

УДК 621.357.7:669.387

ВЛИЯНИЕ ГЛИЦИНА НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ ИЗ НИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

©2008 А.А. Правда, А.П. Радченкова, В.И. Ларин

Изучено влияние аминокислотной кислоты на протекание в нитратном электролите меднения параллельных реакций восстановления ионов меди и нитрат-ионов.

Установление зависимости структуры и свойств электролитически выделяемых металлов от состава электролита относится к числу актуальных проблем электрохимии [1]. Однако, несмотря на это, до сих пор являются невыясненными вопросы механизма модифицирующего действия добавок: влияния процессов комплексообразования на электровосстановление меди, а также взаимосвязи состава комплексов меди с их способностью ингибировать реакцию восстановления нитрат-ионов в нитратном электролите меди и изменять при этом механизм электроосаждения меди. Представляет интерес дальнейшее изучение влияния природы комплексантов на качество и структуру электроосажденной меди.

В работе [2] было показано влияние ряда неорганических и органических добавок на протекание параллельных процессов восстановления меди и нитрат-ионов. Настоящее сообщение посвящено исследованию влияния аминокислотной кислоты (глицина – $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) на процессы, протекающие в нитратном электролите, при омеднении стали, бронзы и латуни. Глицин принадлежит к активным комплексообразующим соединениям, содержащим одновременно аминную и карбоксильную группы, и поэтому является особенно хорошим комплексообразователем. Указанные группы расположены так, что при образовании комплексного соединения образуется пятичленный клешневидный цикл.

Было изучено влияние концентрации глицина на катодные выходы меди по току ($\text{ВТ}_k \text{ Cu}$) и качество покрытий. Как видно из таблицы 1, с увеличением концентрации глицина от 0,01 до 0,25 моль/л качество медных покрытий улучшается. Так, например, концентрации от 0,01 до 0,1 моль/л позволяют получать полублестящие, неоднородные покрытия со следами от пузырей газа. При увеличении концентрации до 0,25 моль/л наблюдается заметное улучшение качества покрытий: они становятся блестящими, однородными, но полностью устранить влияние процесса восстановления нитрат-ионов таким образом не удаётся. Этого можно достичь при концентрации глицина 0,25 моль/л и введении в электролит поверхностно-активного вещества (ОП-10 и ОС-20).

Введение ОП-10 не влияет на величину $\text{ВТ}_k \text{ Cu}$, однако при длительной работе электролита позволяет получать качественные медные покрытия. При введении ОС-20 в электролит, содержащий глицин, такого результата мы не достигли – это ПАВ не обеспечивает хорошей адгезии медных покрытий со стальной основой. Анодные ВТ Cu во всех случаях больше 100%, что говорит о саморастворении меди в этой системе.

Величина рН является одним из важнейших факторов, влияющих на эффективность ингибирующего и улучшающего действия постороннего аниона [3]. Как видно из таблицы 1, $\text{ВТ}_k \text{ Cu}$ увеличивается при повышении рН раствора с концентрацией глицина 0,05 моль/л от рН=1,1 до рН=2,3 $\text{ВТ}_k \text{ Cu}$ растёт от 41,5% до 85,6%, т.е. частично удаётся подавить реакцию восстановления нитрат-ионов. При этом наблюдается переход от полублестящих покрытий к блестящим.

Изменение катодной плотности тока (i_k) сказывается на качестве получаемых покрытий. Увеличивая катодную плотность тока от 2 до 5 А/дм², получаем блестящие покрытия со следами от пузырьков газа.

Наряду с нитратной системой нами исследовалась сульфатная. Как видно из таблицы 1, катодные выходы меди по току в системе $\text{CuSO}_4 + 0.125\text{M H}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ выше, чем в нитратной ($i_k=2\text{A/дм}^2$, $\text{ВТ}_k \text{ Cu}=100\%$). Несмотря на это, при однотипных условиях с нитратной, из сульфатной системы невозможно получить качественные медные покрытия. Они получают серо-розовыми, блестящими, но с увеличением плотности тока медь выделяется в виде полублестящих слоёв с участками порошка, $\text{ВТ}_k \text{ Cu}$ при этом падает.

Изучение стабильности модифицирующего и элиминирующего действия добавок электролитов показало, что соотношение концентраций компонентов, обуславливающих электрохимическую стабильность электролита, определяется природой постороннего аниона. Продолжительное использование нитратного электролита с добавкой глицина показало, что электрохимической стабильностью обладает раствор состава 0,125 М $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 0,12 М HNO_3 + 0,25 М $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ + 0,1 г/л ОП-10. Попытки длительного использования растворов с меньшими концентрациями глицина не дали желаемых результатов.

