

УДК 541.135

А.А. Правда, А.П. Радченкова, В.И. Ларин

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ ИЗ РАСТВОРОВ АЗОТНОКИСЛОЙ СОЛИ

Изучено влияние процесса комплексообразования меди с различными лигандами на кинетику и механизм ее электроосаждения из растворов азотнокислой соли. Методами меченых атомов, жидкостной экстракции, спектрофотометрическим и другими установлено включение в электролитические осадки меди вводимых в нитратный электролит меди комплексантов, их комплексов с медью, а также продуктов восстановления NO_3^- -ионов. Высказано предположение, подтверждаемое экспериментально, об образовании в процессе электролиза смешанных комплексов меди и участии последних в процессе осаждения ее блестящих слоев.

Многие свойства ионов металла могут существенно изменяться вследствие их обратимой ассоциации с лигандами. Возникающие при взаимодействии ионов металла и лигандов комплексы характеризуются различной устойчивостью, поверхностной активностью и другими физико-химическими характеристиками. Отличие в способностях анионов к комплексообразованию, разному смещению ионных равновесий в растворах приводит к тому, что состав и строение частиц, непосредственно участвующих в катодном процессе, и их концентрация в зоне катодной реакции могут сильно отличаться в растворах, содержащих один и тот же ион металла, но различные анионы [1]. Это учитывалось нами при изучении электроосаждения меди из нитратного электролита в присутствии различных лигандов.

Актуальность применения комплексантов в качестве добавок при электроосаждении меди из исследуемого нами нитратного электролита меднения (НЭМ) объясняется их способностью элиминировать параллельно протекающий процесс восстановления нитрат-ионов. Проблема заключается в том, что в НЭМ, не содержащем комплексантов, на межфазной границе катод—раствор одновременно с электроосаждением меди идет многостадийный процесс восстановления нитрат-ионов с образованием различных продуктов [2]. Цель настоящей работы — изучение закономерностей электроосаждения меди из НЭМ в присутствии малых количеств лигандов, которые позволяют элиминировать вышеупомянутый процесс.

Образование наиболее устойчивых ионов NO_2^- и NH_4^+ в НЭМ без добавок доказано прямым ана-

лизом растворов после электролиза (табл. 1). Установлено, что с увеличением продолжительности электролиза концентрация как NO_2^- , так и NH_4^+ -ионов возрастает. Но следует отметить, что катодные выходы по току (ВТ_κ) NO_2^- и NH_4^+ при этом уменьшаются. Вероятно, при продолжительном электролизе идет более глубокое восстановление NO_3^- -ионов и NH_3 частично улетучивается.

Поскольку ионная обкладка двойного электрического слоя (ДЭС) на границе медь—раствор состоит из легко восстанавливаемых NO_3^- -ионов или образующихся при координации их ионами меди комплексов [3], то причиной получения некачественных медных покрытий из НЭМ без добавок является включение NO_3^- -ионов и продуктов их восстановления в катодные осадки меди. Экстракцией при получасовой выдержке образцов в кипящей дистиллированной воде было установлено, что медь, электролитически выделенная из растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$ (рН 0.9 и 1.5), содержит включения NO_3^- , NO_2^- и NH_4^+ -ионов. Как видно из табл. 1, количество их зависит от массы электроосажденной меди и рН раствора. Содержание NH_4^+ в экстрактах выше, чем NO_2^- , в то время как в растворе наблюдается обратная зависимость.

Из вышесказанного следует, что электроосаждение плотных слоев меди из растворов нитрата можно осуществить, лишь элиминируя параллельно протекающие реакции восстановления NO_3^- -ионов. Решить эту задачу можно введением в раствор нитрата меди лигандов, связывающих ионы Cu^{2+} в более прочные комплексы, чем нитратные [4].

