

УДК 621.357.7

**О. Л. СМІРНОВА, К. С. РУТКОВСЬКА****КІНЕТИКА КАТОДНОГО ВІДНОВЛЕННЯ МІДІ В КИСЛИХ ТІОКАРБАМІДНО-ЦИТРАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ**

Розглянуто кінетику катодного відновлення міді в кислих тіокарбамідно-цитратних електролітах. Встановлено, що відновлення міді відбувається за рахунок розряду комплексних сполук одновалентної міді з молекулами тіокарбамиду і цитрат-аніонами. Визначено рівноважні потенціали міді в даних розчинах та потенціали її відновлення, граничні густини струму. На кінетику процесу впливають концентрація міді та концентрації обох лігандів в розчині електроліту. Визначено стадії катодної реакції, що лімітують, та механізм електрохімічного відновлення міді, а також кінетичні характеристики електрохімічної стадії катодного процесу. Полярizzaційні виміри доповнено гальваностатичними дослідженнями електролітичного осадження міді на різних металевих основах із встановленням катодного виходу за струмом.

**Ключові слова:** катод, відновлення, мідь, тіокарбамід, цитратна кислота, комплекс.

Рассмотрена кинетика катодного восстановления меди в кислых тиокарбамидно-цитратных электролитах. Установлено, что восстановление меди происходит за счет разряда комплексных соединений одновалентной меди с молекулами тиокарбамида и цитрат-анионами. Определены равновесные потенциалы меди в данных растворах и потенциалы её восстановления, предельные плотности тока. На кинетику процесса влияют концентрация меди и концентрации обоих лигандов в растворе электролита. Определены лимитирующие стадии катодной реакции и механизм электрохимического восстановления меди, а также кинетические характеристики электрохимической стадии процесса. Поляризационные измерения дополнены гальваностатическими исследованиями электролитического осаждения меди на различных металлических основах с установлением катодного выхода по току.

**Ключевые слова:** катод, восстановление, медь, тиокарбамид, цитратная кислота, комплекс.

Consider the kinetics of cathode recovery of copper in acidic thiourea-citrate electrolyte. It is established that recovery of copper is due to the discharge of complex compounds of univalent copper with the molecules of thiourea and citrate-anions. The equilibrium potentials of copper in these solutions and it are recovery potential, limiting current density. On the process kinetics is influenced by copper concentration and the concentrations of both ligands in the electrolyte solution. Determine the limiting stage of the cathode reaction and the mechanism of the electrochemical reduction of copper. It is established that the kinetics of the cathode process is limited by diffusion stages of a complex of copper ions, dissociation of complexes and the discharge of ions  $\text{Cu}^+$ , that is, there is a mixed kinetics. Determine the kinetics characteristics of the electrochemical stage of the cathode reaction. Polarization measurements galvanostatic complemented by the study of electrolytic deposition of copper on various metal bases with the determination of the cathode output current. The comparative analysis of the studied sour t thiourea-citrate electrolyte with the known complex electrolytes of copper plating is carried out.

**Keywords:** cathode, recovery, copper, thiourea, citrate acid, complex.

**Вступ.** Електролітичне міднення проводять в декоративно-захисних цілях, для поліпшення припрацювання деталей, що труться, ущільнення зазорів, відновлення зношених поверхонь та захисту інструмента від іскроутворення, а також для створення на поверхні металу струмопровідного шару з малим опором. При мідненні в гальванотехніці використовують кислі і комплексні електроліти [1].

Кислі електроліти прості за складом, стабільні в роботі, катодний вихід за струмом близький до 100 %. Осади з них виходять крупнокристалічні, але досить щільні. Недоліком кислих електролітів є їх погана розсіювальна здатність та неможливість одержання якісних мідних покриттів на деталях з електронегативним потенціалом основи.

Комплексні електроліти мають високу розсіювальну здатність, дрібнозернистий осад, гарне зчеплення з основою. Найкращі технічні характеристики для процесу міднення з комплексних електролітів мають ціаністі електроліти. Однак до їх складу входять от-

руйні речовини, які є небезпечними в приготуванні та експлуатації розчинів, що обмежує їх використання.

