

В.Ф.Варгалюк, В.А.Полонський, О.С.Стець, О.К.Балалаєв

**СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ МІДНИХ ПОКРИТТІВ,
ЕЛЕКТРООСАДЖЕНИХ ІЗ СУЛЬФАТНОКИСЛИХ РОЗЧИНІВ,
ЩО МІСТЯТЬ АКРИЛОВУ КИСЛОТУ ТА АКРИЛАМІД**

З використанням анодної хроноамперометрії та хімічних методів аналізу показано, що покриття, електроосаджені з сульфатнокислих розчинів у присутності акрилової кислоти або акриламиду, складаються з двох компонентів — металічної міді та комплексних сполук іонів Cu^+ з органічними лігандами. Структура і кількість таких комплексних сполук залежать від густин струму електроосадження і співвідношення концентрацій добавки та катіонів Cu^{2+} . За допомогою ІЧ-спектроскопії доведено, що хімічною сполукою в осаді є π -комплекс Cu^+ з аніонною формою добавок. За результатами рентгенофазового аналізу неорганічна компонента осаду вбудовується у кристалічну структуру міді без утворення окремої фази.

ВСТУП. Вибір ефективних поверхнево-активних речовин для гальванотехніки не може вирішуватися у відриві від теоретичних досліджень по вивченню їх впливу на всі можливі стадії електродного процесу, а також на властивості отриманих покриттів. Найбільш широке практичне використання мають сполуки, що містять декілька активних електрондонорних центрів. Так, у якості речовин, поліпшуючих структуру і властивості мідних покриттів, запропоновані акрилова кислота (АК) і поліакриламід [1]. Подібно до АК на процес електровідновлення іонів купруму діють і її аналоги — акриламід (АА) та аліловий спирт [2]. Причому розряд Cu^{2+} у присутності зазначених добавок характеризується наявністю проміжної хімічної реакції комплексоутворення іонів Cu^+ з добавками й подальшого процесу їх полімеризації. Це приводить до суттєвої зміни умов електрокристалізації міді та, як наслідок, — до зміни складу катодного покриття. З нашої точки зору, за рахунок явищ, описаних вище, вказані речовини здатні виступати в якості стабілізаторів нанорозмірних елементів металевої фази, що є важливим для цілеспрямованого формування ультрамікродисперсій металів.

У попередніх дослідженнях нами було показано [3], що при електрохімічному формуванні мідних осадів з сульфатнокислих розчинів з вмістом АК у кількості, яка пропорційна вмісту катіонів купруму(II), катодний осад міді може містити деяку частину сполук купруму(I), що

є електрохімічно малоактивними. Аналогічні результати отримані також для розчинів з АА. Метою роботи було дослідження складу та властивостей катодних осадів, отриманих в присутності АК та АА.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Дослідження складу та структури осадів, одержаних у різних умовах, проводили за допомогою наступних методів: анодної хроноамперометрії, ІЧ-спектроскопії, рентгенофазового аналізу, скануючої електронної мікроскопії. Кінетичні особливості процесу електроосадження досліджували за допомогою циклічної хроновольтамперометрії.

Базовий робочий розчин містив 0.1 М CuSO_4 , 1 М H_2SO_4 . До нього додавали 0.05—0.20 М АК або АА. Використовували наступні реактиви: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ч.д.а., додатково очищений за методикою [4], H_2SO_4 х.ч., АК ч.д.а., АА ос.ч. Усі розчини готували на двічі дистильованій воді.

Циклічні хроновольтамперометричні вимірювання проводили з використанням потенціостата ПИ-50-1, програматора ПР-8 та двокоординатного потенціометра Н 307/1. Вольтамперограми вимірювали при швидкостях розгортки потенціалу $V=5 \cdot 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-1}$ В/с. Використовували платиновий робочий електрод площею 0.5 см^2 та мідний допоміжний електрод. Потенціал робочого електрода вимірювали відносно насиченого хлоридно-срібного електрода порівняння, який з'єднувався з робочою коміркою за допомогою капіляру Лугіна.

Гальванічні осади міді осаджували на різних катодних матеріалах: мідь, платина, титан, нержавіюча сталь, скло з електропровідним шаром SnO_2 , нержавіюча сталь з вакуумно напиленим титан-нітридним покриттям. Спираючись на результати попередніх досліджень, для кожного методу обирали відповідний електродний матеріал.

Формування покриттів для хроноамперометричних досліджень здійснювали при катодній густині струму $2\text{--}10\text{ мА/см}^2$ з дотриманням умов проходження через розчин однакової кількості електрики. Осадження проводили на електроді з платини площею 0.3 см^2 . Катодні осади розчиняли анодно у базовому розчині в потенціостатичних умовах при $E = +200\text{ мВ}$ відносно мідного електрода порівняння, що містився безпосередньо в комірці. Інтегруванням анодних I, t -залежностей визначали кількість електрики, що витрачається на розчинення осаду. За співвідношенням кількості електрики, що витрачається на розчинення та отримання осаду (Q_A/Q_K), оцінювали вміст малоактивної неорганічної частини осаду.

