

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В. Н. КАРАЗІНА

ПРАВДА АЛЛА ОЛЕКСІВНА

УДК 544.654.2:669.3

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ВПЛИВУ
ДОБАВОК РІЗНОЇ ПРИРОДИ НА РОЗРЯД-ІОНІЗАЦІЮ МІДІ
В НИЗЬКОКОНЦЕНТРОВАНИХ НІТРАТНИХ РОЗЧИНАХ**

02.00.04 – фізична хімія

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Харків – 2016

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано в науково-дослідному інституті хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Ларін Василь Іванович
науково-дослідний інститут хімії
Харківського національного університету
імені В. Н. Каразіна МОН України,
директор, завідувач відділу фізичної хімії
і електрохімії розчинів

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Кублановський Валерій Семенович
Інститут загальної і неорганічної хімії
імені В. І. Вернадського НАН України,
завідувач відділу електрохімії водних розчинів

доктор хімічних наук, професор
Кобаса Ігор Михайлович
Чернівецький національний університет
імені Ю. Федьковича МОН України,
завідувач кафедри хімічного аналізу,
експертизи та безпеки харчової продукції

Захист відбудеться « 24 » березня 2016 р. о 16⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.14 Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, ауд. 7-79)

З дисертацією можна ознайомитися у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна за адресою: Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4.

Автореферат розісланий « 11 » лютого 2016 року

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради

О. В. Кириченко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Широке застосування електролітичних мідних покриттів у різних галузях промисловості та розмірного травлення міді вимагає з одного боку підвищення ефективності технологій, а з іншого – покращення екологічної ситуації при гальванічному виробництві. Це можливо шляхом створення і використання електролітів нового покоління – низькоконцентрованих розчинів, продуктивність електроосадження покриттів з яких не є нижчою, ніж з висококонцентрованих електролітів. При цьому немає додаткових витрат енергії на перекачування розчинів та необхідності зміни гальванічного устаткування, зменшуються витрати на знешкодження відпрацьованих електролітів та промивних вод. З цієї точки зору перспективними є нітратні електроліти міднення, тому що катодний граничний струм міді в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ більше ніж в 1,5 рази вищий порівняно з розчинами CuSO_4 .

Дослідженням електродних процесів, що відбуваються у розчинах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, займалися групи вчених під керівництвом Матуліса Ю. Ю., Антропова Л. І. та ін. На думку дослідників, корозія міді та реакції відновлення іонів NO_3^- , що перебігають паралельно з розрядом іонів Cu^{2+} , порушують процес електрокристалізації міді. Але до теперішнього часу немає єдиної точки зору щодо причин, які обумовлюють отримання неякісних покриттів із нітратних розчинів. Співставлення літературних даних не дає можливості виявити повну картину реакцій, що відбуваються при електроосадженні міді з розчинів $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Крім того, залишається нез'ясованим механізм процесів, що перебігають в нітратному розчині у присутності добавок, які усувають відновлення іонів NO_3^- . У зв'язку з цим детальне вивчення фізико-хімічних процесів, що протікають у нітратних розчинах без добавок та у їх присутності, а також з'ясування умов, за яких можна отримувати якісні покриття міді, актуалізує проблему вивчення впливу добавок на розряд-іонізацію міді в низькоконцентрованих нітратних розчинах.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Обраний напрям дисертаційного дослідження пов'язаний з темами науково-дослідного інституту хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна: “Теоретичні і експериментальні дослідження процесів іонізації у водних і водно-органічних середовищах” (№ ДР 0101U002784), “Фізико-хімічні дослідження процесів іонізації і електрокристалізації металів, комплексоутворення і асоціації у розчинах різної природи” (№ ДР 0107U000657), “Дослідження хімічних та електрохімічних процесів при обробці металів і сплавів, кінетики, міжчастинкових взаємодій та асоціації у розчинах різної природи” (№ ДР 0110U001452), “Фізико-хімічні дослідження процесів розчинення та пасивації металів, комплексоутворення і асоціації у розчинах різного складу” (№ ДР 0112U007574).

Мета і завдання дослідження. Метою дослідження є визначення фізико-хімічних закономірностей впливу добавок різної природи на розряд-іонізацію міді в низькоконцентрованих нітратних розчинах, вивчення механізму їх дії на

побічні процеси відновлення нітрат-іонів та умов отримання мідних покриттів із заданими властивостями.

Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити такі основні задачі:

- 1) вивчити вплив концентрації нітратного розчину, рН, температури, густини струму на механізм і кінетику розряду-іонізації міді;
- 2) дослідити вплив дії різних за природою добавок, складу нітратного розчину та процесів комплексоутворення на розряд-іонізацію міді та перебіг побічних процесів електровідновлення нітрат-іонів;
- 3) вивчити локальні температурні ефекти на межі розділу фаз “метал-електроліт“ в низькоконцентрованих нітратних розчинах залежно від складу розчину;
- 4) вивчити інклюзію нітрат-іонів і продуктів їхнього відновлення, комплексних сполук в покриття міді в процесі її електровідновлення в нітратних розчинах з добавками;
- 5) провести комплексні дослідження впливу природи введених добавок на структуру отримуваних покриттів; за результатами встановлених закономірностей визначити параметри отримання мідних покриттів із заданими властивостями;
- 6) розробити нові ефективні склади низькоконцентрованих нітратних розчинів, що дозволяють отримувати якісні матові та блискучі мідні покриття, покращити умови праці в гальванічних цехах і вирішити проблеми охорони навколишнього середовища.

Об'єкт дослідження – процес розряду-іонізації міді в низькоконцентрованих нітратних розчинах з урахуванням утворення комплексів іонами міді (II).

Предмет дослідження – фізико-хімічні закономірності впливу добавок різної природи на процес розряду-іонізації міді в низькоконцентрованих розчинах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Методи дослідження. При виконанні дисертаційної роботи було використано комплекс сучасних фізичних і фізико-хімічних методів: гравіметрію, титриметрію, спектрофотометрію, метод радіоактивних індикаторів, вольтамперометричні вимірювання, мас-спектрометрію, електротермографію, електронну мікроскопію, рентгенофазовий аналіз, математичний розрахунок іонних рівноваг в об'ємі розчину, вимірювання мікротвердості та мікрощорсткості покриттів.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у вирішенні наукової задачі – встановленні фізико-хімічних закономірностей участі добавок різної природи в процесі розряду-іонізації міді в розчинах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, які обумовлюють отримання покриттів міді із заданими властивостями.

Під час розв'язання цієї задачі отримано такі нові результати.

Вперше:

– запропоновано стадійний механізм розряду-іонізації міді в нітратних розчинах: 1) без добавок, що враховує утворення в приелектродному шарі іонів Cu^+ , а на поверхні електроду – сполуки Cu_2O , та вплив на ці процеси побічних

реакцій; 2) в присутності добавок з урахуванням комплексоутворення в об'ємі розчину та на поверхні катоду;

- на основі аналізу експериментальних даних з використанням комплексу незалежних фізико-хімічних методів встановлено, що розряд-іонізація міді в низькоконцентрованих нітратних розчинах без добавок є дифузійно-контрольованим процесом;

- доведено, що в нітратному розчині з добавкою трилону Б процесу розряду передують хемосорбція комплексу, утвореного в об'ємі розчину;

- встановлено, що реакція утворення комплексів неорганічних добавок та карбонових кислот з Cu^{2+} , яка передують розряду, перебігає на поверхні катоду;

- виявлено, що однією з умов отримання блискучих мідних покриттів в нітратних розчинах з дослідженими добавками є включення в мідні покриття комплексів Cu з цими добавками, а також протонів за зовнішньосферним механізмом іонами NH_4^+ , що утворюються при відновленні іонів NO_3^- ;

- розроблено нові склади низькоконцентрованих нітратних розчинів з добавками для отримання якісних матових та блискучих мідних покриттів. Розробки захищено патентами України.

