \left(1 - \frac{j}{j_{np}}\right) \exp\left(-\frac{\beta z F \varepsilon}{RT}\right) \quad (3.5)$$

$$-\Delta E = a + b \lg \frac{j j_{np}}{j_{np} - j} \quad (3.6)$$

где $a = \frac{2,3RT}{\beta z F} \lg z F k c,$

$$b = -\frac{2,3RT}{\beta z F}.$$

На рис. 3.2 представлены кривые катодной поляризации медного электрода в растворах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с добавками HNO_3 в координатах $-\Delta E - \lg j$. Криволинейный характер зависимостей позволяет сделать вывод о том, что в данном случае рассматриваемый процесс не может быть лимитирован чисто электрохимическим контролем.

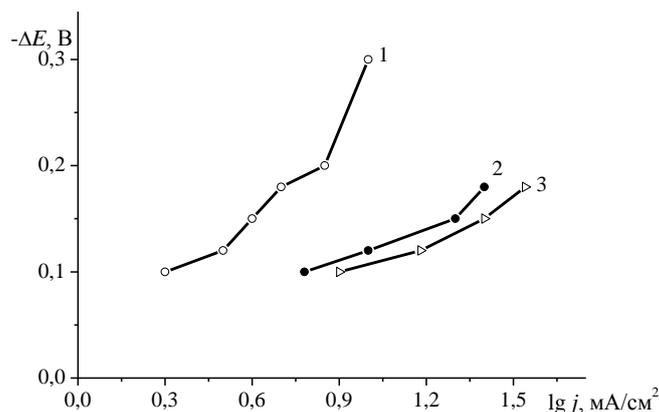


Рис. 3.2. Кривые катодной поляризации медного электрода в полулогарифмических координатах в растворах 0, 125 моль/дм³ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с добавками HNO_3 (моль/дм³): 1 – 0; 2 – 0,01; 3 – 0,03

Обработка результатов поляризационных измерений в координатах концентрационной кинетики на первом участке подъема тока показала, что в области потенциалов $(-0,3) \div (-0,1)$ В зависимость $-\Delta E - \lg \frac{j}{j_{np}}$ является прямолинейной (рис. 3.3), что согласно общим закономерностям

электрохимической кинетики характерно для лимитирующей стадии диффузии.

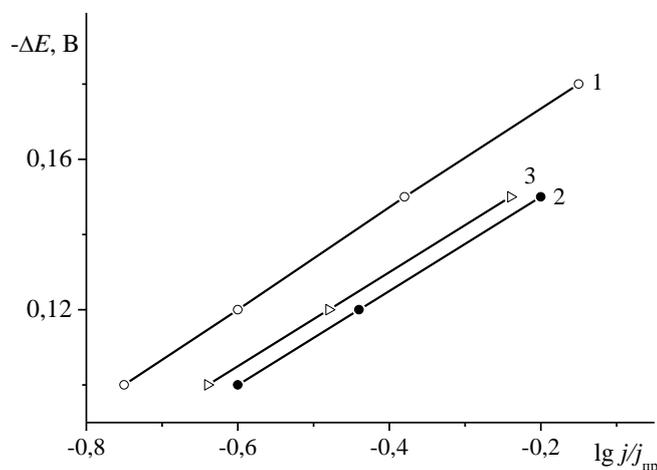


Рис. 3.3. Кривые катодной поляризации медного электрода в координатах концентрационной кинетики в растворах $0,125 \text{ моль/дм}^3$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с добавками HNO_3 (моль/дм³): 1 – 0; 2 – 0,01; 3 – 0,03

Зависимость величины предельного тока от концентрации ионов меди (рис. 3.4) и от перемешивания (рис. 3.5) позволяет также высказать предположение, что электровосстановление меди является диффузионно-контролируемым процессом.

Для проверки этого предположения был использован метод потенциостатической хроноамперометрии, предложенный Геришером и Фильштихом и разработанный А. И. Оше [123].

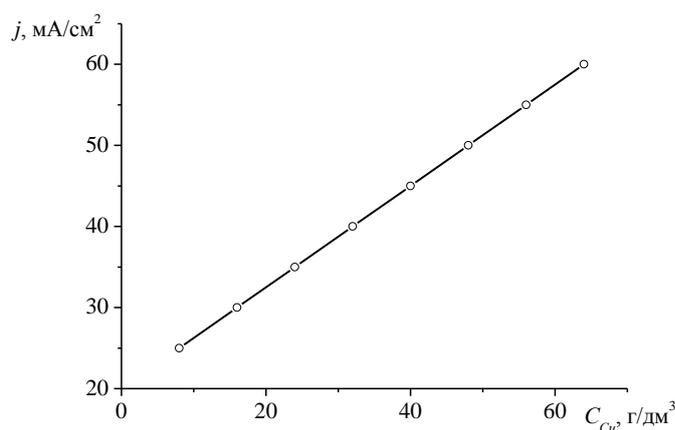


Рис. 3.4. Зависимость величины предельного тока $j_{пр}$ от концентрации ионов меди. Концентрация HNO_3 – 0,01 моль/дм³

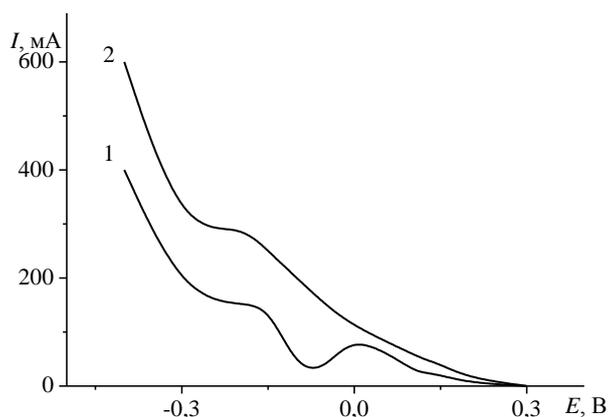


Рис. 3.5. Потенциодинамические поляризационные кривые, полученные на медном электроде в электролите, состава (моль/дм³): 0,125 $Cu(NO_3)_2$ + 0,25 HNO_3 : 1 – без перемешивания; 2 – с перемешиванием. Скорость изменения потенциала $v = 20$ мВ/с

Геришер и Фильштих показали, что при смешанном контроле процесса зависимость тока от времени выражается уравнением:

$$j(\tau) = I_k(\Delta E)\xi(Q\sqrt{\tau}), \quad (3.7)$$

где τ – время, отсчитанное от момента переключения потенциала;

$\xi(Q\sqrt{\tau})$ – дополнительная функция ошибок, которая определяется по уравнению:

$$\xi(Q\sqrt{\tau}) = \operatorname{erfc}(Q\sqrt{\tau}) \exp(Q\sqrt{\tau})^2 \quad (3.8)$$

Q в аргументе этой функции определяется выражением:

$$Q = k_s D_{ox}^{-1/2} \exp\left(-\frac{\alpha z F}{RT} \Delta E\right) + k_s D_{red}^{-1/2} \exp\left(\frac{\beta z F}{RT} \Delta E\right), \quad (3.9)$$

где D_{ox} и D_{red} – коэффициенты диффузии соответственно окисленной и восстановленной компонент реакции;

k_s – константа ее скорости при стандартном потенциале;

остальные обозначения – общепринятые.

Если процесс контролируется переносом только одной компоненты реакции, что в общем случае наиболее вероятно, расчет упрощается и выражения для Q и $I_k(\Delta E)$ приобретает следующий вид:

$$Q = k_s D^{-1/2} \exp\left(\frac{\beta z F}{RT} \Delta E\right) \quad (3.10)$$

$$I_k(\Delta E) = k_s \cdot c \cdot n \cdot F \cdot \exp\left(\frac{\beta z F}{RT} \Delta E\right) \quad (3.11)$$

При $(Q\sqrt{\tau}) \ll 1$

$$j(\tau) = I_k(\Delta E) \left\{ 1 - \tau^{1/2} \cdot 2k_s \cdot D^{-1/2} \cdot \pi^{-1/2} \cdot \exp\left(\frac{\beta z F}{RT} \Delta E\right) \right\} = I_k(\Delta E) \left(1 - \frac{Q\sqrt{\tau}}{\sqrt{\tau}} \right) \quad (3.12)$$

В пределе, при $\sqrt{\tau} \rightarrow 0$

$$j(\tau) \rightarrow I_k(\Delta E) \quad (3.13)$$

процесс приобретает чисто электрохимический контроль.

При $(Q\sqrt{\tau}) \gg 1$

$$j(\tau) = n \cdot F \cdot \pi^{-1/2} \cdot c \cdot D^{1/2} \cdot \tau^{-1/2} = \frac{I_k(\Delta E)}{Q\sqrt{\pi} \cdot \sqrt{\tau}} \quad (3.14)$$

процесс характеризуется чисто диффузионным контролем.

Из уравнений (3.12) – (3.14) следует, что аналитический вид зависимости тока от времени характеристичен при различной природе лимитирующей стадии: в случае электрохимического контроля ток не

зависит от времени, в случае смешанного контроля он связан с $\sqrt{\tau}$ линейной, а в случае диффузионного контроля – гиперболической зависимостью.

Из данных, представленных на рис. 3.6, видно, что экспериментальные точки потенциостатических поляризационных кривых в координатах $j - \tau^{-1/2}$ укладываются на прямые линии, экстраполирующиеся в ноль. Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что процесс протекает с диффузионным контролем.

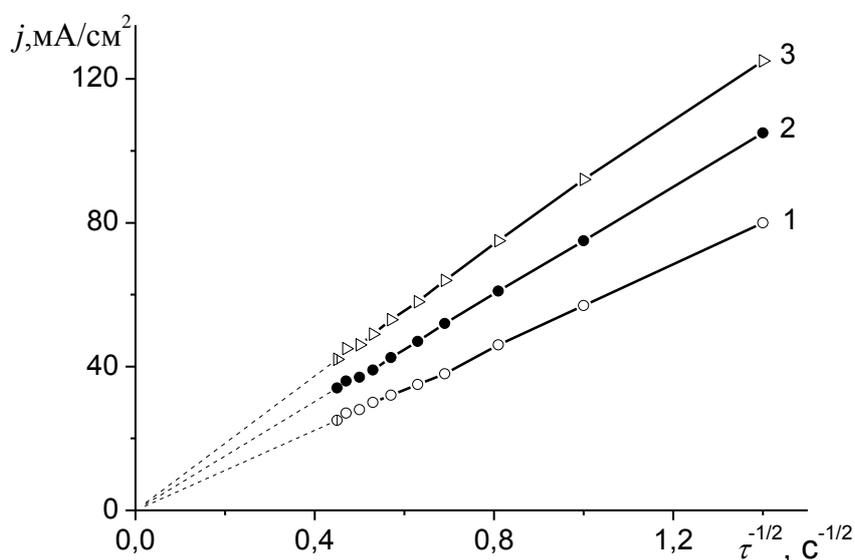


Рис. 3.6. Потенциостатические поляризационные кривые, обработанные в координатах $j - 1/\sqrt{\tau}$, катодного осаждения меди в электролите, состава (моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,25 HNO₃, при различных потенциалах (В):
1 – 0,15; 2 – 0,2; 3 – 0,25

Дополнительным подтверждением диффузионной природы поляризации и предельной плотности тока электроосаждения меди из

нитратных электролитов являлись данные расчёта энергии активации процесса E_a , который производился на основании формулы Аррениуса:

$$\ln k = B - \frac{E_a}{RT} \quad (3.15)$$

где B – постоянная, зависящая от типа реакции.

Для электрохимических реакций скорость можно выразить в единицах плотности тока (j) и величину энергии активации (E_a) вычислить из поляризационных кривых по формуле:

$$E_a = -2,303 \cdot R \cdot \operatorname{tg} \alpha, \quad (3.16)$$

где $\operatorname{tg} \alpha$ – тангенс угла наклона прямых, равный отношению $\Delta \lg j / \Delta (1/T)$.

Экспериментальные зависимости $\lg j - 1/T$ приведены на рис. 3.7, из

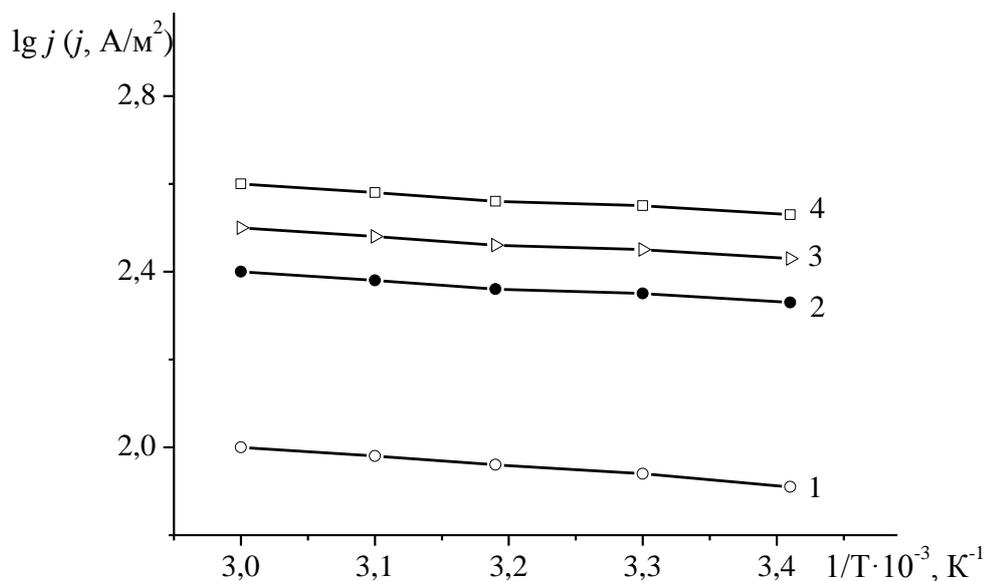


Рис. 3.7. Зависимости $\lg j$ от $1/T$ катодной поляризации медного электрода в

растворах 0, 125 моль/дм³ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с добавками HNO_3 (моль/дм³):

1 – 0; 2 – 0,01; 3 – 0,03; 4 – 0,25 для $E = 0,1; 0,15; 0,2$ В

которых установлено, что эффективная энергия активации электровосстановления ионов меди не зависит от поляризации в области предельной плотности тока ($j_{пр}$) и равна 12 ± 2 кДж/моль. Согласно температурно-кинетическому методу такие значения E_a наблюдаются для реакций, протекающих с диффузионным контролем.

К такому же выводу о природе лимитирующей стадии и предельной плотности тока приводят результаты, полученные с помощью метода потенциодинамических кривых заряжения при различных скоростях наложения потенциала. При электроосаждении меди из нитратных растворов наблюдается линейная зависимость плотностей токов пиков от корня квадратного из скорости изменения потенциала (рис. 3.8), что является одним из свидетельств диффузионной природы этих токов.

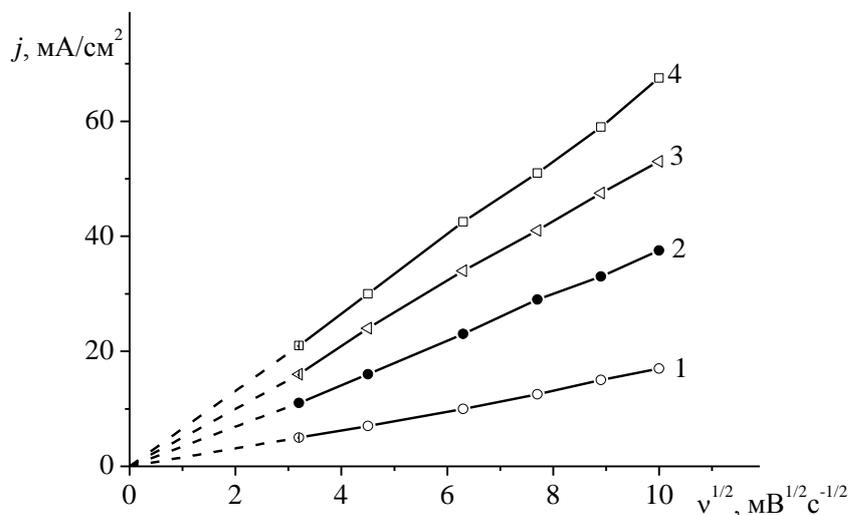


Рис. 3.8. Зависимость предельных плотностей токов катодного осаждения меди от корня квадратного из скорости изменения потенциала в растворах

0,125 моль/дм³ Cu(NO₃)₂ с добавками HNO₃ (моль/дм³):

1 – 0; 2 – 0,01; 3 – 0,03; 4 – 0,25

3.2. Изучение влияния побочных процессов на разряд-ионизацию меди из низкоконцентрированного раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ без добавок

Электроосаждение меди из водных растворов нитрата является весьма сложным процессом и в настоящее время не представляется возможным детально описать кинетику многочисленных взаимосвязанных электродных и химических реакций, а также их отдельных стадий, протекающих на межфазной границе медь-раствор.

При исследовании электролиза растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ или CuSO_4 , содержащих ионы NO_3^- [124], установлено протекание параллельных разряду Cu^{2+} -ионов реакций восстановления нитрат-ионов с участием ионов H_3O^+ :



Протекание этих реакций приводит к появлению в растворе после электролиза ионов NO_2^- и NH_4^+ , образующихся в результате катодных реакций (3.18–3.19), а также к повышению рН раствора в процессе электролиза. Нами установлено, что с уменьшением исходного значения рН раствора и увеличением продолжительности электролиза, концентрация ионов NO_2^- возрастает (табл. 3.1). Для ионов NH_4^+ при рН=0,9 зависимость их концентрации от продолжительности электролиза имеет минимум при $\tau=45$ мин. В течение 5 мин электролиза в растворе с исходным рН=1,5 присутствуют следовые количества ионов NH_4^+ , а в интервале продолжительности электролиза 10÷30 мин их концентрация не меняется, оставаясь на уровне $3,7 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ (табл. 3.1, образцы 2–5). Это можно объяснить тем, что в этих условиях образование ионов NH_4^+ идёт по реакции NH_4^+ -ионов. Эти результаты согласуются со схемой Р. К. Кварацхелия (см. рис. 1.1), согласно которой при рН<3 идёт реакция восстановления

Таблица 3.1

Зависимость количества продуктов восстановления нитрат-ионов от продолжительности электролиза и pH раствора состава: 0,125 моль/дм³ Cu(NO₃)₂ + x HNO₃ [126]

№	t, мин	pH	Cu, мг	Концентрации ионов, моль/дм ³	
				NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺
1	5	0,9	6,2	1,4·10 ⁻³	2,6·10 ⁻⁴
2	15	0,9	21,8	2,6·10 ⁻³	5,0·10 ⁻⁴
3	30	0,9	52,0	4,2·10 ⁻³	6,5·10 ⁻⁴
4	34	0,9	60,7	5,6·10 ⁻³	8,0·10 ⁻⁴
5	36	0,9	61,4	5,6·10 ⁻³	9,6·10 ⁻⁴
6	45	0,9	70,9	6,3·10 ⁻³	1,0·10 ⁻³
7	60	0,9	120,3	6,9·10 ⁻³	1,2·10 ⁻³
8	90	0,9	188,6	7,0·10 ⁻³	1,4·10 ⁻³
9	5	1,5	30,0	7,0·10 ⁻⁴	Следы
10	10	1,5	60,6	8,0·10 ⁻⁴	3,7·10 ⁻⁵
11	15	1,5	93,2	9,0·10 ⁻⁴	3,7·10 ⁻⁵
12	20	1,5	130,0	1,1·10 ⁻³	3,7·10 ⁻⁵
13	30	1,5	200,5	1,4·10 ⁻³	3,7·10 ⁻⁵

NO₃⁻-ионов до NO₂⁻, при 3 < pH < 9,3 – до NH₄⁺. Таким образом, в нитратной системе без добавок при pH=0,9÷1,5 наряду с процессом восстановления ионов меди протекают реакции восстановления ионов NO₃⁻ до NO₂⁻ (уравнение 3.19) и их восстановление ионов до NH₄⁺ (уравнения 3.17 и 3.18).

Сопоставление значений стандартных потенциалов реакций (3.17–3.19), указывает на то, что восстановление ионов NO₃⁻ и NO₂⁻ энергетически более выгодно, чем восстановление ионов Cu²⁺. Этим объясняется низкий катодный выход меди по току (18÷20 %) в разбавленном нитратном растворе.

С целью изучения зависимости структуры осадков меди от выходов меди по току (ВТ) была проведена серия экспериментов в диапазоне концентраций Cu(NO₃)₂ от 0,05 до 0,5 моль/дм³, которая показала, что рост концентрации Cu(NO₃)₂ не влияет на анодный выход меди по току (ВТ_аCu); а катодный выход (ВТ_кCu) с увеличением концентрации соли растёт (рис. 3.9).

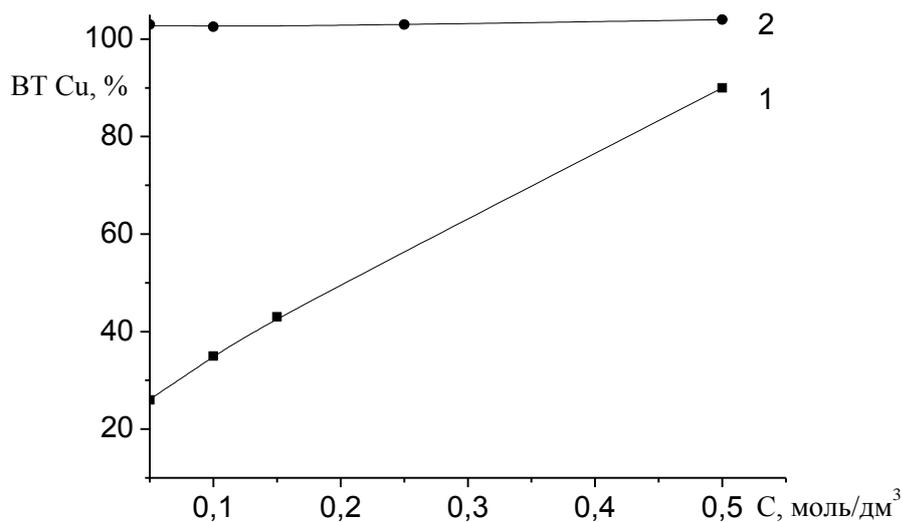


Рис. 3.9. Зависимость выходов по току меди от концентрации соли $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$:
1 – катодный; 2 – анодный

Структура осадка меди при этом улучшается. Цвет осадка изменяется от коричневого, покрытого мелкодисперсным порошком (что свидетельствует об образовании Cu_2O), до тёмно-розового, плотного, металлического. Однако в некоторых местах на покрытии наблюдаются «дырки», образование которых связано с прикреплением пузырьков газа к катоду. Поэтому покрытия, полученные из нитратного раствора без добавок, не удовлетворяют требованиям современной гальванотехники.

При проведении электролиза в водном растворе $0,125$ моль/дм³ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ было зафиксировано образование в растворе ионов NO_2^- и NH_4^+ . Поэтому представляло интерес изучить влияние концентрации азотной кислоты на количество образующихся нитрит- и аммоний-ионов. Полученные данные представлены на рис. 3.10, из которого видно, что с увеличением концентрации азотной кислоты в пределах $0,25 \div 1,0$ моль/дм³ увеличивается концентрация ионов NH_4^+ и NO_2^- . Причём количество образующихся ионов NO_2^- (рис. 3.10, кривая 2) проходит через максимум, который наблюдается при концентрации HNO_3 $0,5$ моль/дм³. Концентрация

NH_4^+ -ионов (рис. 3.10, кривая 1) при этом на порядок меньше и увеличивается монотонно. Следует также отметить, что количество ионов NO_2^- в растворе

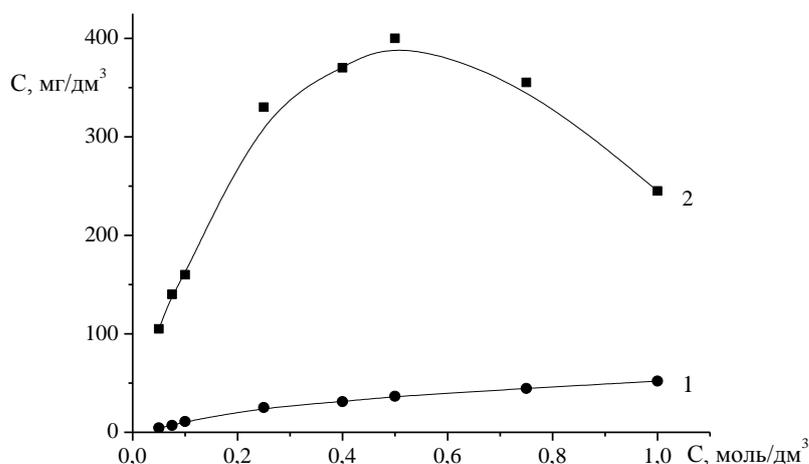


Рис. 3.10. Влияние концентрации HNO_3 в растворе $0,125 \text{ моль/дм}^3 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + x \text{HNO}_3$ на количество ионов NO_2^- (2) и NH_4^+ (1)

после электролиза на 2 порядка больше чем количество ионов NH_4^+ , что свидетельствует о преимущественном восстановлении ионов NO_3^- в этих условиях электролиза до ионов NO_2^- .

Для подтверждения этого были проведены исследования зависимости количества образовавшихся ионов NO_2^- в растворе после электролиза от концентрации соли меди, в результате которых установлено, что количество нитрит-ионов в промежутке концентраций $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $0,025 \div 0,17 \text{ моль/дм}^3$ растёт, а при дальнейшем увеличении концентрации соли – падает (рис.3.11).

Установлено, что VT_kCu почти не зависит от кислотности раствора при электроосаждении меди из раствора сульфата меди с добавлением нитрата калия и, наоборот, VT_kCu резко уменьшается с увеличением pH раствора в случае электролиза нитрата меди [122]. В связи с этим представляло интерес изучение влияния кислотности раствора на протекание данного процесса.

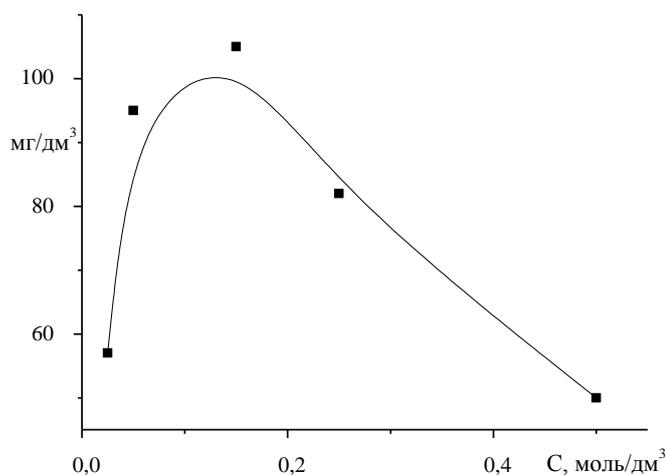


Рис. 3.11. Влияние концентрации $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ на количество образовавшихся ионов NO_2^-

Полученные данные приведены в таблице 3.2, анализ которой показывает, что увеличение концентрации соли меди стабилизирует изменение величины рН в процессе электролиза – оно тем меньше, чем больше концентрация $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Таблица 3.2

Влияние концентрации $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ на изменение величины рН в процессе электролиза

№	Концентрация $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, моль/дм ³	ΔpH
1	$2,5 \cdot 10^{-2}$	1,4
2	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1,0
3	$1,3 \cdot 10^{-1}$	0,5
4	$2,5 \cdot 10^{-1}$	0,4
5	$5,0 \cdot 10^{-1}$	0,3

Анализ растворов после электролиза показал, что концентрации продуктов восстановления ионов NO_3^- определяются исходной и конечной кислотностью раствора. Раствор в процессе электролиза менял цвет с голубого на интенсивно зелёный, что является признаком появления в нём

ионов Cu^+ , наличие которых определялось по методике, описанной в подразделе 2.4.1.

Катодный выход меди по току сильно зависит от pH раствора: $\text{ВТ}_k \text{Cu}$ уменьшается с 75 % до 13 % с увеличением концентрации HNO_3 до 1 моль/дм³ (рис. 3.12, кривая 1). $\text{ВТ}_a \text{Cu}$ при этом увеличивается незначительно

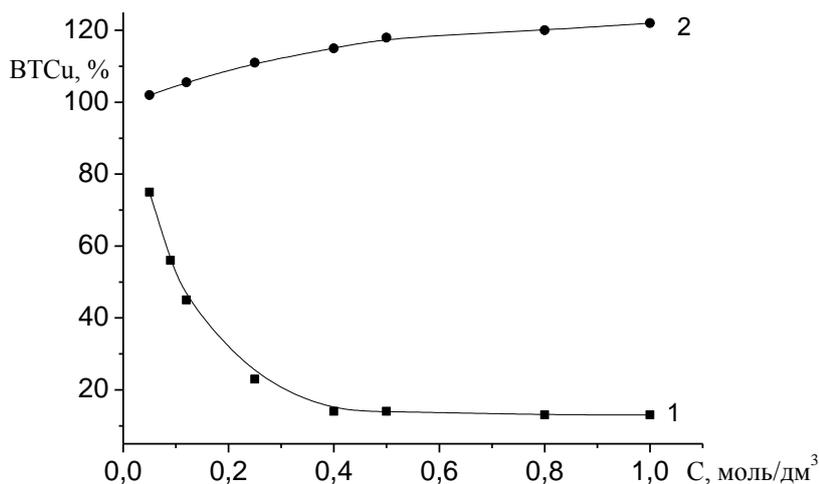


Рис. 3.12. Влияние концентрации HNO_3 в растворе на выходы меди по току:
1 – катодный; 2 – анодный

(рис. 3.12, кривая 2). Это объясняется протеканием процессов восстановления ионов NO_3^- и растворения меди в нитратном растворе.

Исследования поведения Cu в растворах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ показали, что определяющее влияние на процесс химического взаимодействия оказывает pH растворов (табл. 3.3).

В растворе 0,125 моль/дм³ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ при pH=0,9 скорость химического растворения составляет $2,5 \cdot 10^{-5}$ г/см²·ч (табл. 3.3, образец 1). С увеличением pH электролита скорость растворения Cu снижается (табл. 3.3, образцы 2 и 3).

Таблица 3.3

Скорость взаимодействия Cu с раствором $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в зависимости от pH

№	Состав раствора, моль/дм ³	pH	Уменьшение веса электрода, г/см ² ·ч	Плотность тока коррозии, А/см ²
1	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - 0,125$	0,9	$2,7 \cdot 10^{-5} \div 2,9 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
2	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - 0,125$	1,5	$1,9 \cdot 10^{-5} \div 2,2 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
3	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - 0,125$	1,7	$1,5 \cdot 10^{-5} \div 1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
4	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - 0,125$; $\text{KNO}_3 - 1,0$	0,9	$3,7 \cdot 10^{-5} \div 4,4 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
5	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - 0,125$; $\text{KNO}_3 - 1,0$	1,5	$2,5 \cdot 10^{-5} \div 4,1 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$
6	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - 0,125$; $\text{KNO}_3 - 1,0$	1,7	$1,8 \cdot 10^{-5} \div 2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$
7	$\text{KNO}_3 - 1,0$	1,5	$1,1 \cdot 10^{-5} \div 1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$

О равномерности распределения металла, которая выражается отношением массы или толщины осадка на ближнем участке к массе или толщине осадка на дальнем участке катода $m_б/m_д$, не всегда можно достаточно точно судить по равномерности распределения тока.

Распределение металла совпадает с распределением тока лишь в том случае, когда выходы металла по току на ближнем и дальнем участках катода одинаковы, т.е. когда выход металла по току не зависит от плотности тока. Если выход по току изменяется в зависимости от плотности тока, распределение металла описывается уравнением [127]:

$$\frac{m_б}{m_д} = \frac{j_б}{j_д} \cdot \frac{\text{ВТ}_б}{\text{ВТ}_д}, \quad (3.21)$$

где $\text{ВТ}_б$ – выход по току при плотности тока $j_б$ (на ближнем участке);

$\text{ВТ}_д$ – выход меди по току при плотности тока $j_д$ (на дальнем участке).

Из уравнения (3.21) следует, что равномерность распределения металла ухудшается, когда выход металла по току при повышении плотности тока увеличивается. Наоборот, равномерность распределения металла улучшается, когда выход металла по току при повышении плотности тока уменьшается. Как видно из рис. 3.13 в нитратном растворе без добавок выходы меди по току снижаются с его увеличением. Таким образом, нитратный раствор

является перспективным в плане равномерности распределения меди на катодной поверхности.

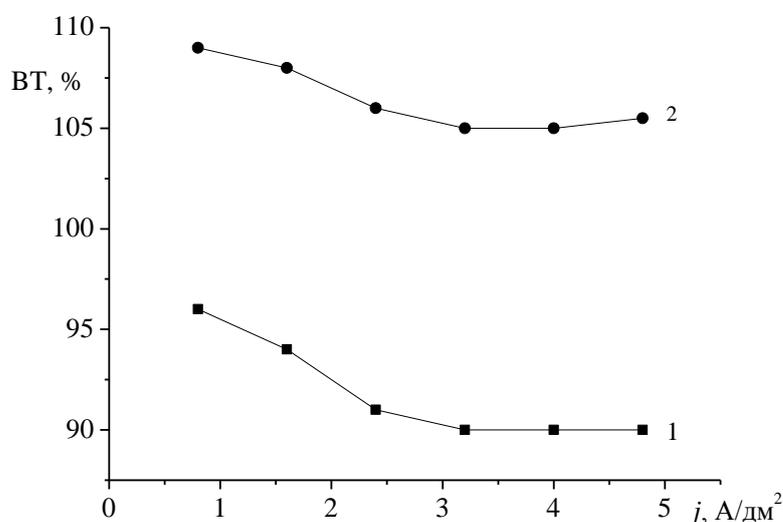


Рис. 3.13. Зависимость катодного (1) и анодного (2) выходов по току меди от плотности тока в растворе 0,5 моль/дм³ Cu(NO₃)₂ + 0,05 моль/дм³ HNO₃

Изучение влияния катодной плотности тока на количество образовавшихся в процессе электролиза ионов NO₂⁻ показало, что концентрация ионов NO₂⁻ в растворе растёт пропорционально катодной плотности тока (рис. 3.14).

Более детальное изучение ионов NO₃⁻ в нитратной системе в зависимости от продолжительности процесса было проведено при значениях pH: 0,9; 1,5 и 1,7. При этих значениях pH исследуемые нами добавки обеспечивают выделение меди либо в виде матовых, либо в виде блестящих слоёв. Полученные данные представлены в таблице 3.4, анализ которой показывает, что увеличение концентрации соли меди в системе Cu(NO₃)₂ + HNO₃ + NaNO₃ ведёт к росту ВТ_к Cu с 18÷20 % до 33÷37 %. Низкие ВТ_к Cu свидетельствуют о протекании побочных процессов восстановления ионов NO₃⁻.

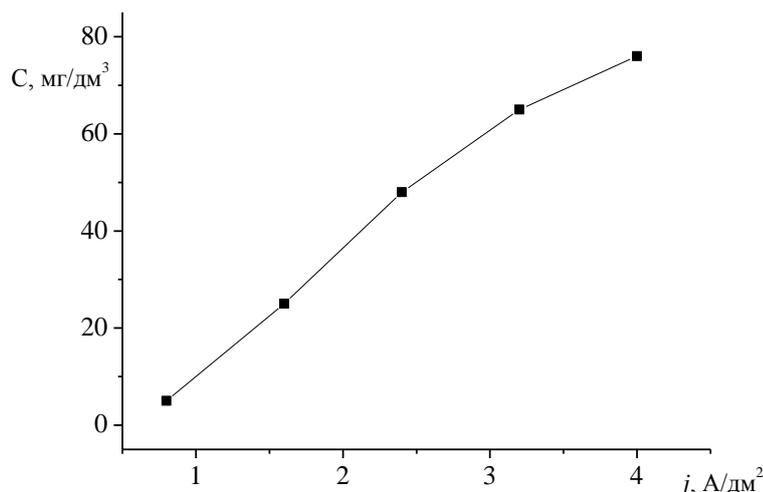


Рис. 3.14. Влияние катодной плотности тока на количество образовавшихся ионов NO_2^- в растворе в процессе электролиза.

Состав раствора (моль/дм³): 0,5 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 0,05 HNO_3

Увеличение концентрации ионов NO_3^- при постоянной кислотности растворов (табл. 3.4, образцы 5–8) повышает ВТ_k Cu примерно на 10 % при неизменных концентрациях продуктов восстановления. Эти данные согласуются с выводом, сделанным авторами работы [61] о том, что побочные процессы восстановления компонентов фона нитратного электролита ускоряют осаждение меди за счет миграции однозарядных комплексов меди с ионами NO_3^- и NO_2^- . Увеличение плотности катодного тока от 1 до 4 А/дм^2 и концентрации кислоты (табл. 3.4, образцы 1, 2, 4) приводит к снижению ВТ_k Cu и повышению концентрации продуктов восстановления ионов NO_3^- , что свидетельствует об интенсификации побочных процессов.

При контакте металлической меди с водным раствором $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ происходит обратимая реакция образования Cu^+ (что подтверждается качественными реакциями при анализе растворов после электролиза):



Таблица 3.4

Влияние концентрации компонентов раствора на выходы меди по току, концентрацию продуктов восстановления NO_3^- -ионов в растворе и характер поверхности [128]

№	Состав раствора, моль/дм ³			J_k , А/дм ²	ВТСu, %		Концентрация ионов, моль/дм ³		Характер поверхности
	Cu(NO ₃) ₂	HNO ₃	NaNO ₃		катод.	анод.	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	
1	0,125	0,25	-	1	39,1	125,6	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	мелкозернистая, темно-розовая, двухслойная, с тёмными полосами и воронками
2	0,25	0,50	-	4	10,6	114,6	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	мелкозернистая, темно-коричневая, двухслойная с трещинами и воронками
3	0,50	0,25	-	4	33,8	105,2	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$	мелкозернистая, темно-розовая, со светлыми пятнами и воронками
4	0,50	1,00	-	4	24,5	110,5	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	мелкозернистая, темно-розовая, неоднородная: с пятнами и воронками
5	0,125	0,25	0,25	4	18,4	107,0	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	неоднородная, темно-розовая, с подпалинами и воронками
6	0,125	0,25	0,50	4	18,6	108,7	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	неоднородная, темно-розовая, двухслойная, покрыта пятнами и воронками
7	0,25	0,25	0,25	4	26,7	111,6	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	мелкозернистая, коричневая, покрыта пятнами и воронками
8	0,25	0,25	0,75	4	37,0	108,0	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$	мелкозернистая, коричневая, покрыта пятнами и воронками
9	0,25	0,50	0,50	4	20,0	110,4	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	мелкозернистая, темно-розовая, двухслойная

Диспропорционирование ионов Cu^+ (уравнение реакции 3.22) приводит к образованию мелкодисперсной меди, что ухудшает качество катодных осадков (табл. 3.4, образцы 9–10). Скорость побочного процесса восстановления ионов NO_3^- , а также растворения Cu возрастает при увеличении кислотности нитратного раствора. Об этом свидетельствует падение катодного выхода меди по току: с 74 % в растворе без свободной HNO_3 (табл. 3.5, образец 1) до 18 % при концентрации HNO_3 в растворе 0,25 моль/дм³ (табл. 3.5, образец 5). При этом анодные выходы меди по току практически не изменяются, оставаясь больше 100 %. В процессе электролиза в растворе, содержащем 0,125 моль/дм³ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Таблица 3.5

**Влияние концентрации HNO_3 на VT_{Cu} в системе
0,125 моль/дм³ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + x \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$**

№	Концентрация HNO_3 , моль/дм ³	VT_{Cu} , %	VA_{Cu} , %
1	0	74,1	100,2
2	0,03	69,9	101,0
3	0,06	50,0	101,5
4	0,125	28,3	103,0
5	0,25	18,0	103,0

(табл. 3.5, образец 1) наблюдается выделение газообразных продуктов на катоде, в присутствии кислоты (табл. 3.5, образцы 2–5) выделение пузырьков газа происходит как на катоде, так и аноде. Осадки меди получают тёмно-розовыми со следами от пузырей газа. На аноде образуется жёлтая плёнка геля тонокодисперсного Cu_2O , которая на воздухе краснеет.

