

УДК 541.138.3

**ВЛИЯНИЕ ПОБОЧНОГО ПРОЦЕССА НА СКОРОСТЬ
ОСАЖДЕНИЯ МЕДИ В НИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ**

*Гуревич Ю. Я., Донченко М. И., Мотронюк Т. И.,
Сокирко А. В., Харкац Ю. И.*

Введение NO_3^- -ионов в электролиты для нанесения металлических покрытий в ряде случаев вызывает ускорение процесса электроосаждения [1–5]. Особенностью таких электролитов является возможность катодного восстановления NO_3^- -ионов параллельно основной реакции выделения металла. Это вызывает изменение состава

приэлектродного слоя, что может привести к образованию комплексных соединений, ускорению или замедлению массопереноса, перемешиванию газообразными продуктами реакции. В данной работе оценивается влияние побочной реакции на массоперенос без учета образования комплексов.

Целью настоящей работы являлось изучение ускоряющего действия разряда NO_3^- -ионов на процесс электроосаждения меди в кислых нитратных электролитах. Для этого экспериментально определяли общие и парциальные скорости восстановления Cu^{2+} - и NO_3^- -ионов в нитратных и сульфатных электролитах, а также проводили теоретический анализ возможных причин наблюдаемого явления.

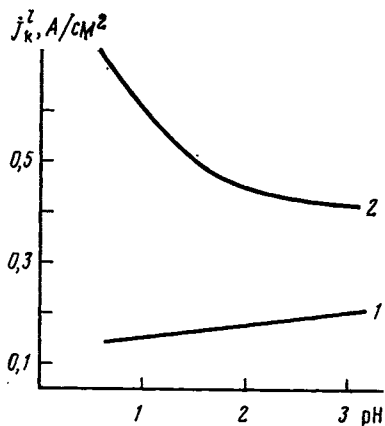


Рис. 1

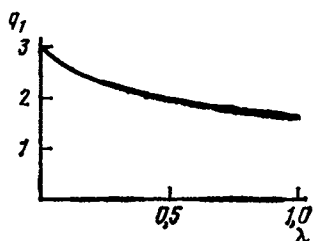


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость предельного тока осаждения меди от pH в растворах 1 M CuSO_4 (1) и 1 M $\text{Cu(NO}_3)_2$ (2)

Рис. 2. Влияние кислотности на скорость осаждения меди при протекании сопутствующей реакции (1)

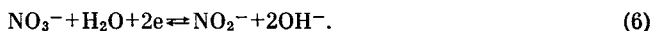
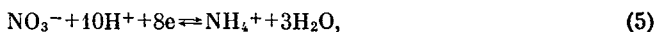
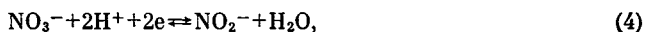
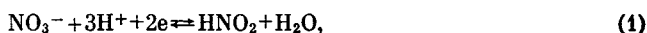
Парциальные поляризационные кривые рассчитывали на основе экспериментально полученных суммарных поляризационных кривых и найденных с помощью медного кулонометра значений выхода меди по току. Для предотвращения дендритообразования и связанных с ним эффектов возможного изменения истинной поверхности электрода поляризационные кривые снимали методом наложения гальваностатических импульсов малой длительности (≤ 5 с). Значения потенциалов даны относительно нормального водородного электрода сравнения.

Сульфатные и нитратные электролиты с одинаковой концентрацией ионов Cu^{2+} исследовали в диапазоне pH среды 2,8–0,8 (величины pH растворов регулировали введением соответствующих кислот). Для приготовления электролитов использовали реактивы марки «х.ч.».