Удосконалено:

- наукові принципи розробки нових складів нітратних електролітів для осадження якісних мідних покриттів;

- методику електротермографічних вимірювань, на підставі чого встановлено кореляцію між кількістю включень лігандів до електролітичних осадів і локальним температурним ефектом; з'ясовано, що осадження якісних мідних покриттів можливе при умові від'ємного температурного ефекту на катоді.

Дістали подальшого розвитку:

- фізико-хімічні основи отримання мідних покриттів із заданими властивостями завдяки встановленим фактам: для отримання якісних матових покриттів необхідно повністю усунути іони NO_3^- з подвійного електричного шару (ПЕШ) (катодний вихід міді за струмом $\text{BC}_{\text{кCu}} = 100\%$); отримання блискучих покриттів відбувається при частковому витісненні органічними добавками іонів NO_3^- з ПЕШ ($\text{BC}_{\text{кCu}} = 50\div 75\%$);

- встановлення причин низької якості мідних покриттів, отриманих з нітратного розчину без добавок, однією з яких є включення в осад іонів NO_3^- , NO_2^- та NH_4^+ ;

- принципи створення маловідходних технологічних процесів осадження міді в електролітичних розчинах з низькою концентрацією компонентів, що дозволяють вирішувати практичні задачі з економії матеріалів, охорони навколишнього середовища, покращення умов праці в гальванічних цехах.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено склади низькоконцентрованих розчинів на основі нітрату міді та добавок різної природи, які мають низку позитивних властивостей, а саме, простий склад, зменшення вартості за рахунок низьких концентрацій міді та лігандів, присутність в розчині лише одного блискоутворювача, мала токсичність порівняно з ціанідними електролітами, широко застосованими в

гальванотехніці, можливість отримання блискучих мідних покриттів, які не потребують додаткового полірування. За рахунок низьких концентрацій покращено умови очистки стічних вод.

Розроблений електроліт для отримання блискучих мідних покриттів впроваджено на ПП "Експо-ремонтаж" (м. Жовті води Дніпропетровської області), що дозволило удосконалити технологічний процес електроосадження міді. Пріоритет розробок захищено 2 патентами України на корисну модель.

Виявлені кореляції між природою і структурою добавок та їхнім впливом на якість отримуваних покриттів є теоретичним підґрунтям для розробки нових складів електролітів з низькими концентраціями компонентів.

Особистий внесок здобувача. Основні ідеї, теоретичні положення, результати експериментальних досліджень, фізико-хімічні закономірності, узагальнення і висновки дисертаційної роботи, винесені на захист, розроблено і сформульовано особисто автором. У проведенні досліджень методами радіоактивних індикаторів, рентгенографії, електронної мікроскопії та мас-спектрометрії, розрахунків рівноважного іонного складу нітратних розчинів з добавками приймали участь Г. П. Радченкова, к.х.н. А. П. Краснопорова, Л. А. Гамаюнова, к.т.н. Т. С. Лукашук, д.х.н. О. А. Бугаєвський та д.х.н. С. А. Шаповалов. Визначення мети і постановка задач досліджень, обговорення отриманих результатів виконувалися спільно з науковим керівником д.х.н., проф. В. І. Ларіним. Внесок автора у роботи, виконані в співавторстві, полягає в постановці завдань досліджень, їх методичному та експериментальному розв'язанні, в обробці, аналізі й інтерпретації отриманих результатів, обґрунтуванні та формулюванні висновків.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи пройшли апробацію на міжнародних і всеукраїнських конференціях, зокрема: International Society of Electrochemistry 37-th Meeting (м. Вільнюс, 1986 р.), XIV Всеросійській нараді "Совершенствование технологии гальванических покрытий" (м. Кіров, 2003 р.), міжнародній конференції "Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности" (м. Москва, 2001 р.), дев'ятій науковій конференції "Львівські хімічні читання" (м. Львів, 2003 р.), міжнародній науково-технічній конференції "Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов" (м. Мінськ, 2003 р.), міжнародній науковій конференції "Каразінські природознавчі студії" (м. Харків, 2004 р.), IV Українському з'їзді з електрохімії (м. Алушта, 2005 р.), III Міжнародній конференції "Сучасні проблеми фізичної хімії" (м. Донецьк, 2007 р.), III Міжнародній науковій конференції "Хімічна термодинаміка і кінетика" (м. Великий Новгород, 2013 р.), I Всеукраїнській науково-практичній інтернет-конференції "Ресурсозбереження і хіміко-екологічні проблеми технологічних процесів" (м. Харків, 2014 р.), VII Українському з'їзді з електрохімії за участю закордонних вчених в межах програми "Наука заради миру та безпеки" (м. Харків, 2015 р.).

Публікації. Матеріали дисертації опубліковано в 26 наукових публікаціях, з них 13 статей у наукових виданнях України, 2 статті – у

іноземних періодичних фахових виданнях, 9 тез доповідей на наукових конференціях, 2 патенти України на корисну модель.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг дисертації – 203 сторінки, з яких 156 сторінок основного тексту з 25 таблицями і 42 рисунками, список використаних джерел – 179 одиниць на 20 сторінках, 2 додатки – 27 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, показано її зв'язок з науковими програмами МОН України, сформульовано мету і завдання, визначено об'єкт і предмет дослідження, показано наукову новизну та практичне значення роботи, форми й характер її апробації.

У першому розділі проаналізовано літературні джерела з фізико-хімічних закономірностей впливу добавок різної природи до електролітів на формування металічних покриттів. Вивчено сучасний стан проблеми дослідження впливу компонентів розчину і комплексів, що утворюються, на розряд-іонізацію міді в різних розчинах. Узагальнено досвід використання сполук різної природи як добавок, які покращують якість отримуваних покриттів.

Виділено перспективні напрями регулювання характеристик покриттів, одним з яких є використання комплексоутворювачів. Розглянуто існуючі уявлення про механізм електролітичного відновлення складних аніонів. Виявлено, що є достатньо відомостей про комплексоутворення іонів міді в нітратному розчині без добавок, але відсутні дослідження щодо складу цього розчину з добавками, природи частинок, що в ньому утворюються і розряджаються, механізму та кінетики виділення міді. Зазначено необхідність вивчення складу іонів, що беруть участь в катодному процесі, та механізму їхнього розряду. Підкреслено, що дослідниками мало уваги приділяється екологічній безпеці, а також розробці нових складів електролітів міднення з низькими концентраціями компонентів, впровадження яких сприяє розробці ресурсозберігаючих схем і технологій.

У другому розділі описано методи досліджень, використаних у роботі, наведено характеристику застосованих матеріалів і розчинів, обґрунтовано методики проведення експериментів із зазначенням обладнання та похибок вимірювань. Макрокінетичні параметри реакції електроосадження міді в нітратних розчинах з добавками і без них досліджено методами гравіметрії, рН-метрії та визначення виходів металу за струмом. З метою встановлення механізму дії добавок на процес електровідновлення міді проводили радіометричне визначення їх кількостей, що потрапили в мідне покриття як домішки, які впливають на його характеристики. Визначення концентрації компонентів розчинів після електролізу проводили спектрофотометричним методом. Розчинні у воді компоненти мідних покриттів (мідні комплекси з добавками, нітрат-іони та продукти їх відновлення) екстрагували при 30-

хвилинному кип'ятінні мідних покриттів у воді. Концентрацію екстрагованих речовин визначали спектрофотометричним методом. Методами спектрофотометрії, мас-спектрометрії і радіоактивних індикаторів визначали адсорбцію добавок на катоді та участь комплексів в процесі розряду-іонізації міді, а також кількість продуктів відновлення нітрат-іонів в матових і блискучих покриттях.

