

*Е.В. СЕМКИНА, Б.И. БАЙРАЧНЫЙ*, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ»

## **МЕХАНИЗМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕДИ ИЗ ГИДРОКСО-ТАРТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА**

В статті досліджено механізм відновлення іонів міді в електроліті, що містить її гідроксо-тартратні комплекси. Встановлено, що на електрохімічну стадію катодного процесу накладається стадія уповільнених хімічних перетворень. Визначено порядок катодної реакції при розряді комплексного іону міді. Показано, що з пропонуємого електроліту можливо осаджувати покриття безпосередньо на сталюну основу.

In the article investigational a mechanism of restoration to the ions of copper in electrolyte which contains it hydroxo-tartrat complexes. Determine, that the electrochemical stage of cathode process the stage of slow chemical transformations is imposed. Establish order of cathode reaction at a discharge complex the ion of copper. It is demonstrate that from a propose electrolyte it is possible to besiege coverage directly on steel basis.

Одной из важных проблем в гальваностегии является непосредственное нанесение меди на стальные детали. Существующие электролиты меднения (цианистый, пирофосфатный, аммиачный) имеют ряд недостатков, обусловленных токсичностью, нестабильностью и дефицитностью компонентов [1].

Разработка стабильного электролита меднения связана с выбором компонентов, обуславливающих смещение потенциала меди в область отрицательных значений и увеличением катодной поляризации восстановления ионов  $\text{Cu}^{2+}$  [2, 3]. Смещение потенциалов выделения меди в область отрицательных значений достигается применением соединений, образующих с ней комплексные ионы.

В данной работе для этой цели использовали анионы винной кислоты, образующие с катионами меди в зависимости от pH среды комплексные тартратные и смешанные гидроксо-тартратные ионы состава  $[\text{Cu}(\text{Tart})_4]^{6-}$ ,  $[\text{Cu}(\text{OH})_2\text{Tart}]^{2-}$  с константами нестойкости  $K_n = 6,31 \cdot 10^{-7}$  и  $7,3 \cdot 10^{-20}$  соответственно.

Изучение механизма электродных реакций восстановления меди из гидроксо-тартратного электролита на стальную основу (сталь 08 кп, Ст 3) проводили, используя метод снятия поляризационных кривых. Приборы, используемые в работе – потенциостат марки ПИ-50-1, программатор ПР-8, прибор двухкоординатный регистрирующий ПДА-1. Электролиз прово-

дили в стандартной ячейке объемом 50 мл, электрод сравнения – хлорсеребряный, вспомогательный электрод – медь марки М0.

На рис. 1 приведены вольтамперные зависимости восстановления меди из сернокислого электролита (кр. 1), не позволяющего получать прочно сцепленные покрытия медью непосредственно на стальной основе, и гидроксо-тарtratного раствора (кр. 2), из которых видно, что смещение потенциала восстановления ионов меди в тарtratном электролите составляет порядка 0,5 В на стадии, предшествующей предельной плотности тока, а стационарный потенциал смещается на 0,4 В отрицательнее кислого электролита.

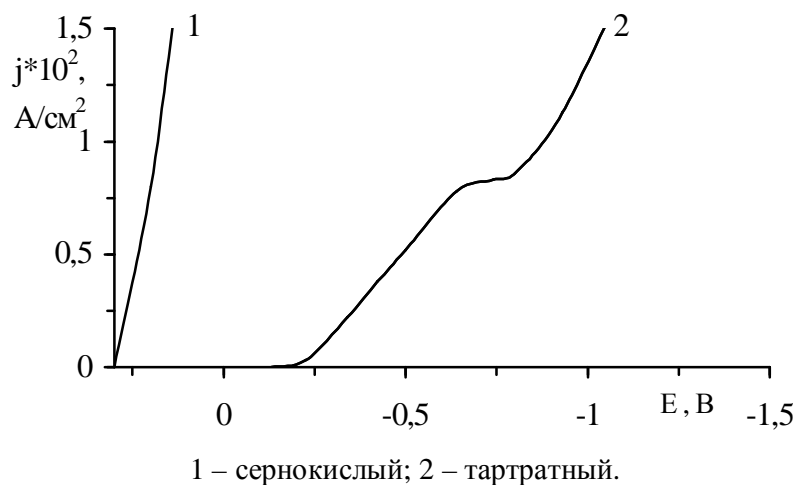


Рис. 1. Потенциодинамические зависимости выделения меди

Такое смещение стационарного потенциала в изучаемом растворе создаст реальные предпосылки торможению контактного выделения меди на электроотрицательной основе, что показано в [4].

Исследование вольтамперных кривых выделения меди при изменении концентрации тарtrat-ионов в диапазоне, соответствующем образованию устойчивого гидроксо-тарtratного комплекса состава  $[\text{Cu}(\text{OH})_2\text{Tart}]^{2-}$  показало, что увеличение содержания  $\text{Tart}^{2-}$  незначительно снижает предельную плотность тока и повышает поляризацию восстановления ионов меди, что обусловлено торможением электродной реакции, включающей, по нашему мнению, перенапряжения переноса заряда, предшествующей химической реакции и диффузии ионов меди в прикатодный слой.

Для выяснения механизма восстановления ионов меди в интервале перенапряжений (0,1 – 0,7) В проведена интерпретация катодной зависимости (рис. 1, кр. 2) в координатах электрохимической (рис. 2), диффузион-

ной (рис. 3) и смешанной (рис. 4) кинетики, а также определен порядок реакции восстановления ионов меди из тартратного комплекса.

Состав раствора, (моль/дм<sup>3</sup>): CuSO<sub>4</sub> – 0,1; CuSm<sub>2</sub> - 0,2; KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> – 0,6; рН – 9,5.

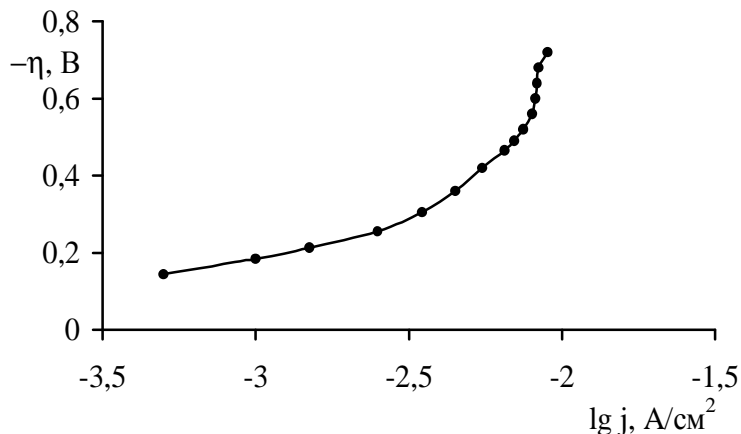


Рис. 2. Поляризационная кривая восстановления меди в координатах электрохимической кинетики

Из рис. 2 видно, что прямолинейной зависимости в тафельских координатах соответствует участок в интервале значений поляризации (0,1 – 0,27) В.

Далее, при смещении в отрицательную область кривая выравнивается в координатах диффузионной кинетики (рис. 3) в интервале перенапряжений (0,5 – 0,65) В.

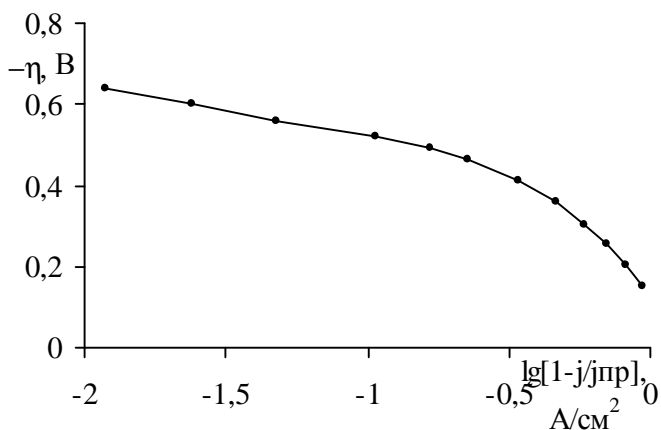


Рис. 3. Поляризационная кривая восстановления меди в координатах диффузионной кинетики

В координатах смешанной кинетики прямолинейная зависимость соблюдается в более широком интервале значений перенапряжения

(0,2 – 0,6) В, включающих участки кривой электрохимической и диффузионной кинетики.

Эти данные подтверждают предположение о том, что механизм электродного процесса в интервале поляризаций, отвечающих получению качественных осадков, обусловлен стадиями разряда ионов меди и их диффузией к катоду.

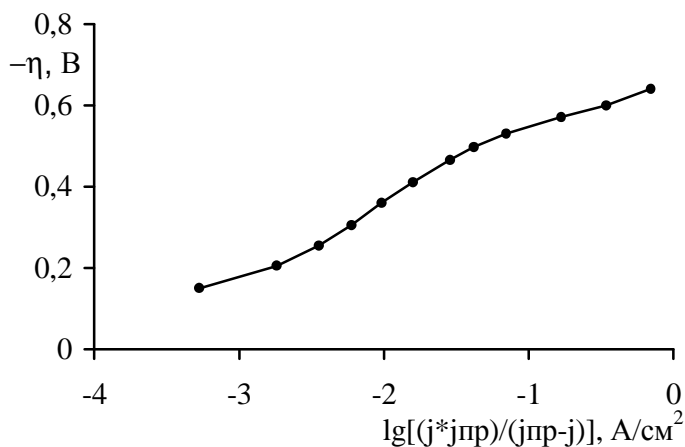
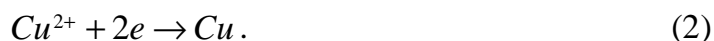
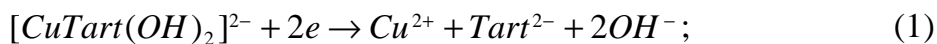


Рис. 4. Поляризационная кривая восстановления меди в координатах смешанной кинетики

В интервале потенциалов, приближающихся к предельной плотности тока, наблюдается отклонение от прямолинейной зависимости, что может обуславливаться химическим перенапряжением предшествующей стадии гетерогенной реакции распада комплексных ионов.

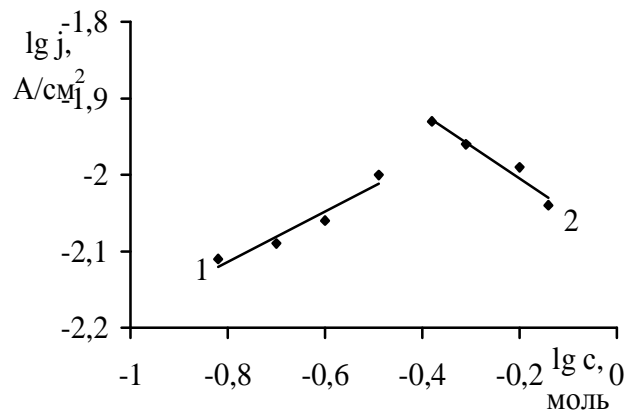
Таким образом, катодный процесс будет описываться следующими уравнениями:



Для подтверждения такой схемы определили порядки реакций на основе анализа концентрационных зависимостей компонентов раствора от плотности тока. Полученные кривые перестраивали в координатах  $lg j - lg c_i$  (рис. 5).

Вычисленные из концентрационных зависимостей порядки катодных реакций составили +1 для  $Cu^{2+}$  ионов и -1 для  $Tart^{2-}$  ионов. Из этих данных видно, что реализуется реакция первого порядка, соответствующая уравнению (1). Влияние перенапряжения реакции проявляется в диапазоне значений

перенапряжений (0,3 – 0,6) В, что отражается незначительными отклонениями от прямолинейной зависимости в координатах смешанной кинетики.



1 – изменение концентрации  $\text{Cu}^{2+}$ ; 2 – изменение концентрации  $\text{Tart}^{2-}$ .

Рис. 5. Зависимость плотности тока от концентрации

### Вывод.

Механизм восстановления ионов меди из гидроксо-тарtratного электролита в диапазоне потенциалов (0,1 – 0,7) В обуславливается электрохимической и предшествующей стадией химической реакции, а в области предельных плотностей тока зависит от диффузии разряжающихся ионов в прикатодном слое.

**Список литературы:** 1. Ажогин Ф.Ф. Гальванотехника: справ. изд. / [Ф.Ф. Ажогин, М.А. Беленький, И.Е. Галль и др.]. – М.: Металлургия, 1987. – 736 с. 2. Якименко Г.Я. Технічна електрохімія. Ч.3. Гальванічні виробництва: підручник / Г.Я. Якименко, В.М. Артеменко; за ред. Б.І. Байрачного. – Харків: НТУ «ХПІ», 2006. – 272 с. 3. Орехова В.В. Теоретические основы гальваностегических процессов / В.В. Орехова, Б.И. Байрачный. – К.: Вища школа, 1988. – 208 с. 4. Семкина Е.В. Исследование кинетики контактного выделения меди из щелочного тарtratного электролита / Е.В. Семкина, Т.В. Школьникова // Вестник НТУ «ХПІ». – 2005. – № 27. – С. 33 – 36.

Поступила в редколлегию 05.05.10