

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 152 – 156

**A. Mamyrbekova<sup>1</sup>, A. Mamitova<sup>1</sup>, A. Tukibayeva<sup>1</sup>, P. Parimbek<sup>1</sup>, A. Mamyrbekova<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>M. Auezov South Kazakhstan state university, Shymkent;

<sup>2</sup>A. Yasawi International kazakh-turkish university, Turkestan, Kazakhstan)

E-mail: [aigul\\_akm@mail.ru](mailto:aigul_akm@mail.ru)

### **PURITY OF ELECTROLYTIC REDUCTION IN METAL DEPENDING ON THE STATE OF ITS IONES IN THE ELECTROLYTE**

**Abstract.** Thermodynamic properties of solutions of salt of copper in DMSO and quality electrolytic the deposits of copper allocated from these solutions depending on concentration of salt (0,1-0,6 M), temperature (283-348 K) and cathodic density of a current (1-60 mA/cm<sup>2</sup>) are studied. The opportunity of reception qualitative galvanoplatings is shown. The structure electrolytic the deposits of copper received electrolysis of 0,1-0,6 M of solutions Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O in DMSO is studied depending on key parameters of a mode electrolysis - cathodic density of a current and temperature by the roentgenographical analysis. The results of experimental studies of the influence of cathodic current density, temperature and concentration of electrolyte copper output over-current, X-ray and the quality of plating, is produced by electrolysis dimetilsulfoksidnovodnyh solutions of copper nitrate(II). Correlation dependence of quality of coatings and their current output from the concentration dependence of the electrical conductivity of these solutions on the concentration. The new law is formulated depending on the purity of the electrodepositable metal on the state of its ions in the electrolyte.

**Key words:** Electrodeposition, dimethylsulphoxide, crystalohydrate of nitrate of copper (II), electrolyte, electroconductive, current density, yield current of copper.

УДК 541.138.3:546

**А. Мамырбекова<sup>1</sup>, А. Мамитова<sup>1</sup>, А. Тукибаева<sup>1</sup>, П. Паримбек<sup>1</sup>, А. Мамырбекова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Шымкент;

<sup>2</sup>Международный казахско-турецкий университет им. Х.А. Ясави, Туркестан, Казахстан)

### **ЧИСТОТА ЭЛЕКТРООСАЖДАЕМОГО МЕТАЛЛА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТОЯНИЯ ЕГО ИОНОВ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ**

**Аннотация.** Изучены термодинамические свойства растворов соли меди в ДМСО и качество электролитических осадков меди, выделяемых из этих растворов в зависимости от концентрации соли (0,1-0,6 М), температуры (283-348 К) и катодных плотностей тока (1-60 mA/cm<sup>2</sup>). Показана возможность получения качественных гальванопокрытий. Структура электролитических осадков меди, полученных электролизом 0,1-0,6 М растворов Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O в ДМСО изучена в зависимости от основных параметров режима электролиза – катодной плотности тока и температуры рентгенографическим анализом. Изложены результаты экспериментальных исследований влияния катодной плотности тока, температуры и концентрации электролита на выход меди по току, рентгенограммы и качество гальванопокрытий, получаемых электролизом диметилсульфоксидноводных растворов нитрата меди(II). Установлена корреляция зависимости качества покрытий и их выход по току от концентрации с зависимостью электропроводности исследованных растворов от концентрации. Сформулирована новая закономерность о зависимости чистоты электроосаждаемого металла от состояния его ионов в электролите.

**Ключевые слова:** электроосаждение, диметилсульфоксид, кристаллогидрат нитрата меди(II), электролит, электро-проводность, плотность тока, выход меди по току.

**Введение.** В литературе имеется достаточное количество информации об электроосаждении меди из неводных электролитов. Известны [1,2] около 20 органических и неорганических жидкостей, предлагаемых в качестве растворителей соединений меди для приготовления электролитов меднения. Каждый предлагаемый электролит отличается своими особенностями. Электролит предлагаемый нами [3], получаемый растворением кристаллогидрата нитрата меди

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в диметилсульфоксиде (ДМСО) представляет раствор соли меди в смеси ДМСО с небольшими количествами воды, вводимой кристаллогидратом. Концентрация воды в растворе увеличивается по мере повышения в нем концентрации соли меди.