Вивчення кінетики та механізму електродних процесів в низькоконцентрованих нітратних розчинах проводили за допомогою поляризаційних вимірювань, які виконували на потенціостаті ПІ-50-1. Вплив процесів комплексоутворення на електроосадження міді в нітратних розчинах з добавками враховували за допомогою математичного розрахунку складу розчинів.

Поверхня та хімічний склад отриманих покриттів міді вивчалися за допомогою скануючої та растрової електронної мікроскопії. За допомогою рентгенофазового аналізу зроблено оцінку уширення рентгенівських дифракційних ліній та автокоригуючим методом визначено параметри ґратки покриттів міді, отриманих в присутності різних добавок.

Третій розділ присвячено вивченню фізико-хімічних закономірностей осадження міді в нітратних розчинах без добавок. Аналіз поляризаційних кривих в координатах концентраційної, електрохімічної та змішаної кінетики, залежність величини граничного струму від концентрації міді та перемішування, а також розраховане значення енергії активації електроосадження міді з нітратного розчину, яке становить $E_a=12\pm 2$ кДж/моль, дозволяють стверджувати, що реакція електровідновлення міді є дифузійно-контрольованим процесом.

Розглянуто основний (розряд-іонізація міді) та побічні (відновлення іонів NO_3^- до NO_2^- і NH_4^+ та корозія Cu) процеси. Перебіг побічних реакцій у досліджуваній системі підтверджується наявністю в розчині після електролізу продуктів відновлення нітрат-іонів (рис. 1). Встановлено, що мідь, електроосаджена з розчинів $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, має включення іонів NO_3^- , NO_2^- та NH_4^+ , що є однією з причин низької якості мідних покриттів в нітратному розчині без добавок. Частка включень зростає зі збільшенням тривалості електролізу (рис. 2), вміст іонів NH_4^+ (крива 3) та NO_3^- (крива 2) в покриттях міді є вищим, ніж вміст NO_2^- (крива 1), що можна пов'язати з переважним перебігом побічного процесу – відновлення іонів NO_2^- до NH_4^+ .

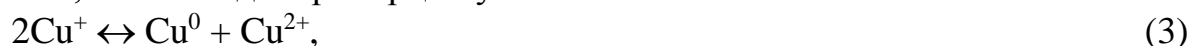
Проведені дослідження дозволили запропонувати стадійний механізм розряду-іонізації міді в нітратному розчині без добавок. При малій поляризації катоду іони Cu^{2+} відновлюються на катодній поверхні з утворенням Cu^+ за реакцією:



Далі відбувається відновлення іонів Cu^+ до Cu^0 :



Крім того, іони Cu^+ диспропорціонують:



що призводить до утворення на металевому мідному покритті нальоту у вигляді

дрібнодисперсного порошку міді.

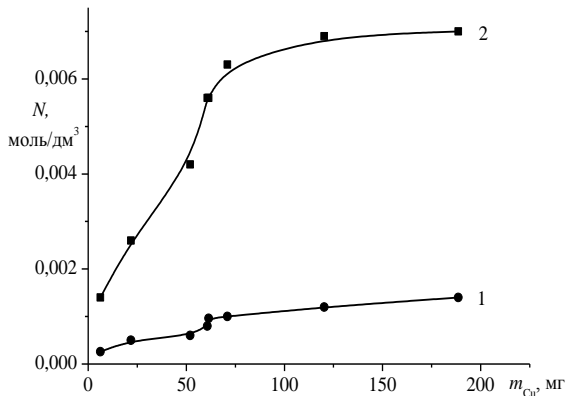


Рис. 1. Залежність кількості продуктів відновлення іонів NO_3^- в розчині складу (моль/дм³) $0,125 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 + 0,25 \text{ HNO}_3$ після електролізу, $j_k = 2,0 \text{ А/дм}^2$:
1 – NH_4^+ ; 2 – NO_2^- .

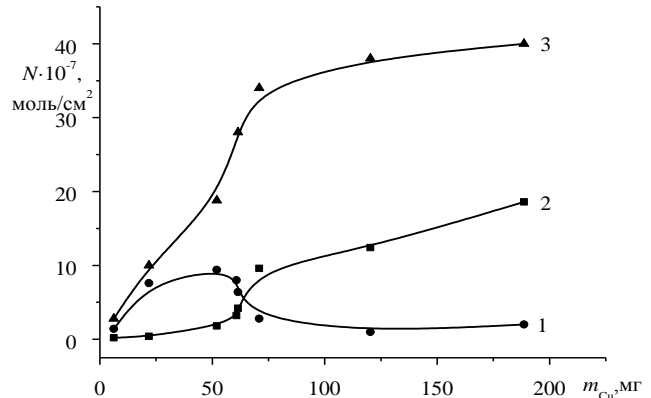
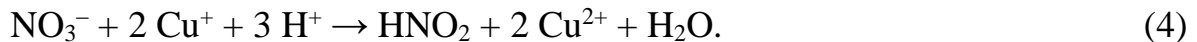


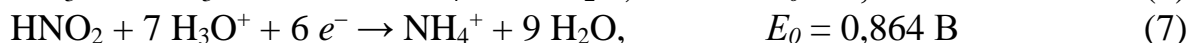
Рис. 2. Залежність кількості екстрагованих включень від маси міді, осадженої з розчину (моль/дм³) $0,125 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 + 0,25 \text{ HNO}_3$:
1 – NO_2^- , 2 – NO_3^- , 3 – NH_4^+ .

Зворотна реакція (3) прискорюється за наявності в розчині сполук, які окиснюють Cu^+ до Cu^{2+} . В досліджених системах такими окисниками є іони NO_3^- :



Очевидно, що реакції 1–4 взаємно прискорюють одна одну. За рахунок утрудненої дифузії іонів Cu^+ від катодної поверхні відбувається їх накопичення в прикатодному шарі і утворення Cu_2O (через що поверхня отриманого покриття є окисненою). Лімітуючою стадією всього процесу є дифузія іонів Cu^+ в електричному полі катоду.

Поряд з реакціями (1–4) в нітратному розчині на катоді відбувається стадійне відновлення нітрат-іонів:



Результати вивчення закономірностей розряду-іонізації міді в нітратних розчинах без добавок дозволяють зробити висновок про те, що для осадження якісних мідних покриттів необхідно усунути катодні реакції відновлення іонів NO_3^- шляхом додавання до розчину добавок, які адсорбуються на поверхні катоду, витісняють нітрат-іони з ПЕШ і зв'язують іони Cu^{2+} в міцніші комплекси порівняно з нітратними.

У четвертому розділі наведено результати дослідження інгібування побічних реакцій катодного відновлення нітрат-іонів добавками різної природи та включення останніх в покриття міді.

Залежно від впливу на побічні реакції відновлення іонів NO_3^- досліджувані добавки було умовно розділено на дві групи: перша група – добавки, що повністю усувають перебіг побічних реакцій в нітратному розчині:

$K_4P_2O_7$, HCl , H_2SO_4 і лимонна кислота; друга група – добавки, що частково усувають перебіг зазначених реакцій. До них належать такі органічні речовини: трилон Б, оцтова, винна і лимонна кислоти. Слід зазначити, що лимонна кислота є універсальною добавкою до розчину нітрату, бо залежно від величини рН розчину вона по-різному усуває побічні реакції: при рН=0,9 – частково, а при рН=1,7 – повністю.

Результатом ефективного усунення побічних реакцій добавками першої групи є відсутність продуктів відновлення іонів NO_3^- у розчинах після електролізу, різке підвищення BC_{kCu} до 100 % та виділення міді у вигляді матових покриттів. Кількість продуктів побічних реакцій у нітратному розчині після електролізу з добавками другої групи суттєво зменшується порівняно з розчином без добавок, BC_{kCu} залежно від рН розчину становить 50÷75 %, мідь при цьому виділяється у вигляді блискучих шарів.

