

В. В. Яскельчик, И. М. Жарский, А. А. Черник*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь***КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО
ОСАЖДЕНИЯ МЕДИ НА УГЛЕРОДИСТУЮ СТАЛЬ
ИЗ ЦИТРАТНО-АММИАКАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА МЕДНЕНИЯ**

Аннотация. Практика электрохимических исследований неизбежно связана с необходимостью изучения кинетических особенностей процесса электрокристаллизации металла на чужеродной или собственной поверхности. Изучался процесс электролитического осаждения меди на стальной подложке (Ст 3) из цитратно-аммикатного электролита меднения, который включает в себя (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 100$; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 120$; лимонную кислоту ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) – 53, NaOH – до $\text{pH} = 8,0$. Уникальность приведенного выше электролита заключается в том, что электролитическое меднение стали можно проводить без нанесения предварительного подслоя (например, никелевый, 3 мкм), так как данный состав исключает контактное осаждение меди на поверхности стали. Исследования электрохимических характеристик цитратно-аммикатного электролита меднения проводились с помощью потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT 302N. По уравнению Аррениуса рассчитана эффективная энергия активации осаждения меди в зависимости от перенапряжения электрода. Фотокolorиметрический анализ цитратно-аммикатного электролита меднения осуществлялся при длинах волн 422 и 482 нм, так как такие условия соответствуют максимальному светопоглощению цитратным и аммикатным комплексами. Установлено, что концентрация цитратных комплексных ионов меди (II) в цитратно-аммикатном электролите меднения составляет 0,276 моль/л, а аммикатных – 0,124 моль/л. Коэффициенты уравнения Тафеля показали, что до потенциала катода –150 мВ перемешивание способствовало интенсификации процесса электроосаждения меди. При потенциалах катода –150 мВ скорость электрохимического процесса увеличивалась с повышением скорости перемешивания до 1 500 об/мин. Максимальное значение энергии активации осаждения для цитратно-аммикатного электролита меднения составило 37,4 кДж/моль.

Ключевые слова: поляризационные кривые, цитратно-аммикатный электролит меднения, энергия активации, вращающийся дисковый электрод

Для цитирования. Яскельчик, В. В. Кинетические особенности электрохимического осаждения меди на углеродистую сталь из цитратно-аммикатного электролита меднения / В. В. Яскельчик, И. М. Жарский, А. А. Черник // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2024. – Т. 60, № 4. – С. 290–299. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-290-299>

V. V. Yaskelchik, I. M. Zharsky, A. A. Chernik*Belarusian State Technological University, Minsk Belarus***KINETIC SPECIFICS OF ELECTROCHEMICAL DEPOSITION
OF COPPER ON IN CITRATE-AMMONIA COPPER PLATING ELECTROLYTE**

Abstract. The practice of electrochemical research is inevitably associated with the need to study the kinetic features of the metal electrocrystallization process on a foreign or its own surface. The process of copper electrolytic deposition on a steel substrate (steel 3) from a citrate-ammonia copper plating electrolyte was studied, which includes (g/l): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 100$; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 120$; citric acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) – 53, NaOH – up to $\text{pH} = 8.0$. The uniqueness of the above electrolyte is that electrolytic copper plating of steel can be carried out without applying a preliminary sublayer (for example, nickel, 3 μm), since this composition excludes contact deposition of copper on the steel surface. Studies of the electrochemical characteristics of the citrate-ammonia copper plating electrolyte were carried out using an Autolab PGSTAT 302N potentiostat-galvanostat. The effective activation energy of copper deposition was calculated using the Arrhenius equation as a function of the electrode overvoltage. Photocolorimetric analysis of the citrate-ammonium copper plating electrolyte was performed at wavelengths of 422 and 482 nm, since such conditions correspond to the maximum light absorption by citrate and ammine complexes. It was found that the concentration of citrate complex ions of copper (II) in the citrate-ammonium copper plating electrolyte is 0.276 mol/l, and that of ammine ions is 0.124 mol/l. The coefficients of the Tafel equation showed that stirring promoted the intensification of the copper electrodeposition process up to a cathode potential of –150 mV. At cathode potentials of –150 mV, the rate of the electrochemical process increased with an increase in the stirring speed to 1 500 rpm. The maximum deposition activation energy value for the citrate-ammonium copper plating electrolyte was 37.4 kJ/mol.

Keywords: polarization curves, citrate-ammonia copper plating electrolyte, activation energy, rotating disk electrode

For citation. Yaskelchik V. V., Zharsky I. M., Chernik A. A. Kinetic specifics of electrochemical deposition of copper on in citrate-ammonia copper plating electrolyte. *Vesti Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2024, vol. 60, no. 4, pp. 290–299 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-290-299>

Введение. Погружение стальной подложки в кислотные электролиты меднения приводит к цементации меди на ее поверхности, что обусловлено разницей окислительно-восстановительных потенциалов ($E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$) [1, 2]. Электрохимические осадки меди, полученные таким образом, имеют недостаточное сцепление с подложкой, а также хрупкую и пористую структуру. Для устранения такого рода недостатков используют комплексные электролиты меднения, в результате чего потенциал меди смещается в электроотрицательную сторону и при этом предотвращается контактное вытеснение меди на поверхности стали. Вместе с тем изменяются условия адсорбции лигандов, входящих в состав комплексных ионов, а это, в свою очередь, обуславливает изменение микроструктуры получаемых электрохимических покрытий. Комплексные ионы, входящие в состав электролита, должны быть прочными и лабильными. Стадии разрушения комплексных ионов в электролите должны протекать быстро, чтобы влияние химического перенапряжения было минимальным [3]. Таким требованиям соответствуют электролиты, содержащие цианидные комплексы меди. Однако работа с цианидными электролитами сопряжена с рядом трудностей прежде всего из-за их токсичности [2]. Проблема непосредственного меднения углеродистых сталей из бесцианидных электролитов остается открытой, несмотря на то что по данной тематике имеется большее количество публикаций. Основными недостатками бесцианидных электролитов являются их многокомпонентность [4, 5], токсичность [6, 7] и низкая адгезия медного покрытия к стальной подложке [8–10]. В связи с этим представляется перспективным использование цитратно-аммиакатных электролитов, которые более экологически безопасны и позволяют получать мелкокристаллические покрытия с высокой степенью сцепления со стальной основой. Цитрат-ионы связывают медь в прочные лабильные комплексы и позволяют таким образом исключить контактное осаждение меди на поверхности черных металлов [11–13].

