

УДК 541.18

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПАВ

Джакипбекова Н.О., Сакибаева С.А., Иса А.Б., Еркебаева Г.Ш., Тасанбаева Н.Е.

*Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова,
Шымкент, e-mail: isa.aziza@mail.ru*

Приведены результаты исследования адсорбции и ингибирующее действие высокомолекулярного (ВМ) ПАВ на электровосстановление ионов Cu (II) на ртутном и одноименном твердом электроде. Полимерные реагенты серии «Накфлок» использованы в процессах восстановления ионов меди на ртутно-капающем электроде из раствора $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л на фоне 1 М H_2SO_4 при температуре 293 К. При добавлении к электролиту меднения ВМ ПАВ Накфлок структура осадка меняется: уменьшается размер кристаллов, значительно возрастает число центров кристаллизации. Медные покрытия, полученные из электролитов в присутствии добавок Накфлок-С, отличаются высоким качеством: плотные, мелкозернистые, а в отдельных случаях блестящие. Повышение температуры позволяет значительно ускорить процесс, не снижая высоких качеств покрытий, получаемых из электролитов с Накфлок-С или с комбинированной добавкой тиомочевины с Накфлок-С. Выход по току близок к 100%.

Ключевые слова: электроосаждение, полиэлектролит, поверхностно-активное вещество, электрод, высокомолекулярные соединения

RESEARCH OF PROCESS OF ELECTRODEPOSITION OF COPPER IN THE PRESENCE OF WATER-SOLUBLE SAS OF POLYELECTROLYTES

Dzhakipbekova N.O., Sakibayeva S.A., Isa A.B., Erkebayeva G.S., Tasanbayeva N.E.

M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, e-mail: isa.aziza@mail.ru

The study of adsorption and the inhibitory effect of BM surfactant were carried out by the action of the ions on the electroreduction of Cu (II) at a mercury electrode and the eponymous firm. Polymeric reagents series «Nakflok» are used in the process of recovery of copper ions at the dropping mercury electrode from a solution $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l against 1 M H_2SO_4 at a temperature of 293 K. When added to the electrolyte copper plating BM surfactant Nakflok the structure of the precipitate changes: reduce the size of the crystals, significantly increases the number of nucleation sites. Copper coatings are differed of high quality which obtaining from electrolytes in the presence of additives Nakflok-C: dense, fine-grained, and in some cases, bright. An increase in temperature can significantly speed up the process without compromising the high quality coatings which obtained from electrolyte Nakflok-C or with the combined addition of thiourea Nakflok-C. The current efficiency is close to 100%.

Keywords: electrodeposition, polyelectrolyte, surface-active substance, electrode

Поверхностно-активные вещества делятся на два класса [3]. К первому классу относятся низкомолекулярные соединения дифильного характера, имеющие гидрофильную «головку», т.е. одну или несколько полярных групп (например, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{COOMe}$, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{I}$) и гидрофобный «хвост» (как правило, алифатическую цепь, иногда включающую ароматическую группу). По своему действию (применению) ПАВ данного класса делятся на смачиватели, эмульгаторы, моющие агенты, пенообразователи и т.д. По химическим свойствам они подразделяются на анионоактивные (соли карбоновых кислот, алкилсульфаты, алкилсульфонаты и т.д.), катионоактивные (соли аминов, четвертичные аммониевые основания), моногенные (спирты, эфиры и т.д.).

Ко второму классу принадлежат высокомолекулярные соединения, в которых чередуются гидрофильные и гидрофобные группы, равномерно распределенные по всей длине полимерной цепи.

Примерами высокомолекулярных ПАВ служат поливиниловые спирты, желатин,

казеин, полиакриламид и ряд других соединений, успешно применяемых при электролитическом осаждении меди для улучшения качества осадка.

Синтетические и моющие смачивающие средства, содержащие в своем составе серу [3], оказываются перспективными при электроосаждении меди из кислых электролитов, однако не подавляют ее контактное выделение.