### Методика эксперимента

Электроосаждение меди проводили в стеклянной ячейке с водяной рубашкой рабочим объемом  $100 \text{ см}^3$ . Катод из медной фольги толщиной  $0,5 \text{ мм}$ , размерами  $25 \times 30 \text{ мм}^2$  с общей рабочей поверхностью  $15 \text{ см}^2$  навешивали 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  $10 \text{ \%}$ -ном растворе КОН при комнатной температуре, после промывки горячей водой травит в растворе смеси азотной, серной и соляной кислот. Выход меди по току определяли при помощи медного кулонометра. Качество электролитических порошков оценивали визуально и по микрофотографиям, полученным на растровом электронном микроскопе J.SM-840, при увеличении в 2000 раз.

Рентгеноструктурный анализ электролитических порошков меди выполнен на дифрактометре ДРОН-2.0 (монохроматическое  $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Скорость вращения счетчика задавалась  $2 \text{ град/мин}$ .

В данной работе исследовано влияние концентрации тригидрата нитрата меди (II) в диметилсульфоксидном растворе, плотности тока и температуры на электроосаждение меди.

### Экспериментальная часть

Ниже представлены результаты исследований термодинамических свойств растворов соли меди в ДМСО и анализ качества электролитических осадков меди, выделяемых из этих растворов в зависимости от концентрации соли ( $0,1$ - $0,6 \text{ М}$ ), температуры ( $283$ - $348 \text{ К}$ ) и катодных плотностей тока ( $1$ - $60 \text{ мА/см}^2$ ). Влияние концентрации соли меди изучено при  $298 \text{ К}$  в указанных пределах плотности тока, а влияние температуры – при электролизе  $0,1$ - $0,4 \text{ М}$  растворов при  $j_k = 5 \text{ мА/см}^2$ .

Зависимость выхода металла по току от катодной плотности тока, как следует из экспериментальных данных (рис. 1) при всех исследованных концентрациях электролита выражается экстремальными кривыми. При электролизе самого разбавленного ( $0,1 \text{ М}$ ) раствора (кривая 1) и растворов более высоких концентраций ( $0,25$  и  $0,4 \text{ М}$ , кривые 2,3) при постоянной температуре  $298 \text{ К}$  с увеличением катодной плотности тока от начала до максимального выхода меди по току на катоде осаждаются светлорозовые равномерные беспористые покрытия. Из более концентрированных растворов выделяются более плотные покрытия. Повышение плотности тока приводит к росту выхода металла по току и к обычному некоторому росту размеров кристаллитов. Возрастание выхода металла по току с ростом катодной плотности тока сопровождается повышением качества по внешнему виду получаемых гальванопокрытий.

Из  $0,1 \text{ М}$  раствора при невысоких температурах ( $288$  и  $298 \text{ К}$ ) и низкой плотности тока выделяется исключительно чистая медь (рис. 2). Медное покрытие является светлым, ровным, отличается плотностью и некоторым блеском. Покрытие, полученное при  $288 \text{ К}$ , обладает средним размером зерна  $0,27 \text{ мкм}$ .

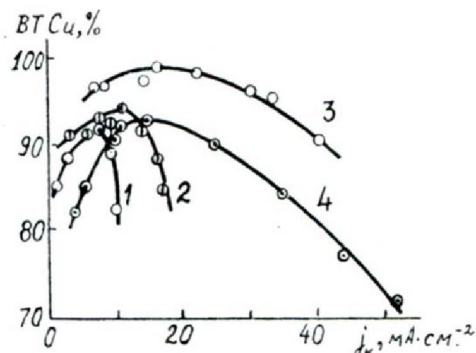


Рисунок 1 – Зависимость выхода меди по току от катодной плотности тока при температуре  $298 \text{ К}$  и концентрациях в электролите кристаллогидрата нитрата меди(II): 1-  $0,1 \text{ М}$ ; 2 –  $0,25 \text{ М}$ ; 3 –  $0,4 \text{ М}$ ; 4 –  $0,6 \text{ М}$

Увеличение температуры до 308 К и плотности тока до 5 мА/см<sup>2</sup> обуславливают попадание в катодный осадок небольших количеств оксида меди Cu<sub>2</sub>O, возникающего на катоде вследствие побочных процессов. Средний размер зерна возрастает до 1,2 мкм, на поверхности катодного осадка встречаются отдельные укрупненные кристаллиты. Качество медного покрытия понижается.

