

А. М. СЕРИКБАЕВА, А. К. МАМЫРБЕКОВА

(Казахстанский инженерно-педагогический университет Дружбы народов, Шымкент, Казахстан)

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ И АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

Аннотация. Исследовано электроосаждение и анодное растворение меди в органическом растворителе и предложен новый электролит меднения, представляющий раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в диметилсульфоксиде (ДМСО). Варьируя концентрацию электролита в пределах 0,1–0,4 М и катодную плотность тока 0,1–1,0 А/дм², при температурах 20–25 °С можно получить качественные гальванопокрытия. В работе предложен электролит на основе апротонного полярного растворителя – диметилсульфоксида и определены оптимальные условия, позволяющие получать светлые, мелкокристаллические, обладающие хорошим сцеплением с основой, медные покрытия высокой чистоты. Изучены также кинетические закономерности электроосаждения меди в растворе ДМСО – кристаллогидрат нитрата меди (II) методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых.

Ключевые слова: электроосаждение, диметилсульфоксид, кристаллогидрат нитрата меди (II), электролит, электропроводность, плотность тока, выход меди по току.

Тірек сөздер: электротұндыру, диметилсульфоксид, мыс (II) нитратының кристаллогидраты, электролит, электроткізгіштік, ток тығыздығы, мыстың ток бойынша шығымы.

Keywords: electrodeposition, dimethylsulphoxide, crystalhydrate of nitrate of copper (II), electrolyte, electroconductive, current density, yield current of copper.

Из анализа научно-технической литературы известны электролиты меднения на основе неводных растворителей, таких как метанол, этанол, формамид, пиридин и др. Однако из этих электролитов, как правило, не удается получать качественные покрытия с высоким выходом по току [1, 2]. Известны также электролиты меднения на основе водных растворов нитрата меди (II), содержащие азотную кислоту и добавки хлорид-ионов и органических поверхностно-активных веществ [3], добавки поверхностно-активных неорганических и органических анионов [4]. Присутствие в электролите азотной кислоты, обуславливающей коррозионную активность, затрудняет применение этих электролитов.

Нами в работе изучено электроосаждение и анодное растворение меди из растворов тригидрата нитрата меди(II) в диметилсульфоксиде (ДМСО). Органические диполярные растворители, в частности ДМСО, обладают способностью к образованию комплексов с некоторыми *ds*-металлами и высокой адсорбируемостью на металлах [5]. Молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, как катиотропные, образуют довольно прочные комплексы с ионами меди(II). Анализ электронной структуры молекул $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ и особенностей металлической решетки меди [6] позволяет сделать заключение о наиболее вероятной ориентации адсорбированных молекул ДМСО атомом кислорода к металлу. Предлагаемый нами электролит отличается простотой состава и благодаря сочетанию в растворителе (диметилсульфоксиде) поверхностно-активных и комплексообразующих с ионами Cu^{2+} и NO_3^- свойств, не нуждается во введении других добавок, влияющих на кинетику восстановления меди и нитрат-ионов. Электролит готовили растворением кристаллического трехводного нитрата меди(II) в диметилсульфоксиде, при постоянном перемешивании. Так как свежеприготовленный электролит не обладает стабильными свойствами, например электропроводностью, его необходимо выдерживать при комнатной температуре в течение 24 ч. Для осаждения меди из диметилсульфоксидного раствора нами были изучены растворимость нитрата меди(II) в ДМСО и физико-химические свойства получаемых растворов, и на этой основе разработан электролит меднения. Установлена хорошая растворимость кристаллогидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в ДМСО. Содержание воды в смесях с ДМСО в молярных соотношениях, не превышающих величин порядка 1:9, незначительно влияет на физико-химические свойства органического растворителя [7].

