

A.K. МАМЫРБЕКОВА

(Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Шымкент,  
Республика Казахстан)

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ ИЗ ВОДНО- ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

### Аннотация

Исследованы физико-химические свойства растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в диметилсульфоксиде (ДМСО), а также катодное осаждение гальванопокрытий меди в зависимости от концентрации (0,1-0,6 M), температуры (10-25°C) и плотности тока (1-60 mA/cm<sup>2</sup>). Разработан электролит меднения на основе аprotонного полярного растворителя – диметилсульфоксида и определены оптимальные условия, позволяющие получать светлые, мелкокристаллические, обладающие хорошим сцеплением с основой, покрытия высокой чистоты.

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

**Тірек сөздөр:** Электртұндыру, диметилсульфоксид, мыс(II) нитратының кристаллогидраты, электролит, электреткізгіштік, 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, 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. Органические диполярные растворители, в частности диметилсульфоксид (ДМСО), обладают способностью к образованию комплексов с некоторыми ds-металлами и высокой адсорбируемостью на металлах [5]. Молекулы  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , как катионотропные, образуют довольно прочные комплексы с ионами меди(II). Анализ электронной структуры молекул  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  и особенностей металлической решетки меди [6, 7] позволяет сделать заключение о наиболее вероятной ориентации адсорбированных молекул ДМСО атомом кислорода к металлу.

Электроосаждение меди проводили в стеклянном термостатируемом электролизере объемом 50 см<sup>3</sup>. Катод из медной фольги толщиной 1 мм помещали в тефлоновую кассету с постоянной рабочей поверхностью 1,13 см<sup>2</sup>. Анод был изготовлен из платиновой пластины размерами 1,5x2,0 см. Подготовку поверхности перед нанесением покрытий проводили по известной методике [8]. Кристаллогидрат нитрата меди(II) синтезировали из металлической меди по методике [9] с последующей перекристаллизацией. ДМСО перегоняли под вакуумом. Приготовленные растворы электролитов перед электролизом выдерживали не менее суток для достижения в системе ионного равновесия. Выход меди по току определяли при помощи медного кулонометра. Качество осадков оценивали визуально и под металлографическим микроскопом “МЕТАВАЛ”.

Целью настоящей работы явилось исследование физико-химических свойств растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в диметилсульфоксиде (ДМСО), а также катодного осаждения гальванопокрытий меди в зависимости от концентрации (0,1-0,6 M), температуры (10-25°C) и плотности тока (1- 60 mA/cm<sup>2</sup>).

С целью использования результатов исследования физико-химических свойств диметилсульфоксидных растворов кристаллогидрата нитрата меди(II) [10], электролизу подвергали растворы, содержащие 0,1, 0,25, 0,4 и 0,6 М соли меди. Электроосаждение меди проводили в интервале температур 10-45°C и плотностях тока 1-60 mA/cm<sup>2</sup>.

Влияние температуры на электроосаждение меди изучено в интервале концентраций 0,1-0,4 М при постоянной плотности тока 5 mA/cm<sup>2</sup>. При низкой (15°C) температуре из 0,1 М раствора выделяются светлые, ровные, плотные с некоторым блеском осадком меди. При рассмотрении поверхности под микроскопом обращает на себя внимание необычайная мелкозернистость и равномерность медного покрытия. Средний размер зерна равен 0,27 мкм. Выход металла по току 82,5% (рис. 1, кривая 1). С повышением температуры до 25°C внешний вид катодных осадков практически не меняется, выход по току повышается до 90%. При 35°C качество медного покрытия заметно ухудшилось. Средний размер зерна равен 1,2 мкм, на поверхности осадка чаще встречаются отдельные крупные кристаллиты. Выход металла по току возрастает незначительно. Дальнейшее повышение температуры, вероятно, обусловливая химическое взаимодействие компонентов раствора, снижает воспроизводимость результатов, приводит к загрязнению катодного осадка нерастворимыми соединениями гидроксидов и оксидов меди. Выход металла по току резко падает (рис. 1, кривая 1).

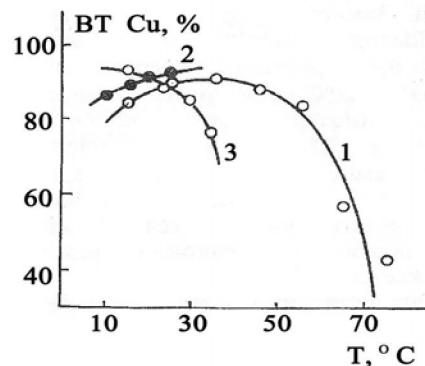


Рисунок 1 – Зависимости выхода меди по току от температуры при  $i_k = 5 \text{ mA/cm}^2$  и различных концентрациях нитрата меди, М: 1- 0,1, 2- 0,25, 3- 0,4.