Полученные для pH 2,8; 1,9; 1,3; 0,8 результаты показывают, что парциальная скорость процесса электровосстановления меди в нитратных электролитах превышает таковую в сульфатных электролитах приблизительно в 1,8–4,5 раза при высоких плотностях тока, включая предельные. Этот эффект может быть связан с влиянием миграционной составляющей на массоперенос ионов меди. Учет миграционных явлений в диффузионном слое показывает, что в отсутствие фонового электролита ток восстановления ионов металла превышает диффузионный ток в 2 раза в случае 1–1- или 2–2-валентного электролита и в 3 раза в случае 2–1-валентного электролита [6]. С этих позиций относительное увеличение предельного тока в растворе $\text{Cu(NO}_3)_2$ по сравнению с его значением в растворе CuSO_4 той же концентрации должно составлять 1,5. Примерно такое соотношение между предельными токами в рассматриваемых электролитах наблюдается в слабокислых растворах, что видно из рис. 1. Вместе с тем увеличение кислотности среды приводит к значительному росту соотношения между предельными токами (рис. 1). Причем если в сульфатных электролитах предельный ток осаждения меди снижается с ростом концентрации серной кислоты, как это и должно быть в результате подавления миграции при добавлении фона, то в нитратных электролитах происходит увеличение предельного тока с ростом концентрации азотной кислоты. Можно предположить, что это связано с влиянием процесса восстановления NO_3^- -ионов, протекающего параллельно восстановлению катионов меди.

В работах [7–9] показано, что при восстановлении катионов наличие сопутствующих реакций восстановления катионов другого сорта или нейтральных молекул может приводить к экзальтации предельного тока. Однако вывод об экзальтации нельзя однозначно перенести на процесс электровосстановления меди из нитратных растворов, так как в этом случае параллельно основному металлу восстанавливаются не катионы, а анионы NO_3^- . Механизм этой реакции зависит от материала электрода, его потенциала, pH раствора [10]. В исследуемых растворах нитрата меди наиболее вероятным, согласно литературным источникам [11–13],

является протекание процесса восстановления NO_3^- -ионов по одной из реакций:



Перечисленные выше электродные реакции (1)–(6) могут протекать параллельно основной реакции электрохимического восстановления меди:



Для определения взаимного влияния двух процессов следует решить соответствующие системы уравнений массопереноса, учитывающих диффузионную и миграционную составляющие. В частности, система электродиффузионных уравнений, описывающая параллельное протекание электродных процессов (1) и (7), имеет вид

$$D_1 \left(\frac{dc_1}{dx} + 2c_1 \frac{d\psi}{dx} \right) = \frac{j_1}{2F}, \quad (8)$$

$$D_2 \left(\frac{dc_2}{dx} - c_2 \frac{d\psi}{dx} \right) = \frac{j_2}{2F}, \quad (9)$$

$$D_3 \left(\frac{dc_3}{dx} + c_3 \frac{d\psi}{dx} \right) = \frac{3j_2}{2F}, \quad (10)$$

$$2c_1 + c_3 = c_2, \quad (11)$$

где $c_1, 2, 3$ и $D_1, 2, 3$ – концентрации и коэффициенты диффузии соответственно ионов Cu^{2+} , NO_3^- , H_3O^+ , $\psi = \frac{EF}{RT}$ – безразмерная величина; E – электрический потенциал; F – число Фарадея; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; j_1 и j_2 – плотности катодных токов реакций (7) и (1); ток, обусловленный ионами H_3O^+ , связан с током ионов NO_3^- в соответствии со стехиометрической реакцией (1).

Считается, что при $x=L$, где L – толщина диффузионного слоя, заданы концентрации компонентов и потенциала

$$c_1(L) = c_1^0, \quad c_2(L) = (\lambda + 2)c_1^0, \quad c_3(L) = \lambda c_1^0, \quad E(L) = 0, \quad (12)$$

где параметр $\lambda \geq 0$ – отношение концентрации ионов водорода к концентрации ионов меди в объеме раствора. Расчет величин предельных токов ($j_{1\text{пр}}$ и $j_{2\text{пр}}$), который будет описан в отдельных публикациях, приводит к следующему результату:

$$j_{1\text{пр}} = \frac{2FD_1c_1^0}{L} \frac{(3\eta - 1)\lambda + 6\eta}{(1 + \eta)\lambda + 2\eta}, \quad (13)$$

$$j_{2\text{пр}} = \frac{2FD_2c_1^0}{L} \frac{2\lambda(2 + \lambda)}{\lambda(1 + \eta) + 2\eta}, \quad (14)$$

где $\eta = 3D_2/D_3$. Первый множитель в уравнениях (13) и (14) представляет собой предельный диффузионный ток реакций восстановления Cu^{2+} - и NO_3^- -ионов.