Таблица 1. Влияние концентрации глицина, катодной плотности тока и pH раствора на ВТ Cu и качество покрытий. Состав: 0.125M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + HNO_3 + $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$;

* – 0.125M CuSO_4 + 0.125M H_2SO_4 + $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, подложка – медь

№ п/п	Концентрация глицина, моль/л	pH раствора		ВТ Cu, %		i_k , А/дм ²	Характеристика покрытия
		до эл-за	после эл-за	ВТ _к	ВТ _а		
1.	–	0,9	0,95	18,4	105,8	2	Тёмно-коричневое, многообластное, порошкообразное
2.	–	2,25	2,50	89,3	102,6	2	Тёмно-розовое с фиолетовым оттенком
3.	0,01	1,5	1,9	66,7	110,2	2	Полублестящее, неоднородное
4.	0,05	1,1	0,95	41,5	113,9	2	Полублестящее с матовыми участками
5.	0,05	2,3	2,5	85,6	123,6	2	Блестящее
6.	0,1	0,9	1,0	54,1	109,3	2	Полублестящее с матовыми участками
7.	0,1	2,15	2,15	62,7	125,8	2	Блестящее, со следами от пузырей газа
8.*	0,1	2,15	2,30	100,0	106,7	2	Серо-розовое, блестящее
9.	0,1	2,20	2,30	65,9	104,8	4	Блестящее, со следами от пузырей газа
10.*	0,1	2,30	2,30	83,4	99,1	4	Серо-розовое, полублестящее с участками порошка
11.	0,1	2,05	2,2	68,6	102,1	5	Блестящее, со следами от пузырей газа
12.*	0,1	2,25	2,35	70,6	104,2	5	Серо-розовое, полублестящее с участками порошка
13.	0,15	2,40	2,45	55,3	107,4	2	Блестящее, со следами от пузырей газа
14.	0,2	2,40	2,45	53,2	109,3	2	Блестящее, со следами от пузырей газа
15.	0,25	2,40	2,45	52,5	108,2	2	Блестящее
16.	0,25 глицин + 0,1 г/л ОС-20	1,79	1,84	52,3	115,5	2	Светло-розовое, блестящее, в районе мешалки полублестящее пятно
17.	0,25 глицин + 0,1 г/л ОП-10	1,80	1,85	49,4	109,5	2	Светло-розовое, блестящее, с лёгкой матовой вуалью

Только электролит с концентрацией глицина 0,25 моль/л позволяет получать покрытия удовлетворительного качества и поддаётся корректировке на протяжении длительного времени. Корректировка раствора по pH требуется через 20 – 30 А-ч/л. Как видно из таблицы 2, покрытия удовлетворительного качества с хорошей адгезией можно получать в интервале pH = 0,7 – 3,25, оптимальная плотность тока 1 – 2 А/дм². При $i_k=2,5 - 4$ А/дм² покрытия «подгорают», по краям образуются дендриты. В качестве катодов использовали стальные и бронзовые подложки. Перед электролизом они подвергались травлению в азотной кислоте и выдержке в пассиваторе.

Таблица 2. Влияние катодной плотности тока и pH электролита на качество медных покрытий при длительном использовании раствора (моль/л):