Дослідження складу мідних покриттів, отриманих у присутності добавок першої групи, показало, що внаслідок інгібування реакцій відновлення іонів NO_3^- в екстрактах практично відсутні продукти перебігу побічних реакцій. Ці факти свідчать про витіснення адсорбованими добавками іонів NO_3^- з ПЕШ. В екстрактах мідних покриттів, отриманих з додаванням лимонної кислоти, виявлено комплекси міді. Їх кількість залежить від концентрації добавки та товщини покриття.

Підтвердженням того, що екстрагуються саме комплекси міді, є включення добавок, виявлені радіометричним методом. Добавки $K_4P_2O_7$ і H_2SO_4 не включаються в мідні покриття, а кількість включень HCl і лимонної кислоти залежить від їхньої концентрації, рН розчину і маси електроосажденої міді. Залежність включень від рН розчину можна простежити на прикладі лимонної кислоти. Кількість включень в покриття, отримані з більш кислого розчину при рН=0,9 (рис. 3, крива 5), є на порядок вищою, ніж в покриття, осажені з розчину з рН=1,7 із такою ж концентрацією лимонної кислоти (рис. 3, крива 2). Кількість включень лігандів другої групи (рис. 4) є на два порядки вищою, ніж лігандів першої. Цей факт пояснює те, що добавки другої групи, які адсорбуються на катоді, не тільки частково витісняють іони NO_3^- з ПЕШ, але й безпосередньо беруть участь в катодному процесі. Слід зазначити, що кількість включень карбонових кислот залежить від їхньої концентрації в нітратному розчині (рис. 4, криві 1 і 6, 4 і 5) та значення рН (рис. 4, криві 3 і 4).

Таким чином, кількість включень добавок в блискучих покриттях є більшою, ніж в матових. Очевидно, це пояснюється наявністю у органічних добавок лабільного протона карбоксильної групи, що забезпечує місткову внутрішньосферну взаємодію комплексу з від'ємно зарядженою поверхнею катоду і проникнення його на внутрішню площину Гельмгольца. При цьому за рахунок лабільного протона зменшується ширина потенціального бар'єру і знижується його висота, що полегшує електронний перехід і включення органічних добавок. Мідь, отримана в присутності добавок першої групи, практично не містить включень добавок та іонів NH_4^+ . Вивчення якісного складу мідних покриттів, отриманих у присутності $K_4P_2O_7$ і H_2SO_4 , проведене методом мас-спектрометрії, підтверджує цей висновок.

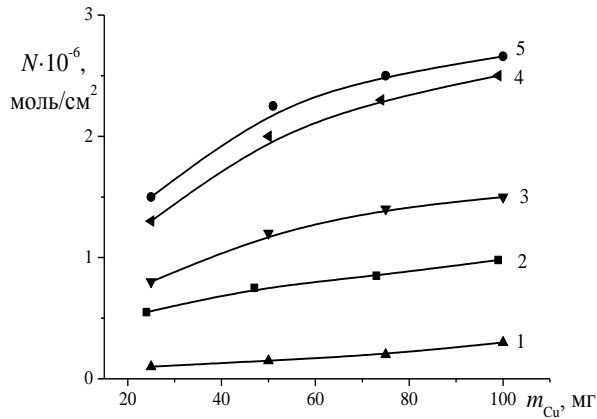


Рис. 3. Залежність кількості включень добавок HCl і лимонної кислоти від маси міді, електроосадженої з розчину складу (моль/дм³) $0,125 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 + x \text{ HNO}_3$ + добавка:
 1 – $5,0 \cdot 10^{-3}$ HCl;
 2–5 – лимонна кислота: 2,5 – $5,0 \cdot 10^{-3}$;
 3 – $1,0 \cdot 10^{-2}$; 4 – $1,5 \cdot 10^{-2}$;
 pH=0,9 (1; 5); pH=1,7 (2–4).

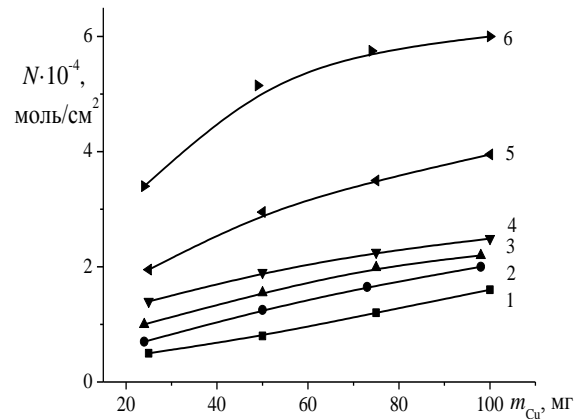


Рис. 4. Залежність кількості включень добавок другої групи від маси міді, електроосадженої з розчину складу (моль/дм³) $0,125 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 + x \text{ HNO}_3$ + добавка:
 1 – 0,1 оцтова кислота;
 2 – 0,05 трилон Б;
 3, 4 – 0,05 винна кислота;
 5 – 0,2 винна кислота;
 6 – 0,25 оцтова кислота;
 pH=0,9 (2; 3); pH= 1,5 (1; 4–6).

Методами рідинної екстракції та спектрофотометричного аналізу екстрактів нами було виявлено включення іонів NH_4^+ та комплексів міді в гальванопокриття, отримані з нітратного розчину в присутності досліджених органічних сполук. Результати досліджень показали, що кількість іонів NH_4^+ , екстрагована з блискучих покриттів міді, отриманих з електролітів з добавками другої групи, є на 1÷2 порядки вищою за їх кількість в покриттях, отриманих з нітратного розчину без добавок.

Факт включення іонів NH_4^+ в покриття міді, отримані з нітратних розчинів з добавками, пояснюється тим, що катодне відновлення комплексів Cu (II) в багатьох випадках супроводжується перебудовою і зміною їх складу. Це пов'язано з високою лабільністю комплексів, обумовленою низькою енергією стабілізації кристалічним полем і легкістю декоординації лігандів внаслідок ефекту Яна-Теллера. В досліджених системах через високу кислотність в процесі електролізу в дифузійному шарі може відбуватися протонування комплексів. Протонування, як і депротонування, може здійснюватися за зовнішньосферним механізмом без руйнування зв'язку атакуючого протону з частинкою, якій він належить. Роль зовнішньосферних протонуючих частинок в наших системах виконують іони NH_4^+ , що утворилися під час перебігу побічних реакцій. Таким чином, протонування комплексів на катоді під час електролізу пояснює наявність NH_4^+ в екстрактах із покриттів міді, отриманих у присутності добавок другої групи.

Участь комплексів у катодному процесі підтверджують результати

дослідження електролізу методом електротермографії. Вони показали, що в розчинах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ без добавок та з добавками H_2SO_4 , HCl і оцтової кислоти спостерігаються позитивні температурні ефекти, які збільшуються зі зменшенням концентрації розчину і збільшенням густини струму. Виявлено, що величина ΔT_k істотно залежить від природи аніону: електроосадження міді з розчинів $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ супроводжується найбільшим температурним ефектом, з розчину з хлорид-іонами – найменшим. Як видно з рис. 5, при електроосажденні міді з розчину $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (крива 1) спостерігається найбільший позитивний температурний ефект на катоді, що зростає зі збільшенням густини поляризуючого струму (j). При збільшенні концентрації розчину (крива 2) спостерігається зниження ΔT_k . В розчині з HCl (крива 5) спостерігається від'ємний температурний ефект, тобто відбувається охолодження межі розділу “катод-розчин” в процесі електролізу. Зниження температури поверхні катоду, де локалізуються, власне, електродний процес і електрокристалізація металу, обумовлено в цьому випадку тим, що в загальному сумарному тепловому ефекті, який визначається ΔT_k , істотно підвищується вклад теплоти дегідратації іонів.