В работах [4–8] Л.Ю. Валентелис с сотрудниками проведены исследования с целью детального изучения влияния динатриевой соли дисульфида 3,3-дипропансульфокислоты (1) и поведение азогруппы в соединениях метиловый красный, метиловый оранжевый на катодный потенциал меди. Получены данные о блеске медных покрытий при использовании различных органических добавок: максимальным блеском характеризуются осадки, нанесенные из электролита с янус зеленым.

Авторы работ [2–5] установили, что в процессе электрокристаллизации меди образуются прочные тиомочевинные комплексы, в результате адсорбции которых медные

покрытия приобретают блеск. В частности, в работе [5] сообщается, что введение тиомочевины (10–20 мг/л) в сернокислые растворы меднения приводит к возрастанию микротвердости, уменьшению относительного удлинения в шероховатости осадков.

Цель – исследовать влияние ВМ ПАВ на электровосстановление ионов $\text{Cu}(\text{II})$ на ртутном и одноименном твердом электроде. В качестве ВМ ПАВ предлагается полимерный реагент Накфлок.

Материал и методы исследование

Исследование адсорбции и ингибирующего действия ВМ ПАВ было проведено при действии их на электровосстановление ионов $\text{Cu}(\text{II})$ на ртутном и одноименном твердом электроде. Полимерные реагенты серии «Накфлок» использованы в процессах восстановления ионов меди на ртутно-капающем электроде из раствора $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л на фоне 1 М H_2SO_4 при температуре 293 К (рис. 1). Исследуемые добавки незначительно снижают предельный ток восстановления меди. Вероятной причиной этому могут быть электростатические взаимодействия функциональных групп с поверхностью электрода.

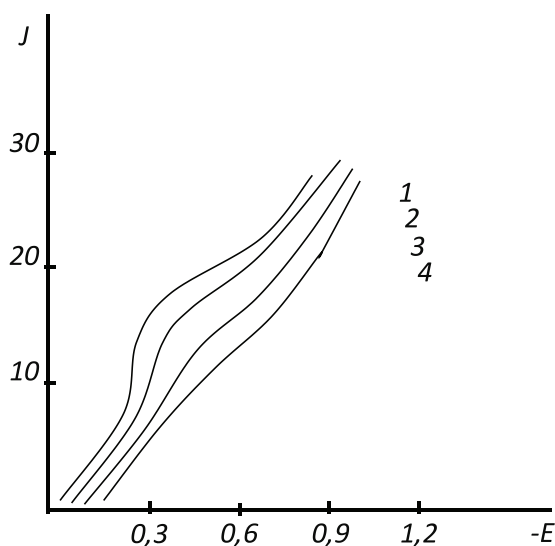


Рис. 1. Полярограммы катодного выделения меди и раствора сульфата меди ($\text{CuSO}_4 - 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в присутствии Накфлок-С. Ось абсцисс – потенциал (В), ось ординат – сила тока (а). Обозначения кривых: без добавок (1), Накфлок- II (2), Накфлок (3), Накфлок-С (4)

Влияние «Накфлок» более заметно при электроосаждении меди на твердом электроде. На рис. 1 кривые электрокристаллизации без добавок ВМ ПАВ, на рис. 2 – кривые с добавками Накфлок. При электрокристаллизации меди на твердом катоде у электролита, содержащего Накфлок (0,5 г/л), еще более усиливает торможения разрядов ионов меди (рис. 2, кривая 3).

Синтезированные гелеобразные полиэлектролиты серии «Накфлок» представляют собой полифункциональные полимеры амфолитного характера, содержащие амидные, циклические амидные, карбок-

силатные группы и др. Проведенные исследования показывают положительный характер влияния ПАВ на качество катодных осадков.

Рост катодной поляризации в диапазоне концентрации Накфлок-С от 0,5 до 1,5 г/л связан с повышением степени заполнения поверхности катода адсорбированными молекулами Накфлок-С и, как следствие этого, увеличением торможения кристаллизационной стадии.