Полученные нами результаты хорошо согласуются с аналогичными исследованиями, проведенными в более концентрированном нитратном растворе [129]. Концентрация $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ варьировалась в пределах 0,5÷4,0 моль/дм³, концентрация HNO_3 : 0,1÷1,0 моль/дм³. Ускорение побочного процесса с увеличением концентрации $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ авторы объясняют следующими причинами: подкислением растворов в результате

гидролиза соли меди, увеличением концентрации ионов NO_3^- , каталитическим влиянием ионов Cu^+ . Авторами также обнаружено, что при введении свободной HNO_3 (для повышения электропроводности растворов) скорость восстановления азотсодержащих компонентов раствора увеличивается и при концентрации $0,5 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$ $\text{ВТ}_k\text{Cu}$ становится меньше 100 % во всем интервале исследуемых плотностей тока ($2 \div 60 \text{ А/дм}^2$).

3.3. Инклюзия ионов NO_3^- и продуктов их восстановления в осадки меди

Так как заряд поверхности металлической меди положительный [130], естественным было предположить, что ионная обкладка двойного электрического слоя состоит из анионов. Учитывая возможность координационного связывания ионами меди ионов NO_3^- и продуктов их восстановления и непосредственного участия комплексов в катодной реакции, можно ожидать включения ионов NO_3^- и некоторых восстановленных форм в формирующийся электролитический осадок меди. А поскольку включения в гальванопокрытия более точно отображают процессы, протекающие в ДЭС, чем общий анализ состава раствора после электролиза, то вероятнее всего было предположить, что зависимости включений в осадки помогут точнее интерпретировать механизм процессов, протекающих в исследуемой системе.

Исследование зависимости количества экстрагированных включений от времени кипячения показало, что за $30 \div 60$ мин извлекается примерно одинаковое количество компонентов. Экспериментально установлено [131], что медь, электроосажденная из растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$ ($\text{pH}=0,9; 1,5$), содержит включения, которые экстрагируются в водную фазу в виде ионов NO_3^- , NO_2^- и NH_4^+ . С увеличением массы электроосажденной меди их количество растёт (рис. 3.15; табл. 3.6). Исключение составляют ионы NO_2^-

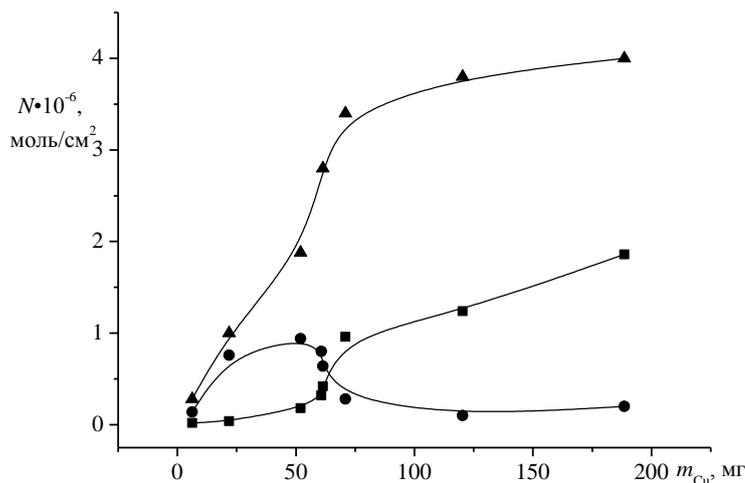


Рис. 3.15. Зависимость количества экстрагированных включений от массы меди, электроосаждённой из раствора (моль/дм³)
 $0,125 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 + 0,25 \text{ HNO}_3$: 1 – NO_2^- , 2 – NO_3^- , 3 – NH_4^+ , pH=0,9

Таблица 3.6

Зависимость количества продуктов восстановления нитрат-ионов в растворе состава $0,125$ моль/дм³ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + x \text{ HNO}_3$, $j_k = 2 \text{ А/дм}^2$ после электролиза и количества включений в медные осадки от продолжительности электролиза и pH электролита [132]

№	pH	t, мин	δ, мкм	ВТ _к Cu, %	Концентрация в растворе, моль/дм ³		Содержание включений в осадке, моль·10 ⁻⁸ /см ²		
					NO_2^-	NH_4^+	NO_3^-	NO_2^-	NH_4^+
1	0,9	15	1,0	18,2	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	0,2	3,8	5,0
2	0,9	30	2,0	19,0	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	0,9	4,7	9,4
3	0,9	34	3,0	18,6	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	1,6	4,0	8,0
4	0,9	36	3,3	19,4	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	2,1	3,2	14,0
5	0,9	45	4,3	21,3	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	4,8	1,4	17,0
6	0,9	60	5,4	21,8	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	6,2	0,5	19,0
7	0,9	90	7,1	21,0	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	9,3	1,0	20,0
8	1,5	5	1,5	67,0	$7,0 \cdot 10^{-4}$	Следы	0,1	0,1	Нет
9	1,5	10	3,0	68,4	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	0,1	0,2	1,0
10	1,5	15	4,5	70,0	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	0,1	0,3	1,0
11	1,5	20	6,5	73,0	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	0,12	0,25	5,0
12	1,5	30	10,5	75,7	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	0,15	0,35	6,9

(рН=0,9), в этом случае зависимость проходит через максимум (кривая 1 рис. 3.15). Следует обратить внимание на то, что ход кривых 2 и 3 идентичен. В области массы осадка 65÷70 мг наблюдается довольно резкое увеличение количества ионов NO_3^- и NH_4^+ в осадке. С увеличением массы электроосаждённой меди, а точнее с ростом рН в ДЭС, их количество растёт (рис. 3.15; табл. 3.6). Как видно из рис. 3.15 кривые 1 и 3 являются почти симметричными, т.е. там, где количество ионов NH_4^+ начинает увеличиваться, количество нитрит-ионов начинает уменьшаться. Это свидетельствует о взаимосвязи данных процессов, иначе говоря, речь идёт о катодном восстановлении ионов NO_2^- или HNO_2 до NH_4^+ по уравнению (3.18).

Таким образом, можно утверждать, что результаты анализа раствора после электролиза характеризуют протекание реакций в диффузионном слое, а результаты анализа инклюзий в медные покрытия характеризуют реакции, протекающие глубже – в адсорбционном слое, примыкающем непосредственно к межфазной поверхности. Именно поэтому зависимости образовавшихся в растворе и включившихся в осадок продуктов восстановления ионов NO_3^- различаются между собой.

Из данных табл. 3.6 видно, что количество извлеченных включений увеличивается с уменьшением рН раствора.

При анализе экстрактов [133] установлено повышение концентрации ионов NO_2^- и NH_4^+ с увеличением продолжительности электролиза, причем содержание NH_4^+ в экстракте выше, чем содержание NO_2^- , в то время как в растворе $C_{\text{NO}_2^-} > C_{\text{NH}_4^+}$. Другие промежуточные продукты восстановления ионов NO_3^- в осадках меди нами не обнаружены. Это, вероятно, объясняется тем, что данные нестойкие соединения за пределами двойного слоя восстанавливают ионы меди с образованием коллоидных частиц или более крупных агрегатов, которые электрофоретически осаждаются на катоде, что также приводит к выделению меди в некомпактной форме.

3.4. Механизм разряда-ионизации меди в растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Проведенные исследования позволили высказать следующий механизм катодного восстановления ионов меди в низкоконцентрированных кислых растворах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

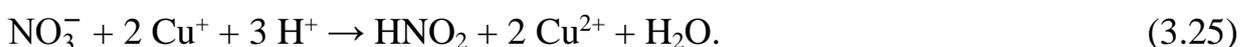
При малой поляризации катода ионы Cu^{2+} восстанавливаются на катодной поверхности с образованием Cu^+ по реакции:



Дальше происходит восстановление ионов Cu^+ до Cu^0 :



Кроме этого, ионы Cu^+ диспропорционируют по уравнению (3.22). Диспропорционирование ионов Cu^+ (обратная реакция 3.22) приводит к образованию на катодном осадке налёта в виде порошка меди. Ускорение этой реакции происходит при наличии в растворе соединений, окисляющих Cu^+ до Cu^{2+} [134]. В исследуемой системе такими окислителями являются нитрат-ионы:



Очевидно, что реакции 3.22 – 3.25 не являются независимыми, а взаимно ускоряют друг друга. Таким образом, происходит накопление ионов Cu^+ , которые качественно обнаруживаются в растворе после электролиза.

За счет затрудненной диффузии ионов Cu^+ от катодной поверхности происходит их накопление в прикатодном пространстве и образование Cu_2O . После извлечения анода из раствора, на нём наблюдается жёлтая или красная (в зависимости от толщины) плёнка Cu_2O . Лимитирующей стадией процесса является диффузия ионов Cu^+ .

Наряду с этими реакциями в нитратном растворе на катоде происходят реакции восстановления нитрат-ионов и продуктов их восстановления (3.17–3.19).

Выводы к разделу 3

1. Исследованы кинетические закономерности электроосаждения меди из растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с добавками HNO_3 . Зависимость величины предельного тока от концентрации меди и от перемешивания, а также обработка поляризационных измерений в координатах концентрационной кинетики позволяют утверждать, что кинетика реакции электровосстановления меди определяется диффузионным контролем.

2. Рассчитана величина энергии активации электроосаждения меди из нитратного раствора. Она составляет $E_a=12\pm 2$ кДж/моль, что является дополнительным подтверждением диффузионной природы поляризации и предельной плотности тока процесса.

3. Доказано, что при электролизе раствора нитрата меди без добавок протекают параллельные процессы: основной процесс – разряд-ионизация меди и побочные процессы – коррозия Cu и восстановление ионов NO_3^- до NO_2^- и NH_4^+ .

4. Установлено, что катодный выход меди по току уменьшается с увеличением концентрации HNO_3 , что объясняется протеканием на катоде побочных реакций растворения Cu в азотной кислоте и восстановления ионов NO_3^- . Образование газообразных продуктов побочного процесса вызывает питтинг и формирование рыхлых осадков.

5. Обнаружено, что электроосажденная из растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$ медь содержит включения ионов NO_3^- , NO_2^- и NH_4^+ . Их наличие является одной из причин низкого качества медных покрытий из нитратного раствора без добавок. Доля включений растёт с увеличением продолжительности электролиза, содержание NH_4^+ в осадках меди выше, чем содержание NO_2^- , в связи с их восстановлением до NH_4^+ .

6. Установлено, что катодный выход меди по току уменьшается с увеличением концентрации HNO_3 . Это объясняется протеканием на катоде побочных реакций восстановления ионов NO_3^- .

7. Предложен механизм разряда-ионизации меди в нитратном растворе без добавок. Показано, что при малой поляризации катода ионы Cu^{2+} восстанавливаются на катодной поверхности с образованием Cu^+ . За счет затрудненной диффузии ионов Cu^+ от катодной поверхности происходит их накопление в прикатодном пространстве и образование Cu_2O . Лимитирующей стадией процесса является диффузия ионов Cu^+ .

Основные результаты, приведенные в разделе, опубликованы в [126, 128, 131–133].

РАЗДЕЛ 4

ИНГИБИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ NO_3^- ДОБАВКАМИ И ИХ ИНКЛЮЗИЯ В ОСАЖДЁННУЮ МЕДЬ

Как следует из результатов исследований, приведенных в разделе 3, электроосаждение плотных слоев меди из растворов нитрата возможно при подавлении параллельно протекающих реакций восстановления ионов NO_3^- . Это может быть достигнуто введением в электролит небольших количеств добавок, адсорбирующихся на межфазной границе и вытесняющих нитрат-ионы из двойного электрического слоя, а также связывающих ионы Cu^{2+} в более прочные комплексы, чем нитратные. При выборе добавок принимались во внимание следующие их свойства: нетоксичность, доступность, невысокая стоимость, образование с металлом-комплексобразователем достаточно прочных и устойчивых комплексов, а также применение этих добавок в промышленных комплексных электролитах. Целесообразно было также исследовать комплексоны, которые образуют циклические группировки, что повышает прочность комплексов [135]. Комплексоны, как правило, нетоксичны, устойчивы и легко утилизируются. Нами был выбран широко применяемый в разных областях химического производства комплексон трилон Б. Комплексы, образующиеся с добавками, тормозят электродный процесс в целом или отдельные его стадии, что позволяет управлять соответствующими электродными процессами и, следовательно, структурой и свойствами получаемых покрытий.

Исследовано действие добавок, принадлежащих к различным классам химических соединений: неорганических и органических [136]. По влиянию на протекание побочных реакций восстановления ионов NO_3^- исследованные добавки можно условно разделить на две группы [137]:

первая группа – добавки, которые полностью устраняют протекание побочных реакций восстановления ионов NO_3^- в нитратном растворе. В

растворах после электролиза с этими добавками отсутствуют продукты восстановления ионов NO_3^- . Полученные в их присутствии покрытия меди не содержат включения добавок и продуктов восстановления ионов NO_3^- . К ним относятся соединения $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, HCl , H_2SO_4 и лимонная кислота (при $\text{pH}=1,7$);

вторая группа – добавки, которые частично устраняют протекание побочных реакций восстановления ионов NO_3^- . Количество продуктов восстановления ионов NO_3^- в растворах после электролиза с этими добавками меньше по сравнению с раствором без добавок. Полученные в их присутствии покрытия меди содержат включения добавок и ионов NH_4^+ . К ним относятся органические вещества: уксусная, винная и лимонная (при $\text{pH}=0,9$) кислоты, трилон Б.

Лимонную кислоту можно отнести и к первой, и ко второй группе добавок. Объясняется это тем, что в зависимости от pH нитратного раствора она по-разному устраняет посторонние реакции: при $\text{pH}=1,7$ – полностью, а при $\text{pH}=0,9$ – частично.

4.1. Состояние ионов в объёме низкоконцентрированных растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ с добавками

Исследованные добавки можно классифицировать как по химическим и структурным признакам, так и по их поведению в электродных процессах.

Важной характеристикой исследуемых добавок, определяющей их поведение в нитратной системе, является способность к диссоциации. В отличие от HCl и H_2SO_4 органические кислоты являются слабыми электролитами [138] (таблица 4.1). Известно [139], что степень диссоциации слабых электролитов зависит от концентрации электролитов и от температуры раствора и для большинства слабых электролитов не превышает 1 %.

Таблица 4.1

**Константы диссоциации некоторых кислот в водных растворах
при 298 К [110]**

№	Добавка	Формула	K_a	pK_a
1	Соляная кислота	HCl	$1 \cdot 10^7$	-7
2	Серная кислота	H ₂ SO ₄	$K_1 = 1 \cdot 10^3$ $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$	-3 1,92
3	Винная кислота	HOOCCH(OH)CH(OH)COOH	(I) $1,04 \cdot 10^{-3}$ (II) $4,55 \cdot 10^{-5}$	2,98 4,34
4	Лимонная кислота	(HOOCCH ₂) ₂ C(OH)COOH	(I) $7,45 \cdot 10^{-4}$ (II) $1,7 \cdot 10^{-5}$ (III) $4,0 \cdot 10^{-7}$	3,13 4,76 6,40
5	Уксусная кислота	CH ₃ COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,75
6	Этилендиамин-тетрауксусная кислота	CH ₂ N(CH ₂ COOH) ₂ CH ₂ N(CH ₂ COOH) ₂	(III) $5,33 \cdot 10^{-7}$ (IV) $1,13 \cdot 10^{-11}$	6,27 10,95

Лиганды, обладающие несколькими неподелёнными электронными парами, могут образовывать связи с двумя комплексообразователями, играя роль мостиковой группы (–L–) между ними. При этом обычно образуются четырёхчленные циклы, в которые каждый комплексообразователь вносит свой вклад в виде одного мостика. Функции мостиковых групп могут выполнять все полидентатные лиганды (за исключением тех, которые занимают все координационные места с образованием внутрикислечного соединения), а также монодентатные лиганды, обладающие более чем одной неподелённой парой электронов: OH⁻, O²⁻, Cl⁻, CO, S²⁻ и т.п. Каждая мостиковая группа связывает два комплексообразователя. Мостиковые лиганды координируются к двум центральным атомам (принадлежат одновременно двум внутренним сферам). Характерно, что мостиковые лиганды адсорбируются на поверхности металла за счет ковалентной связи и увеличивают емкость двойного электрического слоя. Таким образом, все исследуемые лиганды, за исключением трилона Б, относятся к мостиковым [135]. Исследуемые лиганды образуют с медью комплексы сильно различающиеся между собой по устойчивости (см. табл. 2.2).

О реакционной способности лигандов можно судить по величине равновесной концентрации комплексных соединений, образующихся в растворе. Для того чтобы предположить какие частицы будут принимать участие в электрохимических реакциях, следует сравнить степень закомплексованности исследуемых лигандов в растворе. Нами был рассчитан ионный состав нитратных растворов с разными лигандами. Так, например, из лигандов с малыми константами устойчивости комплексов с медью были выбраны уксусная и винная кислоты, а из лигандов с большими константами – лимонная кислота и трилон Б.

Значения констант устойчивости комплексных ионов использовались для расчёта зависимости концентрации форм ионов от параметров, определяющих скорость процесса комплексообразования: концентрации компонентов и pH раствора. Поскольку pH исследуемой системы является низким ($0,9 \div 1,7$), то, вероятнее всего, предположить образование в ней протонированных комплексов меди. Следует отметить также, что $\lg K_{\text{CuCl}^+} = 0,11$; $\lg K_{\text{CuSO}_4} = 2,35$; $\lg K_{\text{CuAc}} = 1,67$, т.е. образование таких комплексов возможно только при большом избытке лигандов. Так как система является низкоконтрированной, то, вероятно, что доля ионов Cu^{2+} , находящихся в растворе в виде комплексов с лигандами, будет низкой. Согласно [113] химическая формула Cu^{2+} в нитратном растворе – это совокупность частиц $\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{NO}_3)_y\}^{(2-y)+}$, а под равновесной концентрацией $[\text{Cu}^{2+}]$ обычно подразумевают сумму:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \sum_{x,y \geq 0} \left[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{NO}_3)_y\}^{(2-y)+} \right]. \quad (4.1)$$

Из литературных данных [61] известно, что в нитратной системе такими частицами являются $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{NO}_3^+$. Очевидно, именно эти частицы являются конкурентами комплексам меди с лигандами при адсорбции на поверхности катода.

Как показано в работе [53], изучение механизма и кинетики электроосаждения металлов из электролитов, содержащих небольшой

избыток лиганда или в начальный момент времени не содержащих дополнительных количеств лиганда, имеет свои особенности. Это обусловлено тем, что зависимость состава приэлектродного слоя от плотности тока в этом случае иная, чем при большом избытке лиганда. Поэтому для исследования механизма и кинетики электрохимического восстановления меди из нитратного электролита в присутствии добавок, а также для правильного выбора оптимального состава электролита необходимо знать концентрации ионов в растворе.

Нами рассчитаны концентрации ионов в системе $0,125 \text{ моль/дм}^3 \text{ Cu(NO}_3)_2 + x \text{ HNO}_3 + \text{ добавка с трилоном Б и лимонной кислотой}$. Как видно из таблицы 4.2, концентрации высокопротонированных форм лигандов в системе на несколько порядков больше, чем менее протонированных, что связано с высокой кислотностью электролита. Концентрации протонированных комплексов меди также на 2÷3 порядка выше, чем непротонированных. В связи с тем, что концентрация лигандов в 10÷40 раз меньше, чем концентрация нитрата меди, ионы меди в растворе находятся преимущественно в виде аква-комплексов.

Из табл. 4.2 также можно сделать вывод, что при фиксированном соотношении C_L/C_{Me} состав растворов сильно зависит от величины рН. Так, например, при концентрации лимонной кислоты $0,05 \text{ моль/дм}^3$ в нитратных растворах с тремя разными значениями рН концентрация комплексных частиц отличается на 2÷7 порядков. Для более высокой концентрации $0,15 \text{ моль/дм}^3$ сохраняется примерно такое же отличие.

Доля тартратных комплексов меди в растворе с $0,02 \text{ моль/дм}^3$ винной кислоты составляет 0,36 %, а в растворе с $0,005 \text{ моль/дм}^3$ – 0,064 % (табл. 4.2). То есть, с уменьшением начальной концентрации винной кислоты в 4 раза при том же значении рН, суммарная концентрация комплексных частиц меди уменьшается в 5,6 раза. Доля ацетатных комплексов меди даже в растворе с концентрацией уксусной кислоты $0,25 \text{ моль/дм}^3$ составляет всего 3,4 %. В отличие от карбоновых кислот 23% трилона Б при рН нитратного

Таблица 4.2

Состав нитратного электролита меднения в объёме раствора в зависимости от концентрации добавки и исходного рН раствора 0,125 моль/дм³ Cu(NO₃)₂ + x HNO₃ + добавка [140]

Концентрация добавки, моль/дм ³	рН	Концентрация частицы, моль/дм ³									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
трилон Б		Cu²⁺	L⁴⁻	HL³⁻	H₂L²⁻	H₃L⁻	H₄L	H₅L⁺	H₆L²⁺	CuL²⁻	CuHL⁻
0,005	0,9	1,24·10 ⁻¹	1,00·10 ⁻²²	4,17·10 ⁻¹³	1,44·10 ⁻⁷	1,58·10 ⁻⁵	3,79·10 ⁻⁴	2,87·10 ⁻³	5,47·10 ⁻⁴	4,93·10 ⁻⁶	1,18·10 ⁻³
0,005	1,5	1,20·10 ⁻¹	2,89·10 ⁻²¹	1,76·10 ⁻¹²	8,95·10 ⁻⁸	1,44·10 ⁻⁶	5,04·10 ⁻⁶	5,59·10 ⁻⁶	1,56·10 ⁻⁷	1,38·10 ⁻⁴	4,85·10 ⁻³
лимонная кислота		Cu²⁺	L³⁻	HL²⁻	H₂L⁻	H₃L	CuHL	CuH₂L⁺	CuL₂⁴⁻	Cu₂L₂²⁻	-
0,005	0,9	1,24·10 ⁻¹	2,09·10 ⁻¹⁴	2,56·10 ⁻⁹	1,43·10 ⁻⁵	2,66·10 ⁻³	8,39·10 ⁻⁷	3,25·10 ⁻⁴	6,83·10 ⁻²¹	1,07·10 ⁻¹⁶	-
0,015	0,9	1,23·10 ⁻¹	8,93·10 ⁻¹⁴	1,10·10 ⁻⁸	6,19·10 ⁻⁵	1,15·10 ⁻²	3,58·10 ⁻⁶	1,39·10 ⁻³	1,24·10 ⁻¹⁹	1,93·10 ⁻¹⁵	-
0,005	1,5	1,23·10 ⁻¹	5,81·10 ⁻¹²	8,97·10 ⁻⁸	6,34·10 ⁻⁵	1,48·10 ⁻³	2,92·10 ⁻⁵	1,43·10 ⁻³	5,25·10 ⁻¹⁶	8,16·10 ⁻¹²	-
0,015	1,5	1,19·10 ⁻¹	1,82·10 ⁻¹¹	3,22·10 ⁻⁷	2,61·10 ⁻⁴	6,98·10 ⁻³	1,01·10 ⁻⁴	5,66·10 ⁻³	4,98·10 ⁻¹⁵	7,48·10 ⁻¹¹	-

Продолжение таблицы 4.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0,005	1,7	$1,23 \cdot 10^{-1}$	$5,38 \cdot 10^{-11}$	$3,24 \cdot 10^{-7}$	$8,91 \cdot 10^{-5}$	$8,12 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$1,99 \cdot 10^{-3}$	$4,48 \cdot 10^{-14}$	$6,93 \cdot 10^{-10}$	-
0,015	1,7	$1,17 \cdot 10^{-1}$	$9,49 \cdot 10^{-11}$	$8,58 \cdot 10^{-7}$	$3,54 \cdot 10^{-4}$	$4,84 \cdot 10^{-3}$	$2,64 \cdot 10^{-4}$	$7,55 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-13}$	$1,96 \cdot 10^{-9}$	-
винная кислота		Cu^{2+}	L^{2-}	HL^-	H_2L	CuL	CuL^{2-}	-	-	-	-
0,005	1,5	$1,24 \cdot 10^{-1}$	$6,92 \cdot 10^{-7}$	$2,34 \cdot 10^{-4}$	$4,98 \cdot 10^{-3}$	$6,92 \cdot 10^{-5}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-
0,02	1,5	$1,24 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$9,33 \cdot 10^{-4}$	$1,93 \cdot 10^{-2}$	$2,82 \cdot 10^{-4}$	$1,73 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	-
уксусная кислота		Cu^{2+}	L^-	HL	CuL^+	CuL_2	CuL_3^-	CuL_4^{2-}	-	-	-
0,25	1,5	$1,24 \cdot 10^{-1}$	$1,78 \cdot 10^{-4}$	$2,47 \cdot 10^{-1}$	$8,32 \cdot 10^{-3}$	$1,58 \cdot 10^{-6}$	$3,56 \cdot 10^{-9}$	$3,91 \cdot 10^{-13}$	-	-	-

раствора 0,9 и 97 % при $pH=1,5$ находится в связанном состоянии в виде аниона $CuHL^-$. Поскольку добавки в объёме раствора находятся в разном состоянии, очевидно, что влиять на электродные процессы они будут по-разному. Это отличие обусловлено тем, что добавки адсорбируются на катоде в разном виде: карбоновые кислоты – в молекулярном, а трилон Б – в виде анионного комплекса. Можно предположить, что комплексы меди с карбоновыми кислотами образуются не в объёме раствора, а на поверхности катода, т.к. их содержание в растворе является очень низким.

4.2. Ингибирование катодного восстановления ионов NO_3^- добавками первой группы

Влияние добавок первой группы на разряд-ионизацию меди из нитратного раствора

При введении в нитратный раствор анионов первой группы наблюдается резкое увеличение скорости осаждения меди и снижение скорости восстановления нитрат-ионов, о чём свидетельствуют катодные выходы меди по току (рис. 4.1) и значительное уменьшение количества продуктов восстановления ионов NO_3^- в растворе после электролиза. Обнаружено, что в растворах с добавками $K_4P_2O_7$, HCl и лимонной кислоты после проведения электролиза практически нет ионов NO_2^- и присутствуют следовые количества ионов NH_4^+ . Медь при этом выделяется в виде равномерных мелкокристаллических матовых слоёв [141, 142]. Очевидно, добавки первой группы $K_4P_2O_7$ и HCl обладают высокой поверхностной активностью и как следствие этого резко повышают BT_{kCu} (рис. 4.1). Так, введение $0,00025$ моль/дм³ $K_4P_2O_7$ в нитратную систему повышает BT_{kCu} до 97 %. Катод после электролиза в растворе состава (моль/дм³): $0,125 Cu(NO_3)_2 + 0,25 HNO_3 + 0,0025 K_4P_2O_7$ имеет светло-розовую мелкокристаллическую матовую поверхность, $BT_{kCu} = 100$ %. Растворение Cu и восстановление нитрат-ионов в данном электролите отсутствуют.

Известно [110], что пирофосфат-ионы образуют следующие комплексы с ионами меди:



Образование данных комплексов возможно в исследуемой системе. Но, поскольку прочность комплексов достаточно велика, концентрация лиганда в нитратной системе незначительна, а раствор кислый, то наиболее вероятным представляется участие в разряде низшей комплексной группы $[\text{CuHP}_2\text{O}_7]^-$.

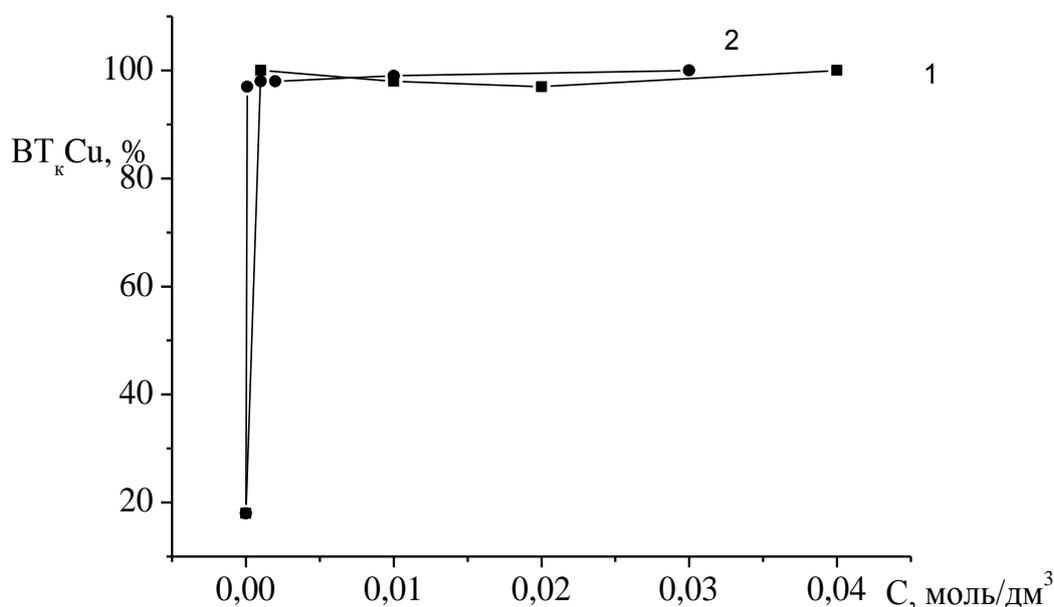


Рис. 4.1. Зависимость $\text{ВТ}_{\text{кCu}}$ от концентрации добавок HCl и $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ в электролите, моль/дм³: $0,125 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 + 0,25 \text{ HNO}_3 + \text{добавка}$:

1 – HCl ; 2 – $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$

Не менее эффективной добавкой является хлорид-ион. Добавление в нитратную систему $0,001 \text{ моль/дм}^3 \text{ HCl}$ (рис. 4.1) приводит к повышению $\text{ВТ}_{\text{кCu}}$ с 18 % (в системе без добавок) до 100 % и существенно улучшает качество поверхности [143]. Во всём интервале изучаемых концентраций

получены светло-розовые, мелкокристаллические, матовые, однородные осадки. Анод в этой системе покрывается жёлто-зелёной плёнкой, $VT_aCu < 100\%$, в отличие от величин VT_aCu в присутствии других добавок первой группы (рис. 4.2). Это можно объяснить прекращением анодного растворения меди на первой стадии и пассивированием анода при образовании плёнки $CuCl$:



Из уравнения реакции 4.4 следует, что увеличение концентрации хлорид-ионов приводит к увеличению количества $CuCl$ на электроде и образованию

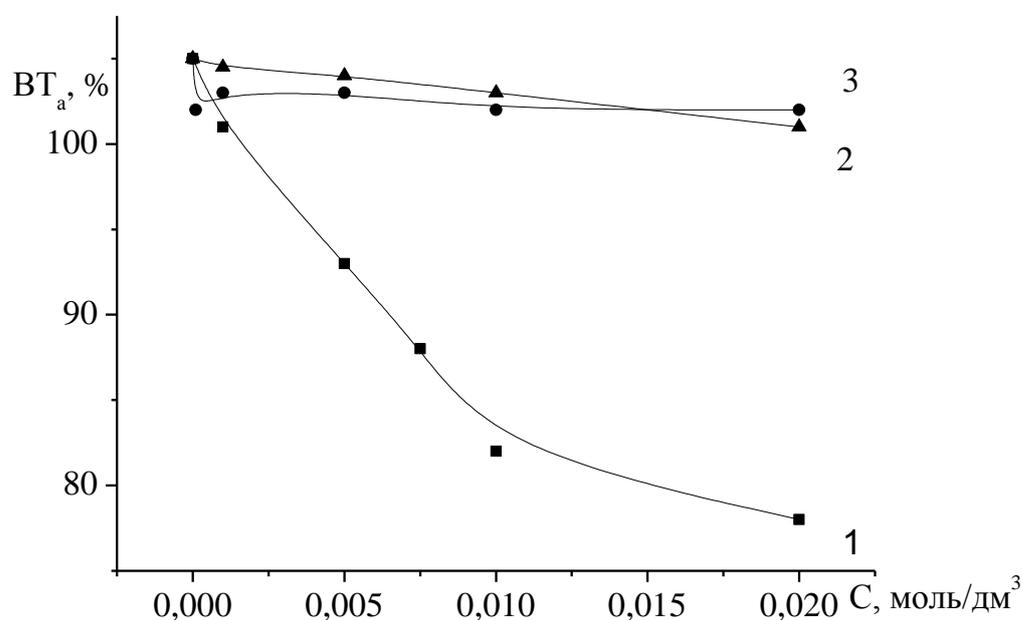


Рис. 4.2. Влияние концентрации добавок первой группы на VT_aCu в растворе состава (моль/дм³): 0,125 $Cu(NO_3)_2$; 0,25 HNO_3 ; добавка:
1 – HCl ; 2 – H_2SO_4 ; 3 – $K_4P_2O_7$

более толстой плёнки, а, следовательно, к замедлению растворения анода и падению VT_aCu (рис. 4.2). Таким образом, этот лиганд является перспективным для низкоконцентрированных нитратных электролитов.

При добавлении к раствору $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ серной кислоты обнаружено [144] увеличение $\text{ВТ}_{\text{кCu}}$ от 18 % в системе без добавления H_2SO_4 до 70÷80 % при концентрации H_2SO_4 0,005 моль/дм³ (рис. 4.3, кривая 1). Присутствие ионов SO_4^{2-} в электролите приводит к снижению скорости восстановления ионов NO_3^- , о чём свидетельствуют рост $\text{ВТ}_{\text{кCu}}$ (рис. 4.3) и снижение количества продуктов их восстановления (табл. 4.3) по сравнению с нитратной системой без добавок (см. табл. 3.1).

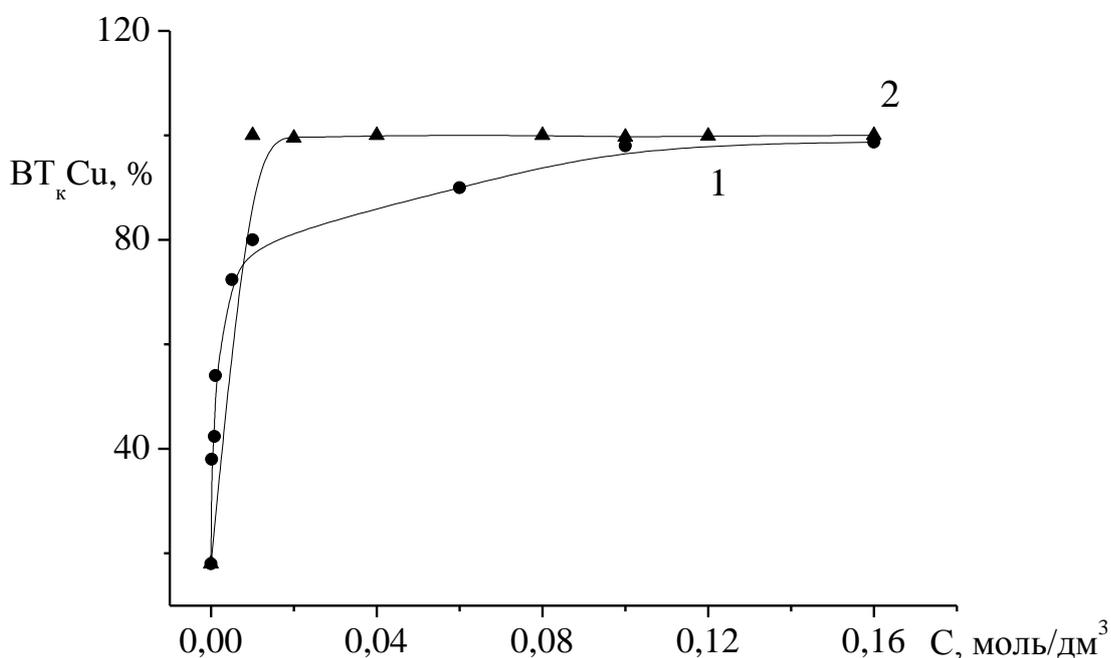


Рис. 4.3. Влияние концентрации добавок H_2SO_4 и лимонной кислоты на $\text{ВТ}_{\text{кCu}}$ в растворе состава (моль/дм³): 0,125 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$ + добавка:
1 – H_2SO_4 ; 2 – лимонная кислота; pH=0,9 (1), pH=1,7 (2)

Таблица 4.3

Зависимость количества продуктов восстановления нитрат-ионов в растворе состава (моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,25 HNO₃ + добавка, $j_k = 2$ А/дм² после электролиза от продолжительности электролиза [132]

№	Концентрация добавка, моль/дм ³	t электролиза, мин	Количество продуктов восстановления NO ₃ ⁻ , моль/дм ³	
			NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺
1	0,125 H ₂ SO ₄	30	0	0
2	0,125 H ₂ SO ₄	60	1,4·10 ⁻⁴	Следы
3	0,125 H ₂ SO ₄	480	3,5·10 ⁻⁴	1,9·10 ⁻⁴
4	0,0025 K ₄ P ₂ O ₇	60	0	0
5	0,0025 K ₄ P ₂ O ₇	120	0	0
6	0,001 HCl	60	0	0
7	0,001 HCl	120	0	0
8	0,001 HCl	180	0	0

Сравнивая результаты, полученные для нитратного раствора с одинаковым содержанием лигандов первой группы, можно сделать вывод, что сульфат-ионы в меньшей степени подавляют катодное восстановление нитрат-ионов, чем хлорид-, пиррофосфат- и цитрат-ионы. Последние резко повышают ВТ_к Cu и ход кривых 1 и 2 рис. 4.1 и 3 рис. 4.3 свидетельствует о том, что ВТ_к Cu практически не зависит от концентрации хлорид-, пиррофосфат- и цитрат-ионов. В случае введения в систему сульфат-ионов ВТ_к Cu растёт постепенно с увеличением концентрации лиганда в растворе. Можно предположить, что это связано с адсорбцией добавки на поверхности катода.

Таким образом, изученные добавки первой группы по влиянию на разряд-ионизацию меди и ВТ_к Cu располагаются в следующий ряд:



Состав медных покрытий, полученных из нитратного раствора с добавками первой группы

Поскольку побочные реакции восстановления нитрат-ионов в нитратном электролите с добавками первой группы практически элиминируется, то в растворе после электролиза отсутствуют продукты этого

процесса или присутствуют их следовые количества и $ВТ_{кCu}$ приближается к 100 %. Экспериментальная проверка этого проведена методом жидкостной экстракции компонентов исследуемых покрытий в водную фазу [132]. Как видно из таблицы 4.4, покрытия практически не содержат ионов NH_4^+ . Интересным является факт экстракции комплексов меди только из покрытий, полученных из нитратного раствора с добавкой лимонной кислоты (табл. 4.4, образцы 1–6). Их количество зависит от концентрации добавки и толщины осадка (или продолжительности электролиза).

Подтверждением того, что экстрагируются именно комплексы меди, являются включения добавок-ингибиторов, обнаруженные методом радиометрии [145]. Следует отметить, что из добавок первой группы не включаются в осадки H_2SO_4 и $K_4P_2O_7$. HCl включается в наименьших количествах (рис. 4.4, кривая 1), а количество включений лимонной кислоты

Таблица 4.4

Зависимость количества инклюзий ионов аммония и комплексов меди от природы добавки, величины рН и количества осаждённой меди.