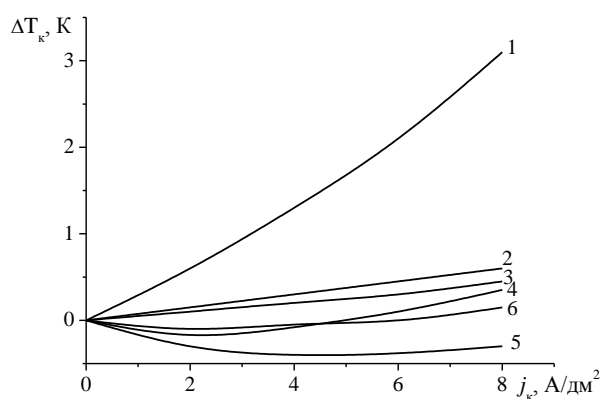


Рис. 5. Залежність температурного ефекту від густини поляризуючого струму при електролізі в системах складу (моль/дм³):
 1– 0,01 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 0,25 HNO_3 ;
 2–6 – 0,125 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + x HNO_3 + 0,05 добавки:
 2 – без добавок;
 3 – оцтова кислота;
 4 – H_2SO_4 ; 5 – HCl ;
 6 – трилон Б;
 $\text{pH}=0,9$ (1,2,4,5); $\text{pH}=1,5$ (3,6).

Встановлено, що в тих випадках, коли на катоді спостерігається від'ємний температурний ефект, мідь осаджується у вигляді щільного компактного шару, в той час як при позитивному ΔT_k вона виділяється у дрібнодисперсному вигляді. Ця інформація є корисною при виборі оптимальних умов отримання мідних покриттів.

Поляризаційні дослідження показали, що в розчині без добавок процес електроосадження міді йде з великою перенапругою. Введення досліджуваних добавок змінює хід поляризаційної кривої процесу: вони зміщують значення потенціалу в негативний бік. Величина зсуву визначається природою добавки і її концентрацією. Зростання катодної поляризації зі збільшенням концентрації добавок пов'язане з підвищенням ступеня заповнення поверхні катоду адсорбованими сполуками, оскільки така ж залежність спостерігається і при радіометричному дослідженні включень добавок в мідне покриття.

Аналіз поляризаційних кривих в координатах $j\tau^{1/2} - j$ показав, що при розряді іонів Cu^{2+} в нітратних розчинах з трилоном Б залежність між хронопотенціометричною константою $j\tau^{1/2}$ та густиною струму є прямо пропорційною, а збільшення концентрації трилону Б змінює кут нахилу $j\tau^{1/2}$, j -залежностей (рис. 6). Ці факти підтверджують, що утворення комплексів в нітратному розчині з трилоном Б відбувається в об'ємі розчину. $j\tau^{1/2}$, j -залежності процесу електровідновлення Cu^{2+} в присутності добавок першої групи і карбонових кислот мають характерний нахил (рис. 7), який свідчить про кінетичні обмеження електродного процесу. Це означає, що розряд Cu^{2+} ускладнений попередньою хімічною стадією, яка відповідає уповільненій реакції поверхневого утворення комплексів Cu^{2+} з лігандами. Підтвердженням цього є той факт, що концентрація добавок в розчині не впливає на кут нахилу $j\tau^{1/2}$, j -залежностей (рис. 7).

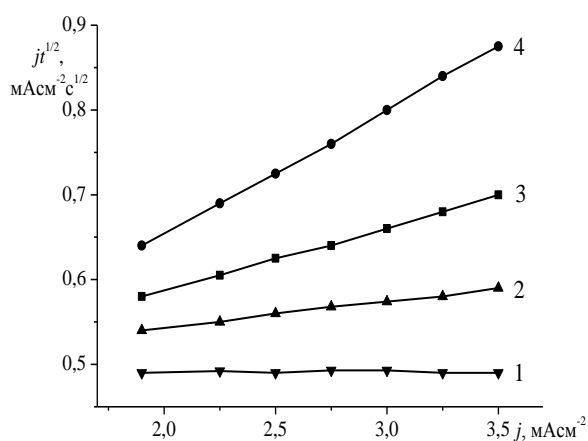


Рис. 6. Вплив концентрації трилону Б на $j\tau^{1/2}$, j -залежності електроосадження міді з розчинів складу (моль/дм³) $0,125 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 0,03\text{HNO}_3 + 1 \text{KNO}_3 + x$ трилон Б, де x : 1 – 0; 2 – 0,005; 3 – 0,01; 4 – 0,015.

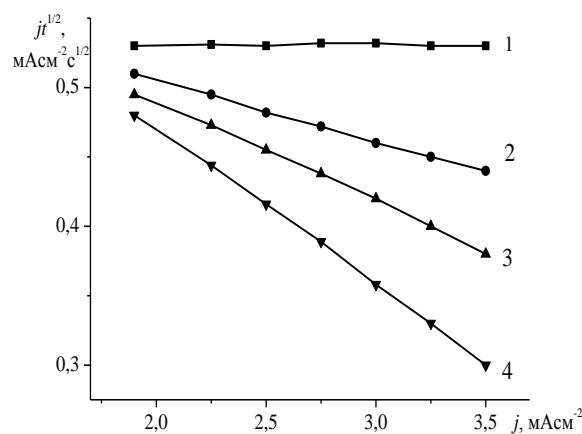


Рис. 7. Вплив складу нітратного розчину на $j\tau^{1/2}$, j -залежності електроосадження міді. Склад розчину (моль/дм³) $0,125 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 0,03\text{HNO}_3 + 1 \text{KNO}_3 +$ добавка: 1 – без добавок; 2 – 0,005÷0,015 лимонна кислота; 3 – 0,005÷0,02 винна кислота; 4 – 0,005÷0,02 оцтова кислота.

На підставі температурно-кінетичних залежностей, лінеаризації поляризаційних вимірювань в координатах концентраційної, електрохімічної та змішаної кінетики ми прийшли до висновку, що в нітратних розчинах з вивченими добавками на утруднення електрохімічної стадії електровідновлення міді накладається гальмування на стадії утворення комплексів, а зсув потенціалів під струмом від рівноважного значення являє собою суму двох видів перенапруги: електрохімічної і хімічної.

П'ятий розділ присвячено вивченню фізико-механічних властивостей покриттів міді, отриманих з розчинів нітрату з дослідженими добавками та

розробці складів низькоконцентрованих нітратних розчинів для осадження якісних матових та блискучих мідних покриттів.

Рентгенографічними дослідженнями отриманих покриттів встановлено, що параметри ґратки матових покриттів (з добавками $K_4P_2O_7$ і H_2SO_4) практично співпадають з параметрами ґратки міді особливої чистоти класу ВЗ. При використанні як модифікуючих добавок оцтової кислоти і трилону Б (блискучі покриття) параметр ґратки є більшим порівняно з параметром ґратки еталону. На дифрактограмах усіх зразків присутні рентгенівські дифракційні лінії міді (111), (200), (220), (311), (222). Покриття, осаджені з нітратного електроліту з добавками, відзначаються ступенем викривлення кристалічної ґратки, який залежить від природи добавки – у випадку матових покриттів він менший. У блискучих покриттях спостерігається уширення рентгенівських ліній, що підтверджує наявність сторонніх включень в блискучі мідні покриття, виявлених також радіометричним і спектрофотометричним методами.

Аналіз результатів досліджень, проведених методами радіоактивних індикаторів, рентгенографії і електронної мікроскопії, дозволив зробити висновок про те, що механізм утворення блискучих покриттів пов'язаний з адсорбцією добавок і утворенням їх комплексів з міддю на поверхні катоду та включенням останніх до кристалічної ґратки, що викликає направленість росту мідного покриття і утворення текстури. Цей висновок наглядно характеризується зміною мікрорельєфу поверхні мідного покриття, що залежить від природи добавки.