Электроосаждение меди проводили в стеклянной ячейке с водяной рубашкой рабочим объемом 100 см^3 . Катод из медной фольги толщиной 0,5 мм, размерами $25 \times 30 \text{ мм}^2$ с общей рабочей поверхностью 15 см^2 завешивали между параллельными анодами из платины с теми же размерами. В качестве источника тока использовали универсальный (стабилизированный) источник питания УИП-2. Температура в электролитической ячейке поддерживалась с помощью термостата УТУ-4 с точностью $0,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Медный катод предварительно обезжиривается в 10 %-ном растворе КОН при комнатной температуре, после промывки горячей водой травил в растворе смеси азотной, серной и соляной кислот. Выход меди по току определяли на основе закона Фарадея с использованием медного кулометра и рассчитывали по формуле

$$\text{ВТ}_{\text{Cu}} = (m_3/m_k) \cdot 100 \%,$$

где m_3 – масса меди, выделяющейся за время электроосаждения на катоде из исследуемого электролита; m_k – масса меди, выделяющейся за то же время на катоде медного кулометра. Качество получаемых электролитических осадков меди оценивалось визуально. Использованный в работе нитрат меди(II) подвергался очистке обычной кристаллизацией [8].

При электролизе раствора, содержащего трехводный нитрат меди в количестве 24,2 г, растворенного в диметилсульфоксиде, объем которого доводился до 1 л, при катодной плотности тока $0,5 \text{ А/дм}^2$ и температуре $45 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 60 мин на катоде электролизера и кулометра выделялась медь в количествах 0,0898 и 0,0915 г соответственно. Выход меди по току составляет 98,1 %. Электролитический осадок представляет собой равномерный плотный слой меди характерного розового цвета с некоторым блеском. Другие опыты проводили аналогичным способом. Условия электроосаждения, состав электролита и результаты опытов представлены в таблице.

Наилучшие по качеству электролитические осадки меди, как видно из таблицы, получены из растворов, содержащих кристаллогидрат нитрата меди в количествах 24,2–96,8 г/л. Наиболее качественные покрытия получены с максимальными выходами по току 92,8–98,1 %. Нами исследованы также кинетические закономерности электроосаждения меди в растворе тригидрата нитрата меди (II). Вольт-амперные кривые при всех условиях выделения меди представляют графики с двумя

Состав электролита, режимы электролиза и результаты опытов по электроосаждению меди

№ опыта	Компоненты раствора		Режим электролиза		Результаты опытов	
	ДМСО, л	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O, г	j _к , А/дм ²	T, °С	ВТ _{Сu} , %	Внешний вид осадка
1	до 1 л	24,2	0,1	45	68,0	Плотный, розовый
2	до 1 л	24,2	0,2	25	93,3	Плотный, равномерный, светлый
3	до 1 л	24,2	0,3	45	93,2	Плотный, равномерный, с блеском
4	до 1 л	24,2	0,5	45	98,1	То же
5	до 1 л	36,7	0,5	25	87,4	«
6	до 1 л	41,1	0,5	30	94,3	«
7	до 1 л	50,7	0,5	25	96,4	Плотный, равномерный, гладкий
8	до 1 л	63,0	0,5	25	94,9	Равномерный с некоторым блеском
9	до 1 л	77,3	0,5	25	91,7	То же
10	до 1 л	82,1	0,5	20	92,8	«
11	до 1 л	96,8	0,5	15	94,3	Плотный, равномерный, светло-розовый
12	до 1 л	96,8	0,7	25	95,1	Равномерный, матовый

пиками, что свидетельствует о двухстадийном восстановлении меди. Среднее значение гетерогенной константы скорости, рассчитанное по уравнению Матсуды [9] при 25 °С для первой стадии равно $2,38 \times 10^{-3} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$. Для второй ступени эта величина на порядок ниже. Малые значения гетерогенных констант скоростей и коэффициентов переноса электронов ($\alpha = 0,28$; $\alpha = 0,21$) являются следствием квазиобратимого восстановления меди из органического раствора на катоде. Если первая ступень процесса контролируется преимущественно переносом заряда, то вторая, вероятнее всего, стадией доставки электроактивных частиц.

Относительный температурный коэффициент восстановления меди в пределах температур 24–35 °С составляет $0,0584 \text{ К}^{-1}$, что подтверждает преимущественно электрохимический характер контроля катодного процесса. При более высоких температурах скорость восстановления меди падает вследствие возникновения и усиления скоростей побочных процессов, наиболее вероятный из которых – восстановление нитрат-ионов.