При введении ультрадисперсных алмазов (УДА) и алмазосодержащей шихты (АШ) в цитратно-аммиакатный электролит меднения повышается износостойкость, микротвердость, коррозионная стойкость, а также придаются антифрикционные и каталитические свойства получаемого покрытия. АШ и УДА обладают уникальными свойствами благодаря особой структуре: они имеют алмазное ядро, углеродную оболочку вокруг ядра и поверхностный слой (функциональные группы). Наличие функциональных групп на поверхности наноалмазов способствует закреплению частиц в матрице металла под действием адсорбционных и электростатических сил, а также обеспечивает движение их в электрическом поле [12, 13].

В процессе электроосаждения медного покрытия из цитратно-аммиакатного электролита в системе может протекать несколько электрохимических и химических реакций. При этом процесс электровосстановления может быть ограничен скоростью химического разрушения комплексного соединения или скоростями электрохимического разряда и диффузии.

Комплексное изучение свойств любого электрохимического процесса невозможно без проведения кинетических исследований. Для этих целей в настоящей работе были изучены квазистатические и циклические поляризационные кривые с использованием вращающегося дискового электрода или без него.

Материалы и методы. Состав цитратно-аммиакатного электролита меднения включает (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 100$; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 120$; лимонную кислоту ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) – 53, $\text{NaOH} -$ до $\text{pH} = 8,0$. В качестве дисперсной фазы применяли УДА и АШ – наноалмазы детонационного синтеза производства ЗАО «СИНТА» (Минск, Беларусь) [12].

Электрохимические поляризационные измерения проводили с помощью потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT 302N, используя программное обеспечение Nova 2.1 в стандартной трехэлектродной ячейке ЯСЭ-2. В качестве материала рабочего электрода для поляризационных измерений использовали Ст 3, вспомогательным электродом являлась платина, а электродом сравнения – хлорсеребряный электрод. Измеренные потенциалы электродов пересчитывали по шкале стандартного водородного электрода. Квазистатические поляризационные кривые (ПК) снимались при скорости развертки потенциала 1 мВ/с, а циклические ПК – от 5 до 100 мВ/с.

ПК также были представлены в координатах $(\eta - lgi)$. Расчет тафельских коэффициентов (a и b) осуществлялся с использованием уравнения Тафеля и ПК в координатах $\eta - lgi$:

$$\eta = a + b \cdot lgi, \quad (1)$$

где a и b – эмпирические коэффициенты уравнения Тафеля; i – плотность тока, А/см²; η – перенапряжение, В.

Коэффициент a находился с помощью проекции линейного участка ПК на ось ординат η (при $lgi = 0$), а коэффициент b рассчитывался из соотношения $\delta\eta/\delta lgi$ и характеризовал скорость протекания электрохимического процесса [14, 15].

Предварительная подготовка стальных образцов Ст 3 заключалась в механической обработке, обезжиривании и травлении. Механическая обработка проводилась с постепенным уменьшением размера зерна шлифовальной бумаги от Р300 до Р1000. После этого стальные пластины помещали в раствор химического обезжиривания (едкий натр – 20–40 г/л, тринатрийфосфат – 20–40 г/л, углекислый натрий – 20–40 г/л) при температуре 60–80 °С на 3–10 мин, промывали в дистиллированной воде и подвергали травлению в 20%-й серной кислоте (1–2 мин). Затем еще раз промывали в дистиллированной воде.

Для проведения фотоколориметрического анализа цитратно-аммиакатного электролита была приготовлена серия растворов с различным содержанием цитратных комплексов и аналогичная серия аммиакатных комплексов. Вместе с тем опытным путем установлено, что наибольшее светопоглощение для цитратных и аммиакатных комплексов соответствует длинам волн 422 и 482 нм. В результате проведения фотоколориметрических исследований была получена зависимость содержания комплексов меди (II) от оптической плотности, которую можно записать математическим выражением (формулы 3 и 4).

Для электрохимических реакций энергия активации зависит от потенциала электрода, точнее, от величины перенапряжения электродной реакции, поэтому необходимо получить поляризационные кривые при 4–5 различных температурах. На основании полученной зависимости определяем величину эффективной энергии активации изучаемого процесса по уравнению Аррениуса [14, 15]:

$$A = RT^2(\delta \ln i / \delta T)_{\eta}, \quad (2)$$

где A – энергия активации, Дж/моль; T – температура, К; i – плотность тока, А/м²; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); η – перенапряжение, В.

По полученным расчетам строился график в координатах $A - \eta$.