Состав раствора: $0,125$ моль/дм³ $Cu(NO_3)_2 + x HNO_3 +$ добавка; $j_k = 2$ А/дм²

№	Добавка	Концентрация добавки, моль/дм ³	рН	Количество осаждённой меди		$ВТ_{кCu}$, %	Количество инклюзий, $N \cdot 10^{-6}$, моль /см ²	
				m , мг	δ , мкм		NH_4^+	CuL_n
1	лимонная к-та	$5,0 \cdot 10^{-3}$	1,7	99,2	5,5	100,0	Следы	0,81
2	лимонная к-та	$5,0 \cdot 10^{-3}$	1,7	194,6	10,9	100,0	Следы	1,61
3	лимонная к-та	$1,0 \cdot 10^{-2}$	1,7	99,2	5,5	100,0	Следы	0,83
4	лимонная к-та	$1,0 \cdot 10^{-2}$	1,7	194,6	10,9	100,0	Следы	2,45
5	лимонная к-та	$1,5 \cdot 10^{-2}$	1,7	99,2	5,5	100,0	Следы	2,28
6	лимонная к-та	$1,5 \cdot 10^{-2}$	1,7	195,5	11,0	100,0	Следы	3,04
7	$K_4P_2O_7$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,9	91,1	5,1	83,0	Следы	Нет
8	$K_4P_2O_7$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,9	178,6	10,0	89,0	Следы	Нет
9	$K_4P_2O_7$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,9	92,9	5,0	100,0	Нет	Нет
10	$K_4P_2O_7$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,9	183,9	10,3	100,0	Нет	Нет
11	H_2SO_4	$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,9	99,2	5,5	74,5	Нет	Нет
12	H_2SO_4	$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,9	183,9	10,3	74,8	Нет	Нет
13	HCl	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,9	99,0	5,4	100,0	Нет	Нет
14	HCl	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,9	194,5	10,8	100,0	Нет	Нет

(рис. 4.4, кривые 2-5) зависит от её концентрации, рН раствора и массы электроосаждённой меди [146].

Влияние рН раствора на количество включений лиганда чётко прослеживается на примере лимонной кислоты (рис. 4.4). Лимонная кислота является универсальной добавкой к нитратному раствору – в зависимости от величины рН она позволяет получать покрытия разного качества: при рН=0,9 – блестящие, а при рН=1,7 – матовые [147]. Как видно из рис. 4.4 количество включений в покрытие, полученное из раствора с рН=0,9 (рис. 4.4, кривая 5), на порядок выше, чем в покрытие, осажденное из раствора с рН=1,7 и такой же концентрацией лимонной кислоты (рис. 4.4, кривая 2).

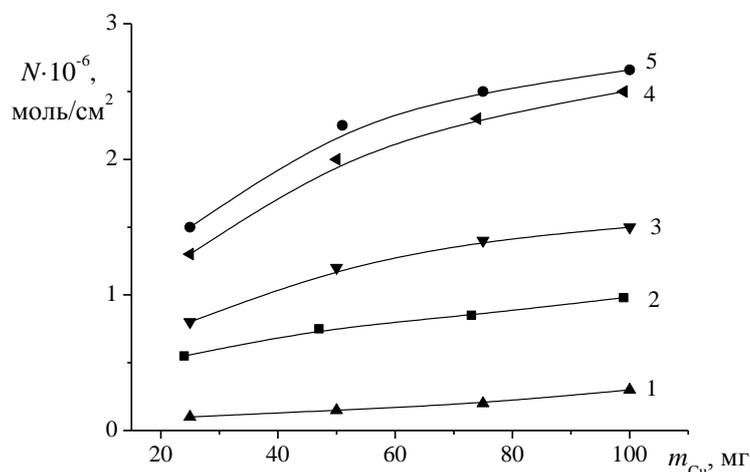


Рис. 4.4. Зависимость количества включенных анионов от массы меди,

электроосажденной из растворов состава (моль/дм³):

0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,25 HNO₃ + 1 KNO₃ + добавка: 1 – 5,0·10⁻³ HCl;

лимонная кислота: 2,5 – 5,0·10⁻³; 3 – 1,0·10⁻²; 4 – 1,5·10⁻²;

2–4 – рН=1,7; 1,5 – рН=0,9

Следовательно, количество включений лигандов в блестящих покрытиях больше, чем в матовых. Это можно объяснить различным соотношением непротонированных и протонированных комплексов – в более кислом растворе протонированных комплексов больше. Они включаются в осадок в больших количествах, откуда следует, что их реакционная

способность может быть выше. Более высокая реакционная способность протонированных комплексов металлов по сравнению с непротонированными объясняется снижением их отрицательного заряда и поэтому более лёгким проникновением в двойной электрический слой. Кроме того, наличие у первых лабильного протона карбоксильной группы обеспечивает мостиковое внутрисферное взаимодействие комплекса с отрицательно заряженной поверхностью катода и проникновение его на внутреннюю плоскость Гельмгольца [148]. При этом должна уменьшаться ширина потенциального барьера и за счёт лабильного протона снижаться его высота, что облегчает электронный переход.

Можно утверждать, что медь, выделенная в присутствии добавок первой группы, практически не содержит включений лигандов, ионов NO_3^- и продуктов их восстановления или содержит минимальное количество.

Изучение качественного состава медных покрытий проведено также методом вторичной ионной масс-спектрометрии [149]. Анализ масс-спектров положительно заряженных ионов показал, что состав поверхности образцов отличается от состава меди марки ВЗ (рис. А. 1, приложение А). Масс-спектрометрия подтвердила данные наших радиометрических исследований об отсутствии включений добавок первой группы в медные слои. О том, что это действительно так, говорит отсутствие в масс-спектре меди (рис. А. 2, приложение А) массы катиона фосфора (31). Хотя авторы, исследовавшие термическую диссоциацию пиррофосфатов [150], утверждают, что в масс-спектре паров над ними видны только ионы PO_2^+ , PO^+ и P^+ . Аналогично об отсутствии включений сульфата в медное покрытие говорит то, что в его масс-спектре нет массы оксида серы SO_2^+ (64) и сульфата металла CuSO_4^+ (160). При исследовании паров сульфатов металлов авторы [151] в их масс-спектрах обнаружили: O_2^+ , SO^+ , SO_2^+ , MeSO_3^+ , MeSO_4^+ .

Соотношения изотопов ^{63}Cu и ^{65}Cu следующие: медь марки ВЗ – 2,48; с $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – 2,37; с H_2SO_4 – 2,58; что согласуется с соотношением изотопов природной меди – 2,24. Как видно из масс-спектров матовых покрытий

(приложение А, рис. А.2–А.3), они более сходны с масс-спектром меди ВЗ (приложение А, рис. А.1), чем масс-спектр блестящего покрытия (приложение А, рис. А.4). Масс-спектры матовых покрытий характеризуются наличием элементов: Mg, Al, Si, Ca. Интенсивность пиков Cu_2^+ и Cu_3^+ в масс-спектрах матовых покрытий намного выше, чем в масс-спектрах блестящих покрытий. Это является результатом существования меди в матовых покрытиях в виде кластеров, что проявляется в виде зернистой структуры данных покрытий, их меньшей микротвёрдости по сравнению с блестящими покрытиями.

4.3. Ингибирование катодного восстановления ионов NO_3^- добавками второй группы

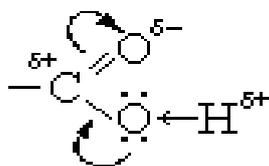
Влияние добавок второй группы на разряд-ионизацию меди из нитратного раствора

Ко второй группе добавок относятся уксусная, винная, лимонная кислоты и трилон Б. Они принадлежат к разным классам органических соединений: уксусная – предельная одноосновная карбоновая кислота, винная и лимонная – соответственно двухосновная и трёхосновная оксикарбоновые кислоты, трилон Б – динатриевая соль поликарбоксильной аминокислоты (четырёхосновной этилендиаминтетрауксусной кислоты).

Введение низких концентраций этих лигандов позволяет уменьшить скорость параллельного процесса восстановления нитрат-ионов и получать медь в виде блестящих слоёв различной окраски. Исключением является цитрат-ион: в зависимости от исходной величины рН нитратного раствора в его присутствии можно получать как блестящие, так и матовые осадки меди.

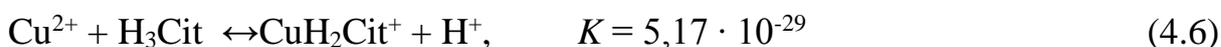
В молекулах карбоновых кислот p -электроны атомов кислорода гидроксильной группы взаимодействуют с электронами π -связи карбонильной группы, в результате чего возрастает полярность связи O—H , упрочняется π -связь в карбонильной группе, уменьшается частичный заряд

(δ^+) на атоме углерода и увеличивается частичный заряд (δ^+) на атоме водорода:



Последнее способствует образованию прочных водородных связей между молекулами карбоновых кислот.

Лимонная кислота (2-гидрокси-1,2,3-пропантрикарбоновая кислота) проявляет свойства многоосновных карбоновых кислот, образует 3 ряда солей и эфиров (цитратов) по карбоксильным группам. Как гидроксикислота образует стабильные комплексы с многовалентными катионами [110]. Являясь трехосновной оксикарбоновой кислотой, обладает буферными свойствами и может образовывать с ионами меди в разной степени протонированные цитратные комплексы. В кислой среде комплексообразование идёт по схеме:



Блестящие покрытия из нитратного раствора с лимонной кислотой в качестве лиганда получаются при $\text{pH}=0,9$. В этом случае раствор содержит большее количество комплексов с более высокой степенью протонизации (табл. 4.2), чем при $\text{pH}=1,7$, и большее количество включений лиганда (рис. 4.4). Авторы работы [152] также пришли к выводу, что в области $\text{pH}<2,7$ в растворе преобладают частицы H_3Cit .

Ион ЭДТА представляет собой один из лигандов, чрезвычайно склонных к комплексообразованию с металлами. Он может проявлять высокие значения координативной ёмкости: может быть координативно шестивалентным за счёт прикрепления к атому металла четырёх карбоксильных кислородов и двух атомов азота. Большие значения

координативной ёмкости поликарбоксильных кислот в сочетании с достаточной прочностью образующихся продуктов взаимодействия делает эти вещества (комплексоны) ценными реагентами для создания растворов с практически постоянной концентрацией ионов данного металла [153]. Последнее качество особенно актуально для нашей системы.

Система $\text{Cu}^{2+} + \text{ЭДТА} + \text{H}_2\text{O}$ описывается следующими равновесиями (таблица 4.5).

Таблица 4.5

Равновесия в системе $\text{Cu}^{2+} + \text{ЭДТА} + \text{H}_2\text{O}$ [154]

№	Равновесия	β_i
1	$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{4-} \leftrightarrow [\text{CuL}]^{2-}$	$6,31 \cdot 10^{18}$
2	$\text{Cu}^{2+} + [\text{HL}]^{3-} \leftrightarrow [\text{CuHL}]^{-}$	$3,56 \cdot 10^{13}$
3	$\text{Cu}^{2+} + [\text{H}_2\text{L}]^{2-} \leftrightarrow [\text{CuH}_2\text{L}]$	$3,40 \cdot 10^9$
4	$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_4\text{L} \leftrightarrow [\text{CuH}_4\text{L}]^{2+}$	$6,31 \cdot 10^{18}$
5	$\text{Cu}^{2+} + [\text{H}_5\text{L}]^{+} \leftrightarrow [\text{CuH}_5\text{L}]^{3+}$	$6,31 \cdot 10^{21}$

В присутствии трилона Б при $\text{pH}=1,6$ и $2,1$ на вольтамперограмме появляется пик с потенциалом $-0,74$ В [154]. На основании вольтамперометрических исследований авторы [154] утверждают, что в этой области pH в растворе преимущественно присутствуют ионы $[\text{CuHL}]^{-}$. Этот вывод подтверждают и наши расчёты: в растворах с трилоном Б при $\text{pH}=0,9 \div 1,5$ образуются частицы $[\text{CuHL}]^{-}$.

Катодные выходы по току меди определяются исходной величиной pH нитратного раствора. Как видно из рис. 4.5 при $\text{pH}=0,9$ введение ацетат-иона (кривая 1) даёт минимальное повышение $\text{VT}_k \text{Cu}$ по сравнению с раствором без добавок. В присутствии тартрат, цитрат и этилендиаминтетраацетат-ионов $\text{VT}_k \text{Cu}$ достигают больших значений – $40 \div 55$ % (рис. 4.5, кривые 2–4).

Из рис. 4.6 видно, что $\text{VT}_k \text{Cu}$ значительно увеличиваются при повышении pH ($1,5$) в случае цитрат, тартрат и ацетат-ионов, но абсолютный

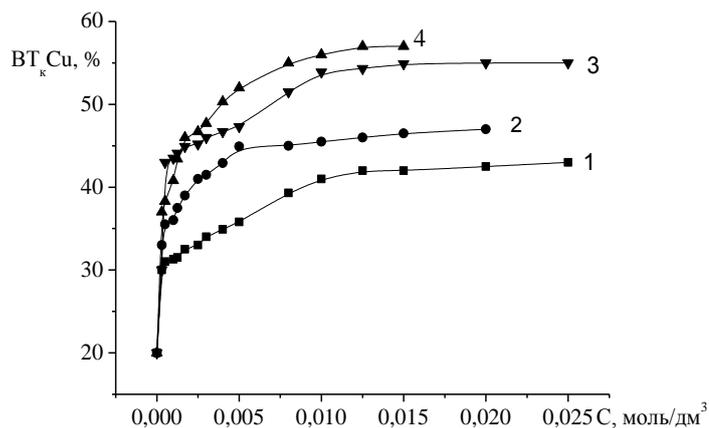


Рис. 4.5. Влияние концентрации добавок второй группы на $VT_{кCu}$ в нитратном растворе состава (моль/дм³) $0,125 Cu(NO_3)_2 + 0,25 HNO_3$ + добавка: 1 – уксусная кислота; 2 – трилон Б; 3 – винная кислота; 4 – лимонная кислота

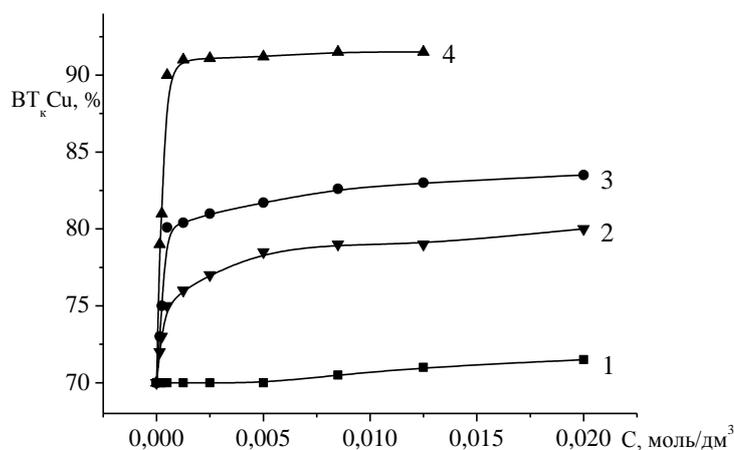


Рис. 4.6. Влияние концентрации добавок второй группы на $VT_{кCu}$ в растворе состава (моль/дм³) $0,125 Cu(NO_3)_2 + 0,03 HNO_3$ + добавка: 1 – уксусная кислота; 2 – трилон Б; 3 – винная кислота; 4 – лимонная кислота

рост $VT_{кCu}$ по сравнению с раствором чистого нитрата остается примерно таким же, как и при $pH=0,9$.

Исходя из данных рисунков 4.5 и 4.6, можно сделать вывод, что по возрастанию влияния на $VT_{\text{к}} \text{ Cu}$ добавки второй группы располагаются в следующий ряд:

уксусная кислота < трилон Б < винная кислота < лимонная кислота. (4.8)

Очевидно, это объясняется прочностью образующихся комплексов изучаемых добавок с медью, а также стерическим фактором.

Что касается $VT_{\text{а}} \text{ Cu}$ (рис. 4.7), то только в случае тартрат-иона при $\text{pH}=1,5$ ингибируется процесс саморастворения анода и $VT_{\text{а}} \approx 100\%$. Во всех остальных случаях $VT_{\text{а}} \text{ Cu} > 100\%$.

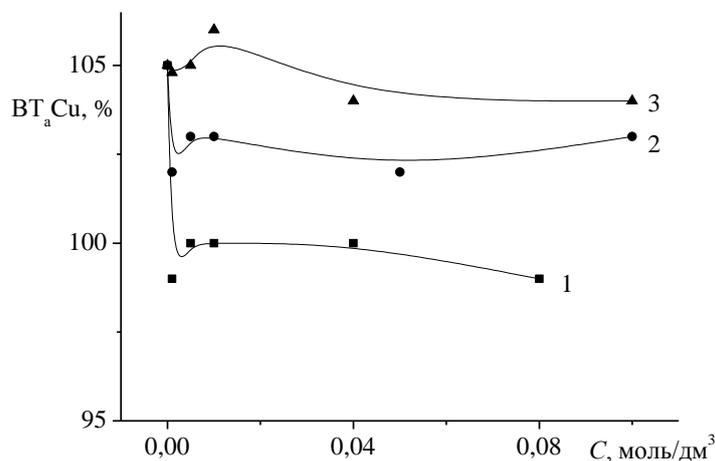


Рис. 4.7. Влияние концентрации добавок второй группы на $VT_{\text{а}} \text{ Cu}$ в растворе состава (моль/дм³) $0,125 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 + 0,03 \text{ HNO}_3$ + добавка:
1 – винная кислота; 2 – лимонная кислота; 3 – уксусная кислота

Исследование влияния кислотности на VT_{Cu} в нитратной системе с добавкой трилона Б ($0,025$ моль/дм³) показало, что катодный выход меди по току снижается с ростом кислотности раствора (рис. 4.8, кривая 1). Анодные VT практически не изменяются (рис. 4.8, кривая 2).

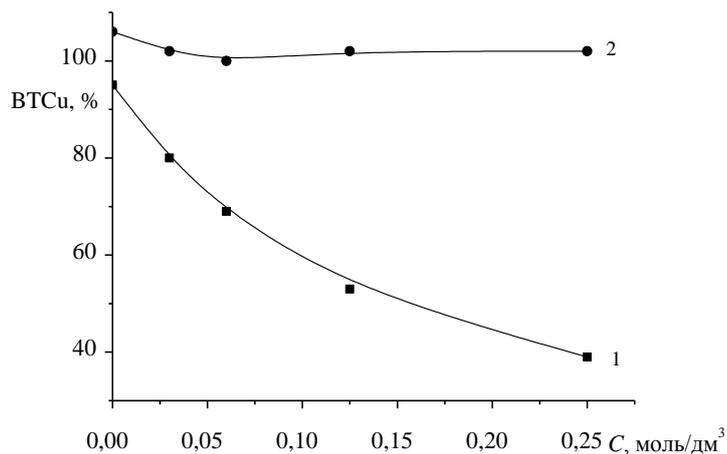


Рис. 4.8. Влияние концентрации HNO_3 на катодный (1) и анодный (2) выходы меди по току в растворе состава (моль/дм³):



Качество осаждаемых покрытий улучшается с увеличением концентрации кислоты. В неподкисленных растворах образуется матовый, серо-розовый осадок. При концентрации азотной кислоты $0,06 \div 0,25$ моль/дм³ получают блестящие розово-фиолетовые покрытия со следами от пузырей газа. Этот факт говорит о том, что блескообразующее действие оказывают, вероятно, протонированные формы лиганда.

Состав медных покрытий, полученных из нитратного раствора с добавками второй группы

Вышеприведенные экспериментальные данные свидетельствуют о росте $\text{ВТ}_k\text{Cu}$ и улучшении качества покрытий при введении исследованных добавок в результате торможения побочного процесса – восстановления ионов NO_3^- , количественной оценкой чего является уменьшение концентрации ионов NO_2^- и NH_4^+ в растворе после электролиза. Обнаруженное свойство трилона Б, винной кислоты и её солей практически полностью устранять неблагоприятное влияние ионов NO_3^- на структуру

электроосаждённой меди обусловлено, по-видимому, способностью этих веществ связывать Cu^{2+} ионы в более прочные комплексы, чем нитратные. Исходя из современных представлений о механизме электродных процессов, можно предположить, что образующиеся комплексоны меди, адсорбирующиеся на границе раздела «металл – раствор», не только вытесняют ионы NO_3^- из двойного электрического слоя, но и непосредственно участвуют в катодном процессе. Последнее должно способствовать включению добавок в электролитические осадки. Как видно из рис. 4.9 лиганды второй группы действительно включаются в медные

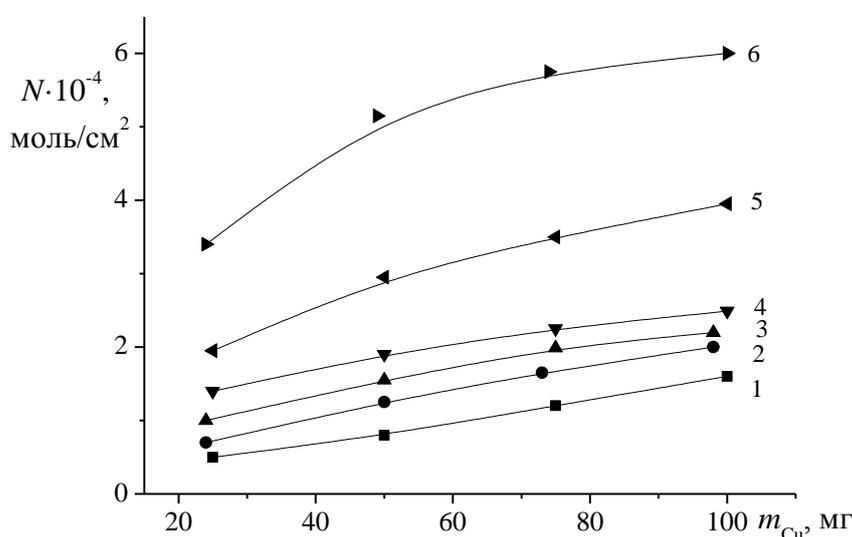


Рис. 4.9. Зависимость количества включений лигандов второй группы в медные покрытия от массы электроосаждённой меди. Состав раствора (моль/дм³): $0,125 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + x \text{HNO}_3$ + добавка: 1 – 0,1 уксусная кислота; 2 – 0,05 трилон Б; 3, 4 – 0,05 винная кислота; 5 – 0,2 винная кислота; 6 – 0,25 уксусная кислота; pH=0,9 (2,3); pH=1,5 (1, 4–6)

покрытия. Причём зависимость количества включений очень сходна с зависимостью влияния их концентрации на $\text{VT}_k \text{Cu}$. Менее всего внедряется в осадки меди лимонная кислота (см. рис. 4.4 кривая 3), несмотря на то, что

уксусная и винная кислоты образуют с медью более слабые комплексы (табл. 2.1).

Адсорбцию и включение в медные покрытия указанных веществ и возможное их расходование изучали путём радиометрического определения количеств, включённых в Cu покрытия [96]. С этой целью в электролит дополнительно вводили соответствующие соли или кислоты, содержащие радиоактивный изотоп ^{14}C . Электролиз проводили в неперемешиваемом электролите и в условиях принудительной конвекции с использованием магнитной мешалки.

В зависимости от условий электролиза и состава электролита получаемые металлические покрытия содержат различные количества вводимых добавок (таблицы 4.6–4.8).

Таблица 4.6

**Количество включений винной кислоты в электролитически осажденную медь в зависимости от условий электролиза.
Состав раствора (моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + x HNO₃ + 0,005 винная кислота; C_{оп-7}=0,2 г/дм³ (9–15) [96]**

№	j_k , А/дм ²	pH	ВТ _к Cu, %	δ , мкм	Количество включений в осадке, мг/см ²	Скорость осаждения меди, мг/мин·см ²
1	2	0,80	50,8	3,3	0,155	0,17
2	2	0,83	47,8	5,8	0,239	0,16
3	2	0,85	49,7	8,8	0,307	0,16
4	2	0,87	48,6	11,3	0,312	0,16
5	2	1,45	84,7	2,6	0,205	0,31
6	2	1,47	84,9	5,2	0,265	0,31
7	2	1,48	87,3	8,0	0,335	0,32
8	2	1,48	86,6	10,6	0,356	0,32
9	2	1,50	85,5	2,6	0,153	0,31
10	2	1,53	82,9	5,0	0,245	0,30
11	2	1,55	84,8	7,8	0,288	0,31
12	2	1,55	87,1	10,6	0,337	0,32
13	4	1,53	84,5	5,2	0,316	0,62
14	4	1,56	90,9	11,2	0,389	0,67
15	4	1,58	91,6	16,2	0,458	0,67

Эффективность комплексообразования в случае действия анионов второй группы возрастает, если лиганд является полидентатным. Качественно этот хелатный эффект можно объяснить тем, что чем больше точек присоединения металло-иона к лиганду, тем труднее для него порвать все связи и отойти, прежде чем эти связи восстановятся. Очевидно, этот факт объясняет большое количество включений трилона Б в медные покрытия, обнаруженное нами при помощи метода радиоактивных индикаторов (табл. 4.7): трилон Б не успевает диффундировать от катода и его закрывает следующий слой хелатных комплексов [136]. Получаемые при этом блестящие медные покрытия имеют характерную фиолетовую окраску.

Количество включений определяется толщиной покрытия, величиной рН электролита, зависит от концентрации добавки в растворе и скорости осаждения металла. Скорость внедрения добавки резко падает с увеличением толщины покрытия. Содержание трилона Б увеличивается при более длительном контакте выделяемого осадка с компонентами раствора и уменьшением скорости осаждения металла. При плотности тока $1\div 3$ А/дм² количество включений уменьшается примерно в 2 раза. То же самое наблюдается и при увеличении рН. Очевидно, в случае получения осадков при низкой плотности тока те потенциалы, которые при этом устанавливаются, не обеспечивают высокую скорость образования металлической меди. Это приводит к накоплению в приэлектродном пространстве определённого количества нерастворимой формы комплексов меди и включению их в состав осадка. С ростом плотности тока увеличивается потенциал осаждения и, таким образом, увеличивается выход по току реакции восстановления ионов меди, что приводит к уменьшению содержания соединений меди в катодном осадке. В случае с винной кислотой наблюдается увеличение доли включений как при увеличении скорости осаждения, так и с ростом рН. Этим объясняется более широкий интервал величин рН, позволяющих получать качественные

Таблица 4.7

Зависимость количества включений трилона Б от условий электролиза.

**Состав раствора (моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + HNO₃ + трилон Б:
0,005 моль/дм³(1–17; 20–27); 0,001 моль/дм³ (18, 19); C_{HCl}=0,0003 моль/дм³
(14); C_{ОП-7}=0,1г/дм³ (20–23). Катод односторонний (1–14; 20–27),
двухсторонний (15–19) [96]**

№	j_k , А/дм ²	рН	ВТ _к Cu, %	δ , мкм	Количество включений трилона Б в осадке, мг/см ²	Скорость осаждения меди, мг/мин·см ²
1	1	0,8	45,2	2,5	0,333	0,075
2	1	0,8	46,1	5,1	0,513	0,077
3	1	0,8	47,3	7,8	0,676	0,078
4	1	0,8	48,1	10,6	0,742	0,080
5*	2	0,8	38,6	2,1	0,275	0,130
6*	2	0,8	43,7	4,9	0,433	0,150
7*	2	0,8	45,6	7,6	0,767	0,150
8*	2	0,8	44,2	9,9	0,746	0,150
9	2	0,8	41,7	2,3	0,234	0,140
10	2	0,8	42,9	4,8	0,405	0,150
11	2	0,8	43,2	7,2	0,531	0,150
12	2	0,8	43,8	9,7	0,622	0,150
13	2	1,8	95,6	10,0	0,423	0,320
14	2	0,8	101,3	4,5	Фон	0,330
15	2	0,8	46,1	5,0	0,871	0,130
16	2	0,8	47,2	9,7	0,965	0,140
17	2	0,8	44,0	4,5	0,514	0,150
18	2	2,2	93,0	9,8	0,433	0,320
19	2	0,8	45,1	10,0	0,559	0,150
20	2	0,8	50,6	2,8	0,404	0,170
21	2	0,8	47,9	5,4	0,598	0,160
22	2	0,8	50,2	8,5	0,775	0,170
23	2	0,8	50,9	11,0	0,852	0,170
24	3	0,8	46,2	2,6	0,154	0,230
25	3	0,8	47,4	5,3	0,273	0,240
26	3	0,8	46,5	7,8	0,336	0,220
27	3	0,8	46,2	10,3	0,358	0,220

* - опыты без перемешивания.

покрытия и возможность применения более высоких плотностей тока в отличие от трилона Б.

Присутствие в изучаемых системах дополнительной добавки – поверхностно-активного вещества ОП-7 (полиоксиэтиленовый эфир

изооктилфенола $C_8H_{17}C_6H_4 - O(CH_2CH_2O)_{7-1} - CH_2CH_2OH$) [155, 156] по-разному влияет на количество включений исследуемых добавок: интенсифицирует включение трилона Б в осадок и мало изменяет содержание винной кислоты.

Рассматривая действие композиций посторонних анионов при получении блестящих покрытий, в частности композиции трилон Б + HCl, можно отметить, что получение в этом случае матовых покрытий, характерных для растворов нитрата, содержащих ионы Cl^- , связано с вытеснением трилона Б за счёт преимущественной адсорбции ионов Cl^- (табл. 4.7, образец 14).

Электрохимический процесс в значительной степени зависит от адсорбции реагирующего вещества или продукта на поверхности рабочего электрода. Адсорбция на границе раздела «электрод – раствор» и на поверхности растущего кристалла – одно из основных условий получения блестящих мелкокристаллических осадков. Адсорбирующиеся добавки образуют достаточно прочные связи с осадком при наложении поляризующего тока. Этот вывод подтверждается незначительным изменением радиоактивности электрода при увеличении продолжительности промывки до 30 мин (убыль 3÷5 %) и наличии только фоновой активности в случае 30-минутной выдержки медной подложки и осадка толщиной 5 мкм, полученного из обычного сульфатного электролита, в радиоактивных растворах без наложения тока.

Наряду с адсорбционными явлениями в определённых условиях электролиза наблюдаются и диффузионные ограничения подачи добавки к электроду, особенно для винной кислоты. Об этом свидетельствует резкое падение скорости внедрения при снятии принудительной конвекции ($j_k=400$ А/дм², табл. 4.8, образцы 5–8, 12); одновременно изменяется и качество осадка. При увеличении катодной плотности тока (скорости осаждения меди) количество включений винной кислоты растёт (табл. 4.6, образцы 12, 15 и табл. 4.8, образцы 1–4, 9–11, 13–14). Количество

Таблица 4.8

Зависимость количества включений винной кислоты от условий электролиза. Состав раствора (моль/дм³):

0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,03 HNO₃ + 0,02 винная кислота; pH=1,45÷1,6 (1–14) [96]

№	j_k , А/дм ²	ВТ _к С _u , %	δ , мкм	Количество включений в осадке, мг/см ²	Скорость осаждения меди, мг/мин·см ²
1	2	86,2	2,6	0,289	0,32
2	2	88,2	5,4	0,462	0,32
3	2	90,3	8,3	0,534	0,33
4	2	88,6	10,9	0,573	0,32
5*	2	85,1	2,6	0,256	0,31
6*	2	80,3	4,7	0,443	0,3
7*	2	80,8	7,5	0,562	0,3
8*	2	83,8	10,3	0,597	0,31
9	4	98,2	6,0	0,599	0,72
10	4	95,5	11,7	0,671	0,7
11	4	93,2	17,2	0,722	0,68
12*	4	36,9	2,2	0,101	0,27
13	5	100,0	6,3	0,544	0,93
14	5	94,9	11,7	0,843	0,85

* - опыты без перемешивания.

включений тесно связано со структурой осадка. Изменение структуры с увеличением толщины покрытия характеризуется снижением скорости внедрения добавки трилона Б и винной кислоты. Это можно объяснить тем, что введенные посторонние анионы влияют не только на элементарный акт разряда металлоиона, но и на кристаллизационные стадии процесса электроосаждения металла.

Результаты экспериментов, полученные для покрытий, выделенных из растворов с добавкой трилона Б, свидетельствуют о внедрении в них комплекса Cu с ЭДТА. В экстракте, полученном после кипячения этих осадков в дистиллированной воде, спектрофотометрическим методом

определяется комплекс Cu-ЭДТА, количество которого коррелирует с убылью радиоактивности электрода. На основании этих результатов можно утверждать, что в состав покрытий меди, полученных из нитратных растворов с добавками второй группы, входят комплексы меди с лигандами.

Кажется маловероятным включение несоразмерно больших частиц – комплексов и лигандов в металлическое покрытие. Однако, как видим, оно происходит, т.к. частицы внедряются не в кристаллическую решётку, а в свободные полости вокруг вакансий и других дефектов решётки, образующихся в большом количестве при электроосаждении металла. Извлечение включённых комплексов в водную фазу при нагревании происходит в результате расширения пор, а также вследствие рекристаллизации меди. Предположение о возможности протекания её уже при 373 К согласуется с общими представлениями о рекристаллизации металлов [157], согласно которым

$$t_p = Bt_{пл}, \quad (4.9)$$

где $B=0,2\div 0,25$;

t_p и $t_{пл}$ – температура рекристаллизации и плавления соответственно.

Проведенные исследования показали [158, 159], что осаждающиеся в присутствии добавок плотные слои меди (как матовые, так и блестящие) не содержат включений ионов NO_3^- и NO_2^- . В матовых покрытиях практически отсутствуют ионы NH_4^+ , что говорит о вытеснении адсорбированными лигандами ионов NO_3^- из двойного электрического слоя. Представляет интерес тот факт, что осязаемые количества ионов NH_4^+ экстрагируются из блестящих осадков даже в больших количествах (табл. 4.9), чем из осадков, выделенных из нитратного раствора без добавок (табл. 3.6). Как видно из табл. 4.9, введение трилона Б и винной кислоты в нитратный раствор с $\text{pH}=0,9$ (образцы 1–4) на 1–2 порядка увеличивает количество инклюзий ионов аммония по сравнению с инклюзиями из меди, полученной в растворе без добавок (табл. 3.6, образцы 11, 12). Такая же зависимость наблюдается

Таблица 4.9

Зависимость количества инклюзий ионов аммония и комплексов меди от природы комплексанта, величины рН и количества осаждённой меди.

Состав раствора: 0,125 моль/дм³ Cu(NO₃)₂ + x HNO₃ + добавка; j_к = 2 А/дм²

№	Добавка, моль/дм ³	рН	Количество осаждённой меди		ВТ _к Сu, %	Количество инклюзий, моль/см ²	
			m, мг	δ, мкм		NH ₄ ⁺	CuL _n
1	0,005 трилон Б	0,9	103,5	5,8	42,9	1,8·10 ⁻⁶	1,7·10 ⁻⁶
2	0,005 трилон Б	0,9	173,0	9,7	43,8	4,8·10 ⁻⁶	3,2·10 ⁻⁶
3	0,02 винная к-та	0,9	94,6	5,3	49,8	8,2·10 ⁻⁷	2,4·10 ⁻⁷
4	0,02 винная к-та	0,9	189,0	10,8	50,0	1,2·10 ⁻⁶	4,4·10 ⁻⁷
5	0,02 винная к-та	1,5	96,4	5,4	88,0	9,0·10 ⁻⁷	2,2·10 ⁻⁷
6	0,02 винная к-та	1,5	182,0	10,2	88,6	1,4·10 ⁻⁶	4,6·10 ⁻⁷
7	0,005 винная к-та	1,5	94,6	5,3	84,9	3,0·10 ⁻⁷	1,0·10 ⁻⁷
8	0,005 винная к-та	1,5	183,0	10,5	86,6	7,0·10 ⁻⁷	1,8·10 ⁻⁷
9	0,005 уксусная к-та	1,5	87,5	4,9	62,4	2,6·10 ⁻⁷	4,0·10 ⁻⁷
10	0,005 уксусная к-та	1,5	171,5	9,6	62,6	6,2·10 ⁻⁷	1,0·10 ⁻⁷
11	0,25 уксусная к-та	1,5	89,3	5,0	65,2	6,0·10 ⁻⁷	1,2·10 ⁻⁷
12	0,25 уксусная к-та	1,5	180,4	10,1	65,8	1,4·10 ⁻⁶	1,8·10 ⁻⁷

при введении винной и уксусной кислот в нитратный раствор с рН=1,5 (образцы 6–12 табл. 4.9). Очевидно, в этом случае в ДЭС идёт более глубокое восстановление ионов NO₃⁻ – до NH₄⁺. Кроме этого, катодное восстановление комплексов Cu (II), как и других переходных металлов, во многих случаях сопровождается перестройкой и изменением их состава. Это связано с высокой лабильностью комплексов, обусловленной низкой энергией стабилизации кристаллическим полем и лёгкостью декоординации лигандов вследствие эффекта Яна-Теллера [148]. В исследуемых электролитах вследствие высокой кислотности в процессе электролиза в диффузионном слое может проходить реакция протонирования комплексов. Протонирование, как и депротонирование, может осуществляться по внешнесферному механизму без разрушения связи атакующего протона с частицей, которой он принадлежит. Роль внешнесферных протонирующих

частиц в наших системах выполняют ионы NH_4^+ . Таким образом, образование смешанных внешнесферных комплексов Cu с добавками и ионами NH_4^+ , образующимися при протекании побочных процессов, является одной из причин образования блеска медных покрытий в нитратных растворах с добавками второй группы.

Рисунок 4.10 также показывает, что количество медь- и аммонийсодержащих комплексов, экстрагированных из меди, осаждённой из нитратных растворов с лигандами, при введении которых выделяются блестящие слои меди, зависит от величины рН раствора и природы добавки.

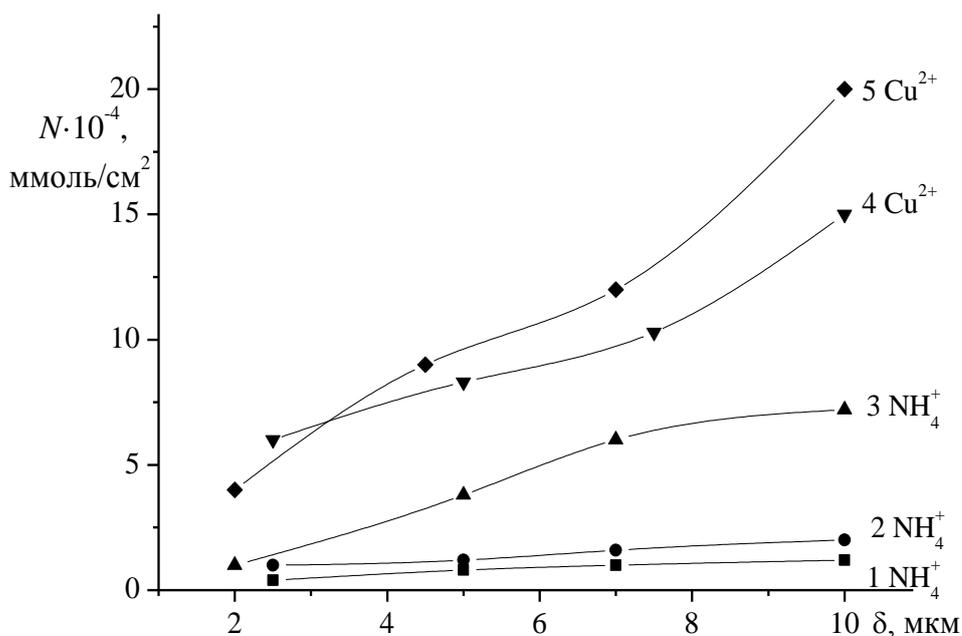


Рис. 4.10. Количество медь- и аммонийсодержащих комплексов, экстрагированных из меди, осаждённой из растворов состава (моль/дм³):
 $0,125 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 + x \text{ HNO}_3$ + добавка: 1 – 0,005 лимонная кислота;
 2, 4 – 0,02 винная кислота; 3,5 – 0,005 трилон Б
 при рН=0,9 (1, 3, 5); рН=1,5 (2, 4)

Для дополнительной проверки возможности извлечения комплексов меди из покрытий, а также их участия в катодном процессе нами была проведена серия опытов по использованию медных покрытий, полученных в присутствии исследуемых лигандов, в качестве анодов при электролизе в нитратном растворе без добавок (табл. 4.10). Как и ожидалось (учитывая

Таблица 4.10

Результаты использования медных покрытий, полученных из нитратных растворов с добавками, в качестве анодов.