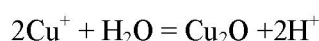
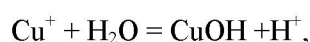
При изучении электролиза растворов трехводного нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в ДМСО с медными анодами нами было обращено внимание на чрезвычайно высокий анодный выход по току в расчете на ионы меди(II). Влияние плотности тока (x_1) и температуры (x_2) на анодный выход по току (ВТ_а) изучали методом планирования эксперимента (Бокса-Уилсона) по полному фактору типа 2^2 . Концентрацию соли в растворе 0,1 М сохраняли постоянной. В качестве основного уровня были приняты плотность тока 6 мА/см² и температура 55°С. На основании проведенных экспериментов получено уравнение регрессии:

$$\text{ВТ}_a = 188,58 - 0,32x_1 + 0,80x_2 - 0,33 x_1x_2.$$

Судя по значениям других коэффициентов, большее влияние на исследуемый процесс оказывает температура.

Величина выхода по току, рассчитываемая по данному уравнению, будет иметь разумные значения, если анодное окисление меди в диметилсульфоксидном растворе описывать уравнением: $\text{Cu} - e = \text{Cu}^+$. Возможно, этому благоприятствует способность молекул ДМСО адсорбироваться преимущественно в области положительных зарядов поверхности металла и прочно сольватировать ионы меди(I).

Возникающие у анода ионы меди (I), взаимодействуя с молекулами воды, вносимой в электролит в составе соли, по реакциям:



образуют в растворе яркоокрашенные взвеси гидроксида желтого цвета и оксида красного цвета, хорошо наблюдаемые в анодном пространстве визуально.

Таким образом, нами исследовано электроосаждение и анодное растворение меди в органическом растворителе и предложен новый электролит меднения, представляющий раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в ДМСО. Варьируя концентрацию электролита в пределах 0,1-0,4 М и катодную плотность тока 0,01–1,0 А/дм², при температурах 20–25 °С можно получить электролитические осадки меди, различающиеся микроструктурой и морфологией.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Фиалков Ю.Я., Грищенко В.Ф. Электровыделение металлов из неводных растворов. – Киев: Наукова думка, 1985. – 260 с.
- 2 Савенко П.В., Трачук С.В. Электроосаждение меди из неводных растворов. – Киев: Деп. в Укр НИИНТИ, 1988. – 17 с.
- 3 Донченко М.И., Пакалюк А.Т., Мотрониук Т.И. Интенсифицированный режим электролитического наращивания толстых слоев меди // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1988. – Т. 31, № 7. – С. 64.
- 4 Грищан Д.Н., Радченкова А.П., Правда А.А. Роль постороннего иона при электроосаждении меди из растворов нитрата // Тез. докл. 7 Всес. конф. по электрохимии. – Т. 1. – Черновцы, 1988. – С. 351.
- 5 Пейн Р. Электрохимия металлов в неводных растворах. – М.: Мир, 1994. – С. 82.
- 6 Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов. – М.: Наука, 1988. – С. 105.
- 7 Мамырбекова А.К. Электроосаждение меди из неводных растворов // Тез. докл. VI Междунар. конф. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». – Иваново, 1995. – С. 155.
- 8 Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. – М.: Химия, 1974. – 408 с.
- 9 Кудрявцева В.Н., Варыпаева В.Н. Практикум по прикладной электрохимии. – Л.: Химия, 1990. – 302 с.