Экспериментальная часть. Исследование электрохимических характеристик цитратно-аммиакатного электролита невозможно проводить и анализировать без определения концентрации комплексных ионов меди в электролите меднения. С помощью растворов с различным содержанием цитратных и аналогично аммиакатных комплексов была получена зависимость концентрации от оптической плотности, которая приближалась к линейной. Поскольку при исследовании цитратного электролита ($\lambda = 422$ нм) не присутствовали аммиакатные комплексы, то при анализе состава цитратно-аммиакатного электролита меднения необходимо исключить влияние аммиакатов при $\lambda = 422$ нм. Для этого аммиакатные растворы анализировали также при длине волны $\lambda = 482$ нм. Таким образом, были получены уравнения для экспресс-анализа содержания цитратных и аммиакатных комплексов меди (II) в цитратно-аммиакатном электролите меднения:

$$C_{\text{цитр}} = 0,3028 \cdot D_1 - 0,1222, \text{ при } \lambda_1 = 422 \text{ нм}, \quad (3)$$

$$C_{\text{амм}} = 0,2193 \cdot D_2 - 0,0402, \text{ при } \lambda_2 = 482 \text{ нм}, \quad (4)$$

где $C_{\text{цитр}}$ и $C_{\text{амм}}$ – концентрации цитратных и аммиакатных комплексов меди (II) в цитратно-аммиакатном электролите меднения соответственно, моль/л; λ – длина волны, нм; D_1 и D_2 – оптические плотности при длинах волн $\lambda_1 = 422$ и $\lambda_2 = 482$ нм соответственно.

Расчет концентрации цитратного комплексного иона меди (II) показывает (формула 3), что его содержание соответствует $0,276 \pm 0,001$ моль/л. Так как общая концентрация ионов меди (II) составляла 0,4 моль/л, то содержание ионов аммиакатного комплекса меди (II) составит $0,124 \pm 0,001$ моль/л, что также подтверждается расчетами по формуле 4. При пересчете на мольную долю получаем 0,69 и 0,31 для цитратного и аммиакатного комплекса соответственно.

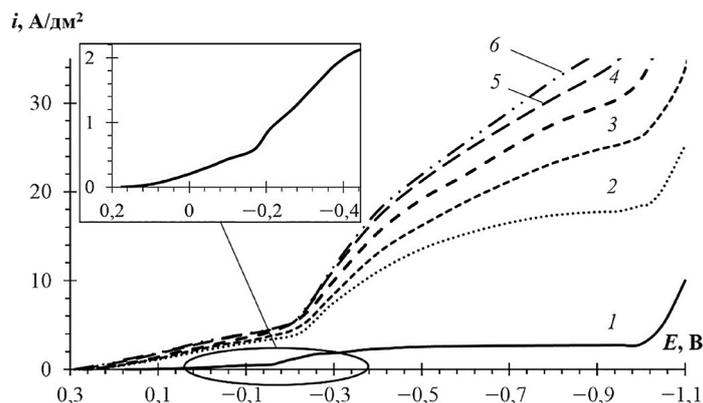


Рис. 1. ПК, снятые при скоростях вращающегося электрода, об/мин: 1 – 0, 2 – 500, 3 – 1 000, 4 – 1 500, 5 – 2 000, 6 – 2 500

Fig. 1. PCs taken at rotating electrode speeds, rpm: 1 – 0, 2 – 500, 3 – 1 000, 4 – 1 500, 5 – 2 000, 6 – 2 500

Полученные результаты теоретических расчетов и фотокolorиметрического анализа полностью согласуются. Константа нестойкости цитратных комплексов меди намного меньше аммиакатных, которые соответствуют $4,5 \cdot 10^{-17}$ и $2,1 \cdot 10^{-13}$ [16], поэтому преимущественно образуются цитратные комплексы меди (II).

Изучение кинетических особенностей цитратно-аммиакатного электролита меднения осуществлялось с помощью анализа поляризационных кривых. В настоящей работе ПК получены из цитратно-аммиакатного электролита меднения с использованием вращающегося дискового электрода.

ПК 1 (рис. 1) иллюстрирует, что электролитическое осаждение меди из цитратно-аммиакатного электролита осуществляется при потенциалах катода от -170 до -410 мВ в стационарном режиме электролиза без вращения дискового электрода. Использование вращающегося дискового электрода при электроосаждении меди (см. рис. 1, кривые 2–6) позволяет проводить электролиз при более высоких потенциалах (до -900 мВ). Однако в районе потенциала $-1 000$ мВ наблюдалось резкое изменение хода поляризации, что может быть связано с протеканием побочного процесса выделения водорода. Исследование хода изменения значения катодного потенциала показывает, что начало выделения водорода происходит при -952 мВ. Это рассчитывается по формуле:

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,059 \cdot \text{pH} + \eta_{\text{Cu}}(\text{H}_2) = -0,472 - 0,48 = -0,952 \text{ В}, \quad (5)$$

где $E(\text{H}^+/\text{H}_2)$ – электродный потенциал водорода на поверхности меди при значении $\text{pH} = 8,0$, В; $\eta_{\text{Cu}}(\text{H}_2)$ – перенапряжение выделения водорода на меди, В.

Как видно из рис. 1, при использовании вращающегося дискового электрода плотность тока осаждения меди резко возрастает. Из этого следует, что процесс электроосаждения меди из цитратно-аммиакатного электролита меднения протекает в условиях ограниченной диффузии. При повышении скорости вращения дискового электрода от 0 до 2 500 об/мин максимальная плотность тока на ПК увеличивается с 2,2 до 35 А/дм².

По полученным поляризационным измерениям (см. рис. 1) были построены кривые зависимости плотности тока осаждения меди от скорости вращения электрода при разных значениях катодных потенциалов (рис. 2).