За результатами хроноамперометричних досліджень було виявлено, що найбільша частина електрохімічно малоактивної неорганічної компоненти міститься в осаді за низької густини струму осадження, тому в подальшому склад та структуру вивчали для осадів, осаджених в гальваностатичних умовах за катодної густини струму 2 та 4 мА/см^2 .

Для ІЧ-спектроскопічного дослідження мідь осаджували на електродах площею 6 см^2 із нержавіючої сталі марки 12Х18Н10Т. Осад був напруженим та погано зчепленим з основою. Він відокремлювався від поверхні та механічно переміщувався в порошкоподібний стан. Спектральні дослідження проб у вигляді тонкодисперсних порошоків проводили ІЧ-Фур'є спектрометром Nicolet S10 компанії Thermo Fisher Scientific, оснащеним приставкою дифузного розсіювання (Smart Diffuse Reflectance). Вимірювання проводили в середньому ІЧ-діапазоні $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, спектр реєструвався за 100 сканів зі спектральною роздільною здатністю 8 см^{-1} . Висока електропровідність зразків привела до сильного зміщення довгохвильового плеча електронного спектру у вимірювану ІЧ-область. У зв'язку з цим спектри приводили до базової лінії у

вигляді лінійної функції, що проходить через мінімальне значення спектральної кривої в крайніх точках досліджуваного ІЧ-діапазону.

Теоретичне моделювання ІЧ-спектрів комплексів виконували за допомогою необмеженого за спіном методу Хартрі–Фока та гібридного B3LYP DFT методу без урахування ефектів сольватації. Це дозволяє порівнювати розрахункові спектри з експериментально отриманими в повітряній атмосфері ІЧ-спектрами. Для розрахунків були обрані два типи базисних наборів. Центральний іон описувався базисом Wachters+f, а для опису атомів, що входять до складу лігандів, використовували базисний набір 6-311G** [5].

Рентгенофазові дослідження проводили за допомогою рентгеновського дифрактометра ДРОН-2 у монохроматизованому $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні. Осади міді товщиною 2 мкм отримували на електродах зі скла з електропровідним шаром SnO_2 площею 2 см^2 . При використанні даного електродного матеріалу на рентгенограмах не відчувалися лінії підложки. Дифрактограми обробляли згідно з методиками, викладеними в роботі [6]. З рентгенограм розраховували параметри отриманих покриттів — розмір кристалітів, число мікронапруг та питому кількість дислокацій.

Морфологію мідних покриттів, осаджених на чужорідному електроді площею 1 см^2 , досліджували методом скануючої електронної мікроскопії за допомогою растрового електронного мікроскопа-мікроаналізатора РЭММА-102-02. В якості чужорідного електрода використовували пластинку зі сталі з титан-нітридним покриттям, нанесеним шляхом вакуумного напилення.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для гальванічних осадів міді, отриманих на різних катодних матеріалах, спостерігається зміна зовнішнього вигляду покриття при додаванні у вихідний розчин АК чи АА. Це може бути результатом зміни як якісного складу осадів, так і їх кристалічної будови. Було встановлено, що при анодній обробці мідних осадів, отриманих в присутності досліджуваних добавок на титановому або сталевому електродах, не весь катодний осад розчиняється. Певна частина його залишається на поверхні електрода у вигляді дисперсії чорного кольору.

Спираючись на літературні дані [7], можна

було зробити висновок про наявність у катодному осаді купрум(I) оксиду, який при анодній обробці переходить у купрум(II) оксид чорного кольору та залишається на поверхні електрода. Але у досліджуваних розчинах міститься 1 моль/л сульфатної кислоти, що унеможливило утворення оксидів у досліджуваному інтервалі потенціалів [8]. У той же час відомо, що іони Cu^+ здатні утворювати стійкі комплекси з координацією лігандів за π -електронами кратного C–C-зв'язку [7]. Нами було висунуто припущення, що електрохімічно малоактивна компонента осаду складається з π -комплексів купруму(I) з АК або АА. Кількість та склад цих сполук залежать від вмісту добавки в електроліті та густини струму осадження міді.

Для підтвердження даного припущення та визначення природи електрохімічно малоактивної компоненти осаду нами була перевірена здатність залишку розчинитися в розчині аміаку. Як відомо [9], сполуки купруму(I) легко розчиняються у розчинах аміаку, тоді як металічна мідь реагує з ним лише в присутності окисників (наприклад, кисню повітря). Електрод з чорним осадом, що залишився після анодного розчинення мідного осаду, занурювали в деаерований очищений азотом розчин аміаку (1:1) і витримували в ньому при постійній продувці азотом протягом 4 год. За цей час чорний осад розчинився повністю, а розчин не змінив колір. При контакті з повітрям цей розчин поступово змінив колір на синій, що свідчить про окиснення іонів Cu^+ до Cu^{2+} .