REFERENCES

- 1 Fialkov Yu.Ia., Grishchenko V.F. Elektroydelenie metallov iz nevodnykh rastvorov. Kiev: Naukova dumka, 1985. 260 s. (in Russ.)
- 2 Savenko P.V., Trachuk S.V. Elektroosazhdenie medi iz nevodnykh rastvorov. Kiev: Dep. v Ukr NIINTI, 1988. 17 s. (in Russ.)
- 3 Donchenko M.I., Pakaliuk A.T., Motroniuk T.I. *Izvestiia VUZov. Khimiia i khimicheskaiia tekhnologiia*. 1988. T. 31, № 7. 64 (in Russ.)
- 4 Gritsan D.N., Radchenkova A.P., Pravda A.A. *Tez. dokl. 7 Vses. konf. po elektrokhimii*. T. 1. Chernovtsy, 1988. 351 (in Russ.)
- 5 Pein R. *Elektrokhimiiia metallov v nevodnykh rastvorakh*. M.: Mir, 1994. 82 (in Russ.)
- 6 Grigorovich V.K. *Metallicheskaiia sviaz' i struktura metallov*. M.: Nauka, 1988. 105 (in Russ.)
- 7 Mamyrbekova A.K. *Tez. dokl. VI Mezhdunarodnoi konf. «Problemy sol'vatatsii i kompleksobrazovaniia v rastvorakh»*. Ivanovo, 1995. 155 (in Russ.)
- 8 Kariakin Yu.V., Angelov I.I. *Chistye khimicheskie veshchestva*. M.: Khimiia, 1974. 408 s. (in Russ.)
- 9 Kudriavtseva V.N., Varypaeva V.N. *Praktikum po prikladnoi elektrokhimii*. L.: Khimiia, 1990. 302 s. (in Russ.)

Резюме

А. М. Серікбаева, А. К. Мамырбекова

(Қазақстан инженерлік-педагогикалық халықтар Достығы университеті, Шымкент, Қазақстан)

МЫСТЫҢ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДТЕ ЭЛЕКТРОТҰНДЫРУ МЕН АНОДТЫ ЕРУІ

Жұмыста органикалық еріткіште мыстың электротұндыруы мен анодты еруі зерттелген және диметилсульфоксидте (ДМСО) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ бар ерітіндісі ретінде жаңа электролит ұсынылған. Электролиттің концентрациясын 0,1–0,4 М, катодты ток тығыздығын 0,1–1,0 А/дм² және температура 20–25°С аралығында өзгере отырып, сапасы жоғары гальванокаптамаларды алуға болады. Жұмыста апротонды полярлы еріткіш – диметилсульфоксид негізінде мыстың тұндыруына арналған электролит ұсынылған, тазалығы өте жоғары болатын, катодқа жақсы бекітілетін, ашық түсті, ұсақ кристалдық мыс каптамасын алудың оңтайлы жағдайлары анықталған. Потенциодинамикалық қисықтарды түсіру арқылы ДМСО – мыс нитратының кристаллогидраты ерітіндісінде мыстың электротұндыру процесінің кинетикалық заңдылықтарды зерттелген.

Тірек сөздер: электротұндыру, диметилсульфоксид, мыс (II) нитратының кристаллогидраты, электролит, электроткізгіштік, ток тығыздығы, мыстың ток бойынша шығымы.

Summary

A. M. Serikbaeva, A. K. Mamyrbekova

(Kazakhstan engineering-pedagogical university of Friendship of people, Shimkent, Kazakhstan)

ELECTRODEPOSITION AND ANODIC DISSOLUTION OF COPPER IN DIMETHYLSULPHOXIDE

Electrodeposition and anodic dissolution of copper in organic solvent is investigated and the new electrolyte of copper, representing solution $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in dimethylsulphoxide (DMSO) is offered. Varying concentration of electrolyte within the limits of 0,1–0,4 M and cathodic density of a current 0,1–1,0 A/дм², at temperatures 20–25 °C it is possible to receive qualitative galvanoplatings. In work the electrolyte of copper on the basis of aprotic polar solvent – dimethylsulphoxide was elaborated and the optimum conditions permitting to obtain light, petty-crystal, well cohesioned with basis deposits of high cleanliness were determined. Kinetic laws of electrodeposition of copper in solution DMSO-crystalohydrate of nitrate of copper (II) by a method of potentiodynamic polarizing curves are studied also.

Keywords: electrodeposition, dimethylsulphoxide, crystalohydrate of nitrate of copper (II), electrolyte, electroconductive, current density, yield current of copper.