Влияние изучаемых образцов ПАВ, вероятно, должно быть заметно при электроосаждении меди на твердом электроде из концентрированных растворов, когда процесс идет преимущественно в кинетической области и потенциал электрода невелик.

Кривые поляризационных измерений электрокристаллизации меди без поверхностно-активных добавок при температуре 293 и 333 К приведены на рис. 3. Повышение температуры до 333 К смещает потенциал катода в положительную область примерно на 5–7 мВ.

При электрокристаллизации меди на твердом катоде из электролита, содержащего Накфлок-С (0,5 г/л) при 293 К наблюдается значительное торможение катодного процесса (рис. 2, кривая 2). Потенциал катода смещается в сторону отрицательных значений до 0,3 В.

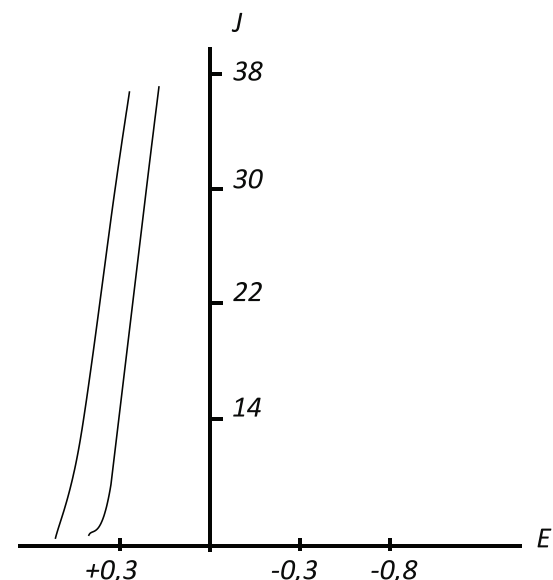


Рис. 2. Поляризационные кривые электрокристаллизации меди из электролита ($\text{CuSO}_4 - 1$ моль/л, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 0,5$ моль/л). Ось абсцисс – изменение потенциала (В), ось ординат – сила тока (а). Обозначения кривых: $T = 293\text{K}$ (1), $T = 333\text{K}$ (2)

Одновременное введение в электролит двух добавок – тиомочевины и Накфлок-С (0,5 г/л) еще более усиливает торможение разряда ионов меди (рис. 2, кривая 3). С увеличением концентрации ВМ ПАВ Накфлок-С до 2 г/л торможение разряда ионов меди усиливается (кривая 4). Появляющийся на I, E кривой участок предельного тока в интервале потенциалов катода от –0,3 до –0,7 В свидетельствует о высокой адсорбции исследуемого ВМ ПАВ.

Повышение температуры до 333К незначительно снижает поляризацию медного катода в при-

сутствии ПАВ (рис. 2). Тиомочевина с Накфлок-С (2 г/л) даже при высокой температуре не ослабляет своего поляризующего действия на процесс электро-

кристаллизации меди (кривая 4). Как видно из рисунка, на I, E – кривой по-прежнему сохраняется предельная волна.