**Состав раствора (моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,25 HNO₃ (1–5);
0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,03 HNO₃ (6–11)**

№	Состав раствора (моль/дм ³), из которого получено покрытие, используемое в качестве анода	δ покрытия, используе- мого в качестве анода, мкм	рН		ВТ _к Сu, %	ВТ _а Сu, %
			до	после		
1	0,125 Cu(NO ₃) ₂ ; 0,25 HNO ₃ ; 0,005 винная кислота	6,3	0,95	0,95	34,0	118,2
		12,9	0,90	0,93	35,7	117,6
2	0,125 Cu(NO ₃) ₂ ; 0,25 HNO ₃ ; 0,02 винная кислота	7,3	0,93	0,95	37,1	113,5
3	0,125 Cu(NO ₃) ₂ ; 0,25 HNO ₃ ; 0,025 трилон Б	11,9	0,92	1,0	42,0	128,0
4	0,125 Cu(NO ₃) ₂ ; 0,25 HNO ₃ ; 0,0025K ₄ P ₂ O ₇	26,3	0,95	1,0	13,6	109,2
		47,1	0,93	1,0	21,5	120,6
5	0,125 Cu(NO ₃) ₂ ; 0,03HNO ₃ ; 0,005 винная кислота	23	1,54	1,77	70,8	114,7
6	0,125 Cu(NO ₃) ₂ ; 0,03HNO ₃ ; 0,02 винная кислота	36	1,59	1,75	72,0	111,4
7	0,125 Cu(NO ₃) ₂ ; 0,03 HNO ₃ ; 0,01уксусная кислота	9,6	1,55	2,06	76,3	118,4
		22,5	1,51	2,12	74,6	129,9
8	0,125 Cu(NO ₃) ₂ ; 0,03 HNO ₃ ; 0,04 уксусная кислота	20,6	1,53	1,98	79,3	128,0

результаты радиометрических измерений), использование в качестве анодов покрытий разной толщины, полученных из нитратных растворов с введением добавки первой группы (табл. 4.10, образец 4), не приводит ни к повышению $VT_{\text{кCu}}$, ни к улучшению качества покрытий по сравнению с базовым нитратным раствором без добавок. И, наоборот, использование в качестве анодов медных покрытий, полученных из нитратных растворов с лигандами второй группы (табл. 4.10, образцы 1–3, 5–9), позволяет немного повысить $VT_{\text{кCu}}$ и улучшить качество покрытий. Это не полностью окисленная поверхность, как в случае растворов без добавок: на ней появляются блестящие пятна. Покрытия растворяются не полностью, на аноде остаётся чёрный порошок, вероятно CuO , который легко снимается с подложки.

Следует отметить, что чем больше толщина покрытия, используемого в качестве анода, тем выше $VT_{\text{кCu}}$ и лучше получаемый осадок. Образцы 1 – 3 табл. 4.10 наглядно демонстрируют повышение $VT_{\text{кCu}}$ с 18 % в растворе без добавок ($\text{pH}=0,9$) до $34,0 \div 42,0$ % при использовании покрытий разной толщины в качестве анодов. Это подтверждают данные радиометрических исследований – количество включённых комплексов растёт с толщиной осадка, т.е., чем больше толщина используемого в качестве анода осадка, тем больше комплексов меди при растворении попадает в нитратный раствор и затем адсорбируется на катоде, вытесняя с его поверхности нитрат-ионы и улучшая качество получаемого покрытия.

Результаты наших исследований подтверждаются также исследованиями анодной хроноамперометрии [52], которые показали, что медные покрытия, электроосаждённые из сульфатных растворов в присутствии акриловой кислоты или акриламида, состоят из двух компонентов – металлической меди и комплексных соединений ионов меди с органическими лигандами.

4.4. Кинетика и механизм разряда-ионизации меди в низкоконцентрированных нитратных растворах с добавками

Для получения необходимых свойств формирующихся в процессе электролиза покрытий нужно обнаружить условия, при которых получают плотные, гладкие, мелкозернистые и хорошо сцепленные с основой осадки. Поскольку известно [2, 160], что функциональные покрытия формируются, как правило, в условиях смешанной кинетики, необходимо найти интервал потенциалов, который обеспечивает наиболее благоприятные условия для формирования качественных покрытий металла. С целью изучения механизма и выяснения кинетических закономерностей осаждения меди из нитратных электролитов в присутствии добавок нами была проведена серия поляризационных измерений.

Результаты гальваностатических измерений указывают на изменение процесса электроосаждения меди в нитратной системе в присутствии изучаемых добавок по сравнению с раствором без добавок. В чистом растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (рис. 4.11, кривая 1) восстановление протекает с небольшим сдвигом потенциала и отсутствием площадки предельного тока. Введение H_2SO_4 незначительно меняет ход поляризационной кривой процесса электроосаждения меди из нитратного раствора. Площадки предельного тока на поляризационных кривых, снятых в нитратном растворе с этими добавками, выражены неявно. В растворе с H_2SO_4 (рис. 4.11 кривая 2) значение предельного тока равно $\sim 0,01 \text{ А/см}^2$, площадка предельного тока находится в области потенциалов $0,28 \div 0,22 \text{ В}$. Добавка $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (рис. 4.11, кривая 3) резко изменяет ход поляризационной кривой: при потенциалах $0,240 \div 0,03 \text{ В}$ наблюдается широкая площадка предельного тока, значение которого равно $0,025 \text{ А/см}^2$.

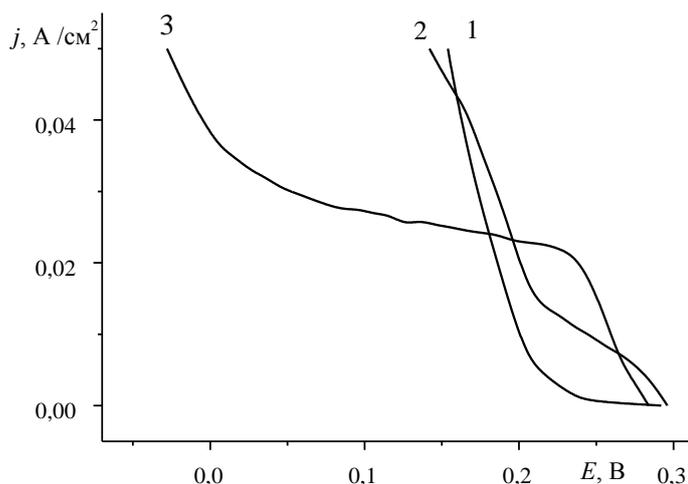


Рис. 4.11. Влияние добавок первой группы на катодную поляризацию

меди в растворе состава (моль/дм³)

0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,25 HNO₃ + 1KNO₃ + добавка:

1 – без добавок; 2 – 0,005 H₂SO₄; 3 – 0,005 K₄P₂O₇; pH=0,9 (1–3)

Как было показано в разделе 3, существенная доля тока, протекающего через катод в процессе электроосаждения меди из нитратного раствора без добавок, расходуется на реакции электрохимического восстановления нитрат-ионов. Поэтому действие этих добавок на процесс электровосстановления Cu²⁺ более наглядно демонстрируют парциальные кривые осаждения меди из нитратного раствора (рис. 4.12). Следует отметить, что в растворе без добавок (рис. 4.12, кривая 1) процесс электроосаждения меди идёт с большим перенапряжением. По сравнению с процессом параллельного восстановления Cu²⁺ и NO₃⁻ (рис. 4.11, кривая 1) на парциальной кривой потенциал сдвигается в область отрицательных значений ~ на 1 В, наблюдается незначительное увеличение скорости процесса осаждения меди. При введении H₂SO₄ значение предельного тока на парциальной кривой 2 незначительно уменьшается ~ на 0,002 А/см² по сравнению с соответствующими кривыми рис. 4.11, так как ВТ_к Cu = 85 %.

Парциальная кривая с $K_4P_2O_7$ (рис. 4.12, кривая 4) идёт идентично кривой 4 рис. 4.11, поскольку в этом растворе $ВТ_k Cu = 100 \%$.

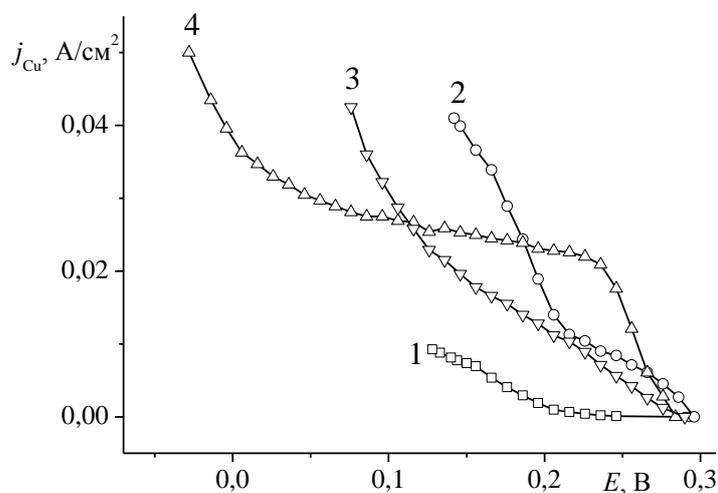


Рис. 4.12. Парциальные кривые влияния добавок на катодную поляризацию меди в растворе состава (моль/дм³)

$0,125 Cu(NO_3)_2 + 0,25 HNO_3 + 1KNO_3$ + добавка: 1 – без добавок;

2 – $0,005 H_2SO_4$; 3 – $0,005 HCl$; 4 – $0,005 K_4P_2O_7$; pH=0,9

При введении в нитратный раствор лимонной кислоты при pH=0,9 с ростом её концентрации потенциал сдвигается в область отрицательных значений: при концентрации лимонной кислоты $0,005$ моль/дм³ (рис. 4.13, кривая 3) площадка предельного тока находится в области потенциалов $0,25 \div 0,10$ В, $j_{np} = 0,0025$ А/см², а при концентрации $0,015$ моль/дм³ (рис. 4.13, кривая 4) – при значениях $0,13 \div 0,03$ В, $j_{np} = 0,007$ А/см².

Введение винной кислоты в нитратный раствор при pH=0,9 тоже сдвигает потенциал в область отрицательных значений, но, в отличие от лимонной кислоты, площадка предельного тока отсутствует и при концентрации добавки $0,005$ моль/дм³ (рис. 4.14, кривая 2), и при $0,02$ моль/дм³ (рис. 4.14, кривая 3). Этот факт объясняет меньшее количество включений винной кислоты и меньшую скорость осаждения меди по сравнению с раствором при pH=1,5 (см. табл. 4.6, образцы 1–8).

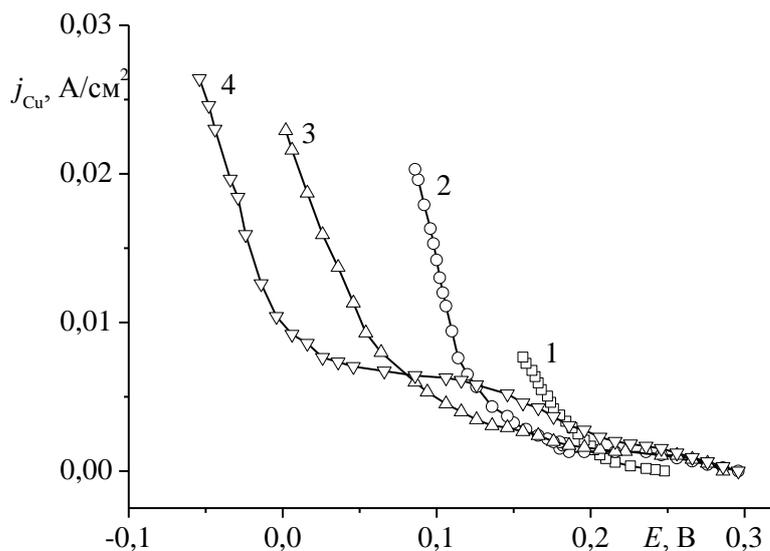


Рис. 4.13. Парциальные кривые катодной поляризации меди в растворе состава (моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,25 HNO₃ + 1KNO₃ + *x* лимонная кислота: 1 – без добавок; 2 – 0,005 + 0,1 г/дм³ ОП-7; 3 – 0,005; 4 – 0,15; pH=0,9

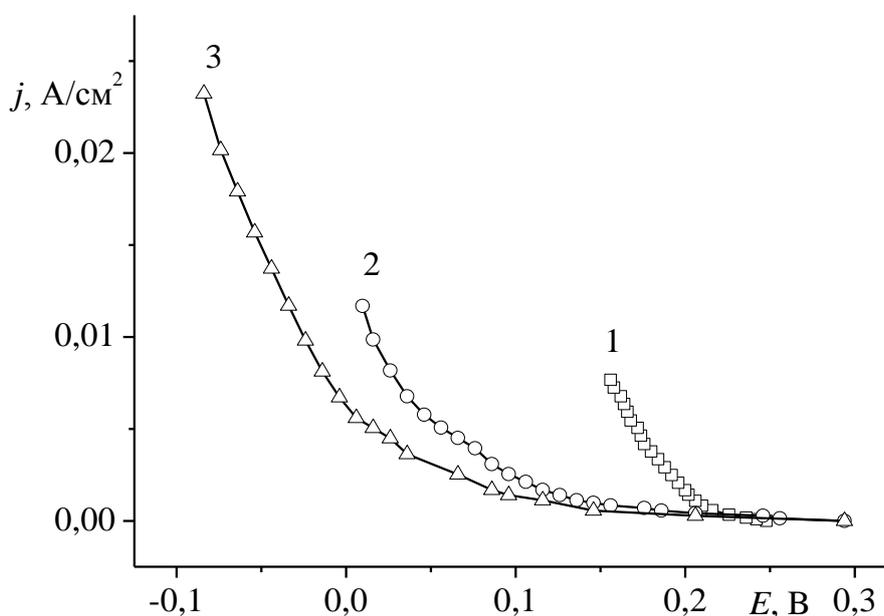


Рис. 4.14. Парциальные кривые катодной поляризации меди в растворе (моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,25 HNO₃ + 1KNO₃ + винная кислота: 1 – без добавок; 2 – 0,005; 3 – 0,02; pH=0,9

Поскольку при $\text{pH}=0,9$ не все изученные добавки позволяют получать качественные покрытия меди (как, например, винная кислота), нами были проведены поляризационные исследования в нитратных растворах с различными значениями pH . Так, при введении одинаковых концентраций винной кислоты в растворе при $\text{pH}=1,5$ наблюдается увеличение плотности предельного тока: $\sim 0,03 \text{ A/cm}^2$ при концентрации добавки $0,005 \text{ моль/дм}^3$ (рис. 4.15, кривая 3) и $\sim 0,035 \text{ A/cm}^2$ при $0,02 \text{ моль/дм}^3$ (рис. 4.15, кривая 4). Площадка предельного тока сдвигается в область отрицательных значений потенциала с увеличением концентрации добавки в растворе: при $0,005 \text{ моль/дм}^3$ винной кислоты она находится в области потенциалов $-0,005 \div -0,25 \text{ В}$, а при $0,02 \text{ моль/дм}^3$: $-0,23 \div -0,35 \text{ В}$.

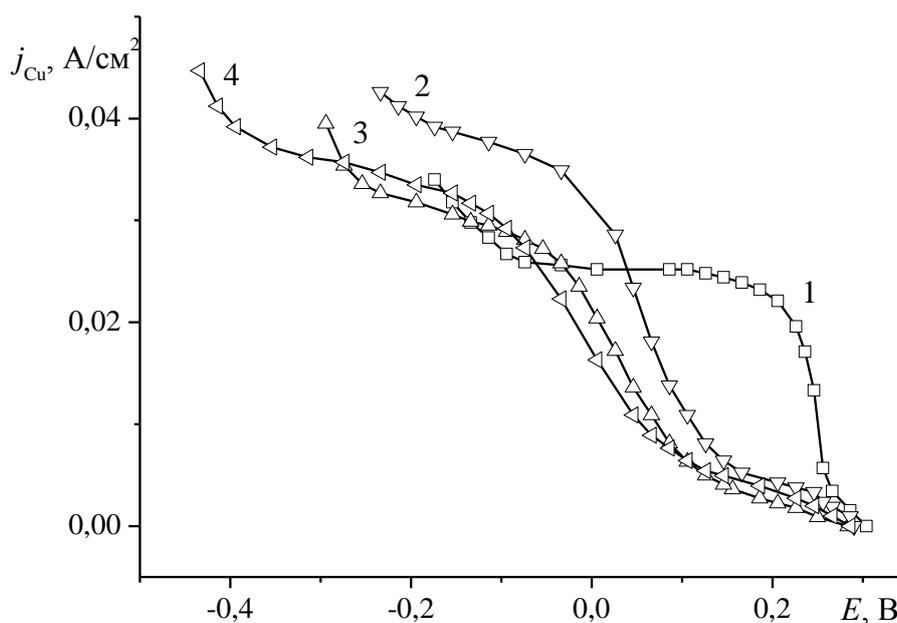


Рис. 4.15. Парциальные кривые катодной поляризации меди в растворе (моль/дм³): $0,125 \text{ Cu(NO}_3)_2 + 0,03 \text{ HNO}_3 + 1 \text{ KNO}_3$ + добавка:
 1 – без добавок; 2 – $0,005$ винная кислота + $0,1 \text{ г/дм}^3$ ОП-7;
 3 – $0,005$ винная кислота; 4 – $0,02$ винная кислота; $\text{pH}=1,5$

Экспериментальные данные, представленные на рис. 4.16 свидетельствуют о росте катодной поляризации при увеличении концентрации уксусной кислоты в нитратном растворе при $\text{pH}=1,5$. Площадка предельного тока $j_{\text{пр}} = 0,028 \text{ A/cm}^2$ при концентрации уксусной кислоты $0,005 \text{ моль/дм}^3$ (кривая 2) лежит в области потенциалов $0,08 \div -0,17 \text{ В}$. Увеличение концентрации добавки до $0,25 \text{ моль/дм}^3$ незначительно её сдвигает: $E_{\text{пр}} = 0,05 \div -0,18 \text{ В}$, $j_{\text{пр}} \approx 0,03 \text{ A/cm}^2$.

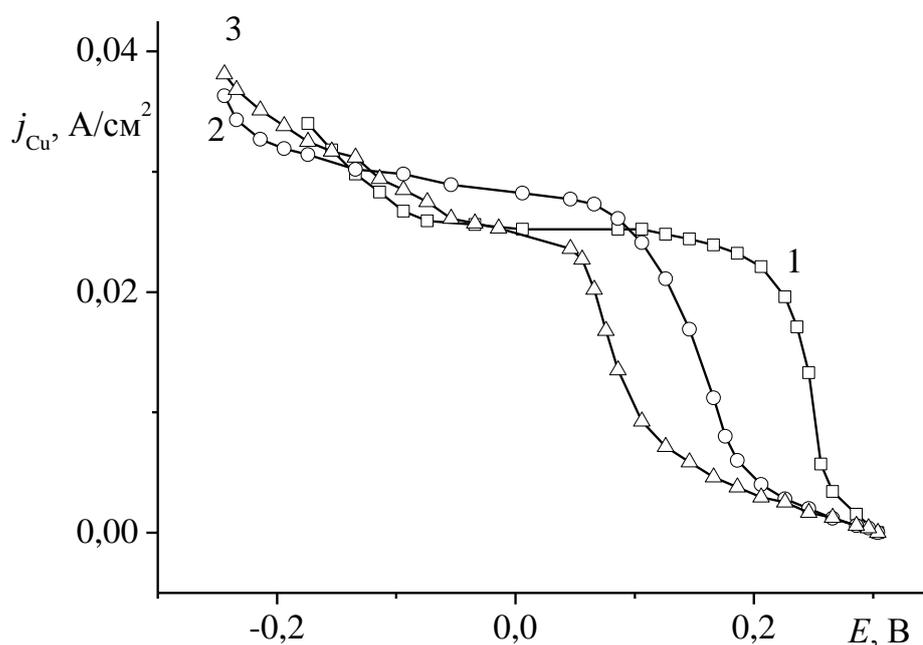


Рис. 4.16. Парциальные кривые катодной поляризации меди в растворе состава (моль/дм³): $0,125 \text{ Cu(NO}_3)_2 + 0,03 \text{ HNO}_3 + 1 \text{ KNO}_3 + \text{уксусная кислота}$:
1 — без добавок; 2 — $0,05$; 3 — $0,25$; $\text{pH}=1,5$

Данные, приведенные на рис. 4.17, позволяют утверждать, что изменение pH нитратного раствора практически не сказывается на ходе парциальной кривой электроосаждения меди в присутствии трилона Б: у кривых 3 и 4 ход идентичный. Эти данные объясняют получение качественных покрытий меди при введении трилона Б в области $\text{pH}=0,9 \div 1,5$.

Площадки $j_{пр} \approx 0,01 \text{ A/cm}^2$ предельного тока лежат в области $0,17 \div 0,03 \text{ В}$. Следует отметить, что трилон Б – единственная из исследованных добавок, которая снижает величину предельного тока по сравнению с чистым раствором при $\text{pH}=1,5$.

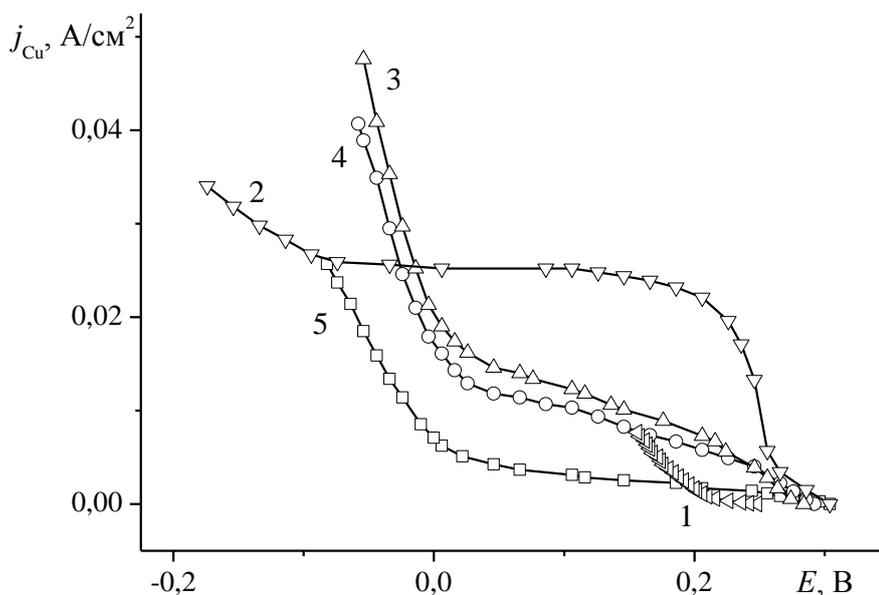


Рис. 4.17. Парциальные кривые катодной поляризации меди в нитратном растворе состава (моль/дм³): $0,125 \text{ Cu(NO}_3)_2 + 0,03 \text{ HNO}_3 + 1 \text{ KNO}_3$ + добавка: 1,2 – без добавок; 3,4 – $0,005$ трилон Б; 5 – $0,005$ трилон Б + $0,1 \text{ г/дм}^3$ ОП-7; 1,3 – $\text{pH}=0,9$; 2, 4,5 – $\text{pH}=1,5$

Введение $0,005 \text{ моль/дм}^3$ лимонной кислоты в нитратный раствор при $\text{pH}=1,5$ (рис. 4.18, кривая 2) приводит к росту значения плотности предельного тока до $0,035 \text{ A/cm}^2$ (в растворе без добавок $j_{пр} = 0,025 \text{ A/cm}^2$). Площадка предельного тока находится в области потенциалов $0,05 \div -0,27 \text{ В}$. При увеличении pH нитратного раствора с добавкой лимонной кислоты до значения 1,7 (рис. 4.19) также наблюдается её ускоряющее действие на процесс электровосстановления меди. Значение плотности предельного тока

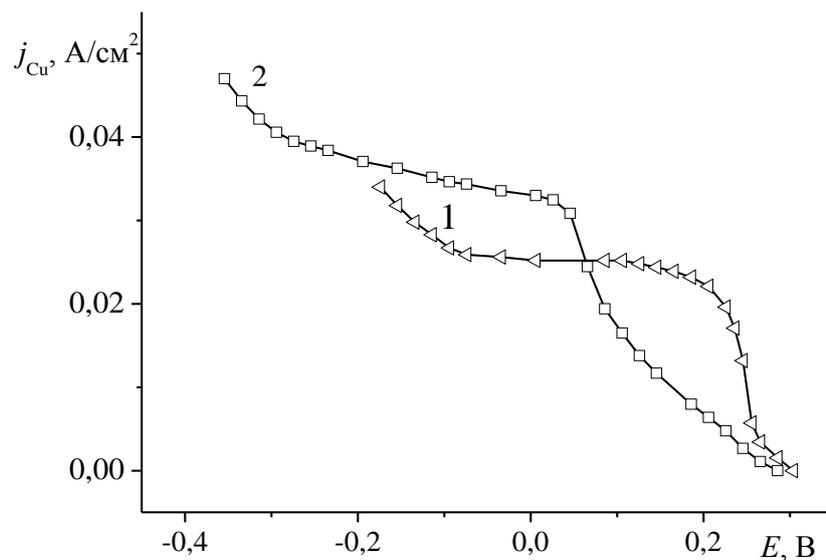


Рис. 4.18. Парциальные кривые катодной поляризации меди в растворе состава (моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,03 HNO₃ + 1KNO₃ + добавка:
1 – без добавок; 2 – 0,005 лимонная кислота; pH=1,5

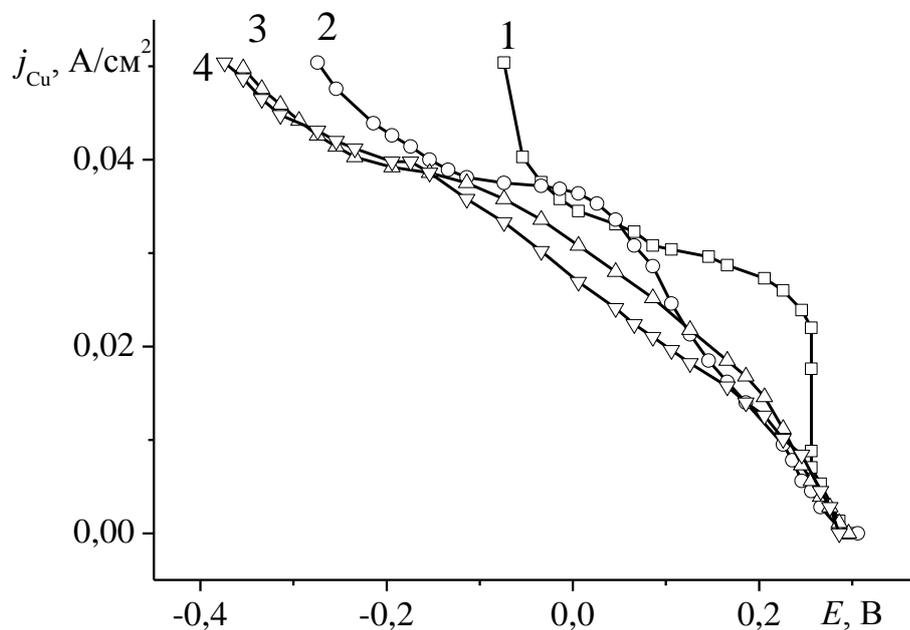


Рис. 4.19. Парциальные кривые катодной поляризации меди в растворе состава (моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,01 HNO₃ + 1KNO₃ + лимонная кислота: 1 – без добавок; 2 – 0,005; 3 – 0,01; 4 – 0,015; pH=1,7

по сравнению с чистой системой увеличивается на $\sim 0,01$ А/см². Следует отметить, что с ростом концентрации лимонной кислоты (рис. 4.19, кривые 2–4) потенциал сдвигается в область отрицательных значений: при концентрации лимонной кислоты 0,005 моль/дм³ площадка предельного тока находится в области потенциалов 0,01÷-0,14 В, а при концентрации 0,015 моль/дм³ при значениях -0,22÷-0,33 В. Рост катодной поляризации с ростом концентрации исследуемых добавок мы связываем с повышением степени заполнения поверхности катода адсорбированными молекулами, поскольку такая зависимость (рост включений добавки с увеличением её концентрации) наблюдается при радиометрическом исследовании включений лимонной кислоты в медное покрытие (см. рис. 4.4).

Описанное изменение хода поляризационных кривых электровосстановления меди в присутствии добавок можно объяснить либо изменением ψ' -потенциала при адсорбции добавки, либо образованием в двойном электрическом слое промежуточных комплексов Cu^{2+} с анионами добавок, которые являются мостиковыми лигандами и обеспечивают перенос электронов [21]. Выбор между этими двумя механизмами ускорения электродной реакции можно сделать, изучив наряду с электрохимическими возможные предшествующие разряду химические реакции.

С целью более детального изучения механизма реакций восстановления меди в нитратных растворах с добавками были проведены хронопотенциометрические исследования. Исходя из приведенных в разд. 4.2 и 4.3 данных радиометрических и спектрофотометрических исследований нитратной системы с добавками закономерным было предположение, что $j\tau^{1/2}$ должно уменьшаться с ростом j , поскольку процесс электроосаждения меди в присутствии изучаемых добавок осложнён предшествующей химической реакцией комплексообразования. Хронопотенциометрические измерения показали, что при этом наблюдается характерное для подобных

электрохимических систем линейное уменьшение $j\tau^{1/2}$ с ростом плотности тока j (рис. 4.20 и 4.21). Известно [161], что в случае электродного процесса,

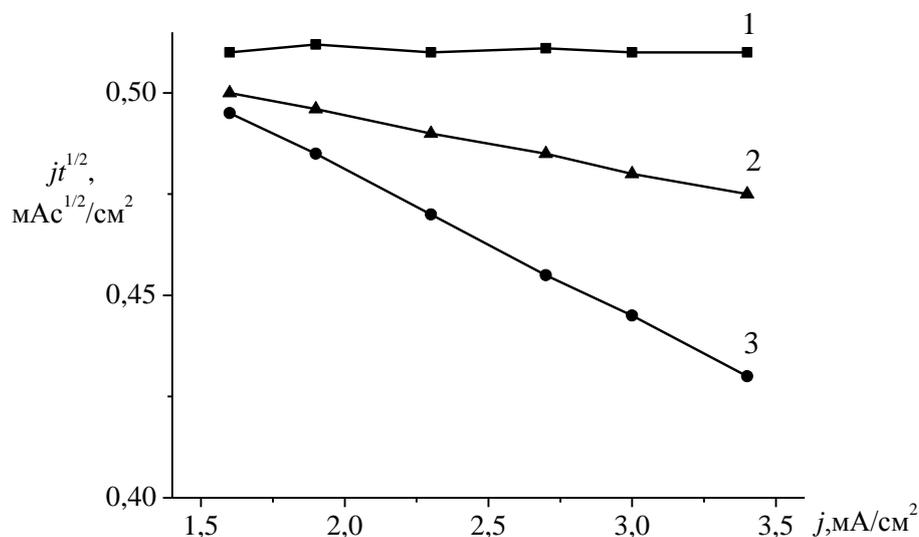


Рис. 4.20. $j\tau^{1/2}, j$ -зависимости электроосаждения меди из растворов состава (моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,25 HNO₃ + 1KNO₃ + добавка: 1 – без добавок; 2 – 0,005÷0,02 K₄P₂O₇; 3 – 0,005÷0,02 H₂SO₄

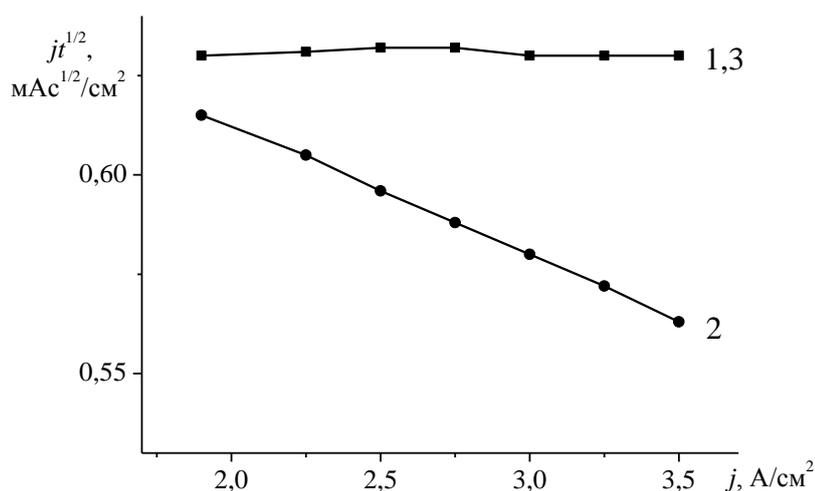


Рис. 4.21. $j\tau^{1/2}, j$ -зависимости электроосаждения меди из растворов состава (моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,01 HNO₃ + 1KNO₃ + добавка: 1 – без добавок; 2 – 0,005÷0,015 лимонная кислота; 3 – 0,005 лимонная кислота + 0,1 г/дм³ ОП-7

контролируемого только скоростью диффузии, получается прямая линия, параллельная оси плотностей тока. Такую зависимость представляет прямая в нитратном растворе без добавок (рис. 4.20 и рис. 4.21, прямая 1). Как видно из данных, представленных на рис. 4.20 и 4.21 $j\tau^{1/2}$, j -зависимости процесса электровосстановления Cu^{2+} в присутствии добавок первой группы имеют характерный наклон, свидетельствующий о кинетических ограничениях электродного процесса, поскольку произведения $j\tau^{1/2}$, получаемые для кинетического процесса, всегда меньше, чем для диффузионного [161]. Как видно из рис. 4.20 (прямые 2–3) и рис. 4.21 (прямая 2), угол наклона $j\tau^{1/2}$, j -кривых не зависит от концентрации изучаемых добавок. Этот факт становится понятным, если предположить, что взаимодействие Cu^{2+} с анионами добавок происходит не в объёме раствора, а непосредственно в адсорбционном слое [162].

Математически поведение таких систем в гальваностатических условиях описывается формулой Санда, связывающей поверхностную концентрацию деполяризатора со временем электролиза τ [21]:

$$j\tau_k^{1/2} = 1/2 n \pi^{1/2} D^{1/2} Fc - \frac{\pi^{1/2} D^{1/2} j}{2k^+ c_{s,Lmax}}. \quad (4.10)$$

Следовательно, в случае предшествующей разряду поверхностной химической реакции угол наклона $j\tau^{1/2}$, j -кривых не должен зависеть от концентрации лиганда. Следует отметить, что соотношение (4.10) по форме совпадает с уравнением Феттера для электродных процессов с предшествующей поверхностной химической стадией:

$$j\tau_k^{1/2} = 1/2 n \pi^{1/2} D^{1/2} Fc - \frac{\pi^{1/2} D^{1/2} j}{2k^+ c_{s,L}}. \quad (4.11)$$

Уравнения (4.10) и (4.11) отличаются значением поверхностной концентрации лиганда, входящей во второй член правой части уравнения. В уравнении (4.10) оно соответствует максимально возможной величине, определяемой геометрическими размерами молекул ($c_{s,Lmax}$), а в исследованных Феттером системах – значению $c_{s,L}$ при определённой концентрации лиганда.

$j\tau^{1/2}$, j -зависимости процесса электровосстановления Cu^{2+} в присутствии карбоновых кислот также имеют наклон (рис. 4.22), свидетельствующий о кинетических ограничениях электродного процесса. Это подтверждает наше предположение о том, что разряд Cu^{2+} действительно осложнён предшествующей химической стадией, которая при избытке катионов металла может соответствовать замедленной реакции поверхностного

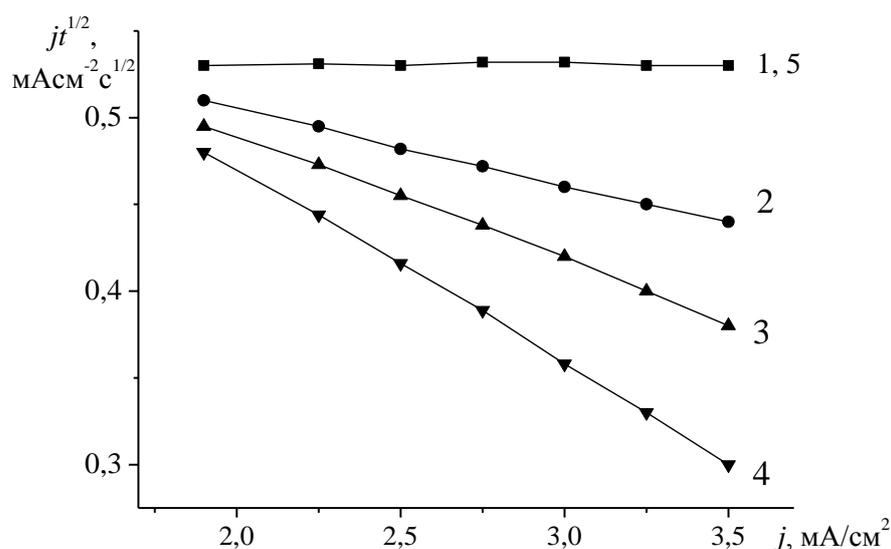


Рис. 4.22. $j\tau^{1/2}$, j -зависимости электроосаждения меди из растворов состава (моль/дм³): 0,125 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 0,03\text{HNO}_3 + 1\text{KNO}_3$ + добавка: 1 – без добавок; 2 – 0,005 ÷ 0,015 лимонная кислота; 3 – 0,005 ÷ 0,02 винная кислота; 4 – 0,005 ÷ 0,02 уксусная кислота; 5 – 0,02 винная кислота + 0,1 г/дм³ ОП-7

образования монолигандных комплексов Cu^{2+} с анионами кислот. При введении в нитратный раствор исследуемых карбоновых кислот процесс их комплексообразования с Cu^{2+} происходит не в объёме раствора, а непосредственно в адсорбционном слое на поверхности электрода. Подтверждением этого служит тот факт, что концентрация кислот в растворе не влияет на угол наклона $j\tau^{1/2}$, j -зависимостей (рис. 4.22, прямые 2–4).

В отличие от карбоновых кислот увеличение концентрации трилона Б приводит к изменению угла наклона $j\tau^{1/2}, j$ -зависимостей (рис. 4.23 прямые 2–4). Этот факт свидетельствует о том, что в нитратном растворе с трилоном Б образование комплексов меди с добавкой происходит в объёме раствора и разряд комплекса происходит из адсорбированного состояния [163]. Это подтверждают наши расчёты равновесных составов этих растворов (см. табл. 4.2). На основании полученных экспериментальных данных можно полагать, что при введении в нитратный раствор трилона Б процессу разряда предшествует хемосорбция разряжающегося комплекса на поверхности медного электрода.