Применяемые нами добавки для НЭМ прина-

Т а б л и ц а 1

Зависимость количества продуктов восстановления нитрат-ионов в растворе состава $0.125 \text{ моль/дм}^3 \text{ Cu(NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$, $i_k = 200 \text{ А/м}^2$ после электролиза и количества включений в медные осадки от продолжительности электролиза, исходного значения pH электролита

pH	t, мин	δ, мкм	ВТ _к Сu, %	Содержание в растворе, ммоль/см ³		ВТ _к NO ₂ ⁻	ВТ _к NH ₄ ⁺	Содержание включений в осадке, ммоль/см ² ·10 ⁻⁵		
				NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺			%		NO ₃ ⁻
0.9	15	1.0	18.2	26.0	5.0	13.9	2.67	0.2	3.8	5.0
0.9	30	2.0	19.0	42.0	6.5	11.3	1.76	0.9	4.7	9.4
0.9	34	3.0	18.6	56.0	8.0	13.2	1.90	1.6	4.0	8.0
0.9	36	3.3	19.4	56.0	9.6	12.5	2.13	2.1	3.2	14
0.9	45	4.3	21.3	63.0	10.0	11.3	1.79	4.8	1.4	17
0.9	60	5.4	21.8	69.0	12.0	9.25	1.60	6.2	0.5	19
0.9	90	7.1	21.0	70.0	13.8	6.25	3.15	9.3	1.0	20
1.5	5	1.5	67.0	7.0	Следы	11.26	0.10	0.1	0.1	Нет
1.5	10	3.0	68.4	8.0	0.4	6.43	0.30	0.1	0.2	1.0
1.5	15	4.5	70.0	9.0	0.4	5.89	0.2	0.1	0.3	1.0
1.5	20	6.5	73.0	11.0	0.4	4.42	0.15	0.12	0.25	5.0
1.5	30	10.5	75.7	14.0	0.4	3.75	0.10	0.15	0.35	6.9

длежат к разным классам химических соединений. Следовательно, и влиять на процесс разряда-ионизации меди в НЭМ они будут по-разному. По влиянию на ВТ_кСu и на качество получаемых покрытий мы условно разделили лиганды на 2 группы: I — добавки, позволяющие увеличить ВТ_кСu до 80–100 % и получать при этом матовые медные покрытия; II — добавки, повышающие ВТ_кСu до 50–75 % и способствующие выделению меди в виде блестящих слоев.

В первую группу изучаемых добавок вошли пирофосфат-, гидрофосфат-, хлорид- и сульфат-ионы, которые добавляли в НЭМ в виде кислот или солей. При введении в раствор какого-либо из указанных анионов I группы наблюдается снижение скорости восстановления NO₃⁻-ионов, о чем свидетельствует резкое уменьшение количества продуктов их восстановления в растворе после электролиза.

Ко второй группе лигандов относятся уксусная, винная, лимонная кислоты и Трилон Б. Они принадлежат к разным классам органических соединений: уксусная — предельная одноосновная карбоновая кислота, винная — двухосновная и лимонная — трехосновная оксикарбоновые кислоты, Трилон Б — динатриевая соль четырехосновной этилендиаминтетрауксусной кислоты. Введение этих лигандов позволяет частично вытеснить

из ДЭС NO₃⁻-ионы, а, следовательно, снизить скорость параллельного процесса их восстановления и получить медь в виде блестящих слоев различной окраски. Исключением является цитрат-ион: в зависимости от pH НЭМ в его присутствии можно получать как блестящие, так и матовые осадки меди.

Благодаря образованию прочных комплексов меди с добавками этой группы концентрация металло-ионов в ДЭС удерживается на постоянном, оптимальном для заданной скорости процессов, уровне. Этим обеспечивается равномерное осаждение металла в виде плотного с хорошей адгезией осадка.

Как и следовало ожидать, изученные добавки включаются в электролитический осадок меди. Наличие их было обнаружено методами меченых атомов и экстракции купрокомплексов в водную фазу [6]. Полученные данные свидетельствуют о том, что количество включений зависит от химической природы и концентрации комплексанта, pH раствора и массы электроосажденной меди. Содержание в осадках лигандов первой группы на порядок меньше, чем второй. NO₃⁻- и NO₂⁻-ионы отсутствуют как в матовом, так и в блестящем покрытии. Кроме этого, следует подчеркнуть, что методом экстракции из осадков, полученных в присутствии блескообразующих лигандов, было об-