В результаті проведених досліджень зроблено висновок, що найефективнішою добавкою для осадження матового покриття міді з нітратного розчину є $K_4P_2O_7$, а для отримання блискучих покриттів – трилон Б.

Практичним результатом виконаних досліджень є розробка низькоконцентрованого розчину з трилоном Б, що дозволяє отримувати блискучі мідні покриття різних відтінків (залежно від товщини покриття). Оптимальний склад розчину (моль/дм³): $Cu(NO_3)_2$ – 0,125; трилон Б – 0,05; HNO_3 – 0,25. Режими електролізу: катодна густина струму 2÷4 А/дм², температура 288÷298 К, постійне перемішування розчину.

Також розроблено склад низькоконцентрованого нітратного розчину для матового міднення з добавкою пірофосфату калію з таким співвідношенням компонентів (моль/дм³): $Cu(NO_3)_2$ – 0,125; $K_4P_2O_7$ – 0,025; HNO_3 – 0,25. Електроліз здійснюється за таких умов: катодна густина струму 2÷6 А/дм²; температура 288÷298 К, постійне перемішування розчину.

ВИСНОВКИ

На підставі дослідження хімічних процесів при електролізі низькоконцентрованих розчинів $Cu(NO_3)_2$ розв'язано наукову задачу – встановлено фізико-хімічні закономірності участі добавок різної природи в процесі розряду-іонізації міді, що дозволяє отримувати покриття міді із заданими властивостями.

1. Виявлено стадійний механізм розряду-іонізації міді в нітратних розчинах, що відбувається з утворенням аква-іонів $\text{Cu}(\text{I})$, які накопичуються в приелектродному шарі, або сполуки Cu_2O на поверхні електроду, в залежності від поляризуючого струму, та вплив на ці процеси побічних реакцій відновлення нітрат-іонів. Розряд-іонізація міді в низькоконцентрованих нітратних розчинах без добавок є дифузійно-контрольованим процесом.

2. Залежно від впливу досліджуваних добавок на перебіг побічних процесів відновлення нітрат-іонів їх умовно розділено на дві групи: перша група – добавки, що повністю усувають побічні реакції: $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, HCl , H_2SO_4 і лимонна кислота, та друга група – трилон Б, оцтова, винна і лимонна кислоти, що частково усувають перебіг побічних реакцій. Лимонна кислота є універсальною добавкою до розчину нітрату, бо залежно від величини рН порізнному усуває побічні реакції: при $\text{pH}=0,9$ – частково, а при $\text{pH}=1,7$ – повністю.

3. Необхідною умовою отримання якісних щільних шарів міді є від'ємний температурний ефект. Величина локального температурного ефекту на межі розділу “метал-розчин” в низькоконцентрованих нітратних розчинах суттєво залежить від природи аніону і зростає в ряду: $\text{NO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{EDTA}^{4-} > \text{Cl}^-$.

4. Комплексоутворення іонів Cu^{2+} з досліджуваними добавками в об'ємі розчину або на поверхні катоду є одним із основних факторів, що змінює механізм розряду-іонізації міді в низькоконцентрованих нітратних розчинах: адсорбція добавок або комплексів на поверхні катоду та їх участь в процесі електровідновлення міді зумовлюють включення комплексів до кристалічної ґратки. Комплекси добавок другої групи більшою мірою включаються в мідні покриття.

5. Мідь, електроосаджена з розчину без добавок, має включення іонів NO_3^- , NO_2^- та NH_4^+ . Введення добавок першої групи повністю усуває включення в осад міді іонів NO_3^- . Основною умовою для підвищення блиску мідних покриттів в нітратних розчинах з добавками другої групи є включення в мідні покриття змішаних комплексів Cu з добавками та іонами NH_4^+ , що утворюються при відновленні іонів NO_3^- .

6. Розроблено і захищено 2 патентами України на корисну модель складу низькоконцентрованих нітратних розчинів, які дозволяють отримувати якісні матові та блискучі покриття. Електроліт для отримання блискучих мідних покриттів впроваджено у виробництво.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Pravda A. A.** Electrodeposition of the Protective and Decorative Copper Coatings from Low Concentrated Nitrate Electrolytes / A. A. Pravda, T. S. Lukashchuk, V. I. Larin // Innovations in Corrosion and Materials Science. – 2015. – Vol. 5, № 2. – P. 72–79. *Дисертант дослідив відновлення міді в нітратних розчинах з добавками хронопотенціометричним методом, прийняв участь в інтерпретації результатів, формулюванні висновків і написанні статті.*

2. Лукащук Т. С. Вплив добавок карбонових кислот на механізм осадження міді з низькоконцентрованих нітратних розчинів / Т. С. Лукащук, **А. О. Правда**, В. І. Ларін // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: зб. наук. праць. – Харків: НТУ «ХП», 2015. – С. 208–209. *Дисертант виконав дослідження ефективності впливу карбонових кислот на розряд-іонізацію міді в низькоконцентрованих розчинах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, приймав участь у написанні статті.*

3. Влияние природы аниона и локального температурного эффекта на разряд-ионизацию меди из нитратного электролита / **А. А. Правда**, А. П. Радченкова, В. И. Ларин, Т. С. Лукащук // Вестник Новгородского гос. ун-та им. Я. Мудрого. Сер.: Химия. – 2013. – № 73. – Т. 2. – С. 103–107. *Дисертант встановив залежність кількості включень в електролітичні покриття і величини локального температурного ефекту від природи досліджуваних добавок, приймав участь в узагальненні даних та формулюванні висновків.*

4. **Правда А. А.** Особенности разряда-ионизации меди из низкоконцентрированных нитратных растворов / А. А. Правда, А. П. Радченкова, В. И. Ларин // Наук. пр. Донец. нац. тех. ун-ту. Сер.: Хімія і хім. технологія. – Донецьк. – 2013. – Вип. 1 (20). – С. 82–89. *Дисертант дослідив закономірності включення добавок в покриття міді радіометричним методом, приймав участь в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків.*

5. Кинетика и механизм катодного осаждения меди из нитратных электролитов / **А. А. Правда**, Т. С. Лукащук, В. И. Ларин, А. П. Радченкова // Вісник Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна. Сер.: Хімія. – Харків. – 2013. – № 1085, вип. 22 (45). – С. 200–208. *Дисертант дослідив кінетичні закономірності електроосадження міді з розчинів $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ з добавками HNO_3 , спектрофотометричним методом визначив концентрації продуктів реакції відновлення іонів NO_3^- в розчині після електролізу, приймав участь в узагальненні результатів і написанні статті.*

6. Применение атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной с индуктивно-связанной плазмой спектроскопии для контроля состава травильных растворов и электролитов / Юрченко О. И., Добриян М. А., Черножук Т. В., **Правда А. А.** // Вопросы химии и хим. технологии. – 2011. – № 4 (2). – С. 298–299. *Дисертант провів дослідження складу нітратного розчину методом атомно-абсорбційної спектроскопії, приймав участь в узагальненні експериментальних даних та висновків.*

7. **Правда А. А.** Влияние комплексообразования на электроосаждение меди из растворов азотнокислой соли / А. А. Правда, А. П. Радченкова, В. И. Ларин // Укр. хім. журн. – 2009. – Т. 75. – № 6. – С. 101–105. *Дисертант виконав поляризаційні дослідження впливу добавок на процес електроосадження міді, а також розрахунок іонного рівноважного складу нітратних розчинів з добавками, приймав участь в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків.*

8. Закономірності електрохімічної поведінки міді в розчинах нітрату з домішками різної природи / **Правда А. О.**, Радченкова Г. П., Ларін В. І., Юрченко О. І. // Наук. вісник Чернівецького ун-ту. Сер.: Хімія. – Чернівці: Вид-во ЧНУ імені Ю. Федьковича. – 2008. – Вип. 399–400. – С. 140–142. *Дисертант обгрунтував умовне розділення досліджуваних добавок до нітратного електроліту на дві групи за їх впливом на побічні реакції, приймав участь у написанні статті.*

