

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 пропонованого електроліту можливо осаджувати покриття безпосередньо на сталеву 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 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.

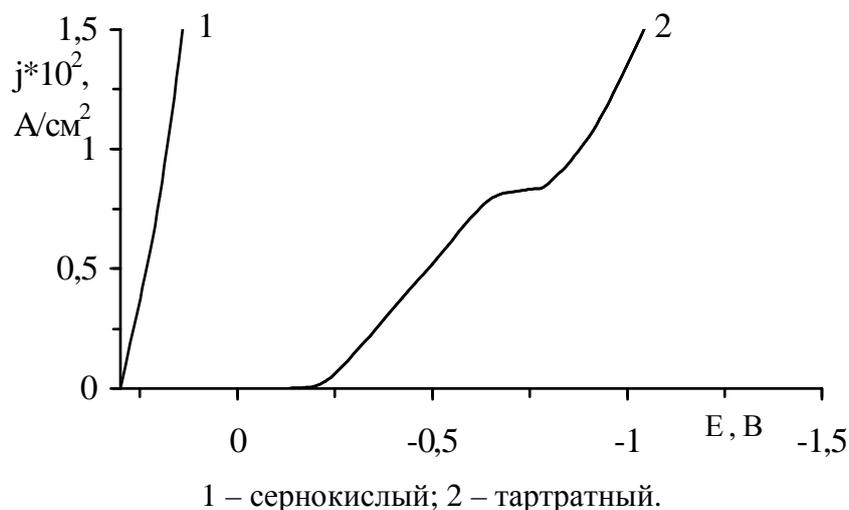


Рис. 1. Потенциодинамические зависимости выделения меди

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 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/дм³): CuSO₄ – 0,1; CuSm₂ - 0,2; KNaC₄H₄O₆ – 0,6; рН – 9,5.

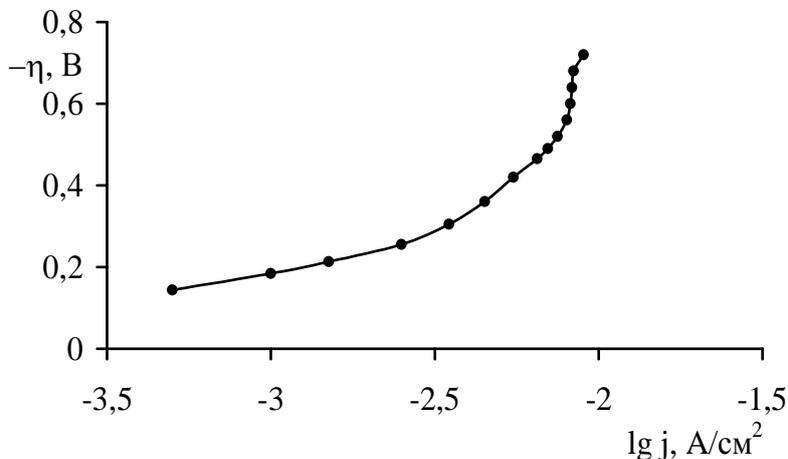


Рис. 2. Поляризационная кривая восстановления меди в координатах электрохимической кинетики

Из рис. 2 видно, что прямолинейной зависимости в тафелевских 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.

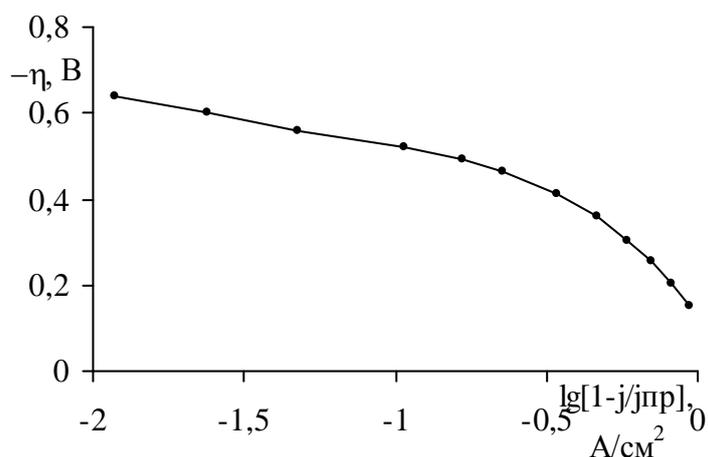


Рис. 3. Поляризационная кривая восстановления меди в координатах диффузионной кинетики

В координатах смешанной кинетики прямолинейная зависимость наблюдается 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.

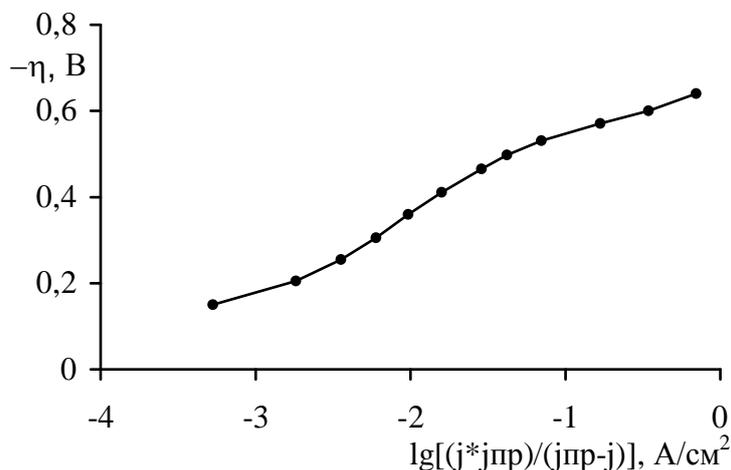
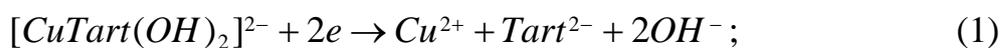


Рис. 4. Поляризационная кривая восстановления меди в координатах смешанной кинетики

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.

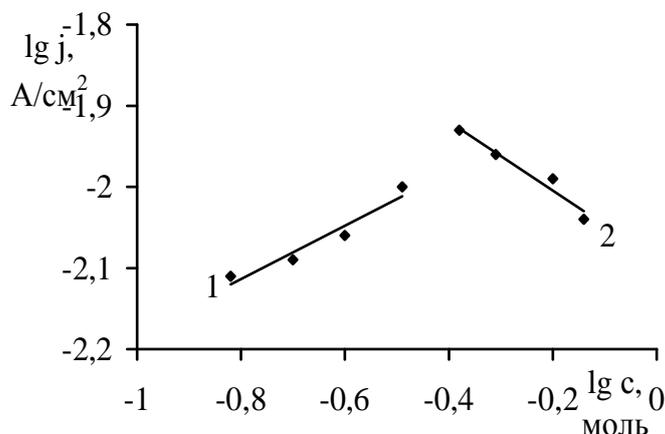
Таким образом, катодный процесс будет описываться следующими уравнениями:



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 Cu^{2+} ; 2 – изменение концентрации 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 «ХПИ», 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 «ХПИ». – 2005. – № 27. – С. 33 – 36.

Поступила в редколлегию 05.05.10