Расчет по уравнениям (13) и (14) показывает, что с ростом кислотности j_1 убывает, j_2 и суммарный ток увеличиваются. Введем параметр q_1 , показывающий отношение предельного тока осаждения меди при наличии побочной реакции к предельному диффузионному току. Зависимость q_1 от λ представлена на рис. 2. В отсутствие кислот ($c_3^0 = 0, \lambda = 0$) $q_1 = 3$, т. е. совпадает с величиной тока для 2–1-валентного электролита, определенной для растворов, не содержащих фона [14]. При увеличении λ величина q_1 монотонно убывает. Не останавливаясь здесь на математическом анализе случаев, соответствующих параллельным реакциям (2)–(5), укажем, что результаты получаются качественно аналогичными: предельный ток реакции (7) не увеличивается за счет протекания реакций (2)–(5).

Особый случай представляет собой восстановление ионов NO_3^- с участием воды в качестве донора протона – реакция (6). Как показывает анализ соответствующей электродиффузионной задачи, связь тока осаждения меди j_1 и предельного тока разряда NO_3^- -ионов $j_{2\text{пр}}$ дается соотношением

* В реакциях (1)–(6) для простоты записан негидратированный протон H^+ .

$$j_1 = \frac{2FD_{\text{Cu}^{2+}} \cdot C_1^0}{L} \frac{3}{1-J} \left[1 - \left(\frac{1+\xi}{\xi} \right)^{\frac{2(J-1)}{3J}} \right]. \quad (15)$$

Здесь

$$\xi = 2D_{\text{NO}_3^-} / D_{\text{OH}^-}, \quad J = \frac{2j_2 \text{ пр } D_{\text{Cu}^{2+}}}{j_{\text{нр}} D_{\text{OH}^-}}.$$

Таким образом, согласно проведенному анализу, разряд ионов нитрата в кислых электролитах приводит к уменьшению тока разряда меди по сравнению с неподкисленным раствором. Поэтому наблюдаемое ускорение осаждения меди при подкислении раствора нельзя объяснить эффектом корреляционной экзальтации. Причиной наблюдаемого экспериментального увеличения предельного тока в принципе может быть комплексообразование в системе. Как было показано в [15, 16], эффект комплексообразования приводит в ряде случаев к увеличению предельного тока основной реакции. Кроме того, предельные токи могут увеличиваться из-за возникновения конвективных потоков, обусловленных газовыделением, которое сопровождается восстановлением ионов нитрата до продуктов более глубокого восстановления, например NO.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лайнер В. И. // Теория и практика блестящих гальванопокрытий. Вильнюс: Минтис, 1963. С. 255.
2. Кудрявцев Н. Т., Бек Р. Ю. // Журн. прикл. химии. 1962. Т. 35. С. 553.
3. Смирнова Т. Г., Кудрявцев Н. Т., Казырбекова А. Ж., Дикова Б. М. // Интенсификация электролитических процессов нанесения металлопокрытий. М.: Изд. ДНТП. 1970. С. 66.
4. Кудрявцев Н. Т., Дикова Б. М. // Защита металлов. 1969. Т. 5. С. 177.
5. Озола Э. А., Озолина Б. О., Пурич Б. А. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1978. № 4. С. 439.
6. Фетгер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 860 с.
7. Харкац Ю. И. // Электрохимия. 1978. Т. 14. С. 1840.
8. Харкац Ю. И. // Электрохимия. 1978. Т. 14. С. 1716.
9. Гуревич Ю. Я. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 246. С. 1390.
10. Кварацхелия Р. К. Электрохимическое восстановление кислородных соединений азота. Тбилиси: Медниереба, 1978. 113 с.
11. Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалов в водных растворах. М.: Мир, 1954. 94 с.
12. Росенене Р. К., Молчадский А. М., Пилиге С. П., Матулис Ю. Ю. // Тр. АН ЛитССР. Сер. Б. 1978. Т. 4. С. 65.
13. Грицан Д. Н., Пенцова Г. В., Радченкова А. П., Платонова Л. М. // Вестн. Харьк. гос. ун-та, 1975. № 127. С. 41.
14. Бек Р. Ю., Цупак Т. Е., Нгуен Зуи Ши, Бородихина Л. И. // Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 1190.
15. Бек Р. Ю., Цупак Т. Е. // Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 560.
16. Харкац Ю. И. // Электрохимия. 1988. Т. 24. С. 539.

Киевский политехнический институт
им. 50-летия Великой Октябрьской
социалистической революции
Институт электрохимии им. А. Н. Фрумкина
Академии наук СССР, Москва

Поступила в редакцию
4.III.1988