Таким чином, катодні осади, електроосажені з сульфатнокислих розчинів, що містять АК та АА, складаються з двох компонентів: металічної міді та комплексних сполук іонів Cu^+ з органічними лігандами.

Для більш детального дослідження електрохімічної поведінки осадів та визначення їх складу було проведено хроноамперометричне дослідження анодного розчинення осадів. На рис. 1 представлені анодні хроноамперограми осадів, отриманих з базового розчину без добавок та в присутності АК. Як видно, при осадженні міді з розчинів з АК вигляд хроноамперограм анодного розчинення осадів суттєво змінюється. Так, для мідних покриттів, отриманих з розчину без добавок (рис. 1, крива 1), на хроноамперограмі спостерігається область май-

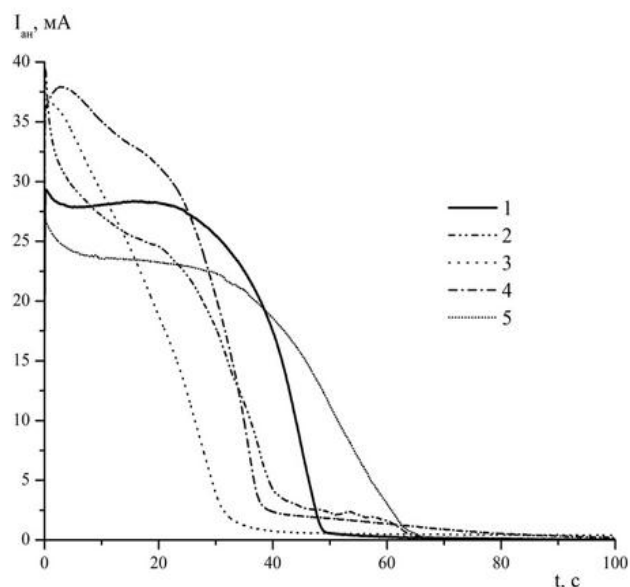
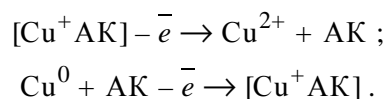


Рис. 1. Хроноамперограми анодного розчинення осадів міді, отриманих при катодній густині струму 2 mA/cm^2 у базовому розчині (1) та у розчинах з додаванням 0.20 моль/л АК (2), а також 0.05 моль/л АК при різних катодних густинах струму: 2 (3), 4 (4), 10 mA/cm^2 (5).

же незмінної сили струму, а слідом — різке зниження її до нуля, що є характерним для розчинення однокомпонентного осаду. У нашому випадку цим компонентом є металічна мідь.

При розчиненні міді, отриманої з розчинів з АК, хроноамперограми змінюються кардинально. Причому, в залежності від складу електроліту, з якого осаджувалась мідь, та густини струму осадження характер цих змін різний (рис. 1, криві 2–5).

Так, у випадку розчинення осадів, отриманих при $i_k=2\text{--}4 \text{ mA/cm}^2$ з розчину, що містив 0.05 M АК, спочатку анодний струм зростає з часом, а потім поволі спадає (рис. 1, криві 3 та 4). Відсутність на I,t -залежності плато вказує на процес паралельного розчинення багатокомпонентного осаду. Крім металічної міді, вочевидь, розчиняється і π -комплекс Cu^+ з АК, який включився в осад під час осадження. На нашу думку, причиною зростання сили струму у перший період електроокиснення осаду може бути каталітична реакція, яка описується схемою:



Збільшення струму осадження до 10 mA/cm^2 призводить до зменшення кількості сполук Cu^+ з АК у катодному осаді і тому його розчинення при анодній поляризації відбувається приблизно так (рис. 1, крива 5), як і чистої міді (крива 1).

Якщо осадження мідних плівок проводити з розчинів з великим вмістом АК (0.20 моль/л) (рис. 1, крива 2), то на I, t -кривих їх анодного розчинення з'являється друге плато з низькими значеннями анодного струму. Вочевидь, при збільшенні концентрації добавки змінюється форма комплексу, що включається в осад. У даному випадку вірогідним є формування комплексів з більшим координаційним числом, наприклад, $[\text{Cu}^+(\text{AK})_2]$. Форма комплексу з більшою кількістю молекул ліганду є менш активною в електрохімічному відношенні, тому її розчинення є лише частковим і відбувається після повного розчинення металічної міді.