Кривая 1 на рис. 2 показывает, что подводимая энергия от внешнего источника питания при снятии ПК расходовалась на зарядку двойного электрического слоя (ДЭС), а также на падение омического напряжения. В диапазоне потенциалов $+150$ – 0 мВ (см. рис. 2, кривые 2–5) плотности тока, спроецированные на ось ординат, увеличиваются, что указывает, по-видимому, на диффузионную природу электроосаждения комплексных ионов меди (II). Дальнейшее повышение катодного потенциала (см. рис. 2, кривые 6–8) свидетельствует о достижении предельной плотности тока, равной $1,8 \pm 0,03$ А/дм². Это связано с тем, что замедленной стадией при электроосаждении комплексных ионов меди (II) может быть процесс переноса электрона или процесс

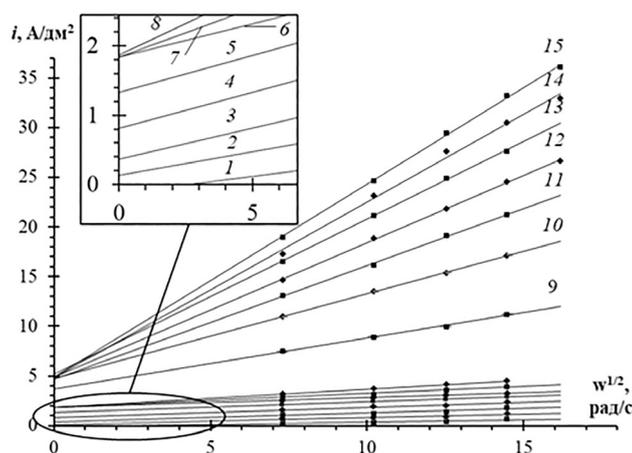


Рис. 2. Зависимость плотности тока от скорости вращения, в степени $1/2$, построенным при потенциалах вращающегося дискового электрода, мВ: 1 – 200, 2 – 150, 3 – 100, 4 – 50, 5 – 0, 6 – –50, 7 – –100, 8 – –150, 9 – –300, 10 – –400, 11 – –500, 12 – –600, 13 – –700, 14 – –800, 15 – –900

Fig. 2. Dependence of current density on rotation speed, to the power of $1/2$, plotted at the potentials of a rotating disk electrode, mV: 1 – 200, 2 – 150, 3 – 100, 4 – 50, 5 – 0, 6 – –50, 7 – –100, 8 – –150, 9 – –300, 10 – –400, 11 – –500, 12 – –600, 13 – –700, 14 – –800, 15 – –900

химического разрушения комплексного соединения. Следовательно, в стационарных условиях электролиза до потенциала –150 мВ лимитирующей стадией является диффузия. Предельной плотности тока без вращающегося дискового электрода соответствует маловыраженный участок на поляризационной кривой (от –200 до –280 мВ, см. рис. 1, кривая 1), снятой на стальном электроде в стационарных условиях, что может быть связано с протеканием процесса диффузии комплексного иона меди (II).

Как следует из рис. 2 (кривые 10–15), предельная плотность тока процесса осаждения ионов меди (II) достигает значений $4,8 \pm 0,1$ А/дм² в области потенциалов от –400 до –900 мВ. Такое значение может быть связано с ограниченной скоростью совместного разряда или химического разрушения цитратного и аммиакатного комплексов меди (II) (см. рис. 2, кривые 2–7). Однако в стационарных условиях электроосаждения медного покрытия без вращающегося дискового электрода такие значения плотности тока не достигаются, поэтому процесс электрохимического осаждения меди будет лимитироваться стадией диффузии цитратных и аммиакатных комплексных ионов к поверхности катода.

Коэффициенты уравнения Тафеля (табл.) были получены путем представления ПК в тафелевских координатах.

Коэффициенты уравнения Тафеля

Tafel equation coefficients

Скорость вращения электрода, об/мин	Коэффициенты уравнения Тафеля			
	ПК до –150 мВ		ПК после –150 мВ	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
0	–0,0777	–0,3423	–0,1772	–0,7257
500	–0,1105	–0,3303	–0,2303	–0,7967
1 000	–0,1163	–0,3457	–0,2895	–0,8665
1 500	–0,1185	–0,3541	–0,3122	–0,8806
2 000	–0,1189	–0,3501	–0,2573	–0,8178
2 500	–0,1205	–0,3461	–0,2194	–0,7812

Для соответствующих исходному содержанию концентраций цитратных и аммиакатных комплексных ионов меди (II) были сняты катодные ПК с целью определения доли каждого из них, вносимых в катодный процесс электроосаждения меди (рис. 3).

В диапазоне рабочих потенциалов (от –200 до –410 мВ) ПК 1 и 2 характеризуются одинаковыми плотностями тока с максимумом $0,85$ А/дм² (см. рис. 3). Значительные отличия хода

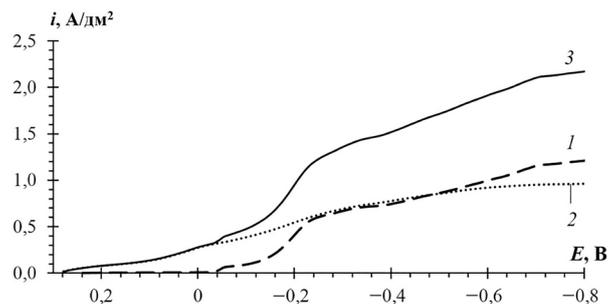


Рис. 3. Катодные ПК: 1 – полученные из цитратного комплексного электролита, 2 – полученные из аммиакатного комплексного электролита, 3 – суммарная кривая цитратного и аммиакатного электролитов

Fig. 3. Cathode PCs: 1 – obtained from a citrate complex electrolyte, 2 – obtained from an ammonia complex electrolyte, 3 – total curve of citrate and ammonia electrolytes

ПК в цитратном и аммиакатном электролитах наблюдаются в диапазоне потенциалов от 250 до -200 мВ. ПК в аммиакатном электролите характеризуется плавным нарастанием плотности тока с предельным значением $0,95$ А/дм² (-800 мВ). ПК цитратного же в диапазоне потенциалов от 220 до -50 мВ имеет пассивную область, а при катодном повышении потенциала более -50 мВ наблюдается увеличение плотности тока, что сходно с механизмом действия ПАВ по принципу адсорбции-десорбции. В качестве ПАВ могут выступать цитрат-ионы комплексного соединения, тем самым находясь на поверхности и препятствуя подводу новых порций разряжающегося комплекса. Однако в отличие от цитратных аммиакатные комплексы описывают классическую поляризацию с плавным нарастанием плотности тока. Следовательно, в диапазоне потенциалов от $+150$ до -150 мВ можно установить предельную плотность тока химического разрушения аммиакатных комплексов меди (II) ($0,124$ моль/л) при электроосаждении из цитратно-аммиакатного электролита.

