

*A. K. МАМЫРБЕКОВА*

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

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ ИЗ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ РАСТВОРОВ КРИСТАЛЛОГИДРАТА НИТРАТА МЕДИ (II)

**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 мА/см<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.

**Ключевые слова:** электроосаждение, диметилсульфоксид, кристаллогидрат нитрата меди (II), электролиз, плотность тока, рентгенография.

**Тірек сөздер:** электротұндыру, диметилсульфоксид, мыс (II) нитратының кристаллогидраты, электролиз, ток тығыздығы, рентгенография.

**Keywords:** electrodeposition, dimethylsulphoxide, crystalhydrate of nitrate of copper (II), electrolysis, density of a current, roentgenography.

В литературе имеется достаточно большое 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, 4], 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.

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

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 М), температуры (283-348 К) и катодных плотностей тока (1-60  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ). Влияние концентрации соли меди изучено при 298 К в указанных пределах плотности тока, а влияние температуры – при электролизе 0,1-0,4 М растворов при  $j_k = 5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ .

Зависимость выхода металла по току от катодной плотности тока при всех исследованных концентрациях электролита выражается экстремальными кривыми. При электролизе самого разбавленного (0,1 М) раствора и растворов более высоких концентраций (0,25 и 0,4 М) при постоянной температуре 298 К с увеличением катодной плотности тока от начала до максимального выхода меди по току на катоде осаждаются светлорозовые равномерные бесспористые 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 М раствора при невысоких температурах (288 и 298 К) и низкой плотности тока выделяется исключительно чистая медь (рисунок 1). Медное покрытие является светлым, ровным, отличается плотностью и некоторым блеском. Покрытие, полученное при 288 К, обладает средним размером зерна 0,27 мкм. Увеличение температуры до 308 К и плотности тока до 5  $\text{mA}/\text{cm}^2$  обусловливают попадание в катодный осадок небольших количеств оксида меди  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 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.

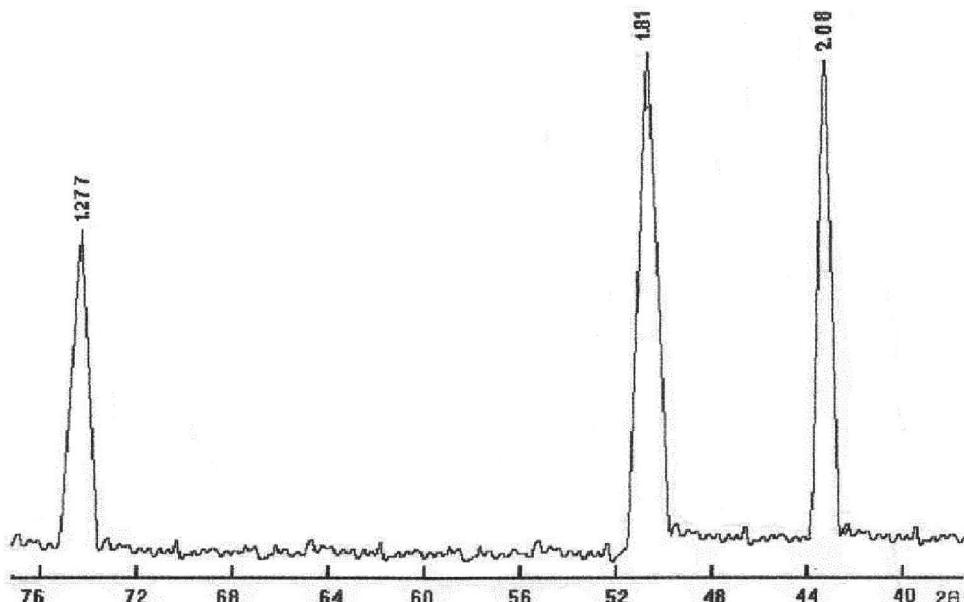


Рисунок 1 – Рентгенограмма электролитического осадка меди, полученного из 0,1 М раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в ДМСО при  $T=298 \text{ K}$  и  $j_k = 1 \text{ mA}/\text{cm}^2$

Дальнейшее повышение температуры до 318 К приводит к заметному увеличению содержания оксида меди 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 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 %.