Формування кількох форм проміжних комплексів підтверджується результатами циклічної хроновольтамперометрії (рис. 2). Так, на катодній частині кривої, отриманої у базовому розчині (рис. 2, крива 1), спостерігається перегин, що вказує на стадійність переносу електрона, анодна ж частина кривої містить лише один пік, який відповідає розчиненню однокомпонентного осаду, тобто металічної міді. На відміну від цього, на кривій, виміряній у розчині, що мі-

стить 0.2 моль/л АК, спостерігаються три чітко окреслені катодних хвилі (рис. 2, крива 2). Кожній з катодних хвиль відповідає своя анодна хвиля (рис. 2, криві 2–4). Зовнішній вигляд анодного піку першої катодної хвилі (рис. 2, крива 3) вказує на те, що при потенціалах близько 0 мВ формується розчинна форма комплексу іонів Cu^+ з АК, окисненню якої відповідає розмитий пік в інтервалі потенціалів $+200$ — $+500 \text{ мВ}$. При більших катодних потенціалах (-100 мВ) формується інша нерозчинна форма комплексів, окисненню якої відповідає анодний пік при потенціалі $+100 \text{ мВ}$ (рис. 2, крива 4). Гостра форма піку вказує на розчинення твердої фази з поверхні електрода. Подальше збільшення потенціалу (рис. 2, крива 2) приводить до утворення металічної міді, анодному розчиненню якої відповідає гострий анодний пік при потенціалі $+200$ — $+300 \text{ мВ}$, аналогічний анодному піку кривої, отриманої в базовому розчині (рис. 2, крива 1). Подібна картина спостерігалася і при електроосадженні міді з розчинів, що містять АА.

На зміну складу катодних осадів при введенні в електроліт добавок вказує також співвідношення кількості електрики, яка витрачена на розчинення осаду з платинового електрода (Q_A) та на його осадження (Q_K), отримане при хроноамперометричному розчиненні осадів. За співвідношенням Q_A/Q_K можна оцінити вміст комплексних сполук іонів Cu^+ .

Для осадів, одержаних з базового розчину без добавок, величина співвідношення Q_A/Q_K близька до одиниці та не залежить від густини струму осадження (рис. 3). Деяке відхилення співвідношення від одиниці ($\sim 3\%$) може бути пов'язане з дифузією іонів Cu^+ в об'єм електроліту з наступним їх диспропорціонуванням. Для осадів, отриманих у присутності АК чи АА, величина Q_A/Q_K змінюється в широких межах: від 0.7 для густини струму осадження $i_K = 2 \text{ mA/cm}^2$ до майже 1 для $i_K = 10 \text{ mA/cm}^2$.

Вочевидь, при одержанні осадів за низьких густин струму ті потенціали, які встановлюються, не забезпечують високу швидкість утворення металічної міді. Це приводить до накопичення в приелектродному просторі значної кількості нерозчинної форми комплексів купруму(I) та включення їх до складу осаду. З підвищенням густини струму збільшує-

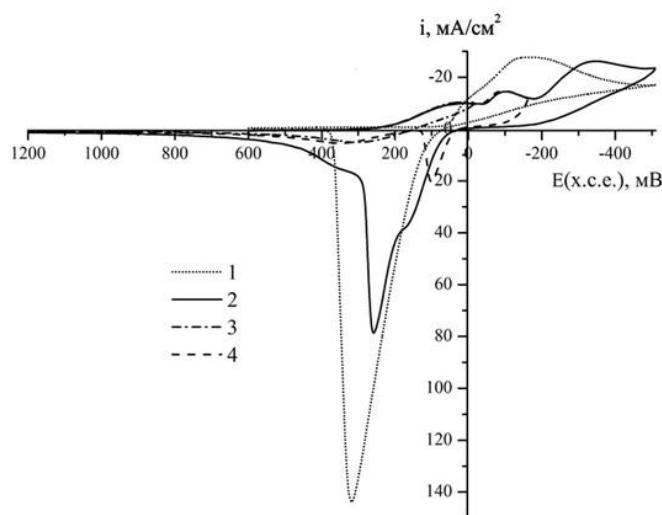


Рис. 2. Циклічні хроновольтамперограми, отримані у базовому розчині (1) та у розчині з додаванням 0.2 моль/л АК у різних діапазонах потенціалу (2–4) (швидкість розгортки 100 мВ/с).

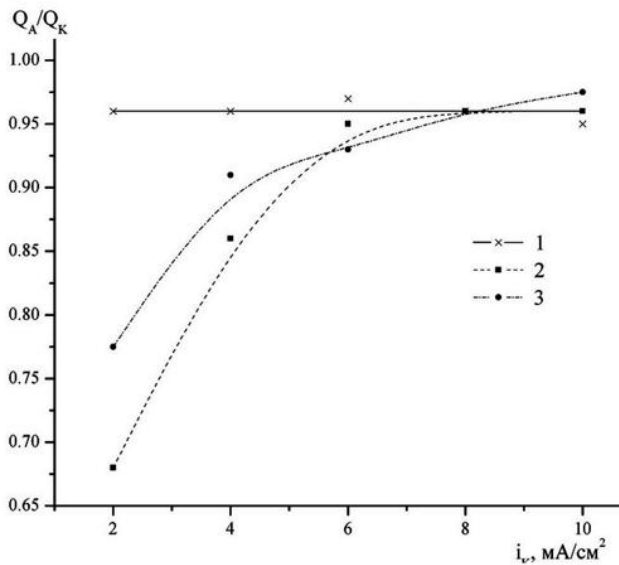


Рис. 3. Співвідношення кількості електрики, яка витрачена на розчинення мідного осаду з платинового електрода і на його отримання у базовому розчині (1) та у розчинах з додаванням 0.05 моль/л АК (2) чи 0.05 моль/л АА (3).