0,125 Cu(NO₃)₂ – 0,12 HNO₃ – 0,25 NH₂CH₂COOH – 0,1 г/л ОП-10

№ п/п	Кол-во пропущ. А-ч/л	pH раствора		i _к , А/дм ²	Материал катода	ВТ Cu, %		δ, мкм	Характеристика покрытия
		до эл-за	после эл-за			ВТ _к	ВТ _а		
1.	0,5	1,95	2,00	1	сталь	43	101	2,9	Светло-розовое, матовое с полублестящей полосой, адгезия хорошая
2.	1,5	2,00	2,15	1	сталь	46	127	6,1	Светло-розовое, блестящее, однородное, адгезии нет
3.	3,5	2,17	2,30	2	бронза	54	116	7,2	Светло-розовое, блестящее, с коричневым пятном, адгезия хорошая
4.	7,5	2,70	2,70	2	бронза	58	104	15,5	Светло-розовое, полублестящее, адгезия отличная
5.	9,5	2,70	2,90	2	бронза	71	109	18,9	Светло-розовое, блестящее, адгезия отличная
6.	12,5	2,95	3,05	3	бронза	83	104	33,2	Светло-розовое, блестящее, адгезия хорошая
7.	14,5	3,05	3,25	2	бронза	84	95	22,4	Светло-розовое, блестящее, однородное, с фиолетовым пятном, адгезия хорошая
8.	16,5	3,25	3,45	2	сталь	93	108	24,8	Светло-розовое, матовое, неоднородное, адгезия хорошая
9.	18,5	3,45	3,80	2	бронза	91	94	24,2	Светло-розовое, блестящее, однородное, адгезия отличная
10.	20	3,75	3,80	1,5	сталь	94	79	19,7	Светло-розовое, полублестящее, адгезия хорошая
12.	24,5	4,00	3,95	2,5	сталь	97	98	32,3	Светло-розовое, матовое, неоднородное, адгезия хорошая
13.	29,5	3,95	3,95	2,5	сталь	82	98	72,8	Тёмно-коричневое, матовое, с дендритами, неоднородное, адгезия плохая
14.	32	4,00	4,00	2,5	сталь	101	119	83,8	Тёмно-коричневое, матовое, адгезия хорошая
15.	68,5	0,70	0,75	2	сталь	36	136	4,8	Тёмно-розовое, матовое, по краям серое, адгезия хорошая
16.	70,5	0,70	0,75	2	бронза	52	129	13,9	Светло-розовое, блестящее, посередине матовый «язык», адгезия хорошая
17.	71,5	0,75	0,90	1	бронза	74	129	9,8	Светло-розовое, матовое, неоднородное, с жёлтым пятном, адгезия хорошая
18.	74	0,75	0,95	2,5	бронза	38	122	12,8	Светло-розовое, блестящее, однородное, адгезия отличная
20.	78,5	1,15	1,35	2	сталь	51,5	128	13,7	Светло-розовое, полублестящее, в районе мешалки – блестящее, адгезия хорошая
22.	83,8	1,80	1,90	1,5	сталь	74	110	14,8	Светло-розовое, полублестящее, с жёлтым пятном, адгезия хорошая
23.	84,8	1,90	1,95	1	сталь	69	114	9,2	Светло-розовое, полублестящее, с оранжевыми и фиолетовыми пятнами, адгезия хорошая
24.	86,8	2,00	2,05	2	сталь	78	107	20,8	Светло-розовое, полублестящее, адгезия хорошая

Результаты исследований показывают, что характер покрытия определяется материалом катода, величиной катодной плотности тока, pH раствора, а также толщиной покрытия. Блестящие и полублестящие покрытия (в зависимости от величины pH раствора) с хорошей адгезией можно получать на подложке из бронзы или латуни при плотности тока $1 - 2 \text{ А/дм}^2$. Осадки малой толщины (до 20 мкм) характеризуются мелкозернистой структурой, а с ростом толщины они становятся крупнозернистыми. Увеличение катодной плотности тока до 4 А/дм^2 приводит к ухудшению качества покрытий: они становятся матовыми, розово-коричневыми, со следами от пузырьков газа, по краям «подгорают», характеризуются плохой адгезией. Как видно из таблицы 2 блестящие и полублестящие покрытия с хорошей адгезией на стальной подложке можно получать при плотности тока $1,5 - 2,6 \text{ А/дм}^2$ и низких значениях pH (1,0 – 2,7), матовые – при $i_k = 0,7 - 1,0 \text{ А/дм}^2$. С ростом величины pH получение блестящих покрытий обеспечивается плотностью тока $2,5 \text{ А/дм}^2$.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что обнаруженное свойство глицина практически устранять неблагоприятное влияние нитрат-ионов на структуру электроосаждённой меди, обусловлено, вероятно, его способностью связывать ионы меди в более прочные комплексы, чем нитратные.

Литература

1. Антропов Л. Теоретична електрохімія. Київ: Либідь. – 1993.
2. Правда А.А., Радченкова А.П., Ларин В.И. Вестн. Харьк. ун-та. 2005. № 648. С. 200-203.
3. Донченко М.И., Барсуков В.З., Мотронюк Т.И. Гальванотехника и обработка поверхности. 2001. Т. 9, № 2. С. 16-21.

Поступила в редакцию 22 июня 2008 г.

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). A. A. Pravda, A. P. Radchenkova, V. I. Larin. Influence of glycine on the processes of copper electroplating with the help of nitrate containing electrolyte.

The influence of aminoacetic acid has been investigated upon parallel processes of copper and nitrate ions reduction in nitrate electrolyte of copper plating.