Дальнейшее повышение температуры до 318 К приводит к заметному увеличению содержания оксида меди(II) в осадке и снижению выхода меди по току. Катодный осадок загрязняется нерастворимыми оксидами и гидроксидами меди, снижается воспроизводимость результатов эксперимента. Повышение концентрации электролита в пределах 0,1-0,4 М при 298 К, как следует из ослабления наклона кривых 1-3 (рис. 1), затрудняет понижение выхода меди по току. Из 0,25 М растворов при температуре 283 К получаются светлорозовые, плотные, мелкокристаллические осадки. Выход меди по току составляет 87-88%. Повышение температуры до 288 и 298 К приводит к выделению на катоде розовых, равномерных покрытий. Заметно увеличивается размер кристаллитов. Выход меди по току возрастает до 92 % (рис. 1, кривая 2).

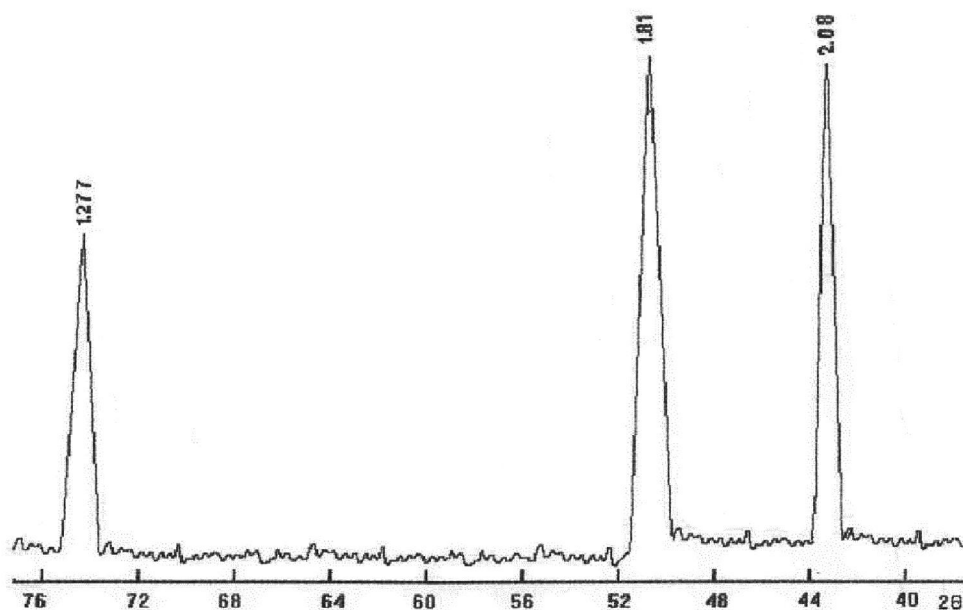


Рисунок 2 – Рентгенограмма электролитического осадка меди, полученного из 0,1 М раствора Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O в ДМСО при T=298 К и j<sub>к</sub>= 1 мА/см<sup>2</sup>

Из 0,4 М растворов электролитов при температурах 288-298 К выделяются ровные, светлорозовые, мелкозернистые осадки с выходом меди по току 93,5-95% (рис. 1, кривая 3). Повышение температуры до 303 К и далее до 308 К приводит к выделению на катоде пористого, темного и неравномерного осадка со снижением выхода по току до 77%.

Как видно из полученных результатов, повышение температуры благоприятно сказывается на электроосаждении меди из органо-водной среды только при невысоких температурах – до 298 К. С дальнейшим повышением температуры, очевидно, становятся возможными соучастие в катодном процессе восстановления нитрат-ионов и возможно и других процессов, обуславливающие затруднение беспрепятственного восстановления ионов меди и формирование на катоде нормального осадка. Одновременное возрастание катодной плотности тока и температуры усиливает негативное влияние на выход меди по току и качество металлических покрытий.

Рассматриваемые закономерности резко изменяются с переходом к электролиту, концентрация которого 0,6 М (рис. 1, кривая 4). Во-первых, при любом испытанном режиме электролиза этого электролита на катоде невозможно получить розовый осадок: он всегда пятнистый, неравномерное покрытие, полученное при 5,3 мА/см<sup>2</sup>, уже пористое. Во-вторых, выход меди по току намного ниже относительно предыдущих серий экспериментов. Как видно из рентгенограммы (рис.3), в катодном осадке содержится сульфид меди(II).