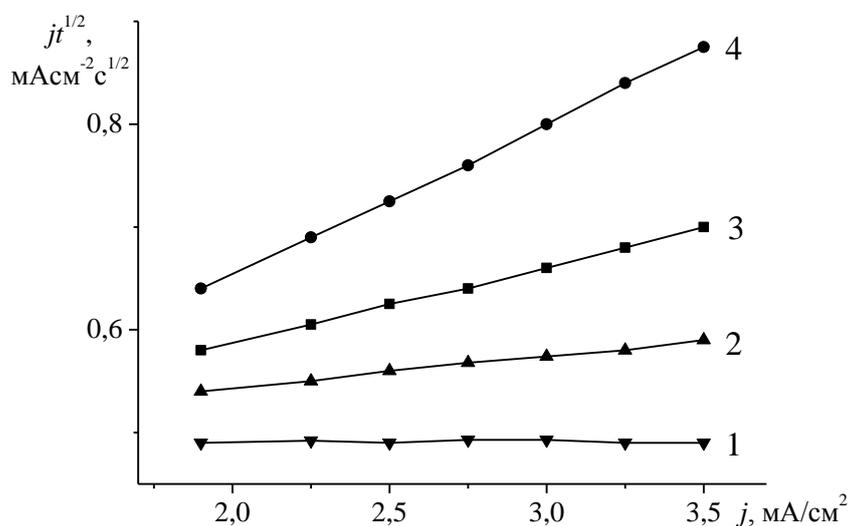


Рис. 4.23. $j\tau^{1/2}, j$ -зависимости электроосаждения меди из растворов состава (моль/дм³): $0,125 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 0,03\text{HNO}_3 + 1\text{KNO}_3 + x$ трилон Б, где x : 1 – 0; 2 – 0,005; 3 – 0,01; 4 – 0,02

Общеизвестно, что поверхностные химические реакции чувствительны к действию ПАВ [60]. Как видно из полученных нами данных (рис. 4.21, прямая 3 и рис. 4.22, прямая 5), в присутствии ОП-7 действие лимонной и винной кислот не проявляется; при этом не обнаруживается и предшествующая химическая реакция, т.е. перенос электронов

осуществляется на акваионы Cu^{2+} . Это можно объяснить тем, что при введении более сильно адсорбирующегося органического ПАВ исследуемые добавки вытесняются с поверхности электрода, в результате чего исключается возможность протекания электрохимической реакции по механизму, включающему образование промежуточного комплекса ионов меди с адсорбированным лигандом. Поэтому наблюдается уменьшение количества включений винной кислоты (табл. 4.7, образцы 1–4 и 9–12), обнаруженное радиометрически.

Введение ОП-7 в нитратный раствор с трилоном Б, наоборот, способствует увеличению скорости включения добавки в осадок: радиометрическим методом обнаружено увеличение количества включений трилона Б в присутствии ОП-7 (табл. 4.8, образцы 9–12 и 20–23). Очевидно, что введение ПАВ приводит к понижению поверхностного натяжения и, следовательно, к увеличению адсорбции комплексов. Разное действие ПАВ на электроосаждение меди в присутствии добавок подтверждает разный ход поляризационных кривых в присутствии трилона Б (рис. 4.17, кривая 5) и в присутствии карбоновых кислот (рис. 4.13, кривая 2, рис. 4.15, кривая 2).

Протекание разряда Cu^{2+} в нитратном электролите с добавками карбоновых кислот через образование их комплексов с ионами меди в двойном электрическом слое объясняет также почему карбоновые кислоты и трилон Б по-разному смещают электродный потенциал системы. Поскольку в случае карбоновых кислот реакция образования комплексов протекает на поверхности катода, то молекулы первого гидратационного слоя воды, связанные с катионами координационными связями, отрываются от последних лишь в двойном электрическом слое, где градиент потенциала очень высокий. Это требует затраты энергии, т. к. молекулы первого слоя воды наиболее сильно связаны с катионом. Именно эта энергия активации и проявляется ростом перенапряжения при введении в нитратный раствор карбоновых кислот.

Следовательно, на основании проведенных хронопотенциометрических измерений можно утверждать об идентичности механизма электровосстановления меди с изученными мостиковыми добавками первой и второй групп. Во всех исследованных электрохимических системах стадии ускоренного переноса электронов предшествует поверхностная химическая реакция образования промежуточных комплексов реагирующих катионов металла с добавками.

Вычисленные по зависимостям $\lg j - 1/T$ (рис. 4.24) значения энергии активации (E_a) электровосстановления ионов меди из нитратного раствора с добавками, приведенные в табл. 4.11, свидетельствуют о том, что имеет

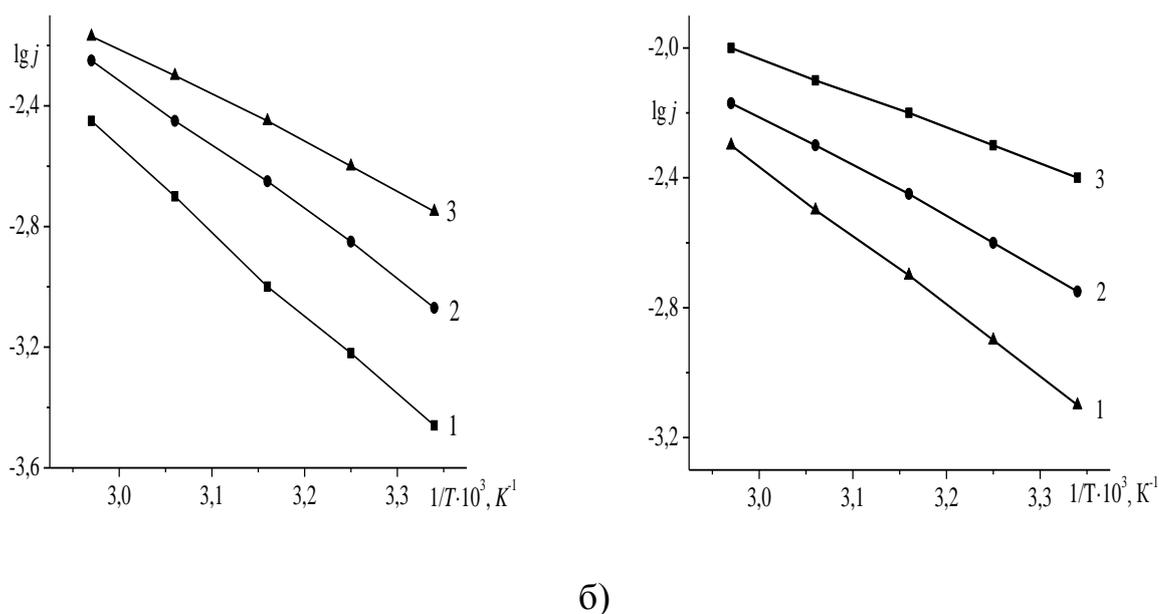


Рис. 4.24. Зависимости $\lg j$ от $1/T$ катодной поляризации медного электрода в растворе (моль/дм³) 0,125 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 0,25 \text{HNO}_3 + 1\text{KNO}_3 + 0,005$ добавка:

а) $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$; б) лимонная кислота для величин катодной поляризации:

1 – 0,1; 2 – 0,15; 3 – 0,2 В

Таблица 4.11

Значения энергии активации для процесса осаждения меди из растворов (моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + x HNO₃ + 0,005 добавка

№	Добавка	E_a , кДж/моль
1	K ₄ P ₂ O ₇	43,2
2	трилон Б	32,4
3	уксусная кислота	37,5
4	винная кислота	44,3
5	лимонная кислота	39,8

место смешанная кинетика, т.е. лимитирующими являются, как минимум, две стадии. Реальная и формальная энергия активации может включать энергию активации стадии переноса заряда, энергию активации адсорбции, диффузии и зависеть как от перенапряжения, так и от степени заполнения поверхности электрода адсорбированными частицами [164–167].

О характере влияния изученных добавок на механизм осаждения меди свидетельствуют также величины угловых коэффициентов билогарифмической зависимости величины тока от скорости изменения потенциала (критерий Семерано). Как видно из табл. 4.12, при введении трилона Б этот критерий увеличивается до 0,78, а при введении других добавок – уменьшается. Найденные значения критерия Семерано указывают на участие в стадии разряда адсорбированных электроактивных комплексов меди с трилоном Б и наличие лимитирующей стадии образования промежуточных комплексов Cu²⁺ с добавками, которая предшествует разряду, в остальных исследованных системах.

Таким образом, приведенные результаты исследования процесса электровосстановления меди из нитратных растворов в присутствии исследуемых лигандов первой и второй групп свидетельствуют о кинетических ограничениях электродного процесса и указывают на общность

Таблица 4.12

Значения критерия Семерано при электроосаждении меди из растворов (моль/дм³) 0,125 Cu(NO₃)₂ + x HNO₃ + 0,005 добавка, v=10-20мВ/с

№	Добавка	pH	K
1	H ₂ SO ₄	0,9	0,41
2	K ₄ P ₂ O ₇	0,9	0,40
3	HCl	0,9	0,38
4	трилон Б	1,5	0,78
5	уксусная кислота	1,5	0,44
6	винная кислота	1,5	0,41
7	лимонная кислота	0,9	0,40

механизма разряда-ионизации Cu²⁺. Во всех исследованных электрохимических системах, кроме системы с трилоном Б, стадии переноса электронов предшествует поверхностная химическая реакция образования промежуточных комплексов меди с лигандами и эти комплексы, образуясь на электроде, непосредственно участвуют в стадии переноса электрона. В нитратном растворе с трилоном Б процессу разряда предшествует хемосорбция разряжающегося комплекса на поверхности электрода [168].

Наиболее важными характеристиками электрохимических процессов являются ток обмена j_o и коэффициент переноса α [169].

Плотность тока обмена является важной кинетической характеристикой стадии переноса заряда, указывающей на степень обратимости электрохимической реакции: чем больше j_o , тем более обратимой является данная реакция, и наоборот. Величины токов обмена определяли экстраполяцией прямолинейных участков катодных поляризационных кривых на нулевое перенапряжение. Как видно из табл. 4.13, в присутствии изученных добавок реакция электровосстановления Cu²⁺ становится более обратимой.

С целью установления природы замедленной стадии процесса электровосстановления меди в нитратном электролите с исследованными

добавками была также проведена линеаризация экспериментальных поляризационных кривых. Прямолинейная зависимость от j_k устанавливается в координатах смешанной кинетики $\eta - \ln \frac{j j_{пр}}{j_{пр} j}$ [170]. Анализ результатов расчёта коэффициентов переноса показывает, что в нитратных растворах с добавками (табл. 4.13, образцы 2–4, 6–9, 11) электроосаждение меди протекает с большими затруднениями, чем в растворах без добавок (табл. 4.13, образцы 1, 5, 10), поскольку значения параметра α в них намного меньше. Это подтверждает участие комплексов в электродном процессе.

Таблица 4.13

**Некоторые кинетические параметры процесса
электровосстановления меди в растворе состава (моль/дм³):**

0,125 Cu(NO₃)₂ + x HNO₃ + добавка

№	Концентрация добавки, моль/дм ³	pH	j_o , А/см ²	α
1	без добавки	0,9	$0,14 \cdot 10^{-7}$	0,83
2	0,005 трилон Б	0,9	$0,12 \cdot 10^{-5}$	0,38
3	0,005 винная кислота	0,9	$0,24 \cdot 10^{-5}$	0,22
4	0,005 лимонная кислота	0,9	$0,51 \cdot 10^{-5}$	0,15
5	без добавки	1,5	$0,15 \cdot 10^{-6}$	0,53
6	0,005 трилон Б	1,5	$0,98 \cdot 10^{-5}$	0,2
7	0,005 винная кислота	1,5	$0,48 \cdot 10^{-5}$	0,16
8	0,005 лимонная кислота	1,5	$0,50 \cdot 10^{-5}$	0,31
9	0,01 уксусная кислота	1,5	$0,20 \cdot 10^{-5}$	0,48
10	без добавки	1,7	$0,28 \cdot 10^{-5}$	0,84
11	0,005 лимонная кислота	1,7	$0,15 \cdot 10^{-4}$	0,33

Представленные данные показывают, что экспериментально установленные значения j_o и α зависят от pH нитратного раствора. Это, по-видимому, обусловлено различным состоянием поверхности в зависимости от условий электролиза. По этой причине установленные кинетические параметры не являются строгими и не могут служить точной характеристикой электродных процессов.

Можно утверждать, что в нитратных растворах с изученными добавками на затруднения электрохимической стадии электровосстановления меди накладываются торможения на стадии образования комплексов, а сдвиг потенциалов под током от равновесного значения представляет собой сумму двух видов перенапряжения: электрохимического и химического.

4.5. Электротермографическое исследование системы

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 + \text{добавка}$

Исследование процесса электролиза нитратной системы с различными добавками в широком интервале концентраций показало, что в разбавленных растворах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ без добавок и с добавкой уксусной кислоты наблюдаются положительные температурные эффекты как на катоде, так и на аноде, возрастающие с уменьшением концентрации раствора и увеличением плотности тока [171]. Обнаружено, что величина ΔT_k существенно зависит от природы аниона: электроосаждение меди из растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ сопровождается наибольшим температурным эффектом, из раствора с хлоридом – наименьшим. Как видно из рис. 4.26, при электроосаждении меди из раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ наблюдается наибольший положительный температурный эффект на катоде, возрастающий с увеличением плотности поляризующего тока. При увеличении концентрации раствора (рис. 4.25, кривая 2) и в растворе с добавкой уксусной кислоты (рис. 4.25, кривая 3) наблюдается понижение ΔT_k , но он по-прежнему остаётся положительным. В растворе с HCl (рис. 4.25, кривая 6) наблюдается отрицательный температурный эффект, т.е. происходит охлаждение границы раздела «катод-раствор» в процессе электролиза. Можно предположить, что понижение температуры поверхности катода, где локализуются собственно электродный процесс и электрокристаллизация металла, обусловлено в этом случае тем, что в общем суммарном тепловом эффекте, определяющем ΔT_k , существенно повышается вклад теплоты дегидратации ионов.

Как известно, при электроосаждении металлов у поверхности катода

имеет место ряд процессов, сопровождающихся соответствующими тепловыми эффектами и, следовательно, величина и знак температурного эффекта на катоде определяется суммарным тепловым эффектом этих

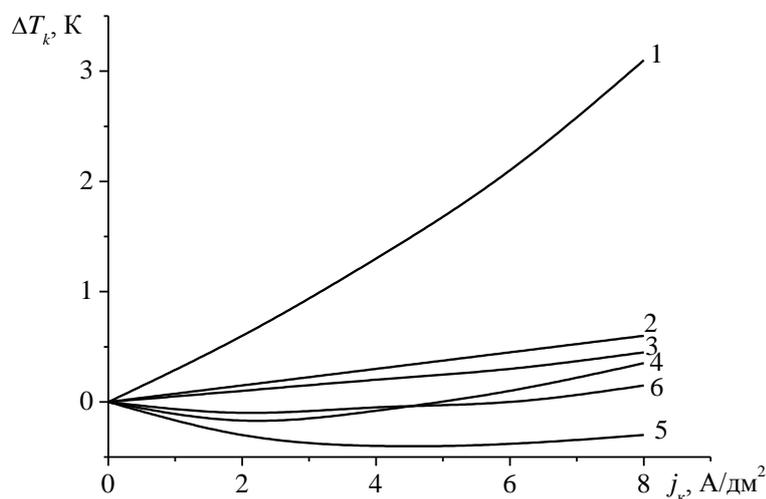


Рис. 4.25. Зависимость ΔT_k от плотности поляризующего тока при электролизе в системах состава (моль/дм³): 1– 0,01 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 0,25 \text{HNO}_3$; 2–6 – 0,125 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + x \text{HNO}_3 + 0,05$ добавка: 2 – б/д; 3 – уксусная кислота; 4 – H_2SO_4 ; 5 – HCl ; 6 – трилон Б; pH=0,9 (1, 2, 4, 5); pH=1,5 (3, 6)

процессов. Так как дегидратация разряжающихся ионов практически является единственным эндотермическим процессом, то естественно предположить, что отрицательный температурный эффект при электроосаждении меди в растворе с HCl обусловлен относительным увеличением затраты энергии на дегидратацию ионов и разрушение аквакомплексов и уменьшением доли экзотермических эффектов.

В растворах с H_2SO_4 и трилоном Б (рис. 4.25, кривые 4,6) кривые состоят из 2-х участков: при значениях плотности поляризующего тока до 4 А/дм² – значения ΔT_k отрицательные, при $j > 4$ А/дм² – положительные. Следует отметить, что в тех случаях, когда на катоде наблюдается отрицательный температурный эффект, медь осаждается

в виде плотного компактного слоя, в то время как при положительном ΔT_k она выделяется в порошкообразной форме, что обусловлено, по-видимому, скачком поляризации ΔE . Таким образом, можно сделать вывод, что электроосаждение плотных, качественных слоёв меди из нитратных растворов с добавками можно осуществить, выполняя условие $\Delta T_k < 0$. Эта информация может быть полезной при выборе оптимальных условий получения гальванических медных покрытий.

Влияние анионов на величину локального температурного эффекта, по нашему мнению, обусловлено несколькими причинами: неодинаковой способностью пассивировать поверхность катода, различием констант устойчивости образуемых ими комплексов с Cu^{2+} -ионами и др. Зависимость величины ΔT_k от природы изученных анионов может быть выражена в виде ряда:



Данные зависимости величины ΔT_k от природы аниона коррелируют с результатами исследования влияния анионов на катодную поляризацию при электроосаждении меди. Ингибирующее действие изученных добавок по отношению к реакции восстановления нитрат-ионов и связанный с ней VT_kCu возрастают в ряду: уксусная кислота; трилон Б; винная кислота; лимонная кислота; H_2SO_4 ; HCl ; $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Корреляция зависимостей величины ΔT_k и ингибирующего действия от природы аниона позволяет сделать вывод о возможности использования метода электротермографии для исследования механизма и кинетики электроосаждения меди.

Выводы к разделу 4

1. Установлено, что снижение скорости реакции восстановления NO_3^- -ионов путём введения в нитрат меди (II) добавок различной природы позволяет выделить медь в виде матовых и блестящих слоёв. Предложено деление изученных добавок на две группы в зависимости от их влияния на протекание побочных процессов восстановления NO_3^- -ионов, а также на катодные выходы меди по току и структуру покрытий:

первая – добавки, позволяющие полностью устранить побочные процессы восстановления NO_3^- -ионов, увеличить катодный выход меди по току до 100 % и получать при этом матовые медные покрытия;

вторая – добавки, позволяющие частично устранить протекание побочных процессов восстановления NO_3^- -ионов, повысить $\text{VT}_{\text{кCu}}$ до 50÷75 % и способствуют выделению меди в виде блестящих слоёв.

Цитрат-ион является универсальной добавкой к нитратному электролиту. В зависимости от величины pH раствора он по-разному устраняет побочные реакции восстановления нитрат-ионов: при pH=0,9 – частично, а при pH=1,7 – полностью.

2. Присутствие в растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ добавок первой группы приводит к снижению скорости восстановления NO_3^- -ионов, повышению $\text{VT}_{\text{кCu}}$ и практическому отсутствию включения ионов NO_3^- или продуктов их восстановления в осадок. Показано, что H_2SO_4 и $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ не включаются в осадок, количество включений HCl минимально, а количество лимонной кислоты во включениях зависит от концентрации добавки, pH раствора и массы электроосаждённой меди.

3. Повышение концентраций добавок второй группы (уксусной, винной, лимонной кислот и трилона Б) существенно уменьшает концентрации ионов NO_2^- и NH_4^+ -ионов в растворе и повышает $\text{VT}_{\text{кCu}}$: 40÷50 % при pH=0,9 и 70÷75 % при pH=1,5. Методом радиоактивных индикаторов доказаны адсорбция и включение добавок второй группы в

электролитические осадки в результате непосредственного участия в катодном процессе.

4. Расчёт равновесного состава кислого нитратного раствора с добавками показал, что в объёме раствора с трилоном Б образуются комплексы, а в растворах с добавками исследуемых мостиковых лигандов преобладающей формой являются акваионы меди, карбоновые кислоты находятся преимущественно в молекулярном виде.

5. Обнаружено, что одним из условий образования блестящих медных покрытий в нитратных растворах с изученными добавками второй группы является образование смешанных комплексов Cu (II) с добавками и NH_4^+ -ионами, образующимися при протекании побочных реакций.

6. Доказано, что в нитратном растворе с трилоном Б процессу разряда предшествует хемосорбция разряжающегося комплекса на поверхности электрода.

7. Установлен поверхностный характер взаимодействия анионов исследованных мостиковых лигандов с Cu^{2+} , т.е. предшествующая разряду реакция образования комплексов меди (II) протекает не в объёме раствора, а на поверхности катода.

8. Условием получения качественных плотных слоёв меди из нитратных растворов с добавками является отрицательный локальный температурный эффект ($\Delta T_k < 0$).

Основные научные результаты, приведенные в разделе, опубликованы в [96, 132, 136, 137, 140–143, 145–147, 149, 158, 159, 168, 170, 171].

РАЗДЕЛ 5

МОДИФИЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ДОБАВОК НА РАЗРЯД-ИОНИЗАЦИЮ МЕДИ В РАСТВОРАХ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

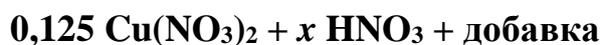
5.1. Физико-механические свойства осадков меди, полученных из растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии добавок

Как следует из сказанного в предыдущих разделах, изученные лиганды влияют на кристаллизационные стадии электроосаждения меди. При использовании в качестве добавок к нитратному раствору HCl , H_2SO_4 или $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ на катоде образуются компактные матовые мелкокристаллические осадки. В присутствии уксусной и винной кислот и трилона Б выделяются блестящие равномерные осадки различной цветовой гаммы с ярко выраженной текстурой. В случае введения в раствор нитрата меди лимонной кислоты осаждаются как матовые, так и блестящие покрытия меди (в зависимости от pH электролита) [172].

В результате проведенных рентгенографических исследований [173] полученных покрытий установлено, что параметры решётки матовых образцов (с добавками $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и H_2SO_4) практически совпадают с параметрами решётки меди особой чистоты класса ВЗ (таблица 5.1). При использовании в качестве модифицирующих добавок уксусной кислоты и трилона Б (блестящие покрытия) параметр решётки больше, чем параметр решётки эталона. На дифрактограммах всех образцов присутствовали рентгеновские дифракционные линии меди (111), (200), (220), (311), (222). Анализ уширений рентгеновских дифракционных линий показал, что покрытия, полученные из нитратного электролита с добавками, отличаются степенью искажений кристаллической решётки. Причём, как видно из таблицы 5.1, степень искажения зависит от природы добавки – в случае матовых осадков она меньше, чем в случае блестящих. В блестящих покрытиях (с добавками уксусной кислоты и трилона Б) наблюдается

Таблица 5.1

**Влияние добавок на параметры решётки медных покрытий,
полученных из растворов состава (моль/дм³):**



Параметр решётки, нм	Добавка, моль/дм ³				Эталон
	0,25 уксусная кислота	0,05 трилон Б	0,0025 K ₄ P ₂ O ₇	0,125 H ₂ SO ₄	
А	0,362	0,362	0,361	0,361	0,361
$\beta_{111} \cdot 10^{-3}$	3,00	2,91	1,59	2,22	
$\beta_{222} \cdot 10^{-3}$	6,50	4,38	2,64	2,40	

уширение рентгеновских линий из-за наличия в образце дефектов кристаллического строения, дисперсных частиц или мелких зёрен. Это подтверждает наличие посторонних включений в блестящих медных покрытиях, обнаруженное нами радиометрическим и спектрофотометрическим методами.

Результаты исследований, сведенные в таблицы 5.2 и 5.3, а также микрофотографии (рис. Б.1–Б.21 приложение Б) характеризуют зависимость свойств осадков меди от состава раствора. Как видно из рис. Б.1 (приложение Б) покрытие, полученное из нитратного раствора без добавок, имеет окисленную поверхность с плохой отражающей способностью (табл. 5.2, образец 1). Введение в нитратный раствор пиррофосфата калия позволяет получить мелкозернистый матовый осадок меди, причём размер зёрен зависит от концентрации добавки (рис. Б.2 и рис. Б.3, приложение Б; табл. 5.2, образцы 22 и 23): чем выше концентрация добавки, тем более мелкозернистым получается осадок. Таким образом, варьируя условия электролиза, можно формировать поликристаллические покрытия с различной степенью дисперсности. Как правило, все факторы, повышающие перенапряжение катода в процессе осаждения металла (например, повышение концентрации добавки), способствуют появлению новых центров кристаллизации и формированию мелкозернистых покрытий. С

уменьшением катодного перенапряжения скорость зарождения кристаллов на катоде уменьшается и осадки кристаллизуются с крупнозернистой структурой [174].

Анализ экспериментов, проведенных методами радиоактивных индикаторов, рентгенографии и электронной микроскопии, позволяет сделать вывод, что механизм образования блестящих слоёв связан с адсорбцией лигандов и их комплексов на поверхности катода и включением последних в кристаллическую решётку, что вызывает направленность роста медного осадка и образование текстур [175]. Этот вывод подтверждается изменением микрорельефа поверхности, зависящего не только от природы аниона, но от pH раствора и от толщины слоя. В случае уксусной, винной, лимонной кислот и трилона Б с увеличением толщины появляется ячеистая структура с ячейками изомерной формы. Результаты, приведенные в таблице 5.2, показывают, что блестящие осадки характеризуются наличием текстуры и более крупными размерами кристалла (образцы 4–8, 12–21) по сравнению с более мелкокристаллической изомерной структурой матовых покрытий (образцы 22–27).

На фоне мелкокристаллической структуры при увеличении толщины появляется ячеистая структура в случае ацетат-иона, ячейки разной высоты и изомерной формы (рис. Б.18, рис. Б.20, рис. Б.21, приложение Б; табл. 5.2, образцы 2, 4, 5). Введение ОП-7 изменяет эту структуру: она становится неявновыраженной мелкокристаллической и на её фоне появляются вытянутые полосы (рис. Б.19, приложение Б; табл. 5.2, образец 3). Это подтверждается радиоизотопными и поляризационными исследованиями данной системы, которые показали, что поверхностно-активное вещество ОП-7 вытесняет из двойного электрического слоя уксусную кислоту.

Введение трилона Б приводит к образованию кристаллов, вытянутых в направлении текстуры (рис. Б.6, рис. Б.7, приложение Б; табл. 5.2, образцы 6–8). Для него характерно образование отдельных более крупных

Таблица 5.2

Зависимость характера поверхности, микрошероховатости и микротвёрдости медных осадков от вводимой добавки в раствор состава (моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + x HNO₃ + добавка, $j_k=2A/dm^2$

№	Добавка, моль/дм ³ ПАВ, г/дм ³	pH _{до}	Морфология поверхности	Толщина покрытия, мкм	Класс шероховатости	Микротвёрдость, кг/мм ²
1	2	3	4	5	6	7
1	-	1,5	Окисленная структура с плохой отражающей способностью	12,3	-	-
2	Уксусная к-та 0,01	1,5	На фоне мелкокристаллической структуры вытянутые ячейки в продольном направлении	20,0	-	-
3	Уксусная к-та 0,01; ОП-7 0,1	1,45	Вытянутые полосы на фоне неявновыраженной мелкокристаллической структуры	8,4	-	-
4	Уксусная к-та 0,25	1,4	Мелкокристаллическая с неявновыраженной структурой, неровности в продольном направлении	11,2	8	-
5	Уксусная к-та 0,25	1,4	Гладкая мелкокристаллическая на фоне есть чёрные пузыри – нарушение кристаллизации	21,8	8	-
6	Трилон Б 0,0005	1,5	Однородная, гладкая, беспорядочно разбросаны каплевидные кристаллы с плоскими поверхностями, размер ~ 10 мкм	16,4	7÷8	169,5
7	Трилон Б 0,005	1,5	Более шероховатая (по сравн. с № 6), с одинаковым количеством каплевидных кристаллов	23,8	7÷8	145,8
8	Трилон Б 0,005	1,5	Среднее между № 6 и 7	11,8	-	174,3
9	H ₂ SO ₄ 0,125; Трилон Б 0,005	0,9	Однородная, большое количество каплевидных кристаллов, размер ~ 10 мкм	21,0	6÷8	150,8
10	H ₂ SO ₄ 0,125; Трилон Б 0,005	0,9	Зернистая структура, зёрна разного размера ~ 10÷20 мкм	42,0	-	165,7

Продолжение таблицы 5.2

1	2	3	4	5	6	7
11	Трилон Б 0,005; НСI 0,0001	0,9	Слабосероховатая, каплевидные кристаллы по всей поверхности	15,6	2	162,4
12	Винная к-та 0,005	0,9	Гладкая мелкокристаллическая структура одинаковая во всех направлениях	5,0	-	-
13	Винная к-та 0,005	1,5	Гладкая мелкокристаллическая структура одинаковая во всех направлениях, на её фоне – отдельные пузырьки	5,0	-	-
14	Винная к-та 0,02	1,5	То же, количество пузырьков больше	5,1	-	-
15	Винная к-та 0,02	1,5	Степень гладкости уменьшается, максимальная плотность пузырьков	10,0	-	-
16	Винная к-та 0,02	1,4	Мелкокристаллическая структура со следами пузырьков, на её фоне – вытянутые слои	22,2	8	-
17	$C_4H_6O_6$ 0,02	1,4	То же, плотность пузырьков больше и текстура выражена в большей степени	33,1	8	-
18	$C_6H_8O_7$ 0,005	1,0	Мелкокристаллическая структура, есть текстура, царапины подложки наследуются слоем	6,0	-	-
19	$C_6H_8O_7$ 0,005	1,7	Структура мелкокристаллическая, очень много пустот	6,0	-	-
20	$C_6H_8O_7$ 0,01	1,7	Структура крупная, состоит из кристалликов изомерной формы, пористая	25,0	8	-
21	$C_6H_8O_7$ 0,01	1,7	То же, больше пустот, они образуют извилистые каналы	28,0	8	-
22	$K_4P_2O_7$ 0,00025	0,9	Не зеркально гладкая, просматривается зернистость, зёрна разного размера (~10 мкм)	25,8	7÷8	70,3
23	$K_4P_2O_7$ 0,0025	0,9	То же, размер зёрен ~5 мкм	26,9	7÷8	103,7
24	H_2SO_4 0,125	0,9	Более гладкая, зерно мельче, чем в № 23, тёмные включения в виде капли 15 мкм	26,3	6÷7	95,3
25	H_2SO_4 0,005		Основа менее гладкая, зернистая, усеяна густо расположенными зёрнами, видны овальные впадины	21,0	6÷7	141,7
26	Na_2HPO_4 0,005		Мелкокристаллическая, покрыта овальными впадинами – следы прикрепления пузырьков газа	11,0	6÷7	174,0
27	НСI 0,01		Более гладкая (по сравнению с № 23), усеяна густо расположенными зёрнами разного размера ~ 10÷20 мкм	26,6	-	70,3

каплевидных кристаллов резко выраженных на фоне шероховатой основы. Количество этих кристаллов растёт с толщиной покрытия. Введение в раствор с трилоном Б малых концентраций HCl (табл. 5.2, образец 11) не меняет характер поверхности, на ней присутствуют каплевидные кристаллы. Также не меняется поверхность более тонких осадков при введении в раствор с трилоном Б серной кислоты (табл. 5.2, образец 9), а при увеличении толщины осадка (табл. 5.2, образец 10) поверхность приобретает зернистую структуру.

В случае винной кислоты с увеличением толщины покрытия степень гладкости уменьшается (рис. Б.14–Б.17, приложение Б; табл. 5.2, образцы 12–17). Текстура в покрытиях большей толщины выражена более явно.

Для матовых покрытий большой толщины, полученных из электролитов с лимонной кислотой (рис. Б.4, рис. Б.12, приложение Б; табл. 5.2, образцы 20, 21), характерна крупная структура, состоящая из кристалликов изомерной формы. Матовые осадки малой толщины, полученные в присутствии этого лиганда (рис. Б.11, приложение Б; табл. 5.2, образец 19) обладают мелкокристаллической пористой структурой. На фоне мелкокристаллической структуры блестящих покрытий в случае цитрат-иона (рис. Б.10, приложение Б; табл. 5.2, образец 18) есть текстура.

Результаты измерений, приведенные в таблице 5.3, показывают, что микротвёрдость осадков сильно зависит от состава электролита. Микротвёрдость матовых покрытий (образцы 1, 10–12) меньше, чем блестящих (образцы 2–9). При увеличении толщины покрытия микротвёрдость растёт (табл. 5.3, образцы 3–6). По влиянию на величину микротвёрдости изученные добавки можно расположить в следующий ряд:



Как видно из таблицы 5.2, микрорельеф поверхности как матовых, так и блестящих медных слоёв соответствует высокой степени чистоты.

Таблица 5.3

**Влияние природы добавок на микротвёрдость осадков меди, полученных из растворов состава (моль/дм³):
0,125 Cu(NO₃)₂; x HNO₃; добавка.**

№	Добавка, моль/дм ³	pH _{до}	BT _к Cu, %	j_k , А/дм ²	δ , мкм	d ₂₀ , мкм	H ₂₀ , кг/мм ²	d ₅₀ , мкм	H ₅₀ , кг/мм ²
1	0,0025 K ₄ P ₂ O ₇	0,9	99,6	2,0	26,5	19,5	97,7	29,8	103,7
2	0,01 уксусная кислота	1,5	74,4	2,0	20	-	-	18,3	277,2
3	0,25 уксусная кислота	1,4	72,5	2,0	19	-	-	20,7	216,4
4	0,25 уксусная кислота	1,4	75,3	2,0	30	-	-	17,7	296,3
5	0,005 трилон Б	0,9	43,7	2,0	5,0	-	-	23,7	165,0
6	0,005 трилон Б	0,9	46,5	2,0	19,0	-	-	18,3	277,2
7	0,02 винная кислота	1,5	81,2	4,0	22,0	11,1	302,0	17,5	302,1
8	0,02 винная кислота	1,4	83,5	4,0	33,0	-	-	15	411,0
9	0,005 лимонная кислота	0,9	42,0	2,0	6,0	14,7	172,0	22,7	180,3
10	0,005 лимонная кислота	1,7	89,4	2,0	6,0	Распльвчатые отпечатки			
11	0,01 лимонная кислота	1,7	99,6	2,0	26,5	-	-	17,5	302
12	0,01 лимонная кислота	1,7	94,0	3,0	28,0	-	-	18,8	262

Энергетические спектры характеристического излучения и матовых, и блестящих медных осадков (рис. А.5–А.7, приложение А) показывают, что изучаемые осадки на 100 % состоят из меди.

5.2. Низкоконцентрированные растворы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ для матового и блестящего меднения

На основании проведенных исследований можно сформулировать принципы создания низкоконцентрированных нитратных электролитов меднения [176]:

- для получения матовых покрытий в нитратном электролите следует практически полностью устранить реакцию восстановления нитрат-ионов – $\text{ВТ}_k\text{Cu}=80\div 100\%$;
- для получения блестящих покрытий в этом электролите – устранить частично реакцию восстановления нитрат-ионов – $\text{ВТ}_k\text{Cu}=50\div 75\%$.

При электрохимическом осаждении меди в кислом сульфатном электролите низкие концентрации Cu^{2+} неприемлемы, так как они позволяют использовать весьма ограниченную плотность тока [61]. Например, при перемешивании верхний предел плотности тока для 0,5 моль/дм³ раствора CuSO_4 лежит при 7 А/дм², а для 0,125 моль/дм³ – при 1 А/дм². В нитратном растворе верхний предел плотности тока для 0,125 моль/дм³ раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ лежит при 5 А/дм². Повышенная кислотность оказывает благоприятное влияние на структуру осадка. Считается, что чем выше кислотность электролита, тем выше предел плотности тока, при которой получают мелкокристаллические осадки.

Практическим результатом выполненных исследований является разработка электролита с низкими концентрациями нитрата меди и трилона Б [177], который позволяет получать блестящие медные покрытия разных оттенков (в зависимости от толщины покрытия). Состав раствора (моль/дм³): 0,125 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 0,25 HNO_3 + 0,05 трилон Б. Получение качественных блестящих медных покрытий из разработанного нитратного электролита

достигается при следующих условиях электролиза: катодная плотность тока $2\div 4$ А/дм², температура $288\div 298$ К, постоянное перемешивание раствора. Электролит был внедрён на ЧП «Экспо-ремонтаж» (г. Жёлтые Воды Днепропетровской области) в технологический процесс получения гальванопокрытий меди.

Преимущество блестящих гальванопокрытий по сравнению с обычными матовыми покрытиями, за исключением некоторых специфических случаев, очевидно [178]:

1) устраняется опасность оголения покрытых мест во время механической полировки, особенно мест, находящихся на углах и выступах покрытых деталей;

2) экономия меди;

3) значительно сокращается число технологических операций, особенно в тех случаях, когда полируемое электропокрытие составляет промежуточный слой или подслой;

4) ванны блестящих гальванопокрытий чаще всего работают при более высоких плотностях тока, что способствует интенсификации процесса;

5) блестящие покрытия чаще всего имеют более высокую микротвёрдость и износостойкость по сравнению с матовыми покрытиями.

Разработан также состав низкоконцентрированного нитратного электролита для матового меднения с добавкой пирофосфата калия (моль/ дм³): $0,125 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 + 0,25 \text{ HNO}_3 + 0,025 \text{ K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [179]. Электролиз проводится при условиях: катодная плотность тока $2\div 6$ А/дм²; температура $288\div 298$ К, постоянное перемешивание раствора.

Результаты исследований показали, что для получения блестящих медных покрытий хорошего качества из нитратных растворов в состав последних можно вводить также винную или лимонную кислоту. Составы рекомендуемых нитратных растворов блестящего меднения следующие (моль/дм³):

1. $0,125 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 + 0,03 \text{ HNO}_3 + 0,02$ винная кислота;

2. $0,125 \text{ Cu(NO}_3)_2 + 0,25 \text{ HNO}_3 + 0,015$ лимонная кислота.

Из исследованных добавок для качественного матового меднения можно рекомендовать H_2SO_4 , HCl и лимонная кислота. Составы рекомендуемых нитратных растворов матового меднения следующие (моль/дм³):

1. $0,125 \text{ Cu(NO}_3)_2 + 0,25 \text{ HNO}_3 + 0,125 \text{ H}_2\text{SO}_4$;

2. $0,125 \text{ Cu(NO}_3)_2 + 0,25 \text{ HNO}_3 + 0,1 \text{ HCl}$;

3. $0,125 \text{ Cu(NO}_3)_2 + 0,01 \text{ HNO}_3 + 0,015$ лимонная кислота.

Как видно из состава нитратных растворов матового и блестящего меднения, они отличаются простотой приготовления и эксплуатации. Варьируя величину pH раствора в случае лимонной кислоты можно получать либо матовые, либо блестящие покрытия.

Микротвёрдость осадков меди в нитратном электролите составляет $75 \div 300 \text{ кг/мм}^2$, т.е. примерно такая же, как и покрытий, полученных из сернокислых и цианистых электролитов с добавками. Рассеивающая способность нитратных электролитов меднения соизмерима с рассеивающей способностью борфторатных и сульфатных электролитов. Микрошероховатость, измеренная при толщине осадка $\sim 30 \text{ мкм}$, остаётся низкой при повышении плотности тока.