Суммарная ПК (см. рис. 3, кривая 3) получена математическим сложением кривых аммиакатного и цитратного электролитов (см. рис. 3, кривые 1 и 2,) и сходна с ПК электроосаждения меди (II) из цитратно-аммиакатного электролита (см. рис. 1, кривая 1).

По результатам изучения циклической вольтамперометрии (ЦВА) при скоростях развертки потенциала 10, 20 и 50 мВ/с в анодном полупериоде на ПК были выделены три пика, которые соответствуют переходам: $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^+$ – первый пик (см. рис. 4, кривые 1 – $0,131$ мВ, 2 – $0,153$ мВ, 3 – $0,201$ мВ), $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ – второй пик (см. рис. 4, кривые 1 – 415 мВ, 2 – 434 мВ, 3 – 423 мВ), $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ – третий пик (см. рис. 4, кривые 1 – 727 мВ, 2 – 777 мВ, 3 – 796 мВ). Первый пик смещается в электроположительную область при увеличении скорости развертки вследствие уменьшения времени для образования одновалентных ионов меди, так как этот процесс является лимитирующим. Второй пик практически не смещается, так как переход $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ протекает почти мгновенно. Смещение потенциала относительно стандартного значения ($E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = +337$ мВ) происходит из-за того, что активность ионов Cu^{2+} меньше единицы. Третий пик также, как и первый, при повышении скорости развертки потенциала смещается в электроположительную область. Это может быть связано с процессами диффузии ионов меди. После третьего пика в ЦВА наблюдался переход в диффузионную область, что связано, по-видимому, с предельной скоростью образования комплексных ионов меди. Увеличивая число последовательных циклов при постоянной скорости развертки потенциала, можно предположить изменение работоспособности электролита со временем, а также некоторые иные кинетические особенности протекания химических и электрохимических реакций. С этой целью были проведены исследования при скорости развертки потенциала 50 мВ/с (рис. 4).

Поляризация начиналась со стационарного потенциала и смещалась в катодную область. Первый цикл ПК в катодном полупериоде (см. рис. 4, кривая 1) отличается от последующих тем, что потенциал первого катодного пика соответствует -200 мВ, а с увеличением количества циклов смещается до -50 мВ (см. рис. 4, кривые 2 и 3). Это может быть обусловлено отсутствием одновалентной меди в свежеприготовленном электролите. На ЦВА также имеется пик в районе потенциалов от -360 до -420 мВ, плотность тока которого увеличивалась с количеством циклов.

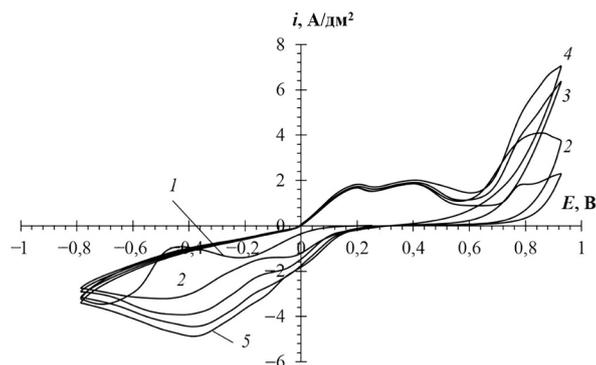


Рис. 4. Циклическая вольтамперометрия на стальном электроде из цитратно-аммиактного электролита меднения (50 мВ/с): 1 – первый цикл, 2 – второй цикл, 3 – третий цикл, 4 – четвертый цикл, 5 – пятый цикл

Fig. 4. Cyclic voltammetry on a steel electrode made of citrate-ammonia copper plating electrolyte (50 mV/s): 1 – first cycle, 2 – second cycle, 3 – third cycle, 4 – fourth cycle, 5 – fifth cycle

Объяснить это явление можно тем, что с каждым циклом в катодном полупериоде вследствие катодной реакции повышалось количество лигандов, которые в анодный полупериод способствовали повышению предельной плотности тока на электроде и увеличению концентрации комплексных ионов в прикатодном слое. Следует также заметить, что после пятого цикла максимальная катодная плотность тока не превышала 5 A/dm^2 , а это согласуется с данными, полученными с помощью вращающегося электрода (см. рис. 2).

На рис. 5 представлены катодные ПК в зависимости от концентрации аммиакатных комплексов меди (II).

При повышении концентрации аммиакатных комплексов меди с 0,1 до 0,4 моль/л (см. рис. 5) предельная плотность тока повышается с 1,4 до $5,0 \text{ A/dm}^2$, что связано с увеличением концентрации разряжающегося иона. Следовательно, до концентрации 0,4 моль/л лимитирующей стадией является диффузия или химическое разрушение комплексного соединения. Дальнейшее увеличение концентрации (0,8 моль/л и более) незначительно влияло на изменение предельной плотности тока, которая не превышала $5,0 \text{ A/dm}^2$, что находится в соответствии с анализом ПК вращающегося дискового электрода (см. рис. 2) и ЦВА (см. рис. 4). Из вышесказанного следует, что при плотности тока более $5,0 \text{ A/dm}^2$ лимитирующая стадия имеет иную природу (предположительно электрохимическую).

Поляризационные исследования продолжились при следующих условиях: постоянство концентрации сульфата аммония (120 г/л) и сульфата меди (100 г/л), варьирование концентрации лимонной кислоты от 12,5 до 75 г/л (рис. 6) и $\text{pH} = 8,0$.