9. **Правда А. А.** Комплексообразование и электроосаждение блестящих слоёв меди из нитратного электролита / А. А. Правда, А. П. Радченкова, В. И. Ларин // Вісник нац. техн. ун-ту “Харківський політехнічний інститут”. Тематичний випуск “Хімія, хімічна технологія та екологія”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2007. – № 31. – С. 100–103. *Дисертант дослідив покриття міді методом рідинної екстракції, виявив включення комплексів міді та іонів NH_4^+ , прийняв участь в узагальненні результатів і написанні статті.*

10. **Правда А. А.** Электрохимическое поведение меди в нитратном электролите с малой концентрацией комплексантов / А. А. Правда, А. П. Радченкова, В. И. Ларин // Вісник Харківського нац. ун-ту імені В. Н. Каразіна. Сер.: Хімія. – Харків. – 2005. – № 648, вип. 12 (35). – С. 200–203. *Дисертант виконав експериментальну частину роботи, приймав участь в узагальненні результатів.*

11. Кинетические аспекты электровосстановления меди (II) из нитратного электролита с малым количеством лиганда / **А. А. Правда**, А. П. Радченкова, В. И. Ларин // Вісник Харківського нац. ун-ту імені В. Н. Каразіна. Сер.: Хімія. – Харків. – 2002. – № 573, вип. 9 (32). – С. 221–223. *Дисертант розрахував значення кінетичних параметрів електроосадження міді з нітратних розчинів в присутності блискоутворюючих добавок, прийняв участь в інтерпретації результатів і написанні статті.*

12. Закономерности электроосаждения меди из нитратного электролита в присутствии лигандов / **А. А. Правда**, А. П. Радченкова, С. В. Пшеничная, В. И. Ларин // Вісник Харківського нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна. Сер.: Хімія. – Харків. – 2001. – № 532, вип. 7 (30). – С. 189–191. *Дисертант розрахував іонний рівноважний склад нітратного електроліту міднення в присутності трилону Б і лимонної кислоти при різних значеннях рН, прийняв участь у формулюванні висновків та написанні статті.*

13. **Правда А. А.** Кинетика электроосаждения меди из растворов нитрата в присутствии комплексантов / А. А. Правда, А. П. Радченкова, В. И. Ларин // Вісник Харківського нац. ун-ту імені В. Н. Каразіна. Сер.: Хімія. – Харків. – 2000. – № 495, вип. 6 (29). – С. 157–158. *Дисертант виконав поляризаційні дослідження розряду-іонізації міді (II) в нітратних розчинах у присутності винної, лимонної кислот та трилону Б, приймав участь в узагальненні результатів і написанні статті.*

14. Исследование осадков меди, полученных из нитратного электролита, методом масс-спектрометрии / **А. А. Правда**, А. П. Радченкова, Л. А. Гамаюнова, В. И. Ларин // Вісник Харківського нац. ун-ту імені В. Н. Каразіна. Сер.: Хімія. – Харків. – 1998. – № 420, вип. 3 (26). – С. 108–111.

Дисертант приймав участь у дослідженні складу міді, електроосадженої з нітратних розчинів з добавками, методом мас-спектрометрії, приймав участь в інтерпретації результатів і написанні статті.

15. Ингибирование реакции восстановления NO_3^- -ионов комплексами и их инклюзия в электроосажденную медь / Д. Н. Грицан, Г. В. Пенцова, А. П. Радченкова, **А. А. Правда** // Журнал прикладной химии. – 1989. – № 1. – С. 33–37. *Дисертант дослідив залежність кількості включених аніонів від складу нітратного розчину, прийняв участь в узагальненні експериментальних даних і написанні статті.*

16. Studies of Complexing Additives in Electrolytic Copper Deposits / D. N. Gritsan, G. V. Pentsova, A. P. Radtschenkova, **А. А. Правда**, A. P. Krasnopiorova // International Society of Electrochemistry 37-th Meeting. – Vilnius, USSR, august 1986. – V. 2. – P. 101–103.

17. **Правда А. А.** Роль межоионных взаимодействий в нитратном электролите меднения / Правда А. А., Радченкова А. П., Ларин В. И. // Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности: тез. докл. Междунар. конф-ции, 4–8 июня 2001 г., г. Москва. – 2001. – С. 196.

18. **Правда А. А.** Получение блестящих гальванопокрытий меди из разбавленного нитратного электролита / А. А. Правда, А. П. Радченкова, В. И. Ларин // Совершенствование технологии гальванических покрытий: тез. докл. XIV Всерос. совещания, сентябрь 2003 г., г. Киров. – 2003. – С. 90.

19. Механізм блискучого і матового міднення з нітратного електроліту з домішкою цитрат-іона / **А. О. Правда**, Г. П. Радченкова, В. І. Ларін, М. О. Добріян // Зб. наук. праць: Дев'ята наук. конф-ція «Львівські хімічні читання», 21–23 травня 2003 р., м. Львів. – 2003. – С. Ф 41.

20. Блестящее меднение из кислых растворов нитрата / **А. А. Правда**, А. П. Радченкова, В. И. Ларин, М. А. Добриян // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: тез. докл. Междунар. науч.-тех. конф-ции, 20–26 ноября 2003 г., г. Минск. – 2003. – с. 368–369.

21. **Правда А. А.** Механизм влияния анионов на процесс разряда-ионизации меди в растворах нитрата / Правда А. А., Радченкова А. П., Ларин В. И. // Каразінські природознавчі студії: тези доп. Міжнар. наук. конф-ції, 14–16 червня 2004 р., м. Харків. – 2004. – С. 193–194.

22. Влияние комплексообразования на межфазные процессы ионизации и электроосаждения меди в растворах различного состава / Ларин В. И., Хоботова Э. Б., **Правда А. А.**, Даценко В. В., Добриян М. А. // Сучасні проблеми фізичної хімії: тези доп. III Міжнар. конф-ції, 31 серпня–3 вересня 2007 р., м. Донецьк. – 2007. – С. 166–167.

23. Влияние природы аниона на температурный эффект при разряде-ионизации меди из нитратного электролита / **Правда А. А.**, Радченкова А. П., Ларин В. И., Лукашук Т. С. // Хим. термодинамика и кинетика: сб. докл. III Междун. науч. конф-ции, 27–31 мая 2013 г., г. Великий Новгород. – 2013. – С. 29–131.

24. **Правда А. А.** Низкоконцентрированный нитратный электролит меднения для ресурсосберегающих технологий / Правда А. А., Ларин В. И., Радченкова А. П. // Ресурсозбереження і хіміко-екологічні проблеми технологічних процесів: матер. I Всеукр. наук.-практ. інтернет-конференції, 10–12 листопада 2014 р., м. Харків. – 2014. – С. 148–150.

25. Пат. UA 26246, МПК C25D 3/38 (2006). Електроліт міднення / **Правда А. О.**, Радченкова Г. П., Ларін В. І.; власник Харк. нац. ун-т імені В. Н. Каразіна. – № U 200705018; заявл. 07.05.2007; опубл. 10.09.2007, Бюл. № 14.

26. Пат. UA 95484, МПК C25D 3/38 (2006). Низькоконцентрований електроліт міднення / **Правда А. О.**, Ларін В. І., Радченкова Г. П.; власник Харк. нац. ун-т імені В. Н. Каразіна. – № U 201407589; заявл. 07.07.2014; опубл. 25.12.2014, Бюл. № 24.

АНОТАЦІЯ

Правда А. О. – Фізико-хімічні закономірності впливу добавок різної природи на розряд-іонізацію міді в низькоконцентрованих нітратних розчинах. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України, м. Харків, 2016.