наружено экстрагирование не только купрокомплексов, но и NH_4^+ -ионов (рис. 1). Причем из меди, осажденной в присутствии этих лигандов, указанные соединения экстрагируются в больших количествах, чем из осадков, выделенных из НЭМ, без добавок. Этот факт, очевидно, объясняется тем, что исследуемые лиганды не полностью элиминируют протекание реакций восстановления нитрат-ионов, так как $\text{VT}_{\text{кCu}} < 100\%$. В растворе образуются NO_2^- - и NH_4^+ -ионы, а при появлении NH_4^+ -ионов в комплексообразование вовлекаются молекулы аммиака. Аммиак относится к лигандам слабого поля. Поэтому он не будет вытеснять другие группы из координационной сферы комплексообразователя. Тем самым возникают условия для образования смешанных комплексов с одновременным вовлечением в координационную сферу всех групп [7]. Было установлено [8], что при разных рН и количествах NH_4^+ -иона, вводимого в электролит меднения стали и цинковых сплавов, величина деполяризации электролита остается неизменной. Следовательно, наличие в ДЭС NH_4^+ -иона облегчает разряд отрицательно заряженных комплексов меди. Таким образом, полученные различными методами результаты исследований, а также литературные данные [9] дают основание предполагать, что основным блескообразователем в НЭМ с добавками второй группы являются смешанные

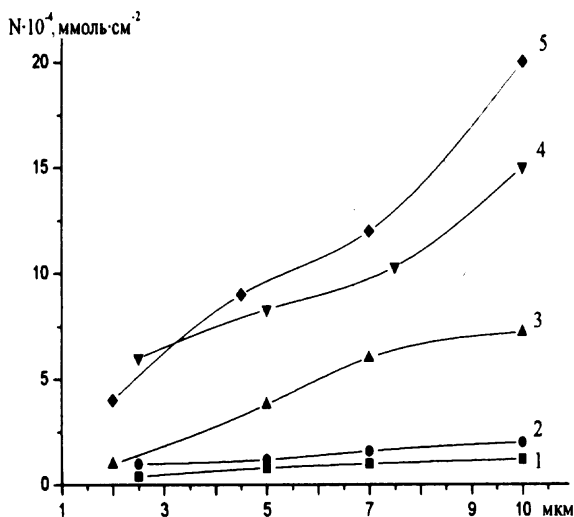


Рис. 1. Количество медь- и аммонийсодержащих комплексов (N), экстрагированных из осадков меди, полученных из растворов $0.125 \text{ моль/дм}^3 \text{ Cu(NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$ + добавка (моль/дм³): 1 — $3 \cdot 10^{-3} \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; 2, 4 — $2 \cdot 10^{-2} \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_6$; 3, 5 — $5 \cdot 10^{-3}$ Трилон Б; 1–3 — NH_4^+ ; 4, 5 — Cu^{2+} ; рН 0.9 (1,3,5); рН 1.5 (2,4).

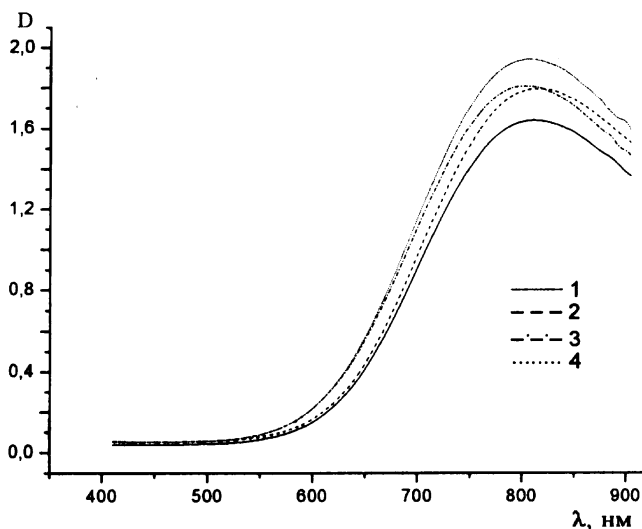


Рис. 2. Оптическая плотность растворов $0.125 \text{ M Cu(NO}_3)_2 + 0.25 \text{ M HNO}_3 + n \text{ M Трилон Б} + k \text{ NH}_4\text{Cl}$: 1 — $n=0$; $k=0.1$; 2 — $n=0$; $k=0.25$; 3 — $n=0.01$; $k=0.1$; 4 — $n=0.01$; $k=0.25$.