Цитрат-ионы, вводимые в раствор, приводили к снижению предельных токов с 4,8 до $1,9 \text{ A/dm}^2$ (см. рис. 3, кривые 1–4). При концентрации лимонной кислоты 75 г/л (0,39 моль/л) почти все ионы

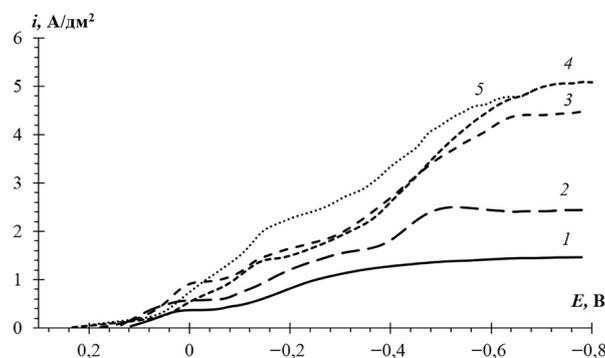


Рис. 5. Катодные ПК при концентрации аммонийных комплексов меди, моль/л: 1 – 0,1, 2 – 0,2, 3 – 0,3, 4 – 0,4, 5 – 0,8

Fig. 5. Cathode PCs at the concentration of ammonium copper complexes, mol/l: 1 – 0.1, 2 – 0.2, 3 – 0.3, 4 – 0.4, 5 – 0.8

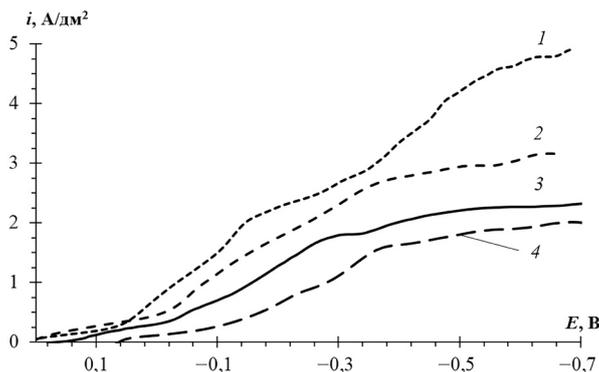


Рис. 6. Катодные ПК при концентрации сульфата меди – 100 г/л, сульфата аммония – 120 г/л и лимонной кислоты, г/л: 1 – 0, 2 – 25, 3 – 53, 4 – 75

Fig.6. Cathode PCs at a concentration of copper sulfate – 100 g/l, ammonium sulfate – 120 g/l and citric acid, g/l: 1 – 0, 2 – 25, 3 – 53, 4 – 75

меди (II) были связаны в цитратные комплексы. Следовательно, протекание химической реакции разрушения цитратных комплексных ионов меди (II) могло быть ограничено плотностью тока 1,9 А/дм².

Аналогичное исследование проведено для растворов, в которых изменялась концентрация сульфата аммония (от 60 до 180 г/л), а содержание сульфата меди (100 г/л) и лимонной кислоты (53 г/л) оставалось неизменным. Установлено, что повышение концентрации аммония с 60 до 180 г/л приводило к снижению плотности тока с 3,4 до 2,0 А/дм² соответственно.

Для того чтобы подтвердить приведенные ранее суждения была получена зависимость энергии активации от перенапряжения на катоде (рис. 7) для цитратно-аммиакатного электролита меднения без добавок, с добавкой УДА, а также с добавкой АШ. Такого рода зависимости также были получены для цитратного (69 г/л сульфата меди, 53 г/л лимонной кислоты, рН = 8,0) и аммиакатного (31 г/л сульфата меди, 120 г/л сульфата аммония, рН = 8,0) растворов по отдельности.

Минимальная энергия активации для кривых 2, 3, 5 (см. рис. 7) наблюдается при перенапряжении около 200 мВ, а максимальные значения энергии активации – при 400 мВ (кривые 1–5). При значении перенапряжения 400–550 мВ наблюдается снижение энергии активации, а далее следует площадка, близкая к линейной зависимости, значение которой для кривых 1–3 в диапазоне перенапряжений 600–900 мВ приближается к 20 кДж/моль, что в соответствии с теоретическими данными отвечает протеканию процесса с лимитирующей стадией диффузии. При пересчете значений перенапряжения в потенциал нормального водородного электрода получаем от –380 до –680 мВ [14].

Энергия активации кривой 5 (см. рис. 7) не превышает 20 кДж/моль, что соответствует протеканию процесса с лимитирующей стадией диффузии. Следовательно, аммиакатные комплексы

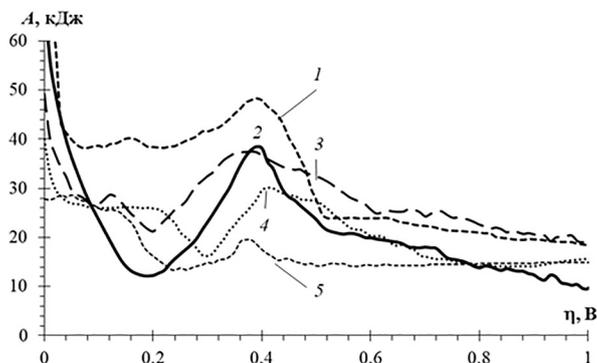


Рис. 7. Графическая зависимость $A - \eta$ в цитратно-аммиакатном электролите меднения: 1 – 1,0 г/л УДА, 2 – без добавок, 3 – 1,0 г/л АШ, 4 – цитратом, 5 – аммиакатном

Fig. 7. Graphical dependence $A - \eta$ in citrate-ammonia copper plating electrolyte: 1 – 1.0 g/l UDD, 2 – without additives, 3 – 1.0 g/l DC, 4 – citrate, 5 – ammonium

меди (0,124 моль/л) цитратно-аммиакатного электролита меднения ограничиваются скоростью диффузии комплексных ионов к поверхности катода. Для цитратных комплексов меди с концентрацией 0,276 моль/л (см. рис. 7, кривая 4) до перенапряжения 640 мВ (относительно нормального водородного электрода – –420 мВ) энергия активации превышала 20 кДж/моль, что соответствовало лимитирующей стадии переходного процесса – химического разрушения комплексов. Свыше перенапряжения 640 мВ лимитирующая стадия изменялась на диффузионную.