Таким образом, преимуществами низкоконцентрированных нитратных электролитов меднения с добавками можно назвать:

- меньшую токсичность электролитов на основе нитрата меди и вводимых добавок за счёт их низких концентраций;
- простота приготовления и стабильность в работе нитратных электролитов позволяют быстро освоить их в производственных условиях;
- повышение производительности за счёт увеличения скорости осаждения меди из нитратных электролитов меднения;
- в целом внутренние напряжения в нитратных электролитах меднения ниже, чем в применяемых в промышленности;

- эксплуатация электролитов не требует установки дополнительных вытяжных устройств, т.к. в присутствии добавок скорость побочного процесса уменьшается или близка к нулю и газообразные продукты восстановления азотсодержащих компонентов не выделяются. Образование паров азотной кислоты в рекомендуемых растворах практически отсутствует;

- экономия материалов, уменьшение уноса компонентов электролитов и снижение экологической нагрузки на окружающую среду.

Выводы к разделу 5

1. Рентгенографические исследования медных осадков, выделенных из нитратного электролита в присутствии исследуемых лигандов, показали, что параметры решётки матовых осадков практически совпадают с параметрами решётки меди особой чистоты класса ВЗ. Энергетические спектры характеристического излучения матовых и блестящих медных осадков показывают, что изучаемые осадки на 100 % состоят из меди.

2. Результаты исследований, проведенных методами радиоактивных индикаторов, рентгенографии и электронной микроскопии, позволяют сделать вывод, что механизм образования блестящих слоёв связан с адсорбцией добавок и их комплексов на поверхности катода и включением комплексов в кристаллическую решётку, что вызывает направленность роста медного осадка и образование текстур.

3. Показано, что микротвёрдость осадков сильно зависит от состава электролита. Матовые покрытия имеют более низкую микротвёрдость, чем блестящие. По влиянию на величину микротвёрдости изученные лиганды можно расположить в следующий ряд:

$K_4P_2O_7$ < уксусная кислота < трилон Б < лимонная кислота < винная кислота.

4. Для блестящего меднения предложен и внедрён в технологический процесс раствор (моль/дм³): $0,125 Cu(NO_3)_2 + 0,25 HNO_3 + 0,05$ трилон Б. Получение блестящих медных покрытий из раствора достигается при следующих условиях электролиза: катодная плотность тока $2 \div 4$ А/дм², температура $288 \div 298$ К, постоянное перемешивание раствора.

5. Разработан состав низкоконцентрированного нитратного раствора для матового меднения (моль/дм³): $0,125 Cu(NO_3)_2 + 0,25 HNO_3 + 0,025 K_4P_2O_7$. Процесс проводится при условиях: катодная плотность тока $2 \div 6$ А/дм²; температура $288 \div 298$ К, постоянное перемешивание раствора.

Основные научные результаты, приведенные в разделе, опубликованы в [172, 173, 175–179].

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

На основании исследований химических процессов при электролизе низкоконцентрированных растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ решена научная задача – установлены физико-химические закономерности участия добавок различной природы в процессе разряда-ионизации меди в растворах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, что позволяет получать осадки с заданными свойствами.

1. Установлен стадийный механизм разряда-ионизации меди в растворах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, протекающий с образованием аква-ионов $\text{Cu}(\text{I})$, которые накапливаются в приэлектродном слое, или соединения Cu_2O на поверхности электрода, в зависимости от поляризующего тока, и влияние на эти процессы побочных реакций восстановления ионов NO_3^- . Разряд-ионизация меди в низкоконцентрированных растворах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ без добавок является диффузионно-контролируемым процессом.

2. В зависимости от влияния исследуемых добавок на протекание побочных процессов восстановления ионов NO_3^- они условно разделены на две группы: первая группа – добавки, которые позволяют полностью устранить побочные реакции: $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, HCl , H_2SO_4 , лимонная кислота и вторая группа – уксусная, винная и лимонная кислоты, трилон Б, которые частично устраняют протекание побочных реакций. Лимонная кислота является универсальной добавкой к раствору нитрата, потому что в зависимости от значения pH раствора по-разному устраняет протекание побочных процессов: при $\text{pH}=0,9$ – частично, а при $\text{pH}=1,7$ – полностью.

3. Необходимым условием получения качественных плотных слоёв меди является отрицательный локальный температурный эффект. Величина локального температурного эффекта на границе раздела “металл-раствор” в низкоконцентрированных нитратных растворах существенно зависит от природы аниона и растёт в ряду: $\text{NO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{ЭДТА}^{4-} > \text{Cl}^-$.

4. Комплексообразование ионов Cu^{2+} с исследованными добавками в объёме раствора или на поверхности катода является одним из основных факторов, изменяющих механизм процесса электроосаждения меди из

низкоконцентрированных нитратных растворов: адсорбция добавок или комплексов на поверхности катода и их участие в процессе электровосстановления меди обуславливают включения комплексов в кристаллическую решётку. Комплексы добавок второй группы в большей мере включаются в медные покрытия.

5. Медь, электроосаждённая из растворов без добавок, содержит включения ионов NO_3^- , NO_2^- и NH_4^+ . Введение добавок первой группы полностью устраняет включение в осадки меди ионов NO_3^- . Основным условием улучшения блеска медных покрытий в нитратных растворах с добавками второй группы является образование смешанных комплексов Cu с добавками и ионами NH_4^+ , которые образуются при восстановлении ионов NO_3^- .

6. Разработаны и защищены 2 патентами Украины на полезную модель составы низкоконцентрированных нитратных растворов, которые позволяют получать качественные матовые и блестящие покрытия. Электролит для получения блестящих медных покрытий внедрён в производство.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елинек Т. В. Успехи гальванотехники. Обзор мировой специальной литературы за 2008-2009 годы. / Т. В. Елинек // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2010. – № 4. – С. 9–17.
2. Берсирова О. Л. Электрохимическое формование функциональных покрытий для микроэлектроники: дис. ... доктора тех. наук: 05.17.03 / Берсирова Оксана Леонидовна. – К., 2011. – 459 с.
3. Bockris J. O. Modern electrochemistry, vol. 1. Ionics / J. O. Bockris, A. Reddy. – Kluwer, 2002. – 825 p.
4. Bockris J. O. Modern electrochemistry, vol. 2. Electrodeics / J. O. Bockris, A. Reddy. – Kluwer, 2002. – 817 p.
5. Блестящие электролитические покрытия / Под ред. Ю. Ю. Матулиса. – Вильнюс: Минтис, 1969. – 612 с.
6. Афанасьев Г. Ф. Влияние катионов и анионов на электроосаждение меди / Г. Ф. Афанасьев, А. И. Кокошко, О. В. Швайка // Збірн. наук. праць ЛНАУ. – 2008. – № 91. – С. 26–30.
7. Девяткина Т. И. Особенности гальванического меднения алюминиевых сплавов / Т. И. Девяткина, Т. В. Маркова, В. В. Рогожин // Труды Нижегородского гос. техн. ун-та имени Р. Е. Алексеева. – 2013. – № 2 (99). – С. 237–245.
8. Афанасьев Г. Ф. Влияние ионов и органических добавок на распределение и свойства медных покрытий, полученных из сульфатного электролита / Г. Ф. Афанасьев, Е. А. Олейник // Збірн. наук. праць ЛНАУ. – 2010. – № 93. – С. 25–28.
9. Артамонов В. П. О влиянии хлора на катодную поляризацию в сернокислых растворах меди / В. П. Артамонов, А. В. Помосов // Электрохимия. – 1976. – Т. 12, № 8. – С. 1331–1333.
10. Electrolyte influence on the electrochemical growth of oxides on lead: Effect of fluoride in sulfuric acid / R. Amadelli, A. B. Velichenko, S. Valcher [et. al.] // Proc. 50th ISE Meeting. – Pavia (Italy). – 1999. – P. 724.

11. Прикладная электрохимия. Изд. 3-е. / Под ред. А. Л. Ротиняна. – Л.: «Химия», 1974. – 536 с.
12. Зарецкий С. А. Технология электрохимических производств / С. А. Зарецкий, В. Н. Сучков, В. А. Шляпников. – М.: «Высшая школа», 1970. – 424 с.
13. О влиянии микроколичеств органических комплексообразователей на кинетику электровосстановления металлов. I. Катодное выделение меди в присутствии бензотриазола / Ю. М. Лошкарёв, В. А. Омельченко, В. Ф. Варгалюк [и др.] // Электрохимия. – 1974. – Т. 10, вып. 5. – С. 723–727.
14. Исследование процесса электроосаждения меди в присутствии ПАВ / Н. О. Джакипбекова, С. А. Сакибаева [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 10 (ч. 3). – С. 539–542.
15. Лошкарёв М. А. О некоторых закономерностях влияния поверхностно-активных веществ на электродные процессы / М. А. Лошкарёв // Электрохимия. – 1977. – Т. 13, вып. 5. – С. 715–720.
16. Лошкарёв Ю. М. Образование адсорбированных комплексов металлов с органическими лигандами в ДЭС / Ю. М. Лошкарёв, Л. И. Машкова // Электрохимия. – 1976. – Т. 12, вып. 8. – С. 1338–1339.
17. Лошкарёв Ю. М. Электроосаждение металлов и сплавов в присутствии поверхностно-активных веществ / Ю. М. Лошкарёв // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1992. – Т. 33, № 9. – С. 1023–1027.
18. Трофименко В. В. Электрохимическая кристаллизация / В. В. Трофименко // Вопросы химии и хим. технологии. – 2003. – № 5. – С. 172–174.
19. Влияние адсорбции глицинатных комплексов меди и никеля на процесс их электрохимического восстановления / С. В. Иванов, П. А. Манорик, И. В. Троцюк, Т. И. Глушко // Укр. хим. журн. – 1991. – Т. 57, № 11. – С. 1144–1149.

20. Иванов С. В. Механизм влияния глицина на электровосстановление ионов никеля / С. В. Иванов // Укр. хим. журн. – 1992. – Т. 58, № 8. – С. 665–669.

21. Варгалюк В. Ф. О мостиковом механизме ускоряющего действия анионов карбоновых кислот при электровосстановлении катионов металлов / В. Ф. Варгалюк, Ю. М. Лошкарёв, В. С. Иванко // Электрохимия. – 1980. – Т. 16, вып. 3. – С. 275–279.

22. Яворський В. Т. Електрохімічне нанесення металевих, конверсійних та композиційних покриттів: [навч. посіб.] / В. Т. Яворський, О. І. Кунтий, М. С. Хома. – Львів: Вид-во держ. ун-ту «Львівська політехніка», 2000. – 216 с.

23. Бяллезор С. Г. К вопросу о механизме электроосаждения меди из растворов, содержащих трилон Б / С. Г. Бяллезор, Э. Т. Сконэцки // Электрохимия. – 1980. – Т. 16, вып. 14. – С. 602–606.

24. Левин А. И. К вопросу о механизме электроосаждения металлов из растворов их простых и комплексных солей / А. И. Левин // Журн. общ. химии. – 1957. – Т. 27, вып. 7. – С. 1748–1753.

25. Лежава Т. И. Влияние адсорбции анионов на процесс разряда ионов меди / Т. И. Лежава, Б. В. Цанава, М. П. Кикабидзе // Тезисы VII конф. «Двойной слой и адсорбция на твёрдых электродах». – Тарту, Эстония. – 1985. – С. 190–192.

26. Варгалюк В. Ф. Исследование влияния полифункциональных органических добавок на процесс электроосаждения меди и цинка из пироосфатных растворов / В. Ф. Варгалюк, В. С. Иванко, Е. В. Ефименко // Вісник ХНУ. – 2005. – № 648. – С. 255–257.

27. Комплексообразование ионов меди и цинка в растворах с акриламидом, винной и аспарагиновой кислотами / В. С. Иванко, В. Ф. Варгалюк, Е. В. Ефименко, Т. В. Лукьяненко // Вопросы химии и хим. технологии. – 2004. – № 1. – С. 26–28.

28. Бек Р. Ю. Некоторые вопросы кинетики и механизма электроосаждения металлов из водных растворов комплексных соединений / Р. Ю. Бек // Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. химия. – 1976. – Вып. 2, № 4. – С. 118–130.

29. Dini J. W. Electrodeposition: the materials science of coatings and substrates / J. W. Dini. – William Andrew Publishing, New York, 1993. – 237 p.

30. Ньюмен Дж. Электрохимические системы / Дж. Ньюмен. – М.: Мир, 1977. – 463 с.

31. Особенности влияния комплексообразования на эффект миграции / Р. Ю. Бек, Т. Е. Цупак, Л. И. Бородихина, Зуй Ши Нгуен // Электрохимия. – 1983. – Т. 19. – С. 1149–1155.

32. Иванова Н. Д. Электровосстановление цинка из фторсодержащих электролитов / Н. Д. Иванова, А. В. Городыский, Т. С. Псарёва // Укр. хим. журн. – 1984. – Т. 50. – С. 1071–1076.

33. Особенности массопереноса в ацетатных растворах никелирования / Р. Ю. Бек, Т. Е. Цупак, Зуй Ши Нгуен, Л. И. Бородихина // Электрохимия. – 1985. – Т. 21, вып. 9. – С. 1190–1193.

34. О влиянии водорода на массоперенос и значение рН прикатодного слоя в ацетатном электролите никелирования / Р. Ю. Бек, Т. Е. Цупак, Зуй Ши Нгуен, Л. И. Бородихина // Электрохимия. – 1985. – Т. 21, вып. 10. – С. 1346–1357.

35. Харкац Ю. И. Роль миграционного тока и комплексообразования в ускорении ионного транспорта в электрохимических системах / Ю. И. Харкац // Электрохимия. – 1988. – Т. 24, вып. 2. – С. 178–183.

36. Ингибирование электродных процессов адсорбированными комплексами. II / Ю. М. Лошкарёв, В. Ф. Варгалюк, В. А. Омельченко [и др.] // Электрохимия. – 1986. – Т. 12, вып. 5. – С. 803–806.

37. Электроосаждение меди из растворов различного состава / О. В. Долгих, Н. В. Соцкая, Ву Тхи Зуен, Л. В. Сапронова // Вопросы химии и хим. технологии. – 2005. – № 4 (1). – С. 178–181.

38. Рогожников Н. А. Учёт адсорбции при интерпретации механизма электроосаждения металлов из комплексных электролитов. Влияние положения лигандов и комплексных ионов в плотном слое на порядки реакции / Н. А. Рогожников // *Электрохимия*. – 2007. – Т. 43, вып. 2. – С. 228–233.

39. Юзькова В. Д. Вплив адсорбції на поведінку електрохімічних систем в гальваностатичному режимі / В. Д. Юзькова, М. М. Ткачук, В. В. Нечипорук // *Вопросы химии и хим. технологии*. – 2009. – № 2. – С. 155–159.

40. Bard A. I. *Electrochemical methods*. / A. I. Bard, L. R. Faulkner // New York: Willey, 1980. – 762 p.

41. Wopshall R. H. Effects of adsorption of elektroaktive species in stationary electrode polarographic / R. H. Wopshall, I. Shain // *Anal. Chem.* – 1976. – V. 39, № 13. – P. 1514–1527.

42. Diyuchuk V. V. Volammetry investigation of the interphase CdSb – electrolyte / V. V. Diyuchuk, I. M. Cobasa // *Materials XIV International Conference Physics and technology of thin films and nanosystems, 20–25 May 2013, Ivano–Frankivsk*. – P. 538.

43. Brdicka R. Uber die Adsorption des Reduzierten methylblaus und der tropfenden Quecksilberelectrode / R. Brdicka // *Z. Electrochem.* – 1942. – V. 48, № 5. – S. 278–288.

44. Husyak N. B. Spectral and Electrochemical Properties of Some Polymethine Dyes / N. B. Husyak, I. M. Cobasa // *VII International Scientific Conference in chemistry, 2–7 June 2013, Kyiv*. – P. 98.

45. Brdicka R. Uber das polarographische Verhalten des Lactoflavins. I. Die Bestimmung der Redoxpotentiale. / R. Brdicka, E. Knobloch // *Z. Electrochem.* – 1941. – V. 47, № 10. – S. 721–728.

46. Some virtues of differential pulse polarography in examining adsorbed reactants / F. C. Anson, J. B. Flanagan, K. Takahaschi, A. Yamada // *J. Electroanal. Chem.* – 1976. – V. 67, № 2. – P. 253–259.

47. Flanagan J. B. Reactant adsorption in differential pulse polarography. Effects of adsorptive depletion of reactant, non-linear adsorption isotherm and uncompensated resistance / J. B. Flanagan, K. Takahaschi, F. C. Anson // *J. Electroanal. Chem.* – 1977. – V. 81, № 2. – P. 261–273.

48. Bond A. M. Modern polarographic methods in analytical chemistry / A. M. Bond // New York; Basel: Marcel Dekker Inc., 1978. – 448 p.

49. Сурвила А. А. Электродные процессы в системах лабильных комплексов металлов: Монография / А. А. Сурвила. – Вильнюс: Мокслас, 1989. – 141 с.

50. Скнар І. В. Вплив деяких органічних добавок, що містять сульфур, на фізико-механічні властивості нікелевих гальванопокриттів, отриманих із метансульфонових електролітів / І. В. Скнар, Ф. Й. Данилов // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2009. – № 1. – С. 115–119.

51. Состав, структура и коррозионно-электрохимические свойства осадков хрома, получаемых из Cr (III) электролитов в присутствии муравьиной кислоты и её производных / Л. Н. Выходцева, А. А. Адигарян, Е. Н. Лубнин [и др.] // *Электрохимия.* – 2004. – Т. 40, № 4. – С. 435–442.

52. Структура та властивості мідних покриттів, електроосаджених із сульфатнокислих розчинів, що містять акрилову кислоту та акриламід / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. В. Стець, О. К. Балалаєв // *Укр. хим. журн.* – 2013. – Т. 79, № 3. – С. 51–58.

53. Бек Р. Ю. Особенности электроосаждения металлов из растворов с малым избытком лиганда / Р. Ю. Бек // *Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. химия.* – 1977. – Вып. 3, № 7. – С. 68–76.

54. Кублановский В. С. Влияние комплексообразования на механизм электродных процессов / В. С. Кублановский, В. Н. Белинский, Т. С. Глушак // *Электродные процессы при катодном осаждении и анодном растворении металлов.* – К.: Наукова думка, 1980. – С. 35–41.

55. Лежава Т. И. Влияние пирофосфат-ионов на механизм разряда-ионизации меди в кислых сульфатных растворах / Т. И. Лежава, Б. В. Цанава, М. П. Кикабидзе // Электрохимия. – 2003. – Т. 39, № 9. – С. 1089–1096.

56. Дикова Б. М. Влияние нитрат-иона на катодный процесс при меднении из этилендиаминового электролита / Б. М. Дикова, Н. Т. Кудрявцев // Защита металлов. – 1969. – Т. 5, № 1. – С. 110–114.

57. Смирнова Т. Г. Интенсификация электролитических процессов нанесения металлопокрытий / Т. Г. Смирнова. – М.: Изд. ДНТП, 1970. – 66 с.

58. Озола Э. А. Некоторые особенности электроосаждения меди из сернокислых электролитов с низкой концентрацией меди и повышенной концентрацией кислоты / Э. А. Озола, Б. О. Озолия, Б. А. Пурин // Изв. АН Латв. ССР. Сер. химия. – 1978. – № 4. – С. 439–444.

59. Григин А. П. Предельный ток осаждения меди из раствора сульфата меди и азотной кислоты в условиях естественной конвекции / А. П. Григин, А. Д. Давыдов // Электрохимия. – 2003. – Т. 39, № 6. – С. 732–737.

60. Феттер К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – М.: Химия, 1967. – 387 с.

61. Донченко М. И. Комплексообразование как причина ускорения электроосаждения меди в нитратных электролитах / М. И. Донченко, В. З. Барсуков, Т. И. Мотронюк // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2001. – Т. 9, № 2. – С. 16–21.

62. Володин Г. Ф. Об ускоряющей роли нитрат-ионов при электроосаждении меди / Г. Ф. Володин, Л. Н. Сигал, Ю. М. Тюрин // Изв. высш.учеб.зав. – 1989. – Т. 32, № 11. – С. 64–66.

63. Влияние побочного процесса на скорость осаждения меди в нитратных электролитах / Ю. Я. Гуревич, М. И. Донченко, Т. И. Мотронюк [и др.] // Электрохимия. – 1989. – Т. 25. – С. 784–787.

64. Сокирко А. В. Электромиграционное сопряжение процессов осаждения катионов металла и восстановления анионов в кислых растворах

/ А. В. Сокирко, Ю. И. Харкац // Электрохимия. – 1989. – Т. 25. – С. 1299–1305.

65. Сокирко А. В. Расчёт диффузионно-миграционных токов в задаче о параллельном электроосаждении металлов и восстановлении анионов в системах с произвольными зарядностями ионов / А. В. Сокирко, Ю. И. Харкац // Электрохимия. – 1989. – Т. 25. – С. 1306–1312.

66. Сокирко А. В. Влияние рекомбинации OH^- и H^+ -ионов внутри диффузионного слоя на протекание параллельных электродных реакций / А. В. Сокирко, Ю. И. Харкац // Электрохимия. – 1990. – Т. 26, вып.1. – С. 36–42.

67. Сокирко А. В. О возможном механизме увеличения предельного тока электроосаждения меди из нитратных растворов / А. В. Сокирко, Ю. И. Харкац // Электрохимия. – 1990. – Т. 26, вып.1. – С. 43–47.

68. Бек Р. Ю. Эффекты электромиграции и взаимодействия потоков разряжающихся ионов при электроосаждении металлов из комплексных электролитов/ Р. Ю. Бек, Т. Е. Цупак, Л. И. Шураева // Электрохимия. – 1998. – Т. 2. – С. 182–186.

69. Харкац Ю. И. Зависимость предельного диффузионно-миграционного тока от степени диссоциации электролита / Ю. И. Харкац // Электрохимия. – 1988. – Т. 24. – С. 539–543.

70. Кварацхелия Р. К. Электрохимическое восстановление кислородных соединений азота / Р. К. Кварацхелия. – Тбилиси: Мецниереба, 1978. – 113 с.

71. Кварацхелия Р. К. К вопросу о механизме восстановления нитрат-иона на медном катоде // Р. К. Кварацхелия // Сообщ. АН Груз. ССР. Сер. химия. – 1968. – № 3. – С. 631–636.

72. Росенене Р. К. Исследование электродных процессов, происходящих при электроосаждении меди из нитратных растворов: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Регина Клеменсовна Росенене. – Вильнюс, 1979. – 24 с.

73. Ямпольский А. М. Меднение и никелирование / А. М. Ямпольский. – Л.: Машиностроение, 1977. – 163 с.

74. Федорцов Л. И. Нитратный электролит для меднения деталей / Л. И. Федорцов // Технология и организация производства. – 1986. – № 1. – С. 40–41.

75. А. с. 1006547 СССР, МКИ³ С 25 Д 3/38. Электролит меднения / М. И. Донченко, З. В. Соловей, Л. И. Антропов, Т. И. Мотронюк (СССР). – № 333505/22-02; заявл. 03.06.81; опубл. 23.03.83, Бюл. № 11.

76. А. с. 1303632 СССР, МКИ³ С 25 Д 3/38. Электролит меднения стали / Л. И. Антропов, М. И. Донченко, Т. И. Мотронюк, З. В. Соловей, Н. Ю. Михацкий (СССР). – № 3816865/22-02; заявл. 27.11.84; опубл. 15.04.87, Бюл. № 14.

77. Электроосаждение катодных покрытий из некомплексных растворов на металлы, способные к пассивации / Л. И. Антропов, М. И. Донченко, Т. И. Мотронюк, О. Г. Срибная // Труды 37-го Совещания Международного Электрохимического Общества. – М.: ВИНТИ. – 1986. – Т. 2. – С. 13–15.

78. Росенене Р. К. Электроосаждение меди из нитратных электролитов / Р. К. Росенене, А. М. Молчадский, С. П. Пилите // В сб. «Теория и практика электроосаждения металлов и сплавов». – Пенза, 1976. – С. 97–108.

79. А. с. 436885 СССР, МКИ С 23 В 5/20. Электролит меднения / Ю. Ю. Матулис, С. П. Пилите, А. М. Молчадский, Р. К. Витко (СССР). – № 1679960/22-1; заявл. 12.07.71; опубл. 25.07.74, Бюл. № 27.

80. Плохов С. В. Физико-химические закономерности редуцирования ионов тяжёлых металлов из низкоконцентрированных водных растворов электрохимических производств: дис. ... докт. техн. наук: 05.17.03 / Плохов Сергей Владимирович. – Нижний Новгород, 2004. – 376 с.

81. Манохина Н. А. О возможности снижения выбросов тяжёлых металлов в гальваническом производстве / Н. А. Манохина, С. Г. Шестак // Безопасность жизнедеятельности. – 2007. – № 10. – С. 47–49.

82. Селиванов В. Н. Особенности, закономерности электроосаждения металлов из электролитов-коллоидов и технологические решения: дис. ...

докт. техн. наук: 05.17.03 / Селиванов Валентин Николаевич. – Новочеркасск, 2002. – 307 с.

83. Богданченко В. А. Низкоконцентрированные электролиты-коллоиды никелирования / В. А. Богданченко, В. И. Балакай // Изв. вузов Северо-Кавказского региона. Техн. науки. – 2003. – № 1. – С. 51–54.

84. Балакай В. И. Разработка низкоконцентрированного электролита блестящего никелирования / В. И. Балакай, Л. В. Кириенко // Современные электрохимические технологии «СЭХТ-2002»: сб. статей по материалам Всероссийской конф-ции, 23-30 июня 2002 г. – Саратов: СГТУ, 2002. – С. 30–34.

85. Цупак Т. Е. Некоторые закономерности электроосаждения никеля из разбавленных растворов / Т. Е. Цупак, Н. И. Коптева, О. Н. Васюткина // Прикладная электрохимия. Гальванотехника: Межвуз. сб. – Казань: КХТИ, 1988. – С. 60–64.

86. Пеганова Н. В. Электроосаждение никеля из разбавленного ацетатно-хлоридного электролита в импульсном режиме / Н. В. Пеганова, Т. Е. Цупак // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2007. – Т. 15, № 4. – С. 18–24.

87. Курнакова Н. Ю. Закономерности электроосаждения никеля из низкоконцентрированного хлоридного электролита: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.03 / Курнакова Наталья Юрьевна. – Новочеркасск, 2009. – 144 с.

88. Шайдурова Г. И. Комплексные исследования бесцианистых электролитов и покрытий на их основе / Г. И. Шайдурова, И. Л. Васильев, В. Н. Тетенев // Экология и промышленность России. – 2007. – № 11. – С. 39–41.

89. Шайдурова Г. И. Бесцианистые электролиты и гальванохимические покрытия на их основе / Г. И. Шайдурова, И. Л. Васильев, В. Н. Тетенев // Экология и промышленность России. – 2005. – № 11. – С. 19–20.

90. Антихович И. В. Электрохимическое осаждение никеля из ацетатных электролитов / И. В. Антихович, А. А. Черник, И. М. Жарский // Вопросы химии и хим. технологии. – 2011. – № 4 (11). – С. 31–33.

91. Рогожин В. В. Особенности электроосаждения никелевых покрытий из разбавленных аммиачно-цитратных растворов / В. В. Рогожин, Е. Ю. Ананьева, М. Г. Михаленко // Труды Нижегородского гос. техн. ун-та имени Р. Е. Алексеева. – 2013. – № 2. – С. 245–252.

92. Шлугер М. А. Низкоконцентрированный электролит хромирования с твёрдой катализирующей добавкой / М. А. Шлугер, Е. Н. Шувалова // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1992. – № 3–4. – С. 26–32.

93. Данилов А. И. Теория и практика электрокристаллизации / А. И. Данилов, В. Н. Кудрявцев, Ю. М. Полукаров // Электрохимия. – 2008. – Т. 44. – № 6. – С. 667–688.

94. Влияние природы аниона на электроосаждение меди. Сообщение 5. / Д. Н. Грицан, Г. В. Пенцова, А. П. Радченкова, А. П. Краснопёрова, А. А. Правда, Л. П. Клепикова // Вестник Харьковского ун-та. Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах. – 1985. – № 275. – С. 45–50.

95. Казаринов В. Е. Двойной слой и электродная кинетика / В. Е. Казаринов. – М.: Наука, 1981. – 376 с.

96. Пенцова Г. В. Влияние природы аниона на электроосаждение меди. Сообщение 7. / Г. В. Пенцова, А. П. Радченкова, А. А. Правда // Вестник Харьковского ун-та. Ионные равновесия в растворах. – 1988. – № 319. – С. 25–28.

97. Сачко А. В. Оптичні методи аналізу. Навч. посібник / А. В. Сачко, І. М. Кобаса // Чернівці: Рута, 2012. – 160 с.

98. Гершунс А. Л. Фотоколориметрическое определение меди с помощью 2,2' бицинхониновой кислоты / А. Л. Гершунс, А. А. Везубова, Ж. А. Толстых // Изв. высш. учеб. зав. Химия и хим. технология. – 1961. – № 4. – С. 25–28.

99. Martell A. E. Critical Stability Constants. V.1–6 / A. E. Martell, R. M. Smith // New York-London: Plenum Press, 1974–1993.

100. Кобаса І. М. Потенціометричне визначення нітратів у фруктово-овочевій продукції / І. М. Кобаса, І. В. Кондратьєва // Наук. вісник Чернівецького ун-ту. – 2012. – Вип. 658. – Хімія. – С. 112–115.
101. Лурье Ю. Ю. Унифицированные методы анализа вод / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1971. – 374 с.
102. Грицан Д. М. Електротермографічне дослідження кадмію / Д. М. Грицан, Г. Л. Шатровський // Доп. АН УРСР. – 1964. – № 11. – С. 1497–1503.
103. Пентин Ю. А. Физические методы исследования в химии / Ю. А. Пентин, Л. В. Вилков. – М.: Мир, ООО «Изд-во АСТ», 2003. – 683 с.
104. Budde W. L. Analytical mass spectrometry. Strategies for environmental and related applications / W. L. Budde. – American Chemical Society, Washington, D. C., 2001. – 386 p.
105. Мильман Б. Л. Современная масс-спектрометрия: пропорции развития / Б. Л. Мильман, Л. А. Конопелько // Масс-спектрометрия. – 2006. – Т. 3, № 4. – С. 271–276.
106. Nibbering N. M. The role of mass spectrometric methods in ionic reaction mechanistic studies / N. M. Nibbering // Int. J. Mass Spectrom. – 2000. – № 200. – P. 27–42.
107. Лебедев А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии / А. Т. Лебедев. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 493 с.
108. Терентьев П. Б. Масс-спектрометрия в органической химии / П. Б. Терентьев. – М.: Высшая школа, 1979. – 223 с.
109. Основы масс-спектрометрии органических соединений / В. Г. Заикин, А. В. Варламов, А. И. Микая, Н. С. Простаков. – М.: МАИК Наука / Интерпериодика, 2001. – 286 с.
110. Справочник химика: в 6 т. Т. 3: Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. / Гл. ред. Б. П. Никольский. – М.–Л.: Химия, 1964. – 1008 с.

111. Sillen L. G. Stability Constants of Metal Ion Complexes / L. G. Sillen, A. E. Martell // London: Chem. Soc., 1964. – № 17. – 754 p.; 1971. – № 25. – 865 p.
112. Холин Ю. В. Программа «CLINP» / Ю. В. Холин, Д. С. Коняев // Журн. аналит. хим. – 1993. – Т. 48, № 5. – С. 918–922.
113. Холин Ю. В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнезёмов: содержательные модели, математические методы и их приложения / Ю. В. Холин. – Харьков: Фолио, 2000. – 288 с.
114. Scanning Electron Microscopy (part 2), ed. Om Johari. – SEM Inc., AMF O'Hare, 1981. – 576 p.
115. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в 2-х книгах. Книга 2. Пер. с англ. / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин [и др.] – М.: Мир, 1984. – 348 с.
116. Уманский Я. С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я. С. Уманский. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
117. Горелик С. С. Рентгенографический и электроннооптический анализ / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. – М.: Металлургия, 1970. – 109 с.
118. Ваграмян А. Т. Методы исследования электроосаждения металлов / А. Т. Ваграмян, З. А. Соловьёва. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 448 с.
119. Мощенок В. И. Измерение микротвёрдости с наноточностью / В. И. Мощенок, Н. А. Лалазарова, О. Н. Тимченко // Вестник Харьковского нац. автомобильно-дорожного ун-та. Сборн. научн. трудов. – 2008. – № 42. – С. 83–86.
120. Григорович В. К. Твёрдость и микротвёрдость металлов / В. К. Григорович – М.: Наука, 1976. – 230 с.
121. ГОСТ 9.302-88. Покрытия металлические и неметаллические. Методы контроля.

122. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия / Л. И. Антропов. – М.: Высшая школа, 1984. – 519 с.
123. Оше А. И. Поиск единства законов природы (инварианты в природе и их природа) / А. И. Оше. – М.: Общественная польза, 2010. – 292 с.
124. Влияние NO_3^- -ионов на электроосаждение меди / Д. Н. Грицан, Г. В. Пенцова, А. П. Радченкова, Л. М. Платонова // Вестник Харьковского ун-та. Химия. – 1975. – Вып. 6, № 127. – С. 41–46.
125. Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
126. Кинетика и механизм катодного осаждения меди из нитратных электролитов / А. А. Правда, Т. С. Лукашук, В. И. Ларин, А. П. Радченкова // Вісник Харківського нац. ун-ту. – 2013. – № 1085. – Хімія. – Вип. 22 (45). – С. 200–208.
127. Прикладная электрохимия / Под ред. Н. Т. Кудрявцева. – М.: Химия, 1975. – 552 с.
128. Правда А. А. Особенности разряда-ионизации меди из низкоконцентрированных нитратных растворов / А. А. Правда, А. П. Радченкова, В. И. Ларин // Наук. праці Донецького нац. техн. ун-ту. – 2013. – Вип. 1 (20). – С. 82–89.
129. Выход меди по току и свойства покрытий при меднении в нитратных электролитах / Т. И. Мотронюк, Т. Л. Копанецкая, М. И. Донченко, Л. И. Антропов // Журн. прикл. химии. – 1988. – № 3. – С. 503–507.
130. Фрумкин А. Н. Потенциалы нулевого заряда / А. Н. Фрумкин. – М.: Наука, 1979. – 260 с.
131. Клатратообразование при электроосаждении меди из растворов нитрата, содержащих комплексанты / Д. Н. Грицан, Г. В. Пенцова, А. П. Радченкова, А. А. Правда // Доклады АН УССР. Сер. Б. Геол., хим. и биол. науки. – 1987. – № 7. – С. 49–52.

132. Ингибирование реакции восстановления NO_3^- -ионов комплексантами и их инклюзия в электроосаждённую медь / Д. Н. Грицан, Г. В. Пенцова, А. П. Радченкова, А. А. Правда // Журн. прикл. химии. – 1989. – № 1. – С. 33–37.
133. Правда А. А. Роль межионных взаимодействий в нитратном электролите / А. А. Правда, А. П. Радченкова, В. И. Ларин // Тезисы докл. Междун. конф-ции «Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности». – Москва, Россия, 2001. – С. 196.
134. Антропов Л. И. Механизм коррозии меди в нитратных электролитах меднения / Л. И. Антропов, М. И. Донченко, Т. И. Мотронюк // Защита металлов. – 1984. – Т. 20, № 1. – С. 32–38.
135. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе / Р. Пршибил. – М.: Издательство иностранной литературы, 1960. – 580 с.
136. Закономірності електрохімічної поведінки міді в розчинах нітрату з домішками різної природи / А. О. Правда, Г. П. Радченкова, В. І Ларін, О. І. Юрченко // Наук. вісник Чернівецького ун-ту. – 2008. – Вип. 399–400. – С. 140–142.
137. Правда А. А. Влияние комплексообразования на электроосаждение меди из растворов азотнокислой соли / А. А. Правда, А. П. Радченкова, В. И. Ларин // Укр. хим. журн. – 2009. – Т. 75, № 6. – с. 101–105.
138. Мчедлов-Петросян Н. О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах / Н. О. Мчедлов-Петросян. – Х.: Изд-во Харьковского нац. ун-та имени В. Н. Каразина, 2004. – 326 с.
139. Тамм М. Е. Неорганическая химия в 3-х т. Под ред. Ю. Д. Третьякова. Т. 1: Физико-химические основы неорганической химии / М. Е. Тамм, Ю. Д. Третьяков. – М.: Изд. центр «Академия», 2004. – 240 с.
140. Закономерности электроосаждения меди из нитратного электролита в присутствии лигандов / А. А. Правда, А. П. Радченкова,

С. В. Пшеничная, В. И. Ларин // Вісник Харківського нац. ун-ту імені В. Н. Каразіна. Сер. Хімія. – 2001. – № 532, вип. 7 (30). – С. 189–191.

141. Влияние природы аниона на температурный эффект при разряде-ионизации меди из нитратного электролита / А. А. Правда, А. П. Радченкова, В. И. Ларин, Т. С. Лукашук // Третья Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика»: Тезисы докл. – г. Великий Новгород, Россия. – 2013. – С. 129–131.

142. Механізм блискучого і матового міднення з нітратного електроліту з домішкою цитрат-іона / А. О. Правда, Г. П. Радченкова, В. І. Ларін, М. О. Добріян // Дев'ята наук. конф-ція «Львівські хімічні читання»: Тези доповідей. – м. Львів. – 2003. – С. Ф41.

143. Влияние комплексообразования на межфазные процессы ионизации и электроосаждения меди в растворах различного состава / Ларин В. И., Хоботова Э. Б., Правда А. А., Даценко В. В., Добриян М. А. // Сучасні проблеми фізичної хімії: тези доп. III Міжнар. конф-ції. – м. Донецьк. – 2007. – С. 166–167.

144. Влияние природы аниона на электроосаждение меди. Сообщение 3 / Д. Н. Грицан, Г. В. Пенцова, А. П. Радченкова [и др.] // Вестник Харьковского ун-та. Химия комплексных соединений. – 1984. – № 260. – С. 16–22.

145. Studies of complexing additives in electrolytic copper deposits / D. N. Gritsan, G. V. Pentsova, A. P. Radchenkova, A. A. Pravda, A. P. Krasnopiorova] // International Society of Electrochemistry 37th Meeting. – Vilnius, USSR. – 1986. – V.2. – P. 101–103.

146. Правда А. А. Кинетика электроосаждения меди из растворов нитрата в присутствии комплексантов / А. А. Правда, А. П. Радченкова, В. И. Ларин // Вісник Харківського нац. ун-ту імені В. Н. Каразіна. Сер. Хімія. – 2000. – № 495, вип. 6 (29). – С. 157–158.

147. Правда А. А. Электрохимическое поведение меди в нитратном электролите с малой концентрацией комплексантов / А. А. Правда,

А. П. Радченкова, В. И. Ларин // Вісник Харківського нац. ун-ту. – 2005. – № 648. – С. 200–203.

148. Березина С. И. Роль комплексобразования и протонного влияния при электроосаждении металлов / С. И. Березина, Н. В. Гудин // Журн. ВХО. – 1988. – Т. 33, № 3. – С. 282–288.

149. Исследование осадков меди, полученных из нитратного электролита, методом масс-спектрометрии / А. А. Правда, А. П. Радченкова, Л. А. Гамаюнова, В. И. Ларин // Вестник Харьковского ун-та. – 1998. – № 420. – Химия. – С. 108–111.

150. Семёнов Г. А. Применение масс-спектрометрии в неорганической химии / Г. А. Семёнов, Е. Н. Николаев, К. Е. Францева. – Л.: Химия, 1976. – 152 с.