комплексы, образующиеся в процессе электролиза. Экспериментально это предположение подтверждено исследованиями на спектрофотометре Hitachi-U3210. Для определения наличия комплексов сняты спектры поглощения $\text{Cu(NO}_3)_2$, NH_4NO_3 , $\text{Cu(NO}_3)_2$ + Трилон Б, $\text{Cu(NO}_3)_2$ + Трилон Б + NH_4NO_3 . Установлено, что введение Трилона Б в НЭМ не влияет на оптическую плотность раствора. Спектрограммы НЭМ без добавок и с добавкой Трилона Б сходны между собой и с приведенными в работе [3] для раствора $0.5 \text{ M Cu(NO}_3)_2$. Как видно из рис. 2, оптическая плотность растворов возрастает с увеличением концентрации NH_4^+ -ионов, а введение Трилона Б в НЭМ с NH_4^+ , кроме того, приводит еще и к смещению пика в коротковолновую область.

Как известно [10], образование комплексов в растворе смещает равновесный потенциал металла в отрицательную сторону за счет уменьшения концентрации его свободных ионов. На поляризационных кривых в НЭМ с добавками такой сдвиг отсутствует (рис. 3). Объяснить этот факт можно следующим образом. Поскольку в исследуемый электролит лиганды вводятся в малых количествах, то их концентрации не хватает для того, чтобы в объеме раствора в результате реакции комплексообразования ощутимая доля Cu^{2+} присутствовала в виде сложных ионов.

Это подтверждают расчеты ионного равнове-

Т а б л и ц а 2

Состав нитратного электролита меднения в объеме раствора в зависимости от концентрации лиганда (моль/дм³) и исходного pH раствора при общей концентрации меди 0.125 моль/дм³

pH раствора	Концентрация лиганда	Концентрация электролита, моль/дм ³										
		Трилон Б	Cu ²⁺	L ⁴⁻	HL ³⁻	H ₂ L ²⁻	H ₃ L ⁻	H ₄ L	H ₅ L ⁺	H ₆ L ²⁺	CuL ²⁻	CuHL ⁻
0.9	0.005		1.24·10 ⁻¹	1.00·10 ⁻²²	4.17·10 ⁻¹³	1.44·10 ⁻⁷	1.58·10 ⁻⁵	3.79·10 ⁻⁴	2.87·10 ⁻³	5.47·10 ⁻⁴	4.93·10 ⁻⁶	1.18·10 ⁻³
1.5	0.005		1.20·10 ⁻¹	2.89·10 ⁻²¹	1.76·10 ⁻¹²	8.95·10 ⁻⁸	1.44·10 ⁻⁶	5.04·10 ⁻⁶	5.59·10 ⁻⁶	1.56·10 ⁻⁷	1.38·10 ⁻⁴	4.85·10 ⁻³
		C ₆ H ₈ O ₇	Cu ²⁺	L ³⁻	HL ²⁻	H ₂ L ⁻	H ₃ L	CuHL	CuH ₂ L ⁺	CuL ₂ ⁴⁻	Cu ₂ L ₂ ²⁻	
0.9	0.003		1.24·10 ⁻¹	2.09·10 ⁻¹⁴	2.56·10 ⁻⁹	1.43·10 ⁻⁵	2.66·10 ⁻³	8.39·10 ⁻⁷	3.25·10 ⁻⁴	6.83·10 ⁻²¹	1.07·10 ⁻¹⁶	—
0.9	0.013		1.23·10 ⁻¹	8.93·10 ⁻¹⁴	1.10·10 ⁻⁸	6.19·10 ⁻⁵	1.15·10 ⁻²	3.58·10 ⁻⁶	1.39·10 ⁻³	1.24·10 ⁻¹⁹	1.93·10 ⁻¹⁵	—
1.5	0.003		1.23·10 ⁻¹	5.81·10 ⁻¹²	8.97·10 ⁻⁸	6.34·10 ⁻⁵	1.48·10 ⁻³	2.92·10 ⁻⁵	1.43·10 ⁻³	5.25·10 ⁻¹⁶	8.16·10 ⁻¹²	—
1.5	0.013		1.19·10 ⁻¹	1.82·10 ⁻¹¹	3.22·10 ⁻⁷	2.61·10 ⁻⁴	6.98·10 ⁻³	1.01·10 ⁻⁴	5.66·10 ⁻³	4.98·10 ⁻¹⁵	7.48·10 ⁻¹¹	—
1.7	0.003		1.23·10 ⁻¹	5.38·10 ⁻¹¹	3.24·10 ⁻⁷	8.91·10 ⁻⁵	8.12·10 ⁻⁴	1.05·10 ⁻⁴	1.99·10 ⁻³	4.48·10 ⁻¹⁴	6.93·10 ⁻¹⁰	—
1.7	0.013		1.17·10 ⁻¹	9.49·10 ⁻¹¹	8.58·10 ⁻⁷	3.54·10 ⁻⁴	4.84·10 ⁻³	2.64·10 ⁻⁴	7.55·10 ⁻³	1.33·10 ⁻¹³	1.96·10 ⁻⁹	—