Из 0,25 М раствора нитрата меди(II) в ДМСО при температуре 10°C получаются светло-розовые, плотные, мелкокристаллические осадки. Выход меди по току составляет 87-88% (рис. 1, кривая 2). Повышение температуры до 15 и 25 °C приводит к осаждению розовых, равномерных покрытий. Заметно увеличивается размер кристаллов. Выход по току возрастает до 92%.

Из 0,4 М раствора электролита при температурах 15-25°C выделяются ровные, светло-розовые, мелкозернистые осадки с выходом меди по току 93,5-90% (рис. 1, кривая 3). С повышением температуры до 30 и далее до 35°C из нитратного водно-диметилсульфоксидного раствора на катоде, образуется темный, пористый, неравномерный осадок. Выход меди по току снижается до 77%.

Как показали результаты исследования влияния температуры на электровосстановление меди оптимальным интервалом температур является интервал в пределах 15-25°C. С дальнейшим ростом температуры, очевидно, становится возможным окислительно-восстановительное взаимодействие молекул  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  и  $\text{NO}_3^-$ -ионов, что нарушает стабильность раствора. Устойчивость раствора может быть понижена и по другим причинам, а именно, вследствие разрушения водородных связей между компонентами электролита, катодного восстановления нитрат-ионов и др.

Влияние плотности тока на электроосаждение меди исследовано при температурах 15-25°C и концентрациях электролита 0,1-0,6 М  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в ДМСО. Светлые, равномерные осадки меди при электролизе 0,4 М раствора и температуре 15°C получаются в интервале плотностей тока 5-16 mA/cm<sup>2</sup>. Выход меди по току - 92-97%. Темные, плотные, с некоторым блеском осадки образуются на катоде при повышении плотности тока до 30 mA/cm<sup>2</sup>. При плотностях 30 mA/cm<sup>2</sup> и выше выход катодного осадка по току непрерывно снижается (рис.2, кривая 1) ввиду наступления концентрационных затруднений.

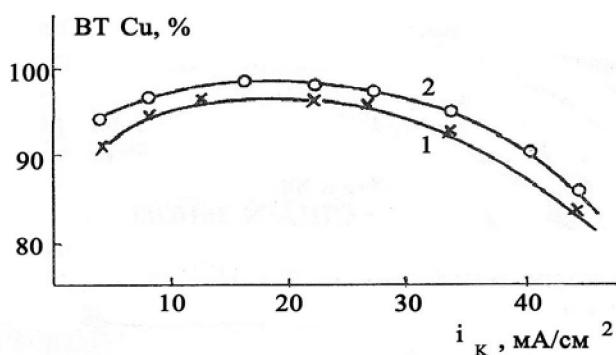


Рисунок 2 – Зависимости выхода меди по току от катодной плотности тока в 0,4 М растворе при температурах, °C: 1- 15, 2 – 25.

Одновременно снижается качество электролитического покрытия: оно темнеет, возрастает дисперсность. Повышение температуры до 25°C повышает верхний предел катодной плотности тока получения качественных покрытий до 40 mA/cm<sup>2</sup>. Выход меди по току составляет 95-99% (рис.2, кривая 2).

При электроосаждении меди из разбавленных растворов (0,1-0,25 М) интервал допустимых плотностей тока невелик – 1-16 mA/cm<sup>2</sup>, из концентрированных (0,6 М) растворов осаждение меди возможно при плотностях тока до 60 mA/cm<sup>2</sup> и выше.

Исследование влияния концентрации ионов меди в ДМСО на электроосаждение металла показало, что с повышением содержания соли меди в растворе от 0,1 М до 0,4 М увеличивается выход по току, который составляет при температуре 15 и 25°C 86-90% и 92,5-95% соответственно (рис. 3, кривые 1-2).

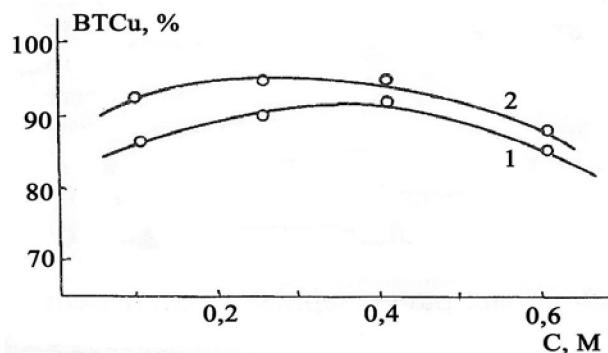


Рисунок 3 – Зависимости выхода меди по току от концентрации Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O в ДМСО при  $i_k = 5$  mA/cm<sup>2</sup> и температурах, °C: 1- 15, 2 – 25.