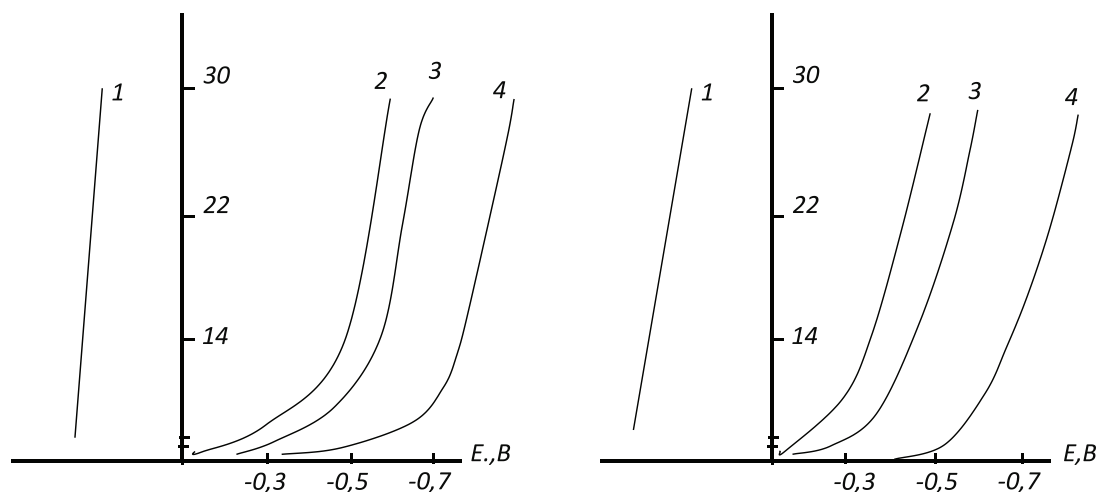


Рис. 3. Поляризационные кривые электрокристаллизации меди из электролита (CuSO_4 – 1 моль/л, H_2SO_4 – 0,5 моль/л) при 293К (а) и 333К (б). Ось абсцисс – потенциал (в), ось ординат – сила тока (а). Обозначения кривых: электролит (1), электролит + Накфлок-С (0,5 г/л) (2), электролит + тимо – мочевины (0,1 г/л), + (0,5 г/л) (3), электролит + тимо + мочевины (0,5 г/л) + Накфлок-С (2,0 г/л) (4)

Результаты исследование и их обсуждения

Осадки меди, полученные из электролита без добавок, имеют крупнокристаллическую структуру (рис. 1). При добавлении к электролиту меднения ВМ ПАВ Накфлок-С структура осадка меняется: уменьшается размер кристаллов, значительно возрастает число центров кристаллизации.

При температуре (293 К) смесь ПАВ тиомочевины с Накфлок (0,5 г/л) значительно по-

вышает качество покрытия: уменьшает зернистость (рис. 2), усиливает блеск (таблица). При повышении концентрации Накфлок-С (2 г/л) качество осадков меди ухудшается, на светлой основе появляются темные пятна, выход по току металла снижается.

С увеличением температуры до 333 К качество медных покрытий, полученных из электролита с двумя добавками, остается прежним. Однако при высокой концентрации Накфлок-С (2 г/л) осадки темнеют. Выход меди по току 98,6%.

Медные покрытия, полученные из электролита, состава (моль/л): медь сернокислая – 1, кислота серная – 0,5 в присутствии Накфлок и в комбинации с тиомочевинной.

Плотность тока 2 А/дм²

Позиция	ПАВ	Концентрация, г/л	T, К	ВТ Cu, %	Внешний вид покрытия
1	Без ПАВ	–	293	97,4	Светлый, крупно-кристаллический
2	Накфлок-С	0,5	293	98,3	Светлый, плотный
3	Тиомочевина Накфлок-С	0,1 0,5	293	98,6	Светлый, блестящий, плотный
4	Тиомочевина Накфлок-С	0,1 2	293	98,1	Светлый, плотный с темными пятнами
5	Без ПАВ	–	333	98	Светлый, крупно-кристаллический
6	Накфлок-С	0,5	333	98,6	Светлый, плотный полублестящий
7	Тиомочевина Накфлак-С	0,1 0,5	333	98,6	Светлый, блестящий, плотный
8	Тиомочевина Накфлок-С	0,1 2	333	98,4	Плотный с темными пятнами

Выводы

Из приведенных данных следует, что медные покрытия, полученные из электролитов в присутствии добавок Накфлок-С, отличаются высоким качеством: плотные, мелкозернистые, а в отдельных случаях блестящие. Повышение температуры позволяет значительно ускорить процесс, не снижая высоких качеств покрытий, получаемых из электролитов с Накфлок-С или с комбинированной добавкой тиомочевины с Накфлок-С. Выход по току близок к 100%.