Изменения показателей электроосаждения металла на катоде хорошо коррелируют с изменением термодинамических свойств растворов электролита. Так, избыточный объем кристаллогидрата (рис. 4) подвергается резкому изменению в зависимости от концентрации около  $C=0,7-0,8$  М, что соответствует  $x_2=0,6$  на графике. Зависимость электропроводности растворов нитрата меди в ДМСО от концентрации при 298 К [4] обладает максимумом также при 0,4 М, как и на рисунке 1. В последнем случае снижение проводимости раствора с дальнейшим повышением его концентрации объясняется усилением ассоциации ионов, уплотнением структуры жидкости и повышением вязкости раствора.

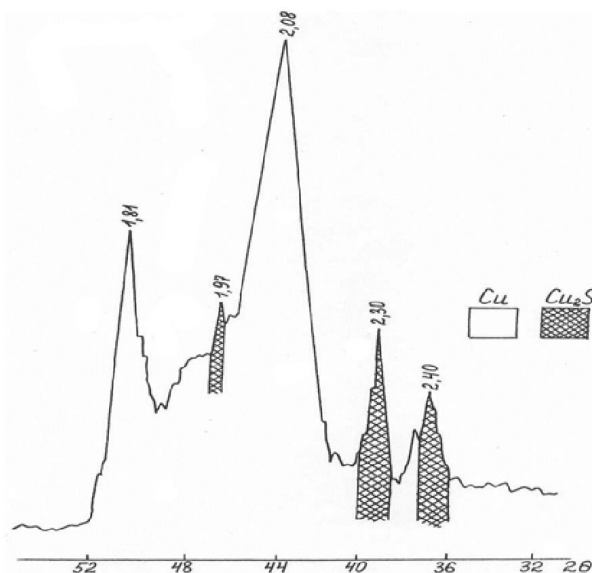


Рисунок 3 – Рентгенограмма электролитического осадка меди, полученного из 0,6 М раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в ДМСО при  $T=298$  К и  $j_k=35$   $\text{mA}/\text{cm}^2$

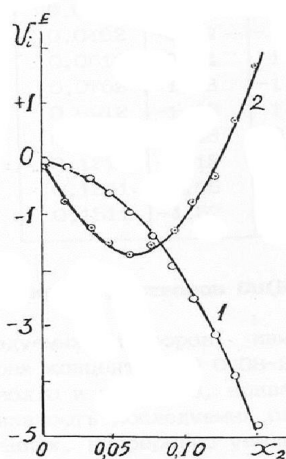


Рисунок 4 – Избыточные молярные объемы ДМСО (1) и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (2) как функция молярной доли соли меди в растворе

Расчет энергии Гиббса, энтальпия активации, проводимости электролита и по ним – энтропии активации переноса ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{NO}_3^-$  в ДМСО при невысоких температурах приводит к значению  $-34,37$  Дж/моль $^{-1}$ К $^{-1}$ . Отрицательное значение энтропии активации свидетельствует о высокой степени сольватации ионов в ДМСО-водной смеси и прочных межмолекулярных связях.

**Выводы.** Таким образом, доставка электроактивных ионов к катоду и их восстановление с формированием чистых характерных для данных условий электроосаждения структур протекает благоприятно лишь в электролитах, в которых ионы обладают достаточно высокой подвижностью, другие частицы не участвуют в электродном процессе. Пределы концентраций электролитов,

благоприятных для получения высококачественных электролитических покрытий коррелируются с данными по зависимости электропроводности электролита от концентрации [5]. Для рассматриваемых целей наиболее соответствуют растворы от разбавленных до обладающих максимальной электропроводностью. Оптимальные для каждой концентрации раствора температура и катодная плотность тока устанавливаются экспериментально. Из более концентрированных растворов, в которых явно выражены ассоциация ионов, структурные осложнения жидкой фазы и повышены плотность и вязкость [6], затруднен транспорт электроактивных ионов, возрастает вероятность подхода к электроду других молекул и ионов и их участие в электродном процессе, обуславливая загрязнение катодного осадка и снижая его качество, уменьшая выход металла по току.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Савенко П.В., Трачук С.В. Электроосаждение меди из неводных растворов. – Киев: Деп. в Укр НИИНТИ 858-Ук 88. - 17 с.
- [2] Гусельникова О.В., Образцов С.В. Электроосаждение металлов и сплавов из неводных электролитов. - Деп. в ОНИИТЭхим.Черкассы, 1989.№826-ХІІ 89. - 58 с.
- [3] Мамырбекова А.К. Электроосаждение меди из неводных растворов // Тез. докл. VI Международной конф. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». - Иваново. - 1995. - С. 155.
- [4] Кудрявцева Н.Т., Вячеслава П.М. Практикум по прикладной электрохимии. - Л.: Химия, 1980. – 259 с.
- [5] Mamyrbekova A.K. The Solvent Influence on Some Physicochemical Properties of  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – $\text{OS}(\text{CH}_3)_2$  Solutions // Russ. J. Gen. Chem.- 2013. - V. 83. - N. 10. - P. 1799–1802.
- [6] Mamyrbekova A.K. Concentration Dependences of the Density, Viscosity, and Refraction Index of  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  solutions in DMSO at 298 K // Russ. J. Phys. Chem.- 2013. - V.87. - N. 3. - P. 414-417.