Значения перенапряжения для максимума энергии активации электролитов с АШ – 38, с УДА – 48 и без добавок – 37,4 кДж/моль соответствуют потенциалу перегиба ПК (см. рис. 1). Это можно связать с началом процесса электрокристаллизации из цитратных комплексов меди. Следует также отметить, что энергия активации для электролитов с 1,0 г/л АШ и без добавок в большей части находится в диапазоне от 20 до 40 кДж, которая по теоретическим представлениям трактуется как лимитирующая стадия переходного процесса. Значение энергии активации для цитратно-аммиакатного электролита меднения с добавлением 1,0 г/л УДА (см. рис. 7, кривая 1) в пике превышает 40 кДж/моль, что соответствует замедленной электрохимической стадии разряда, однако в диапазоне рабочих потенциалов процесс протекает с лимитированными переходными процессами [14].

Заключение. Установлено, что в цитратно-аммиакатном электролите меднения концентрация цитратных комплексных ионов меди (II) составляет 0,276 моль/л, а аммиакатных – 0,124 моль/л, что в мольных долях соответствует 0,69 : 0,31.

Проведен анализ поляризации стального катода в цитратно-аммиакатном электролите меднения, из которого следует, что в диапазоне потенциалов от +150 до –150 мВ процесс протекает с лимитирующей стадией диффузии аммиакатных комплексов. Вместе с тем имеет место пассивационный и (или) барьерный механизмы экранирования поверхности катода ввиду наличия ПАВ (цитрат-ионов) и щелочной среды. При достижении потенциала электрода около –50 мВ наблюдается процесс десорбции ПАВ, что характеризуется началом электроосаждения меди с участием цитратных комплексов. В диапазоне потенциалов катода от –200 до –280 мВ имеется нехарактерная площадка предельного тока, которая по численному значению равна 0,95 А/дм², что соответствует предельной плотности тока диффузии аммиакатного комплекса меди (II), а лимитирующей стадией является диффузия. Электролитическое осаждение меди осуществляется в диапазоне потенциалов от –200 до –420 мВ при плотности тока до 2 А/дм². При потенциалах от –420 до –900 мВ в стационарных условиях процесс нанесения меди лимитирован диффузией, при этом предельная диффузионная плотность тока аммиакатных комплексов меди составляет 0,95 А/дм², а цитратных – 1,1 А/дм². Интенсификацию процесса электролитического осаждения меди можно проводить до плотности тока 4,8 ± 0,1 А/дм², что связано с ограничением скорости разряда сводных ионов меди (II).

По значениям коэффициентов уравнения Тафеля установлено, что до потенциала катода –150 мВ перемешивание приводит к увеличению предельной плотности тока за счет облегчения процесса диффузии комплексных ионов меди (II). При потенциалах катода электроотрицательнее –150 мВ скорость электрохимического процесса увеличивается с повышением скорости перемешивания до 1 500 об/мин. Последующее увеличение скорости перемешивания (2 000–2 500 об/мин) не приводит к положительному эффекту.

Установлено, что максимальное значение энергии активации составляет для электролитов с добавлением АШ – 38 и УДА – 48, а без добавок – 37,4 кДж/моль. Численные значения максимумов соответствуют потенциалам перегиба ПК (около –200 мВ), что также является подтверждением начала электрокристаллизации меди, сопровождающейся десорбцией ПАВ с поверхности СтЗ.

Список использованных источников

1. Aâtach, M. Effects of ultrasound on the electrochemical cementation of copper onto iron / M. Aâtach, M. A. Simão, S. Gaydardzhiev // *Miner. Eng.* – 2024. – Vol. 213. – P. 106–109. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108750>
2. Ковенский, И. М. *Металловедение покрытий: учеб. для студентов вузов, обучающихся по специальности «Материаловедение в машиностроении»* / И. М. Ковенский, В. В. Поветкин. – М.: Интернет инжиниринг, 1999. – 296 с.
3. Шапник, М. С. Комплексы в гальванотехнике / М. С. Шапник // *Сорос. образоват. журн.* – 1996. – № 9 – С. 64–71.
4. Электролит блестящего меднения: пат. RU 2194097C1 / А. С. Милушкин. – Оpubл. 10.12.2002.
5. Водный электролит блестящего меднения для стальных подложек: пат. RU 2361969 / А. С. Милушкин. – Оpubл. 20.07.2009.