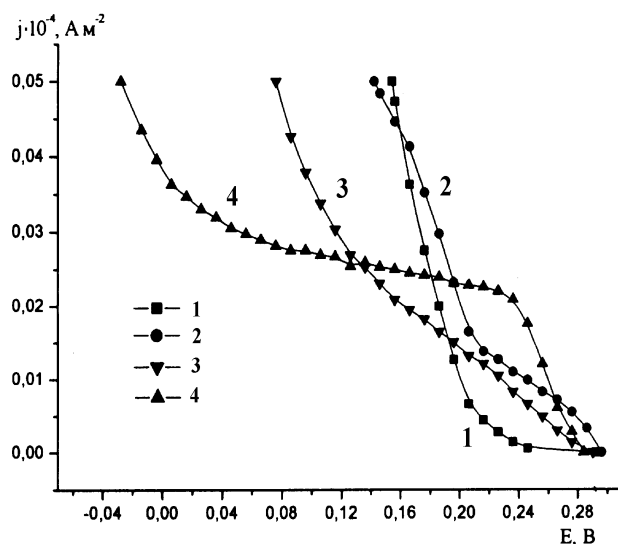


Рис. 3. Влияние добавок I группы на катодную поляризацию меди в растворе (моль/дм³): 0.125 Cu(NO₃)₂ + HNO₃ + добавка (pH 0.9). 1 — без добавки, pH 9; 2 — 0.01 H₂SO₄; 3 — 0.01 K₄P₂O₇; 4 — 0.01 Na₂HPO₄.

ного состава НЭМ в присутствии Трилона Б и лимонной кислоты при различных значениях pH. Они осуществлены для указанных добавок, поскольку с достаточной достоверностью известны константы образования присутствующих в растворе комплексов. Как видно из табл. 2, преобладаю-

щей формой нахождения меди в растворе являются ионы Cu²⁺. Следовательно, влияние лигандов начинает проявляться на следующих стадиях процесса электрокристаллизации меди, поскольку при малом их количестве комплексы, способные разряжаться на электроде, отсутствуют в объеме электролита и образуются в приэлектродном слое.

Таким образом, объяснить влияние природы анионов на кинетику катодных процессов, протекающих в НЭМ, и структуру меди одним лишь различием констант устойчивости комплексов нельзя. Очевидно, решающую роль здесь играют структурные и химические свойства лигандов и восстанавливаемых на катоде частиц, их окислительно-восстановительные, кислотно-основные и другие характеристики.

РЕЗЮМЕ Встановлено включення в електролітичні осадки міді комплексів, введених у нітратний електроліт міді, їх комплексів з міддю, а також продуктів відновлення NO₃⁻-йонів. Виявлено зміну кінетики електроосадження міді в електроліті в присутності малої кількості лігандів. Експериментально підтверджено утворення у процесі електролізу змішаних комплексів міді та участь останніх у процесі осадження блискучих шарів міді.