ться потенціал осадження і, таким чином, збільшується вихід за струмом реакції $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$, що приводить до зменшення вмісту сполук купруму (I) у катодному осаді.

Результати ІЧ-спектроскопічних досліджень осадів міді, отриманих у присутності АК і АА, підтверджують наявність в них π -комплексів купруму(I). Експериментальні спектри катодних осадів, а також індивідуальних лігандів (спектр АК реєструвався у рідкій фазі) наведені на рис. 4. Для ідентифікації ліній експериментального ІЧ-спектру ми провели моделювання спектрів комплексів, що можуть включатися до складу осадів. На нашу думку, включення катіонних комплексів в осад є мало імовірним, оскільки у даному випадку в осад мають також включатися протийони (SO_4^{2-}), а таких ліній у спектрі не виявлено. Імовірно, в умовах тривалого електролізу катіонні комплекси зазнають структурних змін та перетворюються на нейтральні комплекси з аніонною формою ліганду. Тому в якості модельних комплексів ми обрали бінарні структури Cu^+L^- з різною координацією лігандів. Моделювання ком-

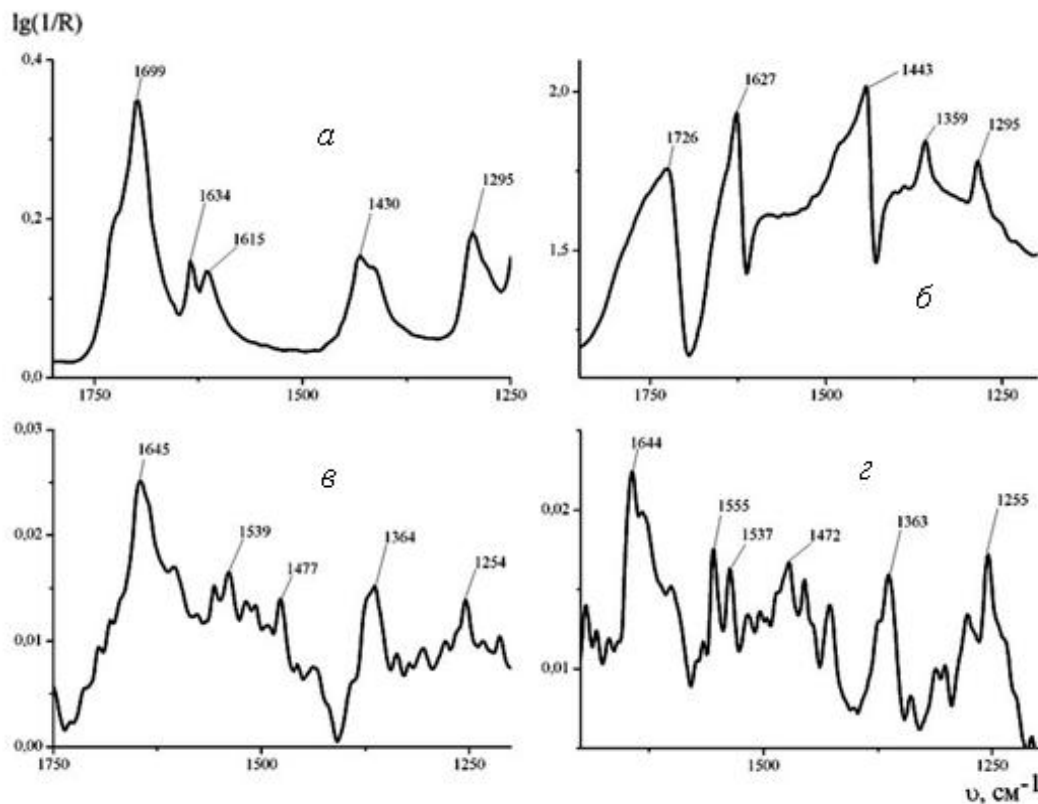


Рис. 4. ІЧ-спектри АК (а), АА (б) та катодних мідних осадів, отриманих з базового розчину з додаванням 0.2 моль/л АК (в) чи 0.2 моль/л АА (з).

плексів зі збільшеною кількістю лігандів привело лише до збільшення кількості однотипних ліній з близькою інтенсивністю, тому для спрощення процедури інтерпретації спектрів такі моделі не використовувались.