#### REFERENCES

- [1] Savenko P.V., Trachuk S.V. Elektroosazhdenie medi iz nevodnykh rastvorov. Kiev. Dep. v Ukr NIINTI 858, 1988, 17 (in Russ.)
- [2] Gusel'nikova O.V., Obratsov S.V. Elektroosazhdenie metallov i splavov iz nevodnykh elektrolitov. Dep. v ONITEKhim.Cherkassy, 1989, №826-ХІІ 89, 58 (in Russ.)
- [3] Mamyrbekova A.K. Tez. dokl. VI Mezhdunarodnoi konf. «Problemy sol'vatatsii i kompleksobrazovaniia v rastvorakh». Ivanovo, 1995, 155 (in Russ.).
- [4] Kudryavtseva V.N., Varypaev V.N. Practical works on applied electrochemistry. L.: Himija, 1990. 304 p. (in Russ.).
- [5] Mamyrbekova A.K. // Russ. J. Gen. Chem., 2013, V. 83, N. 10, 1799–1802 (in Eng.).
- [6] Mamyrbekova A.K. // Russ. J. Phys. Chem., 2013, V. 87, N.3, 414-417 (in Eng.).

**А. Мамырбекова<sup>1</sup>, А. Мамитова<sup>1</sup>, А. Тукибаева<sup>1</sup>, П. Паримбек<sup>1</sup>, А. Мамырбекова<sup>2</sup>**

**М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент;**

**\* Қ.А. Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан, Қазақстан**

#### ЭЛЕКТРОЛИТТЕГІ МЕТАЛЛ ИОНДАРЫНЫҢ КҮЙІНЕ БАЙЛАНЫСТЫ ОНЫҢ ЭЛЕКТРОТҮНДЫРУ КЕЗІНДЕГІ ТАЗАЛЫҒЫ

**Аннотация.** Мыс тұзы - ДМСО ерітінділерінің термодинамикалық қасиеттері және тұздың концентрациясына (0,1-0,6 М), температураға (283-348 К) және катодты тоқ тығыздығына (1-60 мА/см<sup>2</sup>) байланысты бұл ерітінділерден түзілетін мыстың электролитті қаптамаларының сапасы зерттелген. Сапасы жоғары гальваноқаптамаларының алу мүмкіндігі көрсетілген. Электролиздің негізгі параметрлеріне – катодты тоқ тығыздығы мен температураға байланысты рентгенографиялық талдаумен 0,1-0,6 М  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – ДМСО ерітінділерден алынған мыстың электролиттік қаптамалардың құрылымы зерттелген. Жұмыста мыс нитратының диметилсульфоксидтегі ерітінділерінің электролизі арқылы алынған мыстың тоқ бойынша шығымына катодты тоқ тығыздығы, температура мен электролит концентрациясының әсері, рентгенограммалары және гальваножабындылардың сапасы зерттеліп, нәтижелері ұсынылған. Жабындылардың сапасы мен тоқ бойынша шығымының зерттелген ерітінділер электролізіндегі концентрациясына байланысты корреляциясы анықталған. Электролиттегі металл иондарының күйіне байланысты оның электротұндыру кезіндегі сапасы туралы жаңа заңдылық анықталған.

**Түйін сөздер:** электротұндыру, диметилсульфоксид, мыс(II) нитратының кристаллогидраты, электролит, электротүндыру, тоқ тығыздығы, мыстың тоқ бойынша шығымы.