SUMMARY. Complexantes inputed into nitrate copper electrolyte, their copper complexes as well as NO₃⁻ion reduction products has been established to include into elec-

trolytic copper electroprecipitation kinetics in electrolyte contained small additions of ligand has been revealed. The formation of mixed copper complexes through the electrolysis and their participation in precipitation process of glittering copper layers has been confirmed experimentally.

1. *Кравцов В.И.* Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. -Л.: Химия, 1985.
2. *Кварацхелия Р.К.* // Собщ. АН Груз. ССР. Сер. хим. -1968. -№ 3. -С. 631—636.
3. *Донченко М.И., Барсуков В.З., Мотронюк Т.И.* // Гальванотехника и обработка поверхности. -2001. -**IX**, № 2. -С. 16—21.
4. *Sillen L.G., Martell A.E.* Stability constants of metal-

ion complexes. Suppl. № 1. Inorganic ligands. - London, 1974.

5. *Гринберг А.А.* Введение в химию комплексных соединений. -М.:Л.: Химия, 1966.
6. *Грицан Д.Н., Пенцова Г.В., Радченкова А.П., Правда А.А.* // Журн. прикл. химии. -1989. -№ 1. -С. 33—37.
7. *Орехова В.В., Андриющенко Ф.К.* Полилигандные электролиты в гальваностегии. -Харьков: Виц. шк., 1979.
8. *Пилавов И.Г., Егорова А.И.* // Электрохимия. -1979. -**XV**. -Вып. 2. -С. 283—284.
9. *Матулис Ю.Ю.* Блестящие электролитические покрытия. -Вильнюс: Минтис, 1969.
10. *Антропов Л.* Теоретична електрохімія. -Київ: Либідь, 1993.

Научно-исследовательский институт химии при Харьковском национальном университете им. В.Н. Каразина

Поступила 16.04.2007

УДК 544.4.018:544.723

О.А. Боштан, В.В. Нечипорук, В.В. Ткач, М.М. Ткачук

ПОВЕДІНКА ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМ ІЗ СПЕЦИФІЧНОЮ СПІВАДСОРБЦІЄЮ КОМПОНЕНТІВ

Досліджено поведінку електрохімічних систем із супутньою специфічною співадсорбцією двох неелектроактивних речовин та однієї електроактивної речовини з неелектроактивною речовиною. З використанням лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу вивчено умови виникнення нестійкості стаціонарних станів та осциляторної поведінки і показано, що причиною може бути притягуюча адсорбат-адсорбат взаємодія та відновлення сильних окисників на катоді і окиснення сильних відновників на аноді.

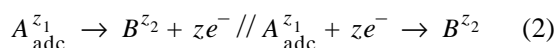
У зв'язку із вичерпністю запасів нафти і газу все більше вчених привертають свою увагу до альтернативних джерел енергії. Такими джерелами є, наприклад, вітрова енергія, енергія припливів і відпливів, сонячна енергія, біоенергетика, а також паливні елементи.

Найбільш активно зараз досліджуються паливні елементи. Є дані, що до 2010 року паливні елементи складуть достойну конкуренцію нікель-кадмієвим та іншим елементам живлення. Найбільш корисну роботу виходу можна отримати у випадку квазірівноважного процесу. Проте більшість реальних процесів відбуваються в області, далекій від рівноваги. Найбільш наближеним до стану термодинамічної рівноваги є процес релаксаційних осциляцій (коливань) у системі. Щоб теоретично вивчити можливість існування осциляцій у системі, необхідно побудувати та дослідити з допо-

могою лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу її адекватну математичну модель.

Досить часто в якості анолітів для паливних елементів використовуються малі органічні молекули (метанол, формальдегід, мурашина кислота та інші). Щоб пройшло окиснення цих молекул, їм необхідно адсорбуватись на поверхні електрода. Зараз відомо дуже багато систем з окисненням малих органічних молекул, в яких відбуваються осциляції [1—5].

Розглянемо систему, в якій процес електрохімічного перетворення відбувається через стадію специфічної адсорбції:



в присутності специфічної адсорбції неелектроак-

© О.А. Боштан, В.В. Нечипорук, В.В. Ткач, М.М. Ткачук, 2009