151. Advances in Mass Spectrometry V. 5. / [Ed. by A. Quayle, L. Dorking]. – London: Adlard & Sons, Ltd, 1971. – 763 p.

152. Васильев В. П. Потенциометрическое исследование протолитических равновесий в водных растворах лимонной и винной кислот / В. П. Васильев, В. В. Черникова, Т. Е. Голубева // Химия и хим. технология. – 2001. – Т. 44, вып. 1. – С. 14–17.

153. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений / А. А. Гринберг. – М.-Л.: Химия, 1966. – 631 с.

154. Захаров М. С. Электрохимическое поведение Cu (II) в водных трилонатных растворах / М. С. Захаров, О. В. Девяткова, О. М. Захарова // Химия и хим. технология. – 2004. – Т. 47, вып. 1. – С. 44–47.

155. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена / Н. Шенфельд. – М.: Химия, 1982. – 749 с.

156. Мчедлов-Петросян Н. О. Коллоидные поверхностно-активные вещества: [учебно-методическое пособие] / Н. О. Мчедлов-Петросян, А. В. Лебедь, В. И. Лебедь. – Х.: Изд-во Харьковского нац. ун-та имени В. Н. Каразина, 2009. – 72 с.

157. Горелик С. С. Рекристаллизация металлов и сплавов / С. С. Горелик. – М.: Metallurgy, 1978. – 568 с.
158. Правда А. А. Комплексообразование и электроосаждение блестящих слоёв из нитратного электролита / А. А. Правда, А. П. Радченкова, В. И. Ларин // Вісник нац. техн. ун-ту «ХПІ». – 2007. – № 31. – С. 100–103.
159. Применение атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной с индуктивно-связанной плазмой спектрометрии для контроля состава травильных растворов и электролитов / Юрченко О. И., Добриян М. А., Черножук Т. В., Правда А. А. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2011. – № 4 (2). – С. 298–299.
160. Скорчелетти В. В. Теоретическая электрохимия / В. В. Скорчелетти. – Л.: Химия, 1974. – 567 с.
161. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа / З. Галюс. – М.: Мир, 1974. – 552 с.
162. Хёлль В. Х. Теория образования поверхностных комплексов и её применение для описания многокомпонентных сорбционных динамических систем / В. Х. Хёлль, А. И. Калиничев // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 4. – С. 383–404.
163. Лукащук Т.С. Вплив добавок карбонових кислот на механізм осадження міді з низькоконцентрованих нітратних розчинів / Т.С. Лукащук, А. О. Правда, В. І. Ларін // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: зб. наук. праць. – Харків: НТУ «ХПІ», 2015. – С. 208–209.
164. Берсирова О. Л. Электроосаждение серебра / О. Л. Берсирова, С. В. Бык, В. С. Кублановский – К.: МИЦ «Мединформ», 2013. – 168 с.
165. Influence of The BPC electrolyte composition on the anodic behavior and corrosion stability of silver coatings / O. Bersirova, S. Bik, L. Anufryiev, V. Kublanovsky // Physicochemical Mechanics of Materials. – 2006. – № 5. – P. 663–667.

166. Сурвилене А. Влияние температуры на образование оксидов в системе Cu/Cu (II) – этилендиамин с недостатком лиганда / А. Сурвилене, А. Сурвила // Электрохимия. – 2002. – Т. 38, № 11. – С. 1345–1348.

167. Кублановский В. С. Составляющие энергии активации электрохимического восстановления палладия (II) из глицинатного электролита / В. С. Кублановский, В. Н. Никитенко, Н. В. Чёрненькая // Укр. хим. журн. – 2002. – Т. 68, № 4. – С. 72–74.

168. Pravda A. A. Electrodeposition of the Protective and Decorative Copper Coatings from Low Concentrated Nitrate Electrolytes / A. A. Pravda, T. S. Lukashchuk, V. I. Larin // Innovations in Corrosion and Materials Science. – 2015. – Vol. 5, № 2. – P. 72–79.

169. Дамаскин Б. Б. Введение в электрохимическую кинетику. 2 изд. / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий. – М.: Высшая школа, 1983. – 234 с.

170. Правда А. А. Кинетические аспекты электровосстановления меди (II) из нитратного электролита с малым количеством лиганда / А. А. Правда, А. П. Радченкова, В. И. Ларин // Вісник Харківського нац. ун-ту. – 2002. – Вип. 9 (32), № 573. – Хімія. – С. 221–222.

171. Влияние природы аниона и локального температурного эффекта на разряд-ионизацию меди из нитратного электролита / А. А. Правда, А. П. Радченкова, В. И. Ларин, Т. С. Лукашук // Вестник Новгородского гос. ун-та. – 2013, № 73. – Т. 2. – С. 103–107.

172. Правда А. А. Механизм влияния анионов на процесс разряда-ионизации меди в растворах нитрата / А. А. Правда, А. П. Радченкова, В. И. Ларин // Каразінські природознавчі студії: Тез. докл. Междун. науч. конф-ции, 14–16 вересня 2004 г., г. Харьков. – 2004. – С. 250.

173. Электрокристаллизация меди в нитратных электролитах / Д. Н. Грицан, А. П. Радченкова, А. А. Правда, В. И. Ларин // Тез. докл. VII Всесоюз. конф-ции по электрохимии, 10–14 октября 1988 г., г. Черновцы. – 1988. – С. 351–352.

174. Сема О. В. Електродний потенціал граней (100) CdSb у розчинах контактного виділення купрум / О. В. Сема, А. Г. Волощук, І. М. Кобаса // Вісник Львівського ун-ту. Серія хімія. – 2012. – Вип. 53. – С. 315–320.

175. Блестящее меднение из кислых растворов нитратов / А. А. Правда, А. П. Радченкова, В. И. Ларин, М. А. Добриян // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: тез. докл. Междун. научно-техн. конф-ции, 20-26 ноября 2003 г., г. Минск. – 2003. – С. 368–369.

176. Правда А. А. Низкоконцентрированный нитратный электролит меднения для ресурсосберегающих технологий / Правда А. А., Ларин В. И., Радченкова А. П. // Ресурсозбереження і хіміко-екологічні проблеми технологічних процесів: матеріали I Всеукр. науково-практ. інтернет конф-ції, 10–12 листопада 2014 р., м. Харків. – 2014. – С. 148–150.

177. Пат. UA 26246, МПК C25D 3/38 (2006). Электролит міднення / Правда А. О., Радченкова Г. П., Ларін В. І.; власник Харківський нац. ун-т ім. В. Н. Каразіна. – № U 200705018; заявл. 07.05.2007; опубл. 10.09.2007, Бюл. № 14.

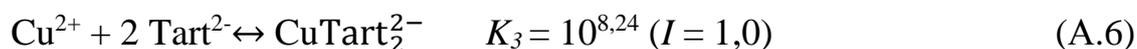
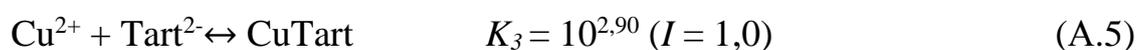
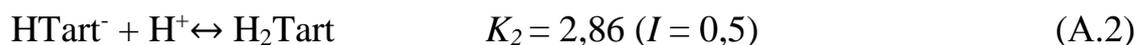
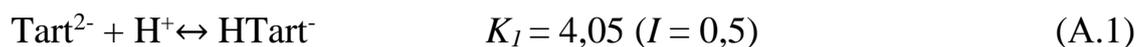
178. Правда А. А. Получение блестящих гальванопокрытий меди из разбавленного нитратного электролита / А. А. Правда, А. П. Радченкова, В. И. Ларин // Совершенствование технологии гальванических покрытий: тез. докл. XIV Всерос. совещания, сентябрь 2003 г., г. Киров. – 2003. – С. 90.

179. Пат. UA 95484, МПК C25D 3/38 (2006). Низькоконцентрований електроліт міднення / Правда А. О., Ларін В. І., Радченкова Г. П.; власник Харківський нац. ун-т імені В. Н. Каразіна. – № U 201407589; заявл. 07.07.2014; опубл. 25.12.2014, Бюл. № 24.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Примеры расчёта ионных равновесий в растворах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с добавками

С использованием констант табл. 2.1 и следующих равновесий нами был рассчитан ионный состав раствора (моль/дм³) $0,125 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 + 0,03 \text{ HNO}_3$ с добавкой винной кислоты в двух концентрациях – $0,005$ и $0,02$ моль/дм³ в объёме раствора:



Для выяснения возможности совершения алгебраических упрощений выясним ориентировочно равновесный состав системы без учёта реакций комплексообразования (4.2) и (4.3), т.е. определим равновесный состав системы $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{Tart}$: определим концентрации $[\text{Tart}^{2-}]$; $[\text{H}^+]$; $[\text{HTart}^-]$; $[\text{H}_2\text{Tart}]$; пусть $[\text{H}^+] = h$.

Для определения равновесных концентраций указанных частиц составим 4 уравнения:

$$K_1 = \frac{[\text{HTart}^-]}{[\text{H}^+][\text{Tart}^{2-}]} = \frac{[\text{HTart}^-]}{[\text{Tart}^{2-}] \cdot h}; \rightarrow [\text{HTart}^-] = h \cdot [\text{Tart}^{2-}] \cdot K_1 \quad (\text{A.7})$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{Tart}]}{[\text{HTart}^-] \cdot h}; \quad [\text{H}_2\text{Tart}] = K_2 [\text{HTart}^-] h = K_2 h [\text{Tart}^{2-}] K_1 h = h^2 [\text{Tart}^{2-}] K_1 K_2 \quad (\text{A.8})$$

$$C_{\text{H}_2\text{Tart}} = [\text{Tart}^{2-}] + [\text{HTart}^-] + [\text{H}_2\text{Tart}] - \text{закон сохранения начальной концентрации } \text{H}_2\text{Tart}; \quad (\text{A.9})$$

$$h = 2[\text{Tart}^{2-}] + [\text{HTart}^-] + [\text{NO}_3^-] - \text{закон электронейтральности раствора} \\ [\text{NO}_3^-] = C_{\text{HNO}_3}, \text{ т.к. } \text{HNO}_3 - \text{сильная кислота.} \quad (\text{A.10})$$

Выражая равновесие концентрации HTart^- и H_2Tart через Tart^{2-} с помощью закона действующих масс и подставляя их в уравнение А.9, получим:

$$C_{\text{H}_2\text{Tart}} = [\text{Tart}^{2-}] + h [\text{Tart}^{2-}] K_1 + h^2 [\text{Tart}^{2-}] K_1 K_2 = [\text{Tart}^{2-}] (1 + hK_1 + h^2 K_1 K_2), \text{ откуда } [\text{Tart}^{2-}] = \frac{C_{\text{H}_2\text{Tart}}}{1 + hK_1 + h^2 K_1 K_2}. \quad (\text{A.11})$$

Теперь уравнение А.10 запишется следующим образом:

$$h = \frac{2C_{\text{H}_2\text{Tart}}}{1 + hK_1 + h^2 K_1 K_2} + \frac{C_{\text{H}_2\text{Tart}} h K_1}{1 + hK_1 + h^2 K_1 K_2} + \frac{C_{\text{H}_2\text{Tart}} h^2 K_1 K_2}{1 + hK_1 + h^2 K_1 K_2} + C_{\text{HNO}_3}. \quad (\text{A.12})$$

Решая относительно h , получаем:

$$h + h^2 K_1 + h^3 K_1 K_2 = 2C_{\text{H}_2\text{Tart}} + C_{\text{H}_2\text{Tart}} h K_1 + C_{\text{H}_2\text{Tart}} h^2 K_1 K_2 + C_{\text{HNO}_3} + C_{\text{HNO}_3} h K_1 + C_{\text{HNO}_3} h^2 K_1 K_2; \\ h^3 K_1 K_2 + h^2 (K_1 - K_1 K_2 C_{\text{H}_2\text{Tart}} - K_1 K_2 C_{\text{HNO}_3}) + h (1 - K_1 C_{\text{H}_2\text{Tart}} - K_1 C_{\text{HNO}_3}) - 2 C_{\text{H}_2\text{Tart}} - C_{\text{HNO}_3} = 0,$$

подставляя известные значения K_1 , K_2 , C_{HNO_3} , $C_{\text{H}_2\text{Tart}} = 0,02$ моль/дм³, получаем $h \approx 10^{-1,3}$.

$$\text{Тогда } [\text{Tart}^{2-}] = \frac{C_{\text{H}_2\text{Tart}}}{1 + hK_1 + h^2 K_1 K_2} \approx \frac{2 \cdot 10^{-2}}{1 + 10^{2,75} + 10^{4,31}} = 10^{-6};$$

$$[\text{HTart}^-] = h [\text{Tart}^{2-}] K_1 = 10^{-1,3} \cdot 10^{-6} \cdot 10^{4,05} = 10^{-4,25} = 5,6 \cdot 10^{-5};$$

$$[\text{H}_2\text{Tart}] = h^2 [\text{Tart}^{2-}] K_1 K_2 = 10^{-1,3} \cdot 10^{-6} \cdot 10^{4,05} \cdot 10^{2,86} \approx 10^{-1,69} \approx 0,020 \approx C_{\text{H}_2\text{Tart}}.$$

Итак, критерии оценки равновесного состава:

$$h^2 K_1 K_2 \gg K_1 h \gg 1; \quad (\text{A.13})$$

$$[\text{H}_2\text{Tart}] \approx C_{\text{H}_2\text{Tart}}; \quad (\text{A.14})$$

$$[\text{HTart}^-] + [\text{Tart}^{2-}] \approx 0. \quad (\text{A.15})$$

Теперь рассматриваем исходную систему полностью. Обозначим:

$$[\text{Tart}^{2-}] = y; [\text{H}_2\text{Tart}] = z; [\text{HTart}^-] = q; [\text{Cu}^{2+}] = x; [\text{CuTart}] = a; [\text{CuTart}_2^{2-}] = b;$$

$$[\text{NO}_3^-] = 2C_{\text{Cu}} + C_{\text{HNO}_3} \text{ (т.к. } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \text{ и } \text{HNO}_3 \text{ – сильные электролиты).}$$

Запишем систему 7 уравнений с 7-ю неизвестными:

$$hyK_1 = q; \quad (\text{A.16})$$

$$hqK_1 = z; z = hK_2 \cdot hyK_1 = h^2yK_1K_2; \quad (\text{A.17})$$

$$xy\beta_1 = a; \quad (\text{A.18})$$

$$xy^2\beta_2 = b; \quad (\text{A.19})$$

$$C_{\text{Cu}} = x + a + b = x + xy\beta_1 + xy^2\beta_2 \rightarrow x = \frac{C_{\text{Cu}}}{1+y\beta_1+y^2\beta_2}; \quad (\text{A.20})$$

$$C_{\text{H}_2\text{Tart}} = y + z + q + a + 2b = y + hqK_2 + hyK_1 + xy\beta_1 + 2xy^2\beta_2; \quad (\text{A.21})$$

$$h + 2x = 2y + q + 2b + 2C_{\text{Cu}} + C_{\text{HNO}_3},$$

$$h = 2y - \frac{2C_{\text{Cu}}}{1+y\beta_1+y^2\beta_2} + hyK_1 + \frac{2C_{\text{Cu}}y^2\beta_2}{1+y\beta_1+y^2\beta_2} + 2C_{\text{Cu}} + C_{\text{HNO}_3}. \quad (\text{A.22})$$

Определяя h , получим:

$$h = \frac{2y+2y^2\beta_1+2y^3\beta_2-2C_{\text{Cu}}+4C_{\text{Cu}}y^2\beta_2+2C_{\text{Cu}}+2C_{\text{Cu}}y\beta_1+C_{\text{HNO}_3}+C_{\text{HNO}_3}y\beta_1+C_{\text{HNO}_3}y^2\beta_2}{1+y\beta_1+y^2\beta_2-yK_1-y^2K_1\beta_1-y^3K_1\beta_2}.$$

Используя критерии оценки равновесного состава, определённые выше, и значения K_1 , K_2 , β_1 и β_2 , анализируем значимость каждого слагаемого числителя и знаменателя. Анализ показывает, что наибольшим слагаемым числителя является C_{HNO_3} , а знаменателя 1 и остальными слагаемыми в силу их малости можно пренебречь. Таким образом, $h = C_{\text{HNO}_3}$.

Из уравнения (A.21):

$$C_{\text{H}_2\text{Tart}} = y + h^2yK_1K_2 + hyK_1 + \frac{C_{\text{Cu}}}{1+y\beta_1+y^2\beta_2} + \frac{2C_{\text{Cu}}y^2\beta_2}{1+y\beta_1+y^2\beta_2}.$$

Аналогичный анализ даёт:

$$C_{\text{H}_2\text{Tart}} = h^2yK_1K_2 = C_{\text{HNO}_3}^2yK_1K_2, \text{ откуда } y = \frac{C_{\text{H}_2\text{Tart}}}{C_{\text{HNO}_3}^2K_1K_2}.$$

При концентрации винной кислоты 0,02 моль/дм³:

$$y = [\text{Tart}^{2-}] = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{(3 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 10^{4,05} \cdot 10^{2,86}} = 10^{-5,56} = 2,8 \cdot 10^{-6};$$

$$x = C_{\text{Cu}} \approx \frac{C_{\text{Cu}}}{1+y\beta_1+y^2\beta_2} \approx \frac{C_{\text{Cu}}}{1+\dots 0} = 0,125;$$

$$q = [\text{HTart}^-] = hyK_1 = 10^{-1,52} \cdot 10^{4,5} \cdot 10^{-5,56} = 10^{-3,03} = 9,3 \cdot 10^{-4};$$

$$z = [\text{H}_2\text{Tart}] = h^2yK_1K_2 = 10^{-1,52} \cdot 10^{-5,56} \cdot 10^{6,91} = 10^{-1,68} \approx 0,020 = C_{\text{H}_2\text{Tart}};$$

$$a = [\text{CuTart}] = xy\beta_1 = 0,125 \cdot 10^{-5,56} \cdot 10^{2,90} = 10^{-3,56} = 2,8 \cdot 10^{-4};$$

$$b = [\text{CuTart}_2^{2-}] = xy^2\beta_2 = 0,125 \cdot 10^{-5,56 \cdot 2} \cdot 10^{8,24} = 10^{-3,78} = 1,7 \cdot 10^{-4}.$$

Подстановка полученных значений неизвестных величин в уравнения (А.20)–(А.22) превращает их в тождества (с погрешностью, не превышающей 4,5%).

При этом доля тартратных комплексов меди: $\frac{(a+b)}{C_{\text{Cu}}} \cdot 100\% = \frac{4,5 \cdot 10^{-2}}{0,125} = 0,36\%$.

При концентрации винной кислоты $5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³:

$$y = [\text{Tart}^{2-}] = \frac{10^{-2,3}}{10^{-3,05} \cdot 10^{6,91}} = 10^{-6,16} = 6,9 \cdot 10^{-7};$$

$$x = C_{\text{Cu}} \approx 0,125;$$

$$q = [\text{HTart}^-] = 10^{-1,52} \cdot 10^{-6,16} \cdot 10^{4,05} = 10^{-3,63} = 2,3 \cdot 10^{-4};$$

$$z = [\text{H}_2\text{Tart}] = 10^{-1,52 \cdot 2} \cdot 10^{-6,16} \cdot 10^{6,91} = 10^{-2,29} \approx 5,0 \cdot 10^{-3};$$

$$a = [\text{CuTart}] = 0,125 \cdot 10^{-6,16} \cdot 10^{2,9} = 10^{-4,16} = 6,9 \cdot 10^{-5};$$

$$b = [\text{CuTart}_2^{2-}] = 0,125 \cdot 10^{-6,16 \cdot 2} \cdot 10^{8,24} = 10^{-4,98} = 1,05 \cdot 10^{-5}.$$

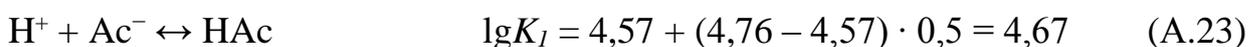
Подстановка полученных значений неизвестных величин в уравнения (А.20)–(А.22) превращает их в тождества (с погрешностью, не превышающей 2%).

Доля тартратных комплексов меди: $\frac{(a+b)}{C_{\text{Cu}}} \cdot 100\% \approx \frac{8 \cdot 10^{-2}}{0,125} = 0,064\%$.

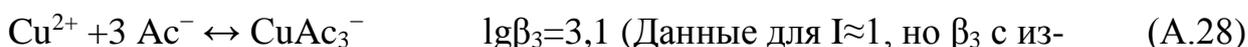
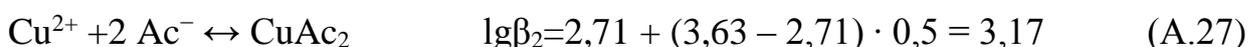
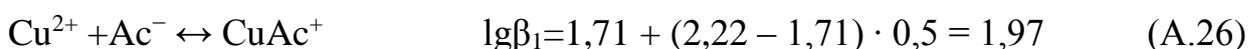
Таким образом, с уменьшением начальной концентрации винной кислоты в 4 раза при $C_{\text{HNO}_3} = \text{const}$, суммарная концентрация комплексных частиц меди уменьшается в $\frac{0,36}{0,064} = 5,6$ раза.

Нами рассчитан также равновесный состав нитратного раствора с уксусной кислотой. Исходный состав системы (моль/дм³): $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0,125$; $C_{\text{HNO}_3} = 0,03$; $C_{\text{HAc}} = 0,25$.

В системе могут устанавливаться следующие равновесия:



сильным электролитом



менением I меняется не сильно)



Других сведений по реакциям (равновесиям) в литературе не имеется. Определение равновесного состава системы (его оценка) заключается в расчёте активностей (равновесных концентраций) существующих частиц. Обозначим неизвестные равновесные концентрации следующим образом: $[\text{H}^+] = h$, $[\text{Ac}^-] = y$, $[\text{HAc}] = z$, $[\text{HNO}_3] = v$, $[\text{NO}_3^-] = w$, $[\text{Cu}^{2+}] = x$, $[\text{CuAc}^+] = a$, $[\text{CuAc}_2] = b$, $[\text{CuAc}_3^-] = c$, $[\text{CuAc}_4^{2-}] = d$.

Для отыскания этих 10 неизвестных мы составили систему с 10 уравнениями по ЗДМ:

$$h \cdot y \cdot K_1 = z \quad (\text{A.30})$$

$$h \cdot w \cdot K_2 = v \quad (\text{A.31})$$

$$x \cdot y \cdot \beta_1 = a \quad (\text{A.32})$$

$$x \cdot y^2 \cdot \beta_2 = b \quad (\text{A.33})$$

$$x \cdot y^3 \cdot \beta_3 = c \quad (\text{A.34})$$

$$x \cdot y^4 \cdot \beta_4 = d. \quad (\text{A.35})$$

Используя закон сохранения начальных концентраций:

$$C_{\text{HAc}} = z + y + a + 2b + 3c + 4d, \quad (\text{A.36})$$

$$C_{\text{HNO}_3} = w + v, \quad (\text{A.37})$$

$$C_{\text{Cu}} = x + a + b + c + d. \quad (\text{A.38})$$

Уравнение электронейтральности:

$$[\text{H}^+] + 2 [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuAc}^+] = [\text{Ac}^-] + [\text{CuAc}_3^-] + 2 [\text{CuAc}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + 2 [\text{A}^{2-}]. \quad (\text{A.39})$$

По условию $[\text{A}^{2-}] = C_{\text{Cu}}$; $[\text{NO}_3^-] = w$ и определится из уравнений (A.33) и (A.39):

$$w = \frac{C_{\text{HNO}_3}}{1 + K_2 h}; \text{ предположим } K_2 h \ll 1, \text{ значит } w = C_{\text{HNO}_3};$$

$$h + 2x + a = y + c + 2d + C_{\text{HNO}_3} + 2C_{\text{Cu}}. \quad (\text{A.40})$$

Решение системы из 10 уравнений:

подставим в уравнения (A.36) и (A.38) уравнения (A.30), (A.32–A.35)

$$C_{\text{HAc}} = h \cdot y \cdot K_1 + y + x \cdot y \cdot \beta_1 + 2x \cdot y^2 \cdot \beta_2 + 3x \cdot y^3 \cdot \beta_3 + 4x \cdot y^4 \cdot \beta_4$$

$C_{Cu} = x + x \cdot y \cdot \beta_1 + x \cdot y^2 \cdot \beta_2 + x \cdot y^3 \cdot \beta_3 + x \cdot y^4 \cdot \beta_4$, отсюда

$$x = \frac{C_{Cu}}{1 + y\beta_1 + y^2\beta_2 + y^3\beta_3 + y^4\beta_4}.$$

В (А.40) подставляем значения x , a , c , d и выразим h , а затем подставим h в уравнение (4.39) и приведём к общему знаменателю:

$$\begin{aligned} C_{HAc} + C_{HAc} \cdot y \cdot \beta_1 + C_{HAc} \cdot y^2 \cdot \beta_2 + C_{HAc} \cdot y^3 \cdot \beta_3 + C_{HAc} \cdot y^4 \cdot \beta_4 = y^2 \cdot K_I + y^3 \cdot K_I \cdot \beta_1 + \\ y^4 \cdot K_I \cdot \beta_2 + y^5 \cdot K_I \cdot \beta_3 + y^6 \cdot K_I \cdot \beta_4 + y \cdot K_I \cdot C_{HNO_3} + y^2 \cdot K_I \cdot C_{HNO_3} \cdot \beta_1 + y^3 \cdot K_I \cdot C_{HNO_3} \cdot \beta_2 + \\ y^4 \cdot K_I \cdot C_{HNO_3} \cdot \beta_3 + y^5 \cdot K_I \cdot C_{HNO_3} \cdot \beta_4 + y^2 \cdot K_I \cdot C_{Cu} \cdot \beta_1 + 2y^3 \cdot K_I \cdot C_{Cu} \cdot \beta_2 + 3y^4 \cdot K_I \cdot C_{Cu} \cdot \beta_3 \cdot K_I \\ + 4y^5 \cdot K_I \cdot C_{Cu} \cdot \beta_4 + y + y^2 \cdot \beta_1 + y^3 \cdot \beta_2 + y^4 \cdot \beta_3 + y^5 \cdot \beta_4 + C_{Cu} \cdot y \cdot \beta_1 + \\ 2 C_{Cu} \cdot y^2 \cdot \beta_2 + 3 C_{Cu} \cdot y^3 \cdot \beta_3 + 4 C_{Cu} \cdot y^4 \cdot \beta_4. \end{aligned}$$

Переносим все члены уравнения в правую часть, приводя подобные члены и подставляя численные значения получаем:

$$y^6 \cdot 10^{7,57} + y^5 \cdot 10^{8,13} + y^4 \cdot 10^{8,20} + y^3 \cdot 10^{7,88} + y^2 \cdot 10^{6,37} + y \cdot 10^{3,14} - 10^{-0,60} = 0,$$

решая относительно y , получаем:

$$y = 10^{-3,75} = 1,78 \cdot 10^{-4};$$

подставляем y в уравнение для h : $h = 0,03 = 10^{-1,52}$.

Находим x из уравнения А.39: $x = \frac{0,50}{1 + 10^{-3,75} \cdot 10^{1,97} + 10^{3,75 \cdot 2} \cdot 10^{3,17} + \dots} \approx 0,50$

Из уравнений А.30 и А.32–А.35 находим значения z , a , b , c и d :

$$z = 10^{-3,75} \cdot 10^{-1,52} \cdot 10^{4,67} \approx 0,25;$$

$$a = 10^{-0,30} \cdot 10^{-3,75} \cdot 10^{1,97} = 10^{-2,08} = 8,3 \cdot 10^{-3};$$

$$b = 10^{-0,30} \cdot 10^{-3,75 \cdot 2} \cdot 10^{3,17} = 10^{-5,83} = 1,5 \cdot 10^{-6};$$

$$c = 10^{-0,30} \cdot 10^{-3,75 \cdot 3} \cdot 10^{3,1} = 10^{-8,45} = 3,5 \cdot 10^{-9};$$

$$d = 10^{-0,30} \cdot 10^{-3,75 \cdot 4} \cdot 10^{2,9} = 10^{-12,4} = 3,9 \cdot 10^{-13}.$$

Подстановка полученных величин в исходные уравнения (А.36)–(А.39) превращает их в тождества. Таким образом, равновесный состав системы будет следующим (моль/дм³): $[H^+] = 0,03 = 10^{-1,52}$ (рН = 1,52);

$$[Cu^{2+}] \approx 0,125;$$

$$[HAc] \approx 0,25;$$

$$[Ac^-] = 1,78 \cdot 10^{-4};$$

$$[CuAc^+] = 8,3 \cdot 10^{-3};$$

$$[\text{CuAc}_2] = 1,5 \cdot 10^{-6};$$

$$[\text{CuAc}_3^-] = 3,5 \cdot 10^{-9};$$

$$[\text{CuAc}_4^{2-}] = 3,9 \cdot 10^{-13}.$$

Следовательно, доля ацетатных комплексов меди в анализируемом растворе составляет:

$$\frac{[\text{CuAc}^+] + [\text{CuAc}_2] + [\text{CuAc}_3^-] + [\text{CuAc}_4^{2-}]}{C_{\text{HAc}}} \cdot 100 \% = 3,4 \%,$$

а комплексом, который образуется на катоде и принимает участие в разряде-ионизации меди, является, очевидно, $[\text{CuAc}^+]$.

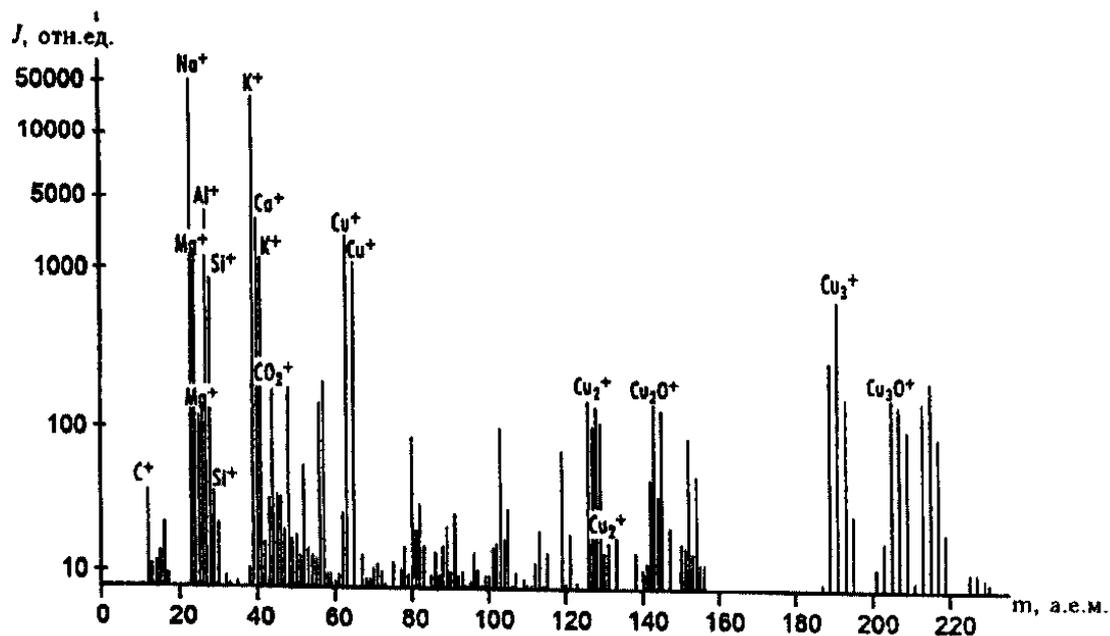


Рис. А.1 Масс-спектр меди особой чистоты марки ВЗ

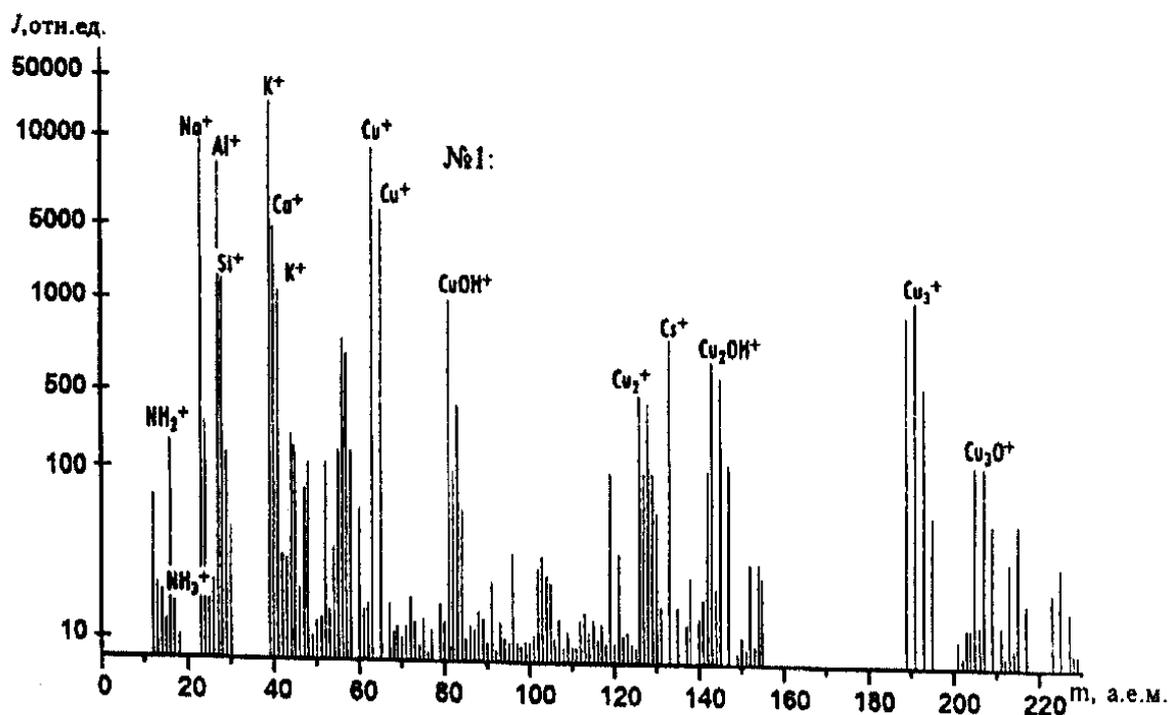


Рис. А.2. Масс-спектр медного покрытия, полученного из раствора состава
(моль/дм³): 0,125 $Cu(NO_3)_2$ + 0,25 HNO_3 + 0,0025 $K_4P_2O_7$

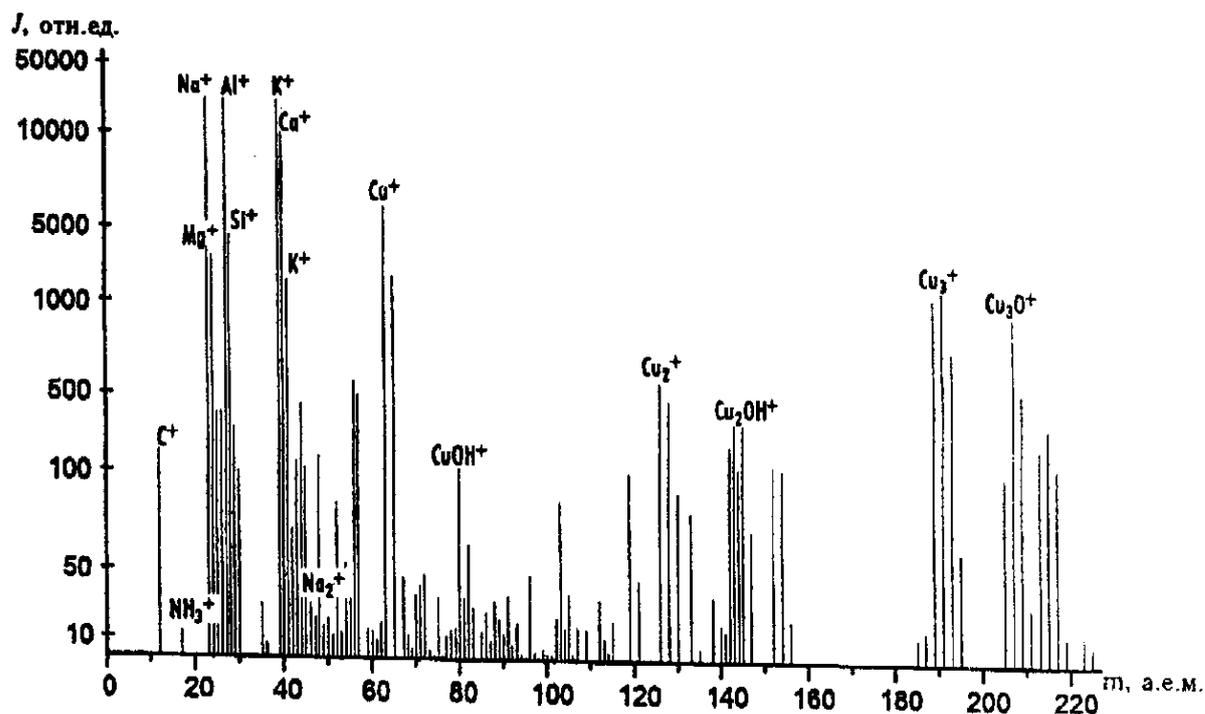


Рис. А.3. Масс-спектр медного покрытия, полученного из раствора состава, моль/дм³: 0,125 $Cu(NO_3)_2$ + 0,125 H_2SO_4

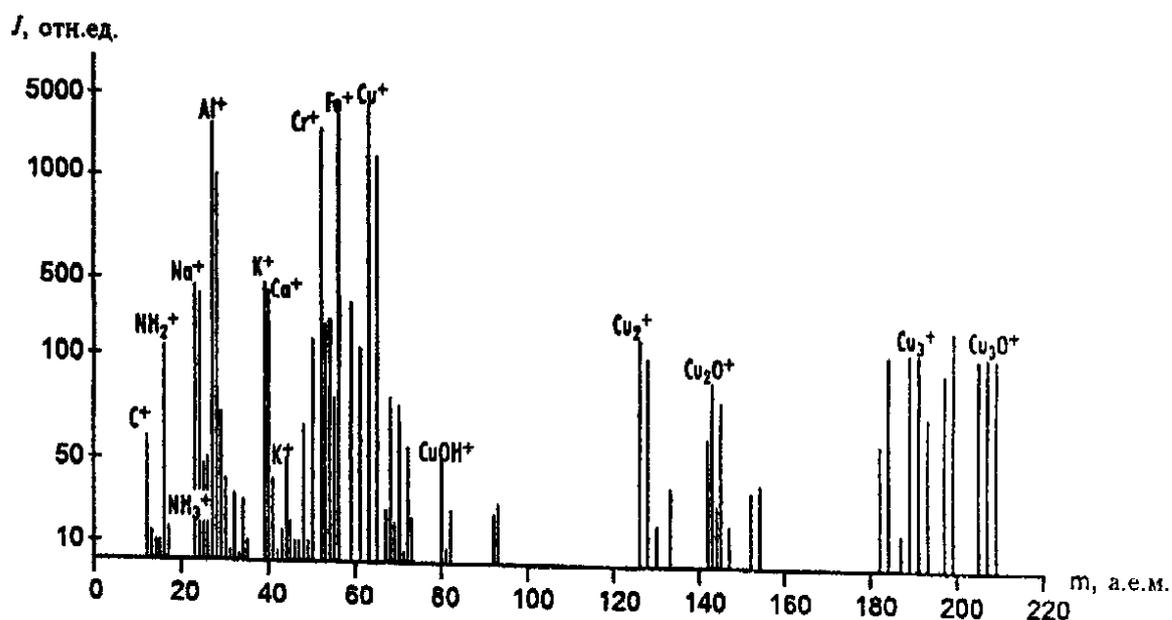


Рис. А.4. Масс-спектр медного покрытия, полученного из раствора состава, моль/дм³: 0,125 $Cu(NO_3)_2$ + 0,25 HNO_3 + 0,01 трилон Б