6. Электролит меднения стальных деталей: пат. RU 2237755/ А. С. Милушкин. – Опубл. 10.10.2004.
7. Сурвилене, А. Влияние температуры на образование оксидов в системе Cu|Cu(II) – этилендиамин с недостатком лиганда / А. Сурвилене, А. Сурвила // Электрохимия. – 2002. – Т. 38, № 11. – С. 1345–1348.
8. Герасименко, А. А. Повышение адгезии медных электрохимических покрытий на стальной основе. I. Бесцианидные щелочные электролиты / А. А. Герасименко, М. П. Криворучко, В. В. Коржавина // Защита металлов. – 2000. – Т. 36, № 3. – С. 321–324.
9. Электрохимическое осаждение меди на стали из раствора диацидо1,3-пропилендиамин-N,N'-диацетато-N,N'-дипропеонотокрупрата(II) / М. Спасоевич [и др.] // Журн. приклад. химии. – 2007. – Т. 80, № 4. – С. 579–583.
10. Electrocrystallization of Cu, Sn, and Cu-Sn alloys from sulfate electrolytes in the presence of thiourea and N-octylpyridinium bromide: Experimental and computational studies / А. А. Kasach [et al.] // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. – 2024. – Vol. 685. – P. 133321. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.133321>
11. Кудрявцев, Н. Т. Электролитические покрытия металлами / Н. Т. Кудрявцев. – М.: Химия, 1979. – 352 с.
12. Яскельчик, В. В. Влияние цитратного электролита меднения, его компонентов и добавок ультрадисперсных алмазов на поверхностные свойства стали / В. В. Яскельчик, И. М. Жарский, А. А. Черник // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 1. – С. 26–35. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-1-26-35>
13. Структурные преобразования поверхности медных покрытий при введении в цитратный электролит меднения добавок ультрадисперсных алмазов и алмазной шихты / В. В. Яскельчик [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 1. – С. 24–31. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-1-24-31>
14. Жарский, И. М. Теоретическая электрохимия: лаб. практикум для студентов специальности 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств» / И. М. Жарский, Н. Л. Смоляг, А. А. Черник. – Минск: БГТУ, 2010. – 159 с.
15. Методы расчета и экспериментального определения параметров электрохимических систем: учеб.-метод. пособие / В. М. Рудой [и др.]; науч. ред. Ю. П. Зайков. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2019. – 128 с.
16. Подчайнова, В. Н. Медь: Аналитическая химия элементов / В. Н. Подчайнова. – М.: Наука, 1990. – 279 с.

References

1. Aâtach M., Simão M. A., Gaydardzhiev S. Effects of ultrasound on the electrochemical cementation of copper onto iron. *Minerals Engineering*, 2024, vol. 213, pp. 106–109. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108750>
2. Kovenskii I. M. *Metallurgical coating*. Moscow, Intermet Engineering Publ., 1999. 296 p. (in Russian).
3. Shapnik M. S. Complexes in galvanotechnics. *Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal = Sorosow educational journal*, 1996, no. 9, pp. 64–71 (in Russian).
4. Milushkin A. S. Electrolyte of bright copper coating. Patent RF no. 2194097. Publ. date 10 December 2002 (in Russian).
5. Milushkin A. S. Aqueous bright copper plating electrolyte for steel substrates. Patent RF no. 2361969. Publ. date 20 July 2009 (in Russian).
6. Milushkin A. S. Electrolyte copper coating on parts of steel. Patent RF no. 2237755. Publ. date 10 October 2004 (in Russian).
7. Survilene A., Survila A. Effect of temperature on the formation of oxides in the system Cu|Cu(II) – ethylenediamine with a lack of ligand. *Elektrokhimiya = Elektrochemistry*, 2002, vol. 38, no. 11, pp. 1345–1348 (in Russian).
8. Gerasimenko A. A., Krivoruchko M. P., Korzhavina V. V. Increasing the adhesion of copper electrochemical coatings on a steel base I. Cyanide-free alkaline electrolytes. *Zashchita metallov = Protection of Metals*, 2000, vol. 36, no. 3, pp. 321–324 (in Russian).
9. Spasoevich M., Tsvioevich M., Rybich-Zelenovich L. Electrochemical deposition of copper on steel from a solution of diacidol,3-propylenediamine-N, N'-diacetate-N, N'-dipropeonotocrate (II). *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2007, vol. 80, no. 4, pp. 566–570 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/s107042720704009x>
10. Kasach A. A., Kasprzhitskii A., Kharytonau D. S., Pospelau A. V., Kurilo I. I., Lazorenko G. Electrocrystallization of Cu, Sn, and Cu-Sn alloys from sulfate electrolytes in the presence of thiourea and N-octylpyridinium bromide: Experimental and computational studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, vol. 685, p. 133321. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.133321>
11. Kudryavtsev N. T. *Electrolytic metal coatings*. Moscow, Khimiya Publ., 1979. 352 p. (in Russian).
12. Yaskel'chik V. V., Zharskii I. M., Chernik A. A. The influence of citrate copper coating electrolyte, its components and ultradispersed diamond additives on the surface properties of steel. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2022, vol. 58, no 1, pp. 26–35 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-1-26-35>
13. Yaskel'chik V. V., Zharskii I. M., Mikhedova E. V., Chernik A. A. Structural transformations of the surface of copper coatings when adding ultrafine diamonds and diamond charge to the citrate copper coating electrolyte. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 1, pp. 24–31 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-1-24-31>
14. Zharskii I. M., Chernik A. A., Smolyag N. L. *Theoretical electrochemistry*. Minsk, BSTU, 2010. 159 p. (in Russian).
15. Rudoi V. M., Trofimov A. A., Anan'ev M. V., Ostanin N. I., Darintseva A. B., Ostanina T. N., Nikitin V. S. *Methods of calculation and experimental determination of parameters of electrochemical systems*. Ekaterinburg, Ural University Publishing House, 2019. 128 p. (in Russian).
16. Podchainova V. N. *Copper: Analytical chemistry of elements*. Moscow, Nauka Publ., 1990. 279 p. (in Russian).

Информация об авторах

Яскельчик Валентин Валентинович – ассистент кафедры. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yaskelchik@gmail.com

Жарский Иван Михайлович – кандидат химических наук, профессор кафедры. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ivanzharsky@belstu.by.

Черник Александр Александрович – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: alexachernik@belstu.by

Information about the authors

Yaskelchik Valentin V. – Assistant of the Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220030 Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yaskelchik@gmail.com

Zharsky Ivan M. – Ph. D. (Chemistry), Professor of the Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220030 Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ivanzharsky@belstu.by.

Chernik Alexandr A. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220030 Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alexachernik@belstu.by