Из 0,4 М растворов электролитов при температурах 288-298 К выделяются ровные, светлорозовые, мелкозернистые осадки с выходом меди по току 93,5-95%. 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 оказывается 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, обусловливающие затруднение беспрепятственное восстановление 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 которой 0,6 М. Во-первых, при любом испытанном режиме электролиза этого электролита на катоде невозможно получить розовый осадок: он всегда пятнистый, неравномерное покрытие, полученное при  $5,3 \text{ mA/cm}^2$  уже пористое. Во-вторых, выход меди по току намного ниже относительно предыдущих серий экспериментов. Как видно из рентгенограммы (рисунок 2), в катодном осадке содержится сульфид меди (1).

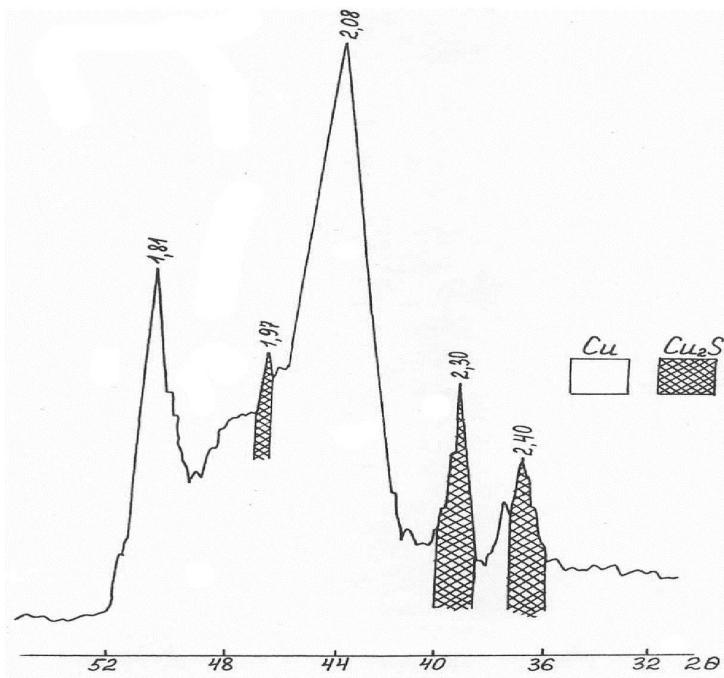


Рисунок 2 – Рентгенограмма электролитического осадка меди, полученного из 0,6 М раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в ДМСО при  $T=298 \text{ K}$  и  $j_k=35 \text{ mA/cm}^2$

Изменения показателей электроосаждения металла на катоде хорошо коррелируют с изменением термодинамических свойств растворов электролита. Так, избыточный объем кристаллогидрата (рисунок 3) подвергается резкому изменению в зависимости от концентрации около  $C=0,7-0,8 \text{ M}$ , что соответствует  $x_2=0,6$  на графике.

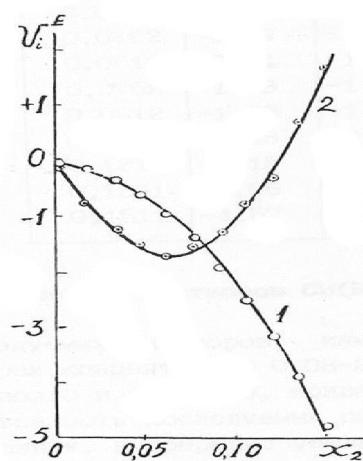


Рисунок 3 – Избыточные мольные объемы ДМСО (1) и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (2) как функция молярной доли соли меди в растворе

Зависимость электропроводности растворов нитрата меди в ДМСО от концентрации при 298 К обладает максимумом также при 0,4 М [5]. В последнем случае снижение проводимости раствора с дальнейшим повышением его концентрации объясняется усилением ассоциации ионов, уплотнением структуры жидкости и повышением вязкости раствора.

Расчет энергии Гиббса, энタルпия 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  $-34,37 \text{ Дж моль}^{-1}\text{К}^{-1}$ . Отрицательное значение энтропии активации свидетельствует о высокой степени сольватации ионов в ДМСО-водной смеси и прочных межмолекулярных связях.