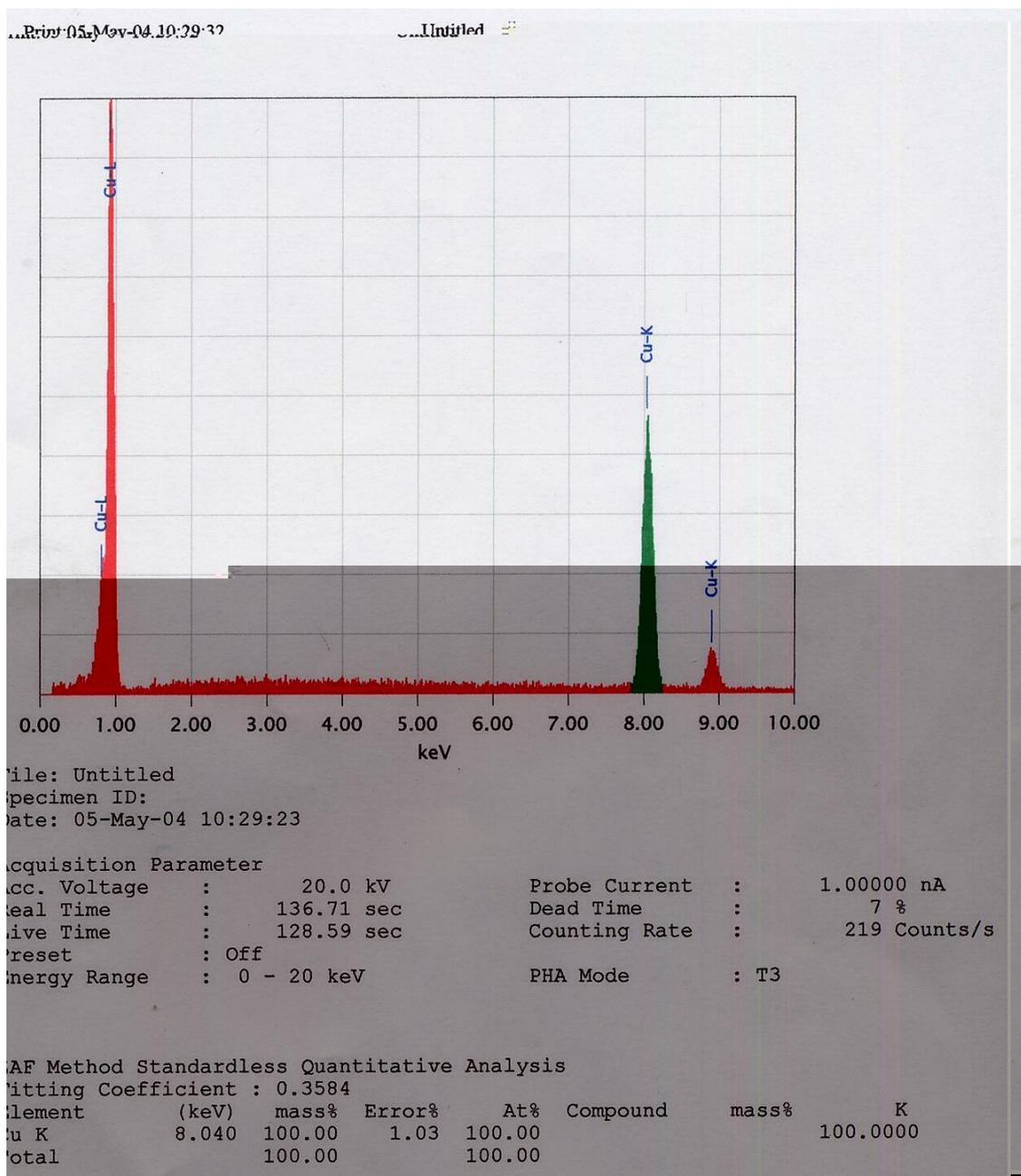


Рис. А.5. Энергетический спектр характеристического излучения медного осадка, полученного из раствора состава (моль/дм³):
 0,125 Cu(NO₃)₂; 0,25 HNO₃; 0,0025 K₄P₂O₇
 при плотности тока 2 А/дм², рН = 0,9; δ = 15 мкм с
 результатами исследования покрытия методом
 энерго-дисперсионной спектроскопии (EDS)

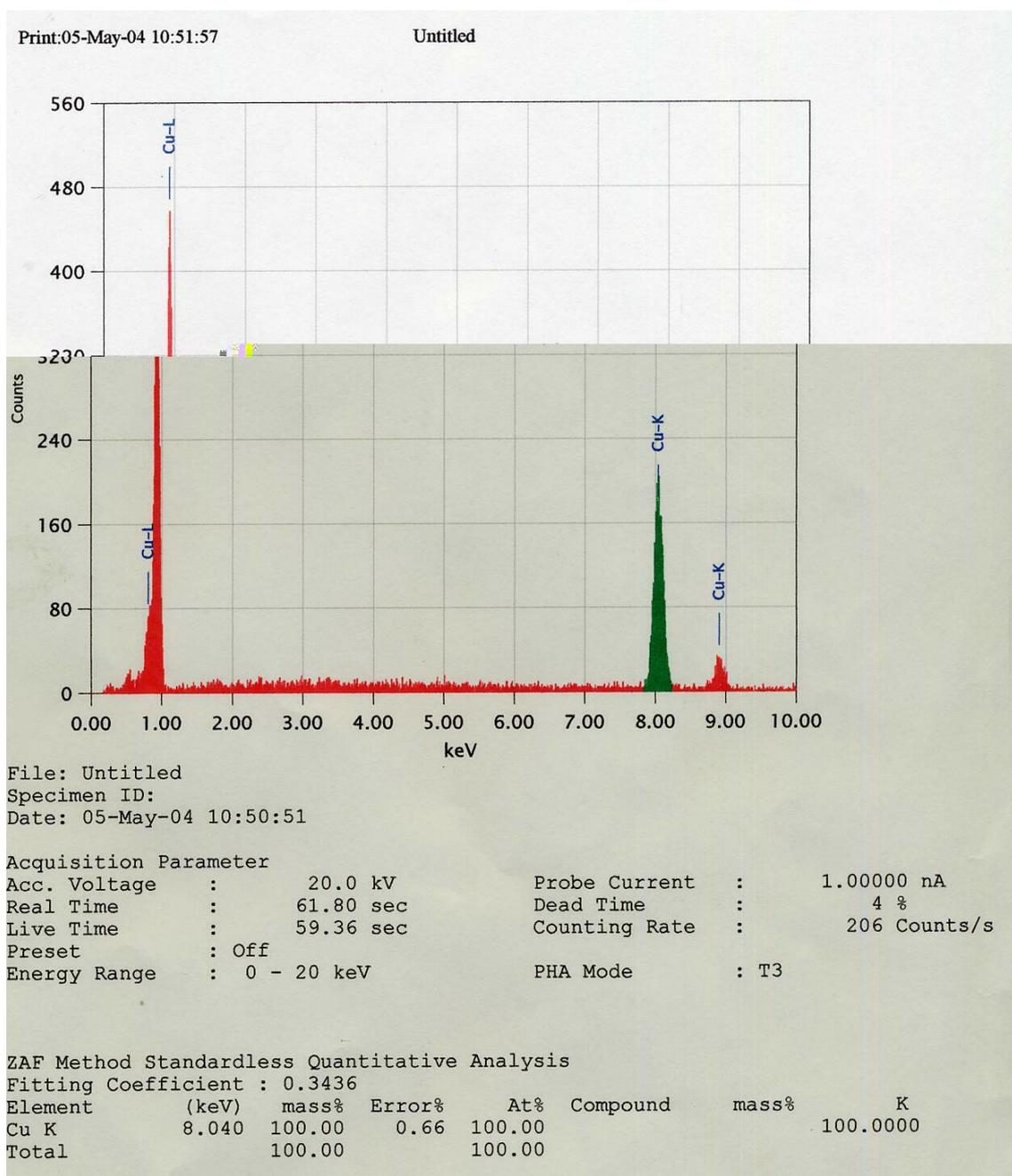


Рис. А.6. Энергетический спектр характеристического излучения
 медного осадка, полученного из раствора состава (моль/дм³):
 $0,125 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 + 0,25 \text{ HNO}_3 + 0,005$ трилон Б
 при плотности тока 2 A/дм^2 , $\text{pH} = 0,9$; $\delta = 5 \text{ мкм}$
 с результатами исследования покрытия методом энерго-дисперсионной
 спектрометрии (EDS)

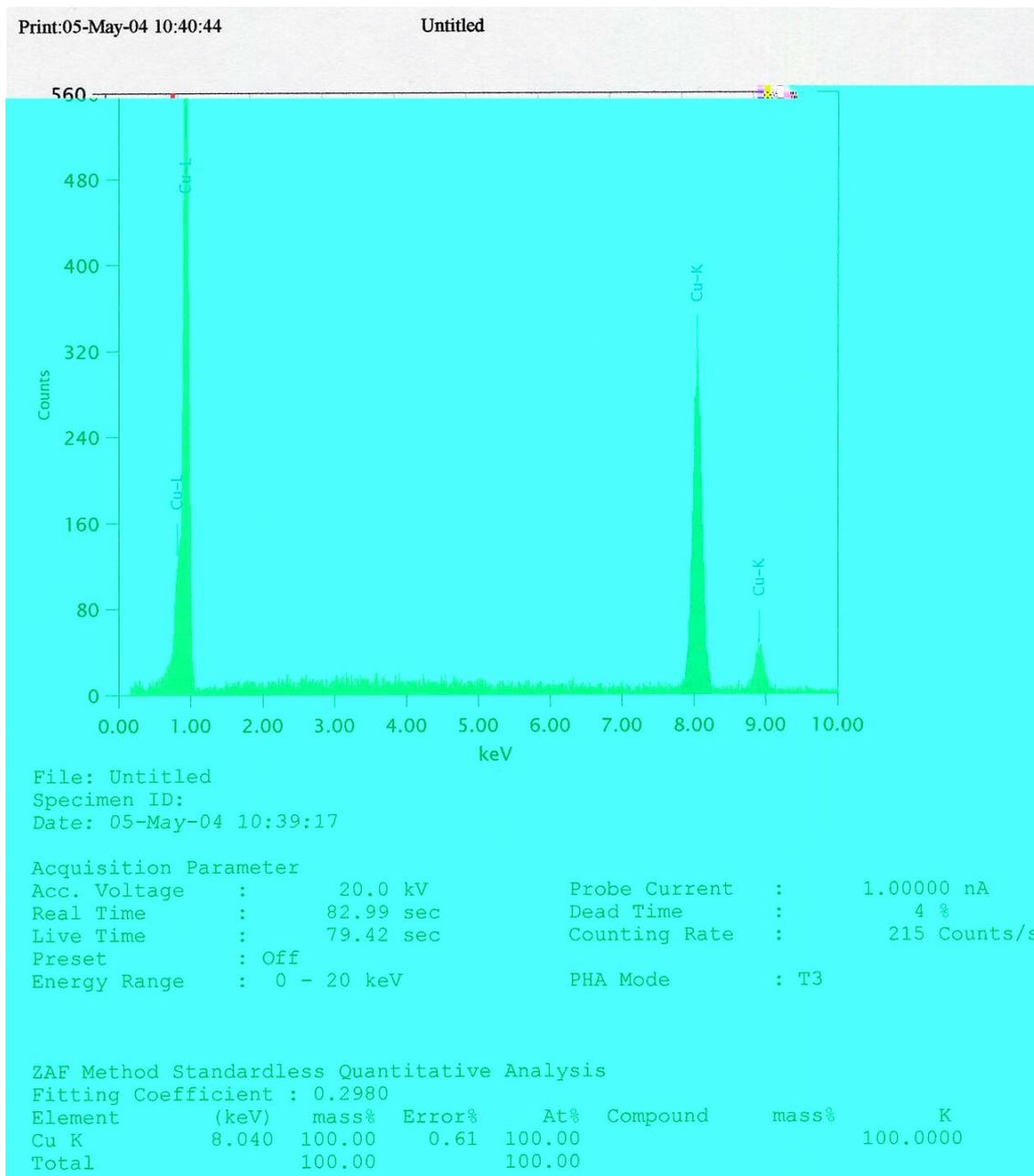


Рис. А.7. Энергетический спектр характеристического излучения медного осадка, полученного из раствора состава (моль/дм³):
0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,25 HNO₃ + 0,005 трилон Б при плотности тока 2 А/дм², рН = 0,9; δ = 5 мкм на стальной подложке с результатами исследования покрытия методом энерго-дисперсионной спектроскопии (EDS)

ПРИЛОЖЕНИЕ Б



Рис. Б.1. Микрофотография медного осадка, полученного из раствора состава (моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,25 HNO₃ ($j_k = 2$ А/дм², $\delta = 15$ мкм) при увеличении 210

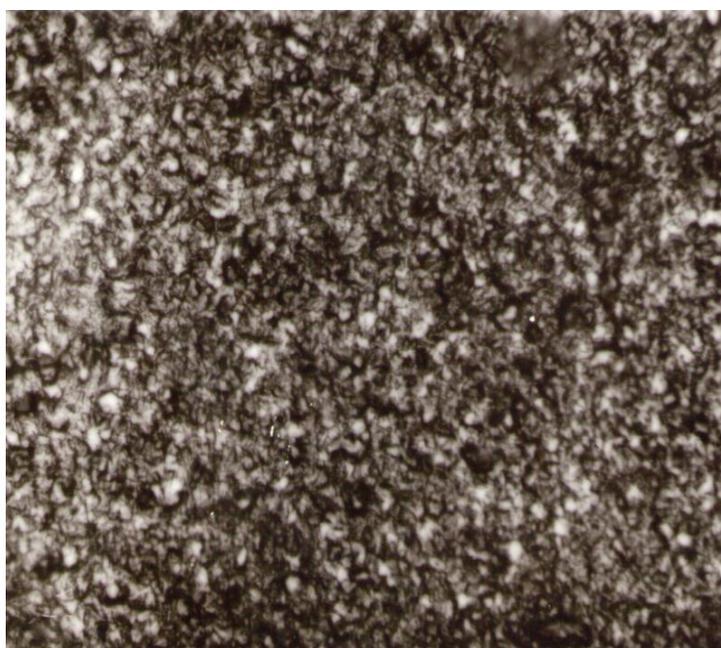


Рис. Б.2. Микрофотография медного осадка, полученного из раствора состава (моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,25 HNO₃ + 0,00025 K₄P₂O₇ ($j_k = 2$ А/дм², $\delta = 15$ мкм) при увеличении 210

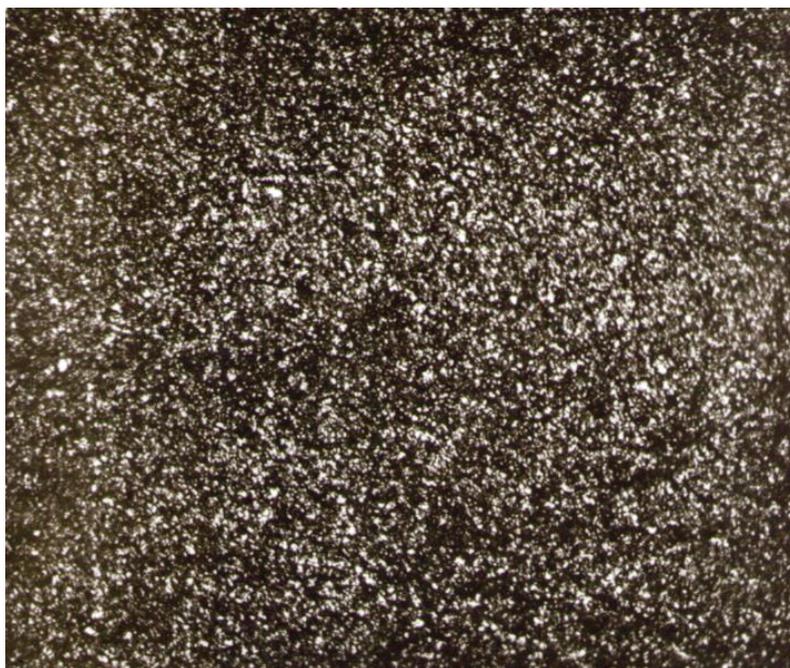


Рис. Б.3. Микрофотография медного осадка, полученного из раствора состава (моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,25 HNO₃ + 0,0025 K₄P₂O₇ ($j_k = 2$ А/дм², $\delta = 15$ мкм) при увеличении 210

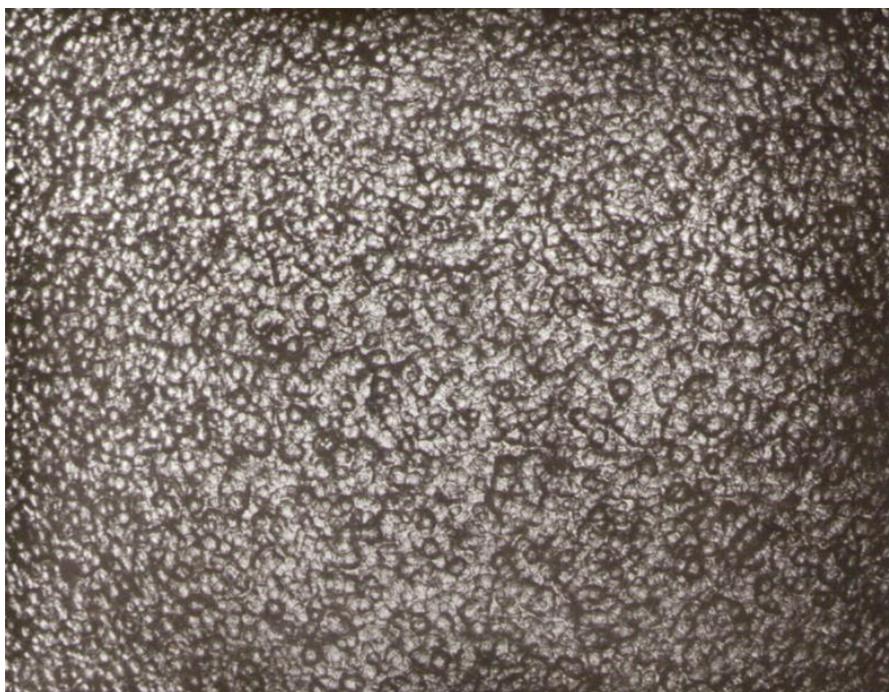


Рис. Б.4. Микрофотография медного осадка, полученного из раствора состава (моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,01 HNO₃ + 0,01 лимонная кислота (рН 1,7; $j_k = 2$ А/дм²; $\delta = 26,5$ мкм) при увеличении 210

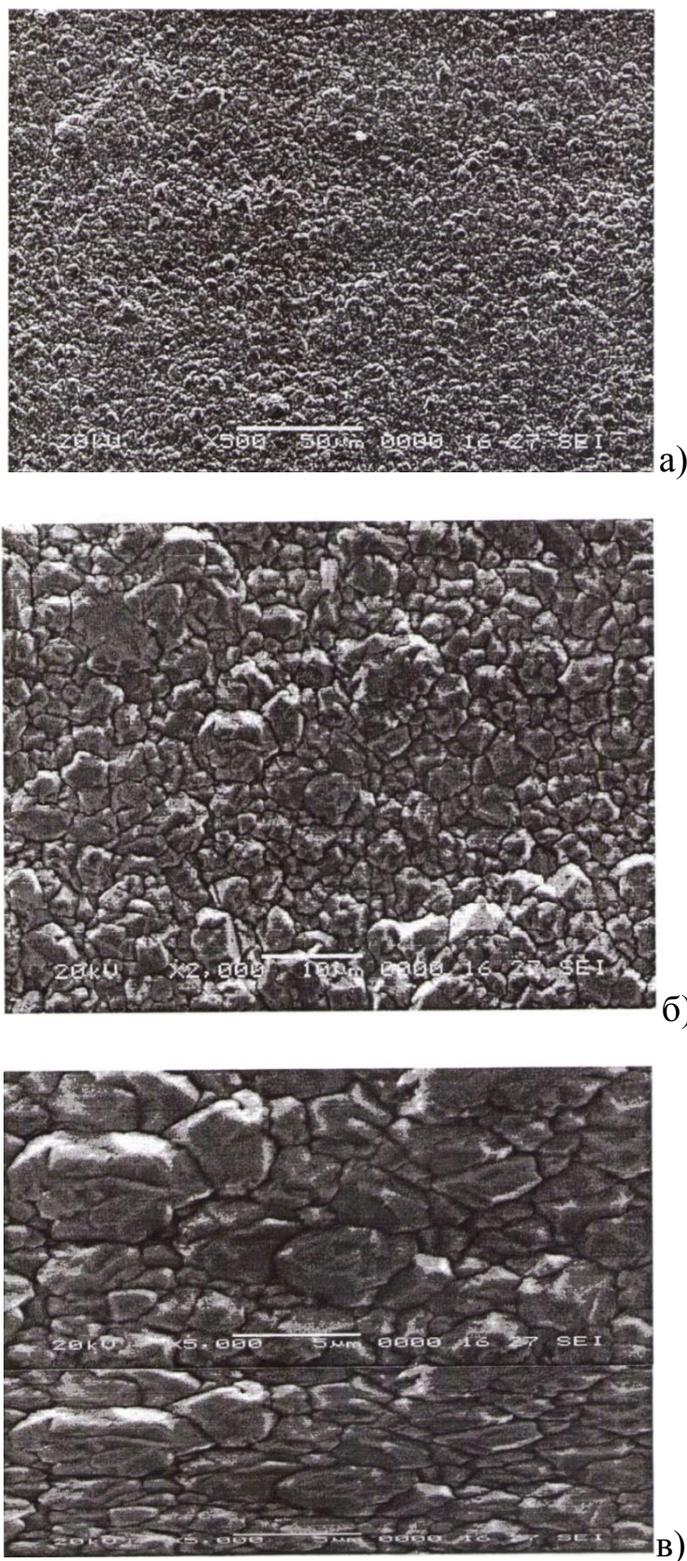


Рис. Б.5. Микрофотографии медного осадка, полученного из раствора состава
(моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,25 HNO₃ + 0,0025 K₄P₂O₇
($j_{\kappa} = 2$ А/дм²; pH = 0,9; $\delta = 15$ мкм) на медной подложке при увеличении:
а) 500; б) 2000; в) 5000



Рис. Б.6. Микрофотография медного осадка, полученного из раствора состава (моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,03 HNO₃ + 0,005 трилон Б (рН 1,5; $j_k = 2$ А/дм²; $\delta = 13,0$ мкм) при увеличении 210



Рис. Б.7. Микрофотография медного осадка, полученного из раствора состава (моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,03 HNO₃ + 0,005 трилон Б (рН 1,5; $j_k = 2$ А/дм²; $\delta = 19,0$ мкм) при увеличении 210

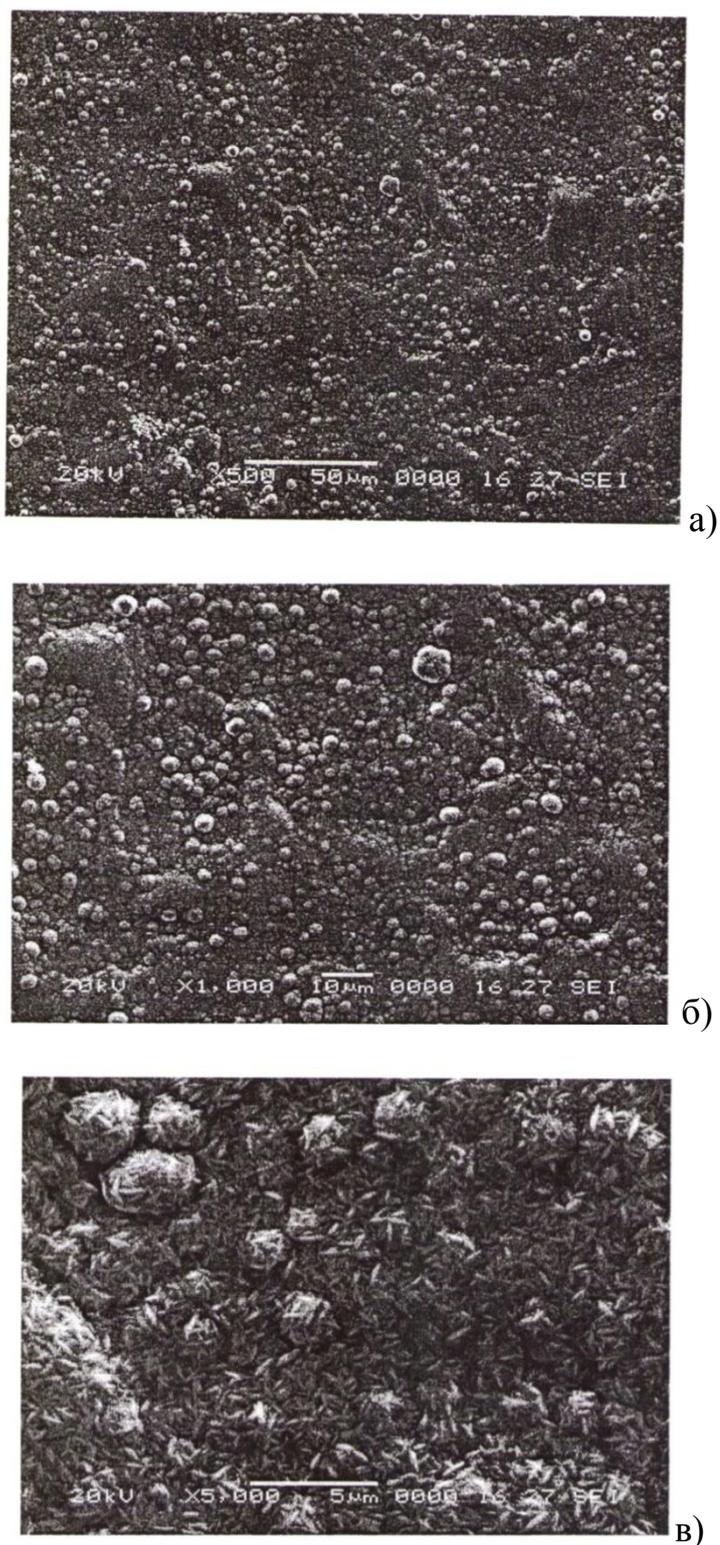
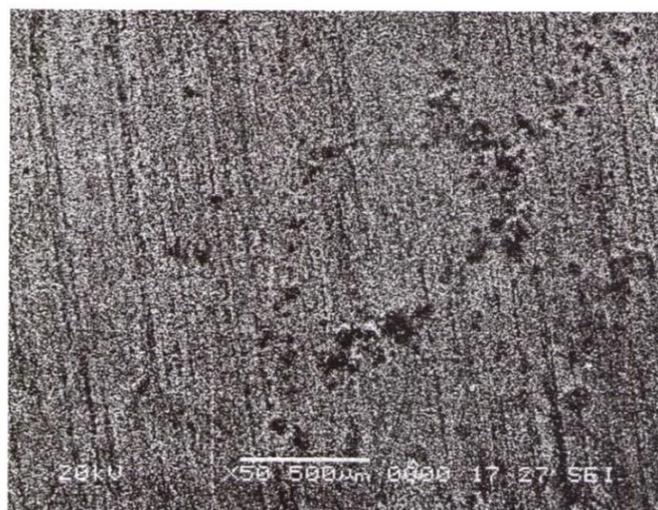
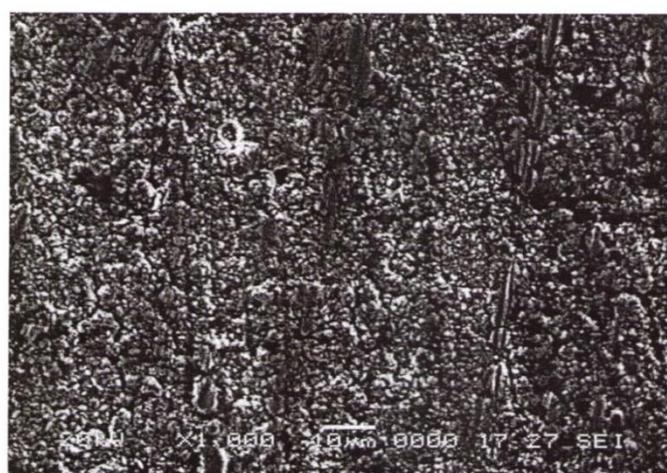


Рис. Б.8. Микрофотографии медного осадка, полученного из раствора состава
(моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,25 HNO₃ + 0,005 трилон Б
($j_k = 2$ А/дм², pH = 0,9; $\delta = 5$ мкм) на медной подложке при увеличении:
а) 500; б) 1000; в) 5000



а)



б)



в)

Рис. Б.9. Микрофотографии медного осадка, полученного из раствора состава (моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,25 HNO₃ + 0,005 трилон Б ($j_k = 2$ А/дм², pH = 0,9; $\delta = 5$ мкм) на стальной подложке при увеличении: а) 50; б) 1000; в) 5000



Рис. Б.10. Микрофотография медного осадка, полученного из раствора состава (моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,25 HNO₃ + 0,005 лимонная кислота (рН 0,9; $j_k = 2$ А/дм²; $\delta = 5,6$ мкм) при увеличении 210



Рис. Б.11. Микрофотография медного осадка, полученного из раствора состава (моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,01 HNO₃ + 0,005 лимонная кислота (рН 1,7; $j_k = 2$ А/дм²; $\delta = 5,9$ мкм) при увеличении 210

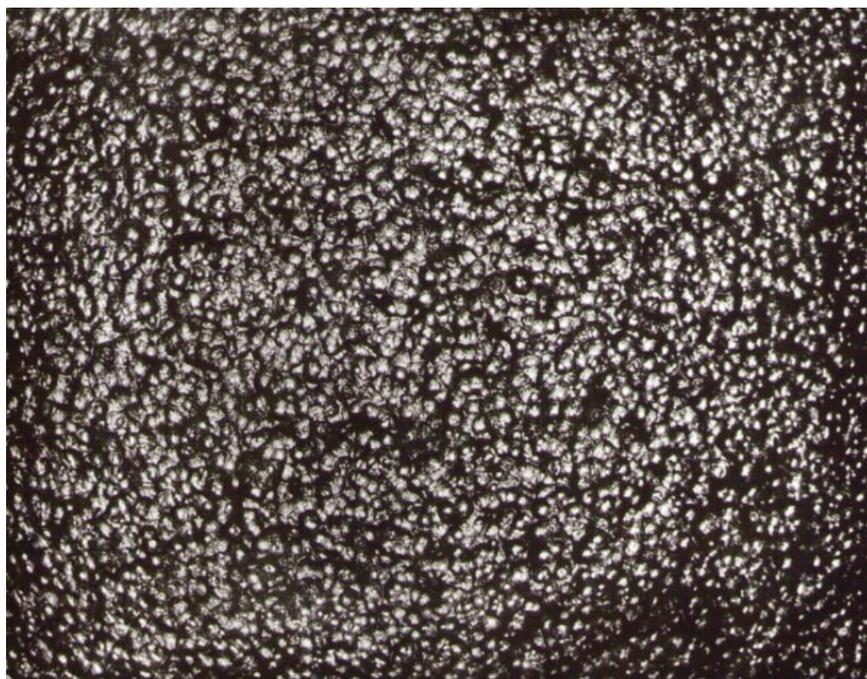


Рис. Б.12. Микрофотография медного осадка, полученного из раствора состава (моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,01 HNO₃ + 0,01 лимонная кислота (рН 1,7; $j_k = 2$ А/дм²; $\delta = 28,1$ мкм) при увеличении 210



Рис. Б.13. Микрофотографии медного осадка, полученного из раствора состава (моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,25 HNO₃ + 0,125 H₂SO₄ ($j_k = 2$ А/дм²; рН = 0,9; $\delta = 15$ мкм) при увеличении 210



Рис. Б.14. Микрофотография медного осадка, полученного из раствора состава (моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,03 HNO₃ + 0,02 винная кислота (рН 1,5; $j_k = 2$ А/дм²; $\delta = 5,0$ мкм) при увеличении 210

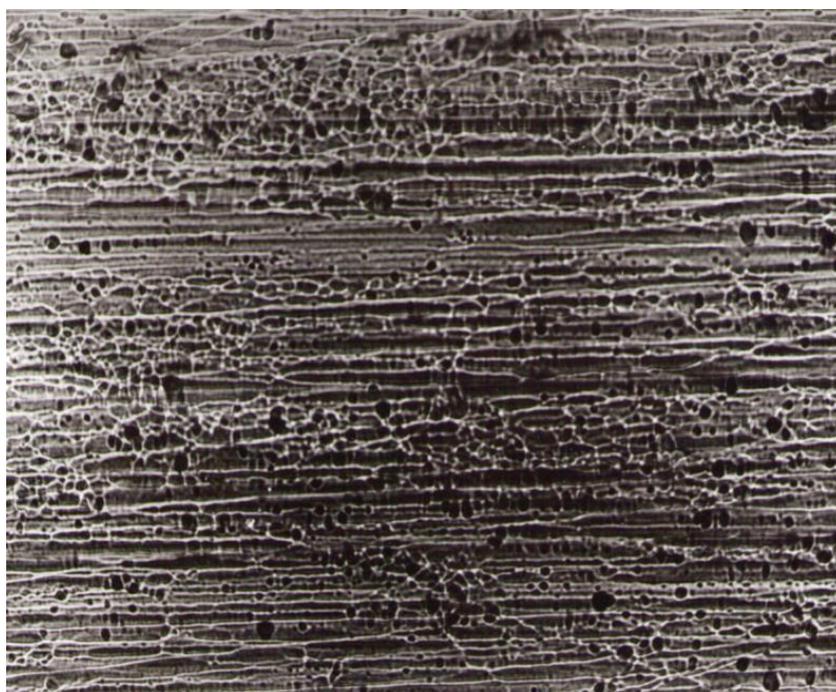


Рис. Б.15. Микрофотография медного осадка, полученного из раствора состава (моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,03 HNO₃ + 0,02 винная кислота (рН 1,5; $j_k = 2$ А/дм²; $\delta = 10,0$ мкм) при увеличении 210



Рис. Б.16. Микрофотография медного осадка, полученного из раствора состава (моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,03 HNO₃ + 0,02 винная кислота (рН 1,5; $j_k = 2$ А/дм²; $\delta = 22,0$ мкм) при увеличении 210



Рис. Б.17. Микрофотография медного осадка, полученного из раствора состава (моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,03 HNO₃ + 0,02 винная кислота (рН 1,5; $j_k = 2$ А/дм²; $\delta = 33,0$ мкм) при увеличении 210



Рис. Б.18. Микрофотография медного осадка, полученного из раствора состава (моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,03 HNO₃ + 0,25 уксусная кислота (рН 1,5; $j_k = 2$ А/дм²; $\delta = 11,0$ мкм) при увеличении 210



Рис. Б.19. Микрофотография медного осадка, полученного из раствора состава (моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,03 HNO₃ + 0,25 уксусная кислота + 0,1г/дм³ ОП-7 (рН 1,5; $j_k = 2$ А/дм²; $\delta = 10,0$ мкм) при увеличении 210

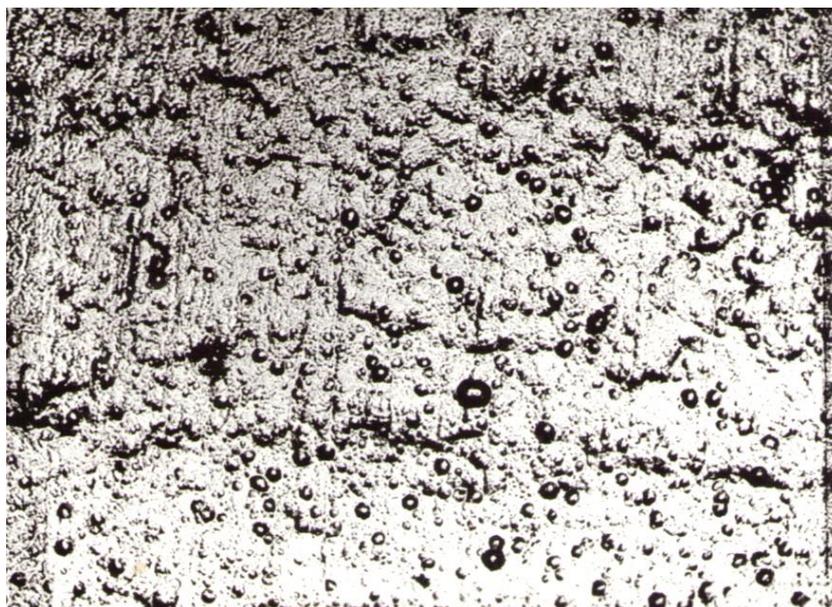


Рис. Б.20. Микрофотография медного осадка, полученного из раствора состава (моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,03 HNO₃ + 0,25 уксусная кислота (рН 1,5; $j_{\kappa} = 2$ А/дм²; $\delta = 21,0$ мкм) при увеличении 210



Рис. Б.21. Микрофотография медного осадка, полученного из раствора состава (моль/дм³): 0,125 Cu(NO₃)₂ + 0,03 HNO₃ + 0,25 уксусная кислота (рН 1,5; $j_{\kappa} = 2$ А/дм²; $\delta = 32,0$ мкм) при увеличении 210

УТВЕРЖДАЮ

Директор

ЧП «Экспо - ремонт»

Белогай В.Ж.

"20" _____

2014 г.



Акт внедрения

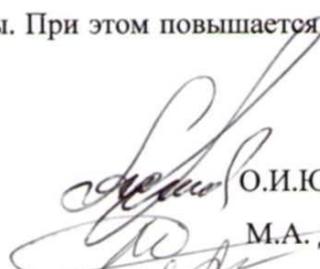
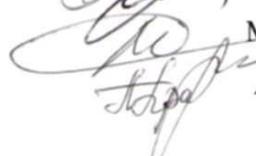
технологического процесса травления печатных плат меднохлоридными растворами с повторным использованием промывных растворов, вод и утилизацией отработанных травильных растворов, состава низкоконцентрированных нитратных электролитов для получения гальванопокрытий меди, а также методик атомно-абсорбционного и атомно-эмисионного с индуктивно-связанной плазмой определений меди, никеля, свинца, кадмия, хрома, цинка, марганца и железа в этих растворах, нефтепродуктах, газоконденсате и водах различного происхождения, с применением ультразвука и новых сорбентов, которые вводятся в действие с "20" _____ 2014 г.

Технологический процесс и методики анализа разработаны в НИИ химии и на кафедре химической метрологии Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина Юрченко О.И., Добрияном М.А., Беликовым К.Н., Титовой Н.П., Черножук Т.В.

Разработанные методики атомно-абсорбционного и атомно-эмисионного с индуктивно-связанной плазмой определений этих металлов в технологических растворах, нефтепродуктах, газоконденсатах, водах различного происхождения апробированы на реальных объектах. Эти методики анализа отличаются экспрессностью, повышенной чувствительностью, точностью, прецизионностью (S_r не превышает 0,03). Методики также применяются в аналитической практике газо-транспортной системы и на авто-газо-заправочных станциях Украины.

Применение поверхностно-активных веществ и ультразвуковой обработки проб обеспечивает максимальное извлечение металлов, а применение β -дикетонатов металлов как стандартных образцов состава в виде растворов, содержащих те же количества поверхностно-активных веществ максимально приближает по химическому составу анализируемые и градуировочные растворы. При этом повышается точность определения металлов в многокомпонентных системах.

Научные руководители разработок

 О.И.Юрченко
 М.А. Добриян
 А.А. Правда.