**Мета роботи.** Метою роботи було вивчення кінетики катодного відновлення міді в розчинах на основі ефективних органічних лігандів – тіокарбамиду і цитратної кислоти, як базове дослідження при пошуку і розробці нового нетоксичного електроліту міднення з технічними показниками, близькими до ціаністого електроліту.

**Методика проведення експерименту.**

Електродні процеси вивчали в стандартній електрохімічній комірці типу ЯСЭ-2. В якості електрода порівняння застосовували хлоридно-срібний електрод. Значення електродних потенціалів перераховували відносно нормального водневого електрода. Допоміжним електродом був платиновий електрод марки Пл 99,9 с поверхнею  $2 \text{ см}^2$ . Робочі електроди були виготовлені з міді марки ММ, латуні марки Л 70 та сталі марки Ст. 3 і представляли собою пластинки з робочими поверхнями –  $1 \text{ см}^2$ . Перед експериментом пове-

рхню електродів зачищали, знежирювали і хімічно активували в стандартних розчинах. Поляризаційні виміри здійснювали за допомогою імпульсного потенціостату ПИ 50-1.1 із програматором ПР-8.

Змінювання струму і напруги фіксували на самописці ЛКД-4. Величину сили електричного струму співвідносили з робочою площею поверхні зразка метала, що досліджувався. В якості вихідної солі основного металу для приготування електроліту використовували безводний хлорид міді (I).

#### Результати експерименту та їх обговорення.

З наукових джерел [2, 3] відомо, що мідь в розчинах тіокарбамиду утворює досить міцні комплексні сполуки, в яких вона буває одно- і двохвалентна. Також відомі комплексні сполуки двохвалентної міді з цитратами. Формули комплексних сполук та відповідні константи нестійкості наведені в таблицях 1 і 2 [2].

Таблиця 1 – Комплексні сполуки міді та їх константи нестійкості ( $K_n$ ) в розчинах тіокарбаміда

Метал	Тіокарбамід	
	Комплекс	$K_n$
Cu(I)	$[\text{Cu}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_2(\text{H}_2\text{O})]^+$	–
	$[\text{Cu}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_3]^+$	
	$[\text{Cu}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_4]^+$	
Cu(II)	$[\text{Cu}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}]^{2+}$	$10^{-9}$
	$[\text{Cu}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_2]^{2+}$	$2 \cdot 10^{-11}$
	$[\text{Cu}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_3]^{2+}$	$3,2 \cdot 10^{-13}$
	$[\text{Cu}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_4]^{2+}$	$4 \cdot 10^{-15}$

Таблиця 2 – Комплексні сполуки міді та їх константи нестійкості ( $K_n$ ) в розчинах цитратної кислоти

Метал	Цитратна кислота	
	Комплекс	$K_n$
Cu(I)	–	–
Cu(II)	$[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]^-$	$10^{-14}$
	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)(\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7)]^-$	$10^{-4}$
	$[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)_2]^{2+}$	$10^{-5,8}$
	$[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)]^{3+}$	$10^{-5,07}$
	$[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)(\text{HC}_6\text{H}_7\text{O}_7)]^{3+}$	$10^{-10,8}$

На основі результатів попередніх експериментальних досліджень, які виконані авторами роботи, встановлено, що катодне відновлення міді в тіокарбамидно-цитратних електролітах відбувається з катіонів типу  $[\text{Cu}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2]^+$ . Введення в тіокарбамідні електроліти цитратної кислоти сприяє стабілізації розчинів, а кисле значення рН (3 – 5) безпосередньо впливає на активність міді при анодному процесі.

Катодні процеси на мідному електроді були вивчені в розчині електроліту з еквімолярним співвідношенням концентрацій тіокарбамиду і цитратної кислоти – 0,1 моль/дм<sup>3</sup> при вмісту солі міді 1 г/дм<sup>3</sup> (в перерахунку на метал).

Рівноважний потенціал, реєстрований на міді, становив в даному розчині –0,195 В.

Поляризація мідного електрода в катодну область приводила до виникнення струму поляризації, що представлено на рисунку 1.