В експериментальному спектрі АК (рис. 4, спектр 1) присутні характеристичні лінії, які ми за результатами квантово-хімічного моделювання відповідних ІЧ-спектрів та спираючись на літературні дані [10] відносимо до наступних коливань зв'язків: 1699 cm^{-1} — коливання групи $-(\text{OH})=\text{O}$, що приймає участь у водневому зв'язку; 1634, 1615 cm^{-1} — пік коливань подвійного $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку, розщеплений (19 cm^{-1}) внаслідок резонансу Фермі валентного та першого обертонів деформаційних коливань; 1430 cm^{-1} — коливання OH -групи, що приймає участь у водневому зв'язку; 1295 cm^{-1} — деформаційні коливання зв'язків $\text{C}-\text{H}$.

Для спектру катодного осаду, отриманого з базового розчину з додаванням 0.2 М АК (рис. 4, спектр 3), можливе наступне віднесення ліній: 1645 cm^{-1} — антисиметричні валентні коливання групи $-\text{C}(\text{O}^-)=\text{O}$; 1539 cm^{-1} — пік коливань подвійного $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку, що також розщеплений на 17 cm^{-1} ; 1472, 1363, 1255 cm^{-1} — різноманітні комбінації площинних деформаційних симетричних та антисиметричних коливань зв'язків $\text{C}-\text{H}$.

Оскільки у спектрі відсутні піки, що могли б відноситись до валентних коливань вільних груп $-\text{OH}$, ми вважаємо, що до складу катодного осаду включається саме комплекс з аніонною формою АК. Крім того, не був ідентифікований пік, що відповідає симетричним коливанням карбоксильної групи. Це підтверджує, що координація в комплексі відбувається не за даною групою. В той же час пік коливань подвійного $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку досить сильно (на 100 cm^{-1}) зміщується в бік більш низьких частот, що свідчить про послаблення зв'язку. За результатами квантово-хімічного моделювання, при утворенні π -комплексу Cu^+ з аніоном АК полоса коливань $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку також зміщується на 119 cm^{-1} у бік більш низьких частот, що підтверджує віднесення частот. Таким чином, отримані результати дозволяють прийти до висновку, що в катодний осад включаються саме нейтральний π -комплекс $\text{Cu}(\text{I})$ з аніонною формою АК.

Аналогічна картина спостерігається при аналізі спектрів АА та катодного осаду, отри-

маного з базового розчину з додаванням 0.2 М АА. Лінії в спектрі АА (рис. 4, спектр 2) ми відносимо до наступних коливань зв'язків: 1726 cm^{-1} — коливання групи $-\text{C}=\text{O}$; 1627 cm^{-1} — пік коливань подвійного $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку (резонанс Фермі, у даному випадку чітко проявляється на кутових коливаннях зв'язку при 820—844 cm^{-1}); 1443 cm^{-1} — деформаційні коливання зв'язку $\text{N}-\text{H}$; 1359, 1295 cm^{-1} — різноманітні деформаційні коливання зв'язків $\text{C}-\text{H}$.

У спектрі катодного осаду (рис. 4, спектр 4): 1643 cm^{-1} — пік коливань подвійного зв'язку у групі $-\text{C}=\text{O}$; 1555 та 1537 cm^{-1} — роздвоєний пік коливань подвійного $\text{C}=\text{C}$ зв'язку; 1428 cm^{-1} — площинні деформаційні коливання зв'язку $\text{N}-\text{H}$; 1472, 1363, 1255 cm^{-1} — різноманітні комбінації площинних деформаційних симетричних та антисиметричних коливань зв'язків $\text{C}-\text{H}$.

У даному випадку пік коливань подвійного резонуючого $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку також зміщується на 72 cm^{-1} у бік більш низьких частот, що свідчить про послаблення зв'язку. Це узгоджується з результатами квантово-хімічного моделювання: при утворенні π -комплексу Cu^+ з аніоном АА полоса коливань $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку зміщується на 92 cm^{-1} у бік більшої довжини хвиль. Незважаючи на те, що утворення аніонної форми АА менш імовірно, в даному випадку в катодний осад також включається нейтральний π -комплекс $\text{Cu}(\text{I})$ з аніонною формою АА.

В обох випадках у спектрах осадів міді, електроосаджених з розчинів, що містять досліджувані добавки, чітко проявляються коливання самого $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку та пов'язаних з ним атомів гідрогену, причому максимумами відповідних піків фрагменту ІЧ-спектру (рис. 4, спектр 3, 4) практично співпадають, що підтверджує координацію катіону Cu^+ за тим фрагментом молекули ліганду, яка є спільною для обох структур.