Поляризационные измерения на твердом медном катоде в исследуемых условиях подтверждают высокие адсорбционные свойства ПАВ (Накфлок-С), способного в отдельности и в комбинации с тиомочевинной усиливать торможение процесса электрокристаллизации меди, восстановление которой протекает при невысоких отрицательных зарядах поверхности. Таким образом, медные гальванопокрытия, полученные из электролита с указанными добавками, отличаются высоким качеством: мелкозернисты и плотны, блестящи и беспористы.

Список литературы

1. А.С. 630648 СССР. Электролит меднения // Петина Н.Ф., Колеватова Е.С.-ДСП от 04.05.1979.
2. А.С. 836233 СССР. Серноокислый электролит меднения стали // Лошкарёв Ю.М., Малыхова Л.И.-ДСП от 07.06.1981.
3. Валентелис Л.Ю., Бриджювене Л.Ю. Поведение некоторых азосоединений в процессе электроосаждения меди // Исследование в области осаждения металлов: материалы 17-й Респ. конф. электрохимиков. – Вильнюс, 1979. – С. 17–20.
4. Валентелис Л.Ю., Скаржинскене З.П. О характере действия некоторых дисульфидов в процессе меднения // Исследование в области осаждения металлов: материалы 17-й респ. конф. электрохимиков. – Вильнюс, 1979. – С. 21–26.
5. Возисов А.Ф., Лапп В.Н. О механизме действия тиомочевины в процессе электрокристаллизации меди // Журнал прикладной химии. – 1963. – В. 7. – С. 1515–1521.

6. Демеев Б.Б., Наурызбаев М.К., Набиев А.С. Потенциометрическое исследование комплексообразования меди с аминопарафином. – Усть-Каменогорск, 1979. – С. 1515–1521.

7. Gerlich Z.Z. Influence de la thiouree sur les proprietes de depots cathodiques de cuivre // Ann Chim (France) – 1979. – № 4,3. – P. 215.

8. Szymassek Anna, Pajdowski Lich, Biernat Jan Polarograficzne badania Wplywu inhibitorow na proces elektrodepowego wredzielania miedzi z roztworow 2MN2S04 // Zesz. noch PSL. – 1979. – № 631. – P. 347–349.

References

1. Inventor's certificate 630648 USSR. Electrolyte of copper coating // Petina N.F., Kolevatova E.S. from 04.05.1979.
2. Inventor's certificate 836233 USSR. Sulfuric electrolyte of steel copper coating // Loshkarev Yu.M., Malykhova L.I. from 07.06.1981.
3. Valentelis L.Yu., Bridzhyuvene L.Yu. Conduct some of azocompounds on process electrodeposition copper // Materials of 17 Republic conferences of chemists «Research in regions deposition of metal». Vilnius, 1979. pp. 17–20.
4. Valentelis L.Yu., Skarzhinskene Z.P. About action character some of disulfide on process of copper plating // Materials of 17 Republic conferences of chemists «Research in regions deposition of metal». – Vilnius, 1979. pp. 21–26.
5. Vozisov A.F., Lapp V.N. About action mechanism thiourea on process electrocrystallization of copper // Journal of applied chemistry. 1963. V.7. pp. 1515–1521.
6. Demeev B.B., Nauryzbayev M.K., Nabiev A.S. Electro-metric research of complexing copper with amine-paraffine. Ust-Kamenogorsk, 1979. pp. 1515–1521.
7. Gerlich Z.Z. Influence de la thiouree sur les proprietes de depots cathodiques de cuivre // Ann Chim (France). 1979. 4,3. pp. 215.
8. Szymassek Anna, Pajdowski Lich, Biernat Jan Polarograficzne badania Wplywu inhibitorow na proces elektrodepowego wredzielania miedzi z roztworow 2MN2S04 // Zesz. noch PSL. 1979. 631. pp. 347–349.

Рецензенты:

Шакиров Б.С., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Экология», ЮКГУ им. М.О. Ауэзова, г. Шымкент;

Надиров К.С., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Нефтегазовое дело», ЮКГУ им. М.О. Ауэзова, г. Шымкент.

Работа поступила в редакцию 20.08.2013.