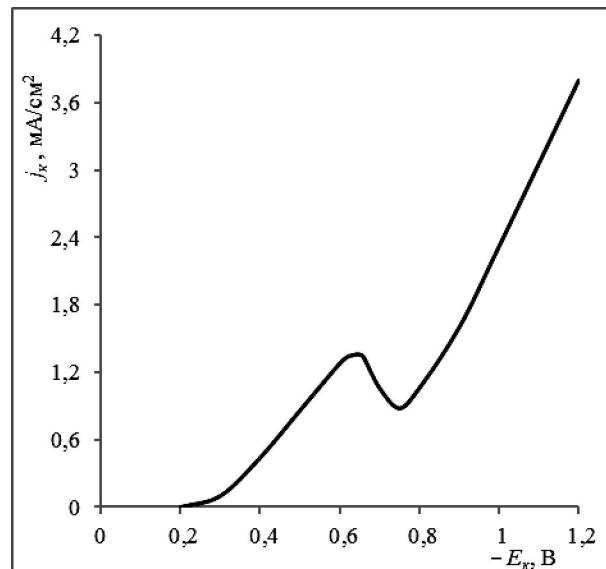


Рис. 1 – Катодна поляризаційна потенціодинамічна залежність, знята на мідному електроді в розчині електроліту, що містить 0,1 М  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ , 0,1 М  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , 1 г/дм<sup>3</sup> Cu (в пер. на мет.),  $v_p = 1 \cdot 10^{-2}$  В/с.

Як видно з рисунка 1, поляризаційна крива має висхідну ділянку, відповідну катодному виділенню міді з розчину, максимум, що відповідає граничній густині струму, незначний спад струму при потенціалі, який є негативним ніж –0,65 В, та подальший підйом, характерний для спільного виділення міді і газоподібного водню. Гранична густина струму складає 1,36 мА/см<sup>2</sup>, що характеризує максимальну швидкість катодної реакції для відновлення міді в даному розчині.

Для уточнення природи стадії електродної реакції, що лімітує, першу ділянку поляризаційної кривої з рисунка 1 було оброблено в напівлогарифмічних координатах електрохімічної, дифузійної та змішаної кінетики. Графоаналітичним методом було встановлено, що залежність перенапруги реакції від густини струму максимально прямолінійна в координатах змішаної кінетики. Це дозволяє зробити припущення про те, що швидкість реакції залежить, як від стадії розряду іонів міді, так і від стадії доставки частинок, що розряджаються на катоді.

Кінетика катодних реакцій, що перебігають на мідному електроді в більш концентрованому по міді кислому тіокарбамидно-цитратному електроліті відображена на рисунку 2 у вигляді катодної поляризаційної потенціодинамічної залежності.

Рівноважний потенціал, що реєструється на міді, дорівнює  $-0,17$  В. Поляризаційна залежність має початкову висхідну ділянку, яка відповідає виділенню осаду міді на катоді, максимум за граничною густиною струму і наступну висхідну ділянку, характерну для спільного виділення міді і водню.