Для виявлення характеру впливу добавок на мікроструктуру та морфологію осадів нами були проведені рентгенофазові та мікроскопічні дослідження мідних покриттів, отриманих з розчинів у гальваностатичних умовах. Загальний вигляд рентгенограм осадів (рис. 5) свідчить про те, що введення добавки у розчин призводить до зменшення та розширення інтерференційних максимумів, які відповідають металічній міді. Максимумів, що відповідали б появі нової фази, не спостерігається. За результатами аналізу рентге-

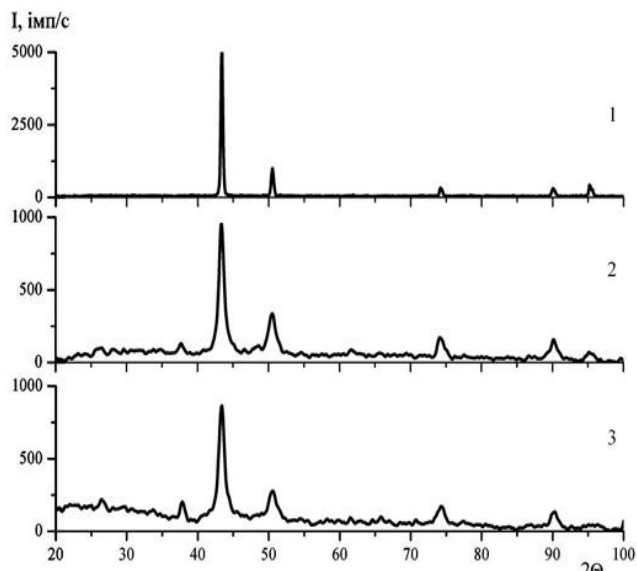


Рис. 5. Рентгенограми катодного осаду міді, отриманого при катодній густині струму 2 мА/см^2 у базовому розчині (1) та у базовому розчині з додаванням 0.2 моль/л АК (2) чи 0.2 моль/л АА (3).

Результати рентгенофазових досліджень катодних осадів, отриманих за густини струму $i_k = 2 \text{ мА/см}^2$ у розчинах з різним вмістом добавок

Розчин	$L, \text{ \AA}$	$M \cdot 10^4$	$D \cdot 10^{-10}, \text{ см}^{-2}$
Базовий (1)	1830	2.25	2.69
(1) + 0.05M АК	868	8.66	12.0
(1) + 0.10M АК	818	8.08	13.5
(1) + 0.20M АК	602	6.68	24.9
(1) + 0.05M АА	934	7.67	10.6
(1) + 0.10M АА	679	9.50	20.0
(1) + 0.20M АА	462	15.3	43.2

П р и м і т к и. L — розмір кристаліту; M — мікронапруги; D — питома кількість дислокацій.

нограм осадів (таблиця) розширення інтерференційних максимумів викликано збільшенням мікронапруг та питомої кількості дислокацій, тобто збільшенням кількості дефектів та деформацій кристалічної ґратки міді. Такий ефект підсилюється зі збільшенням концентрації добавки. Все це свідчить про вбудовування стійких комплексів Cu(I) у кристалічну структуру міді без утворення ними окремої фази. Збільшення

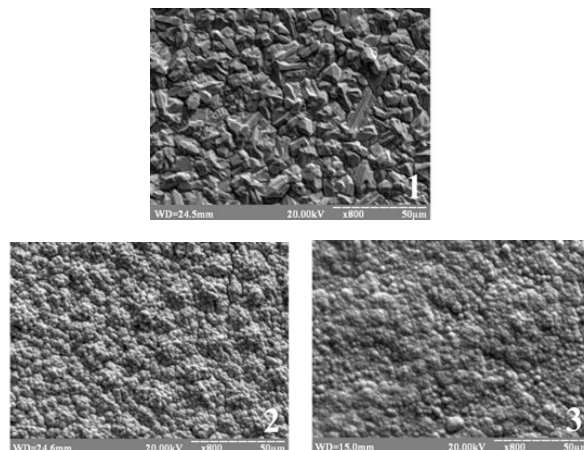


Рис. 6. СЕМ катодного осаду, отриманого при катодній густині струму 4 мА/см^2 у базовому розчині (1) та у базовому розчині з додаванням 0.2 моль/л АК (2) чи 0.2 моль/л АА (3).

кількості дефектів у катодному осаді призводить до закономірного і різкого зниження такого макропоказника, як якість зчеплення покриття з основою, що і спостерігалось для всіх отриманих осадів.

Результати мікроскопічних досліджень наведено на рис. 6. Як видно з фотографій, введення у розчин АК чи АА сприяє зміні структури покриття. Отримане з базового розчину покриття складалось з чітко окреслених кристалів міді різноманітної форми з розмірами не менш, ніж 5 мкм (рис. 6, фото 1). Покриття, отримане з розчину, що містив АК (фото 2), складалось із сферичних частинок розміром від 0.3 до 1.1 мкм , які формували гронаподібні структури різної форми і розмірів. Спостерігається також суттєве зростання числа мікротріщин, поява яких пояснюється значним зростанням мікронапруг та кількості дислокацій. Аналогічна структура осаду спостерігається і у разі застосування добавки АА з тією різницею, що покриття є більш суцільним, а розмір сферичних частинок змінюється від 0.4 до 3.5 мкм (рис. 6, фото 3).