Представлено результати дослідження фізико-хімічних закономірностей впливу добавок на процес розряду-іонізації міді в низькоконцентрованих нітратних розчинах. З'ясовано механізм електроосадження міді в низькоконцентрованому розчині нітрату міді без добавок. Виявлено, що покриття міді, отримані з цього розчину, містять включення іонів NO_3^- , NO_2^- та NH_4^+ .

Розроблено фізико-хімічні основи отримання мідних покриттів із заданими властивостями з низькоконцентрованих нітратних розчинів. Встановлено, що для отримання якісних матових покриттів необхідно повністю витіснити іони NO_3^- з подвійного електричного шару, а осадження блискучих покриттів відбувається при неповному витісненні іонів NO_3^- . Обґрунтовано умовне розділення досліджуваних добавок до нітратного електроліту на дві групи за їх впливом на побічні реакції відновлення іонів NO_3^- . Досліджено стан іонів у системах з добавками за рівноважних умов та у разі проходження струму. Встановлено, що добавки другої групи включаються в покриття міді в значно більшій кількості, ніж добавки першої групи, які або зовсім не включаються ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ і H_2SO_4), або включаються в малій кількості (HCl і лимонна кислота). Виявлено, що однією з умов отримання блискучих мідних покриттів в нітратних розчинах з добавками другої групи є включення в покриття комплексів Cu з добавками, а також протоніваних за зовнішньосферним механізмом іонами NH_4^+ , що утворюються при відновленні іонів NO_3^- .

Вивчено кінетику та механізм електровідновлення міді (II) в низькоконцентрованих нітратних розчинах в присутності добавок різної природи. Встановлено поверхневий характер взаємодії досліджених неорганічних добавок та карбонових кислот з Cu^{2+} . Доведено, що в нітратному розчині з трилоном Б процесу розряду передуює хемосорбція на поверхні електроду комплексу, що розряджається.

Запропоновано теоретичні принципи розробки низькоконцентрованих нітратних електролітів. Запатентовано 2 склади нітратних розчинів для одержання матових та блискучих мідних покриттів.

Ключові слова: низькоконцентровані розчини, нітрат міді, розряд-іонізація міді, механізм електроосадження міді, комплексоутворення, комплекси, кінетика електроосадження міді, побічні реакції відновлення нітрат-іонів, включення, рідинна екстракція, спектрофотометрія.

АННОТАЦІЯ

Правда А. А. – Физико-химические закономерности влияния добавок различной природы на разряд-ионизацию меди в низькоконцентрированных нитратных растворах. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина Министерства образования и науки Украины, г. Харьков, 2016.

Представлены результаты исследования физико-химических закономерностей влияния добавок на процесс разряда-ионизации меди в низькоконцентрированных нитратных растворах. Установлено, что разряд-ионизация меди в низькоконцентрированных нитратных растворах без добавок является диффузионно-контролируемым процессом. Рассчитанное значение энергии активации процесса подтверждает диффузионную природу поляризации и предельной плотности тока процесса. Доказано, что при электролизе раствора нитрата без добавок протекают параллельные процессы: основной – разряд меди и побочные процессы – коррозия меди и восстановление ионов NO_3^- до NO_2^- и NH_4^+ .

Установлен стадийный механизм электроосаждения меди из низькоконцентрированного раствора нитрата меди без добавок, который включает образование в приэлектродном слое ионов Cu^+ , а на поверхности электрода – Cu_2O . Обнаружено, что покрытия меди, полученные из этих растворов, содержат включения ионов NO_3^- , NO_2^- и NH_4^+ . Наличие Cu_2O на поверхности медного покрытия, а также содержание в нём продуктов восстановления нитрат-ионов являются причинами плохого качества покрытий меди, полученных из растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Разработаны физико-химические основы получения медных покрытий с заданными свойствами. Показано, что для получения качественных матовых покрытий необходимо полностью вытеснить ионы NO_3^- из двойного электрического слоя, а осаждение блестящих покрытий происходит при неполном вытеснении ионов NO_3^- . Обосновано условное разделение

исследованных добавок к нитратному электролиту на две группы по их влиянию на побочные реакции восстановления ионов NO_3^- . Исследовано состояние ионов в системах с добавками в равновесных условиях и в условиях прохождения тока. Установлено, что добавки второй группы включаются в покрытия меди в значительно больших количествах, чем добавки первой группы, которые или совсем не включаются ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и H_2SO_4), или включаются в малых количествах (HCl и лимонная кислота). Обнаружено, что одним из условий получения блестящих медных покрытий в нитратных растворах с добавками второй группы является включение комплексов Cu с добавками, протонированных по внешнесферному механизму ионами NH_4^+ , которые образуются при восстановлении ионов NO_3^- .

Изучены кинетика и механизм электровосстановления меди (II) в низкоконцентрированных нитратных растворах меди в присутствии добавок различной природы. Установлен поверхностный характер взаимодействия исследованных неорганических добавок и карбоновых кислот с Cu^{2+} . Доказано, что в нитратном растворе с трилоном Б образование комплексов происходит в объёме раствора.

Предложены теоретические принципы разработки низкоконцентрированных нитратных электролитов. Запатентованы 2 состава нитратных растворов для получения матовых и блестящих медных покрытий.

Ключевые слова: низкоконцентрированные растворы, нитрат меди, разряд-ионизация меди, механизм электроосаждения меди, комплексообразование, комплексы, кинетика электроосаждения меди, побочные реакции восстановления нитрат-ионов, включения, жидкостная экстракция, спектрофотометрия.

ABSTRACT

Pravda A. O. – The physico-chemical regularities of various additives influence on the discharge-ionization of Copper in low-concentrated nitrate solution. – The manuscript.

Thesis for a Candidate of Sciences degree in Chemistry, speciality 02.00.04 – physical chemistry. – V. N. Karazin Kharkiv National University Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2016.

The results of the author's study of the influence of various additives on the process of copper discharge-ionization in low-concentrated nitrate solutions are presented. The mechanism of copper electrodeposition from a low-concentrated nitrate solution containing no additives was revealed. It has been shown that copper coatings obtained in such conditions contain inclusions of NO_3^- , NO_2^- and NH_4^+ ions.

The physico-chemical background for the production of the copper coatings with predetermined characteristics was developed. It was elucidated that for obtaining high quality matt copper coating NO_3^- ions should be displaced out of the double electric layer, while as for obtaining glossy copper coating the metal deposition should occur at the presence of definite amount of NO_3^- ions. The formal classification of the investigated additive compounds into two distinct groups by their

effect on the side reaction of NO_3^- ions reduction was proposed. The ionic composition of nitrate solution containing additives was investigated at equilibrium and at its electrolyses. It was revealed that the additives of the second group fall into the copper coatings in larger amount than additives of the first group which were not detected in them ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ and H_2SO_4) even in extremely tiny amount (HCl and citric acid). It was found as well, that the important requirement for obtaining the glossy copper coatings from nitrate solutions containing additives of the second group is the inclusion of given additives' copper complexes with participation of NH_4^+ ions, appeared in solution as a result of NO_3^- ions reduction.

The kinetics and mechanism of electroreduction of copper (II) in low-concentrated nitrate solution in the presence of additives of different nature were studied. The superficial interactions between inorganic additives and carboxylic acids with Cu^{2+} were revealed. It was proved that Trilon B copper (II) complexes are being formed in the bulk nitrate solution.

The theoretic principles for the development of the low-concentrated nitrate electrolytes were elaborated. Two optimized compositions of nitrate electrolytes producing copper matt or glossy coatings were patented.

Keywords: low-concentrated solutions, copper nitrate, copper discharge-ionization, mechanism and kinetics of copper electrodeposition, complexation, complexes, side reactions of nitrate ions reduction, inclusions, liquid extraction, spectroscopy.