Более концентрированный раствор Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O в ДМСО (0,6 М) вызывает снижение выхода меди по току при температурах 15-25°C и ухудшение качества осадка. Вероятно, это обусловлено низкой электропроводностью и увеличением вязкости растворов, образованием ассоциатов ДМСО-H<sub>2</sub>O, снижением адсорбции молекул ДМСО на поверхности катода.

Предлагаемый нами электролит отличается простотой состава и благодаря сочетанию в растворителе (диметилсульфоксида) поверхностно-активных и комплексообразующих с ионами Cu<sup>2+</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup> свойств, не нуждается во введении других добавок, влияющих на кинетику восстановления меди и нитрат-ионов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Фиалков Ю.Я., Грищенко В.Ф. Электровыделение металлов из неводных растворов. Киев: Наукова думка, 1985. 260 с.
- Савенко П.В., Трачук С.В. Электроосаждение меди из неводных растворов. Киев: Деп. в Укр НИИНТИ, 1988. 17 с.
- Донченко М.И., Пакалюк А.Т., Мотронюк Т.И. Интенсифицированный режим электролитического наращивания толстых слоев меди//Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 1988. Т. 31. № 7. С. 64.

- 4 Грицен 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 Martin D., Hauthal D. Dimethylsulfokside. Berlin: Academic-Verlag, 1971. 494 р.
- 8 Кудрявцева В.Н., Варыпаева В.Н. Практикум по прикладной электрохимии. Л.: Химия, 1990. 302 с.
- 9 Калякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
- 10 Мамырбекова А.К. Электроосаждение меди из неводных растворов//Тез. докл. VI Международной конф. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». Иваново. 1995. С. 155.

#### REFERENCES

- 1 Fialkov Iu.Ia., Grishchenko V.F. Elektrovydelenie metallov iz nevodnykh rastvorov. Kiev: Naukova dumka, 1985. 260 s. (in Russ.)
- 2 Savenko P.V., Trachuk S.V. Elektroosazhdennie 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 tekhnologiiia. 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. Elektrokhimiia 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 Martin D., Hauthal D. Dimethylsulfokside. Berlin: Academic-Verlag, 1971. 494 p.
- 8 Kudriavtseva V.N., Varypaeva V.N. Praktikum po prikladnoi elektrokhimii. L.: Khimiia, 1990. 302 s. (in Russ.)
- 9 Kariakin Iu.V., Angelov I.I. Chistye khimicheskie veshchestva. M.: Khimiia, 1974. 408 s. (in Russ.)
- 10 Mamyrbekova A.K. Tez. dokl. VI Mezhdunarodnoi konf. «Problemy sol'vatatsii i komplekssoobrazovaniia v rastvorakh». Ivanovo. 1995. 155 (in Russ.).

#### Резюме

A.K. Mamyrbekova

(М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент, Қазақстан)

#### СУЛЫ-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДІ ЕРІТІНДЕРДЕН МЫСТЫ ӘЛЕКТРТҮНДҮРУ

Диметилсульфоксидтегі (ДМСО)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ерітінділердің физика-химиялық қасиеттері, сонымен қатар мыстың катодты тұндыруына концентрацияның (0,1-0,6 M), температурының (10-25°C) және ток тығыздығының (1-60 mA/cm<sup>2</sup>) әсері зерттелген. Апротонды полярлы еріткіш – диметилсульфоксид негізінде мыс бөлінуіне арналған электролит ұсынылған. Тазалығы өте жоғары болатын, катодка жақсы бекітілетін, ашық түсті, ұсақ кристалдық мыс қаптамасын алудың оптимальды жағдайлары анықталған.

**Тірек сөздер:** Электротұндыру, диметилсульфоксид, мыс(II) нитратының кристаллогидраты, электролит, электротәркізгіштік, ток тығыздығы, мыстың ток бойынша шығымы.

#### Summary

A.K. Mamyrbekova

(M. Auezov South Kazakhstan state university, Shimkent, Kazakhstan)

#### ELECTRODEPOSITION OF COPPER FROM WATER-DIMETHYLSULPHOXIDE ELECTROLYTES

The physic-chemical properties of  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in dimethylsulphoxide (DMSO), and also the cathodic deposition of electroplatings copper in dependence from concentration (0,1-0,6 M), temperature (10-25°C) and current density (1-60 mA/sm<sup>2</sup>) have been investigated. The electrolyte of copper on the basis of aprotonic 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.

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