ВИСНОВКИ. Відомо, що при електроосадженні металів у присутності органічних та неорганічних лігандів у катодне покриття включаються елементарні продукти розпаду добавок у вигляді оксидів [7], сульфідів [11, 12], карбідів [13] та ін. У нашому випадку за рахунок специфічної $d\pi-p\pi$ -взаємодії винільного фрагмента добавки АК чи АА з іонами Cu(I) утво-

рюється стійкий π -комплекс $[\text{CuL}]$, який не розпадається і хімічно не змінюється у ході перебігу катодного процесу та вбудовується в структуру кристалів міді під час їх росту. Враховуючи здатність π -комплексів Cu(I) ініціювати полімеризацію олефінових сполук [14], можна зробити припущення, що у розчинах з кількістю добавки, яка співмірна з концентрацією купрум(II) сульфату, адсорбція молекул добавки у місцях включення π -комплексів приводить до їх захвату з наступною полімеризацією та відповідним блокуванням місця росту. З нашої точки зору, така електрохімічна система представляється перспективною при вирішенні проблеми стабілізації нанорозмірних елементів кристалічної структури міді з одночасним зменшенням їх адгезійної здатності, що є необхідною умовою при формуванні ультрамікродисперсного порошку.

РЕЗЮМЕ. С использованием анодной хроноамперометрии и химических методов анализа показано, что покрытия, электроосажденные из серноокислых растворов в присутствии акриловой кислоты или акриламида, состоят из двух компонентов: металлической меди и комплексных соединений ионов Cu^+ с органическими лигандами. Структура и количество таких комплексных соединений зависит от плотности тока электроосаждения, а также от соотношения концентраций добавки и катионов Cu^{2+} . С помощью ИК-спектроскопии доказано, что химическое соединение в осадке — это π -комплекс Cu^+ с анионной формой добавок. По результатам рентгенофазового анализа неорганический компонент осадка встраивается в кристаллическую структуру меди без образования отдельной фазы.

SUMMARY. It has been shown using anodic chronoamperometry and chemical methods that electroplates precipitated from sulphate solutions with acrylic acid or acrylamide consist of copper and complexes of Cu^+ with organic ligands. Structure and content of complexes depends on electrodeposition current density and also con-

centrations relation of additive and Cu^{2+} -cations. By means of infrared spectroscopy it has been proved that chemical compound in the deposit is a π -complex of Cu^+ and the ligand in anion form. Based on the results of X-ray diffraction analysis it can be concluded that inorganic component of the deposit incorporates into a crystal lattice of copper without formation of individual phase.

ЛІТЕРАТУРА

1. Трофименко В.В., Лошкарев Ю.М., Житник В.П. и др. // Сб. Разработка и применение антикоррозионных металлических покрытий. -Днепропетровск, 1981. -С. 70—71.
2. Варгало В.Ф., Лошкарев Ю.М., Полонский В.А., Хорошавкина Н.В. // Электрохимия. -1986. -22, № 9. -С. 1229—1231.
3. Варгало В.Ф., Полонский В.А., Стець Н.В., Орленко О.С. // Вісн. Дніпропетров. ун-ту. -2011. -19. -Вип. 17. -С. 74—78.
4. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. -М.: Химия, 1974.
5. Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J. // J. Phys. Chem. -1994. -98, № 45. -P. 11623—11627.
6. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. -М.: МИСИС, 1994.
7. Survila A., Surviliene A., Kanapeckaitė S. et al. // J. Electroanal. Chem. -2005. -582, № 1—2. -P. 221—229.
8. Справочник химика. -М.:Л.: Химия, 1965. -Т. 3. -С. 786—790.
9. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия / Пер. с англ. -Ч. 3. -М.: Мир, 1969. -С. 311—317.
10. Перч Э., Бюльманн Ю., Аффельтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. -М.: Мир; БИНОМ Лаборатория знаний, 2006.
11. Кузнецова Л.А., Коварский Н.Я. // Электрохимия. -1981. -17, № 11. -С. 1712—1716.
12. Скнар И.В., Скнар Ю.Е., Данилов Ф.И. // Вопросы химии и хим. технологии. -2008. -№ 4. -С. 156—159.
13. Выходцева Л.Н., Едигарян А.А., Лубнин Е.Н. и др. // Электрохимия. -2004. -40, № 4. -С. 435—442.
14. Варгало В.Ф., Лошкарев Ю.М., Полонский В.А. // Тез. докл. IV Международ. симп. по гомогенному катализу. -Ленинград, 1984. -С. 169.