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 [6]. 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 повышенены плотность и вязкость [7], затруднен транспорт электроактивных ионов, возрастает вероятность подхода к электроду других молекул и ионов и их участие в электродном процессе, обусловливая 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. – N826-XII 89. – 58 с.
- 3 Вахидов Р.С. Электроосаждение меди из неводных растворов // Электрохимия. – 1994. – Т. 30, № 97. – С. 1165-1166.
- 4 Вахидов Р.С., Мамырбекова А.К., Джемилев У.М., Селимов Ф.А., Старченко А.А. Электроосаждение меди из диметилсульфоксидных растворов кристаллогидрата нитрата меди (II) // Тез. докл. X Всеросс. совещ. «Совершенствование технологии гальванопокрытий». – Киров: Изд. ВятГТУ, 1997. – С. 112.
- 5 Кудрявцева Н.Т., Вячеславова П.М. Практикум по прикладной электрохимии. – Л.: Химия, 1980. – 259 с.
- 6 Вахидов Р.С., Мамырбекова А.К., Павлова Т.А., Селимов Ф.А. Электропроводность растворов кристаллогидрата нитрата меди (II) в диметилсульфоксиде // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. – 1997. – Т. 40, вып. 6. – С. 57-61.
- 7 Мамырбекова А.К., Вахидов Р.С., Жанабаев Б.Ж. Физико-химические свойства растворов кристаллогидрата нитрата меди (II) в диметилсульфоксиде // Тез. докл. VI Междунар. конф. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». – Иваново, 1995. – С. 155.

REFERENCES

- 1 Savenko P.V., Trachuk S.V. Elektroosazhdzenie medi iz nevodnykh rastvorov. Kiev. Dep. v Ukr NIINTI 858, **1988**. 17 s. (in Russ.)
- 2 Guselnikova O.V., Obraztsov S.V. Elektroosazhdzenie metallov i splavov iz nevodnykh elektrolitov. Dep. v ONITEkhim. Cherkassy, **1989**. N826-XII 89. 58 s. (in Russ.)
- 3 Vakhidov R.S. *Elektrokhimiia*. **1994**. T. 30, N97. 1165-1166 (in Russ.).
- 4 Vakhidov R.S., Mamyrbekova A.K., Dzhemilev U.M., Selimov F.A., Starchenko A.A. *Tez. dokl. X Vseross. soveshch. «Sovershenstvoavnie tekhnologii gal'vanopokrytiy»*. Kirov: Izd. ViatGTU, **1997**. 112 (in Russ.).
- 5 Kudriavtseva N.T., Viacheslavova P.M. Praktikum po prikladnoi elektrokhimii. L.: Khimiia, **1980**. 259 s. (in Russ.).
- 6 Vakhidov R.S., Mamyrbekova A.K., Pavlova T.A., Selimov F.A. *Izv. Vuzov. Khim. Ikhim. tekhnol.* **1997**. T. 40. Vyp. 6. 57-61 (in Russ.).
- 7 Mamyrbekova A.K., Vakhidov R.S., Zhanabaev B.Zh. *Tez. dokl. VI Mezhdunarodnoi konf. "Problemy sol'vatatsii i kompleksobrazovaniya v rastvorakh"*. Ivanovo. **1995**. 155 (in Russ.).

Резюме

A. K. Mamyrbekova

(М. О. Ауэзов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент, Қазақстан)

МЫС (II) НИТРАТЫНЫҢ КРИСТАЛЛОГИДРАТЫ –  
ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД ЕРІТІНДІЛЕРІНЕН МЫСТЫҢ ЭЛЕКТРТҮНДҮРУЫ

ДМСО - мыс тұзы ерітінділерінің термодинамикалық қасиеттері және бұл ерітінділерден тұз концентрациясына (0,1-0,6 M), температураға (283-348 K) және катодты ток тығыздығына (1-60 mA/cm<sup>2</sup>) байланысты мыстың электролитті қаптамаларының сапасы зерттелген. Сапасы жоғары гальваноқаптамаларының алу мүмкіндігі көрсетілген. Электролиздің негізгі параметрлеріне – катодты ток тығыздығы мен температураға байланысты рентгенографиялық талдаумен 0,1-0,6 M Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O – ДМСО ерітінділерден алынған мыстың электролиттік қаптамалардың құрылымы зерттелген.

**Тірек сөздер:** электротұндыру, диметилсульфоксид, мыс(II) нитратының кристаллогидраты, электролиз, ток тығыздығы, рентгенография.

Summary

A. K. Mamyrbekova

(M. Auezov South-Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan)

ELECTRODEPOSITION OF COPPER FROM DIMETHYLSULPHOXIDE SOLUTIONS  
CRYSTALOHYDRATE OF NITRATE OF COPPER (II)

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), temperature (283-348) 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.

**Keywords:** electrodeposition, dimethylsulphoxide, crystalhydrate of nitrate of copper (II), electrolysis, density of a current, roentgenography.

Поступила 28.01.2014 г.