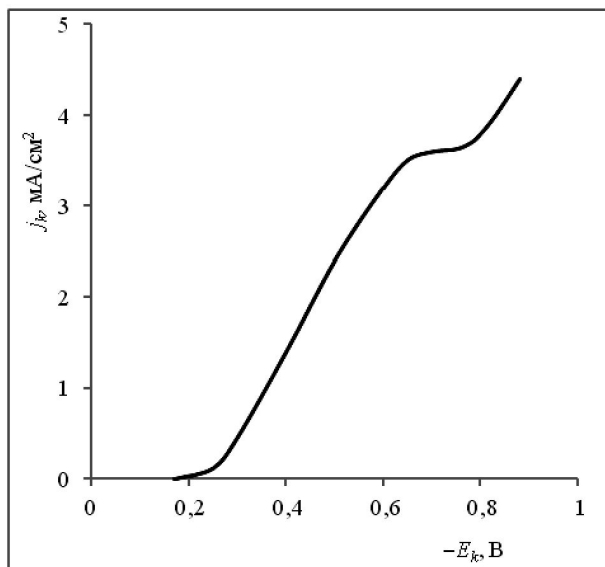


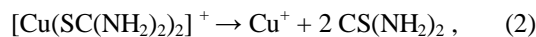
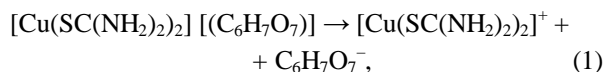
Рис. 2 – Катодна поляризаційна потенціодинамічна залежність, знята на мідному електроді в розчині електроліту, що містить  $0,25$  М  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ,  $0,1$  М  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ,  $5$  г/дм<sup>3</sup>  $\text{Cu}$  (мет.),  $v_p = 1 \cdot 10^{-2}$  В/с.

Розраховано кінетичні показники електродної реакції, що відбувається на міді в кислих тіокарбамидно-цитратних електролітах (число переносу заряду, коефіцієнти рівняння Тафеля, густина струму обміну, а також константи нестійкості комплексних катіонів  $[\text{Cu}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2]^+$ , які представлені в таблиці 3.

Таблиця 3 – Кінетичні характеристики катодної реакції, що перебігає на мідному електроді в кислих тіокарбамидно-цитратних електролітах

Склад розчину електроліту	$\alpha$	$j_0, \text{A}/\text{M}^2$	$-a$	$-b$	$K_n$
$0,1$ М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ $0,1$ М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ $0,016$ М $\text{Cu}$ (мет.)	$0,22$	$5,7 \cdot 10^{-9}$	$1,08$	$0,26$	$1,2 \cdot 10^{-11}$
$0,25$ М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ $0,1$ М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ $0,078$ М $\text{Cu}$ (мет.)	$0,18$	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$1,26$	$0,36$	$1,6 \cdot 10^{-9}$

Розраховане число електронів, що беруть участь в катодній реакції, дорівнює  $1$ . Тому у роботі припускається, що відновлення міді має відбуватися за рахунок розряду комплексних катіонів одновалентної міді в умовах попередньої дисоціації комплексної солі в розчині електроліту за реакціями:



Інтерпретація першої ділянки кривої з рисунку 2 до граничної густини струму в координатах змішаної кінетики представлена на рис. 3, на якому видно, що залежність катодної перенапруги від логарифма густини струму має чітко прямолінійний вигляд. Це свідчить про те, що лімітують процес стадія дифузії та розряду.

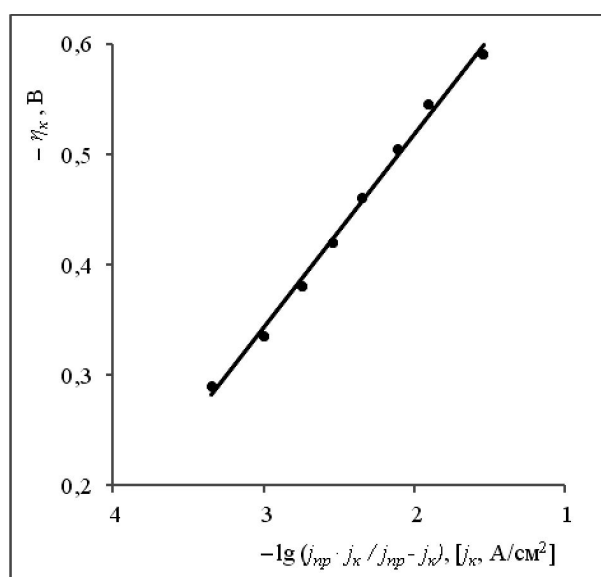


Рис. 3 – Інтерпретація поляризаційної залежності (рис. 2) в полулогарифмічних координатах змішаної кінетики.

Припущення про те, що катодна реакція виділення міді лімітується частково стадією дифузії комплексних іонів міді в розчині електроліту до поверхні катоду підтверджується характерними поляризаційними залежностями, знятими при різних швидкостях розгортки катодного потенціалу (рис. 4).

Збільшення швидкості розгортки потенціалу сприяє пропорційному зростанню