

КІНЕТИКА КАТОДНОГО ВІДНОВЛЕННЯ МІДІ В КИСЛИХ ТІОКАРБАМІДНО-ЦИТРАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ

К.С. РУТКОВСЬКА^{1*}, О.Л. СМІРНОВА²

¹ магістрант кафедри Технічної електрохімії, НТУ «ХПІ», Харків, УКРАЇНА

² доцент кафедри Технічної електрохімії, канд. техн. наук, НТУ «ХПІ», Харків, УКРАЇНА

*email: rutkovskaya9@gmail.com

Електролітичне міднення проводять в декоративно-захисних цілях, для поліпшення припрацювання деталей, що труться, ущільнення зазорів, відновлення зношених поверхонь та захисту інструмента від іскроутворення, а також для створення на поверхні металу струмопровідного шару з малим опором. При мідненні в гальванотехніці використовують кислі (прості) і комплексні електроліти [1].

Метою роботи було вивчення кінетики катодного відновлення міді в розчинах на основі ефективних органічних лігандів – тіокарбамиду і цитратної кислоти, як базове дослідження при пошуку і розробці нового нетоксичного електроліту міднення з технічними показниками, близькими до найбільш поширених на практиці ціаністих електролітів.

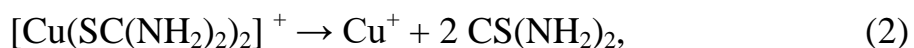
З наукових джерел [2] відомо, що мідь в розчинах тіокарбамиду утворює досить міцні комплексні сполуки, в яких вона буває одно- и двохвалентна. Також відомі комплексні сполуки двохвалентної міді з цитратами.

При кислих значеннях рН розчину утворюється комплекс $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)(\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7)]^-$. В умовах присутності в розчині двох лігандів можливо утворення змішаного комплексу міді (I) з тіокарбамідом і цитратом, який поступово руйнується при катодному процесі.

Катодні процеси на мідному електроді були вивчені в розчині електроліту з еквімолярним співвідношенням концентрацій тіокарбамиду і цитратної кислоти 0,1-0,25 моль/дм³ при вмісту солі міді 1-5 г/дм³ (в пер. на мет.). Рівноважний потенціал, реєстрований на міді, становив від -0,195 В до -0,3 В.

На основі одержаних результатів експериментальних досліджень [3] встановлено, що катодне відновлення міді в кислих тіокарбамідно-цитратних електролітах відбувається з катіонів типу $[\text{Cu}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2]^+$. Введення в тіокарбамідні електроліти цитратної кислоти сприяє стабілізації розчинів, а кисле значення рН (3–5) безпосередньо впливає на електрохімічну активність міді при анодному процесі.

Розраховане число електронів, що беруть участь в катодній реакції відновлення міді, дорівнює 1. Тому у роботі припускається, що відновлення міді має відбуватися за рахунок розряду комплексних катіонів одновалентної міді в умовах попередньої дисоціації комплексної солі в розчині електроліту за реакціями, що перебігають стадійно:



В роботі встановлено, що в даних електролітах можливо одержання щільних, компактних, світло-рожевих покриттів міддю на різних металах з високою адгезією до основи.

Катодний вихід за струмом при осадженні міді залежить, як від концентрації міді в електроліті, так і від матеріалу основи, на яку вона осаджується і знаходиться в межах від 56 % до 99 %.

Робоча густина струму і швидкість осадження міді з кислих тіокарбамидно-цитратних розчинів залежить від концентрації міді в електроліті. Чим більша концентрація міді, тим більш висока швидкість осадження міді.

Розраховано кінетичні показники катодної реакції, яка відбувається на міді в кислих тіокарбамидно-цитратних електролітах (число переносу заряду, коефіцієнти рівняння Тафеля, густина струму обміну), а також константи нестійкості комплексних катіонів $[\text{Cu}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2]^+$ в залежності від складу розчину. З підвищенням концентрації тіокарбамиду в розчині електроліту від 0,1 моль/дм³ до 0,25 моль/дм³ розрахована константа нестійкості комплексних іонів міді змінюється від $1,6 \cdot 10^{-9}$ до $1,2 \cdot 10^{-11}$.

Експериментально доведено, що контактне відновлення міді на поверхні металевих електродів, які мають більш електронегативний потенціал ніж мідь, відсутнє. Це є сприятливим фактором для проведення електролітичного міднення та одержання якісних, міцно зчеплених з основою, мідних покриттів.

Перевагою катодного процесу в тіокарбамидно-цитратному електроліті є те, що мідь відновлюється з комплексу Cu(I). Відомо, що електрохімічний еквівалент для одновалентної міді дорівнює 2,37 г/А·год, а для двохвалентної – 1,185 г/А·год. Отже, осадження міді з комплексного електроліту на основі одновалентної міді має швидкість в 2 рази більшу, ніж з електролітів на основі двохвалентної міді. Тому даний процес можна вважати ефективним та енергозберігаючим, що важливо з економічної точки зору.

Список літератури:

1. Пурин Б. А. Комплексные электролиты в гальванотехнике / Б. А. Пурин, В. А. Цера, Э. А. Озола. – Рига: Лиесма, 1978. – 264 с.
2. Подчайнова В. Н. Медь (Аналитическая химия элементов) / В. Н. Подчайнова, Л. Н. Симонова. – М.: Наука, 1990. – 279 с.
3. Смирнова О. Л. Анодное поведение меди, серебра и золота в тиокарбамидно-цитратных электролитах в условиях осаждения гальванопокрытий / О. Л. Смирнова, Е. С. Рутковская, В. И. Юсов, В. С. Шитов // Современные электрохимические технологии и оборудование : материалы докладов Международной научно-технической конференции. – Минск : БГТУ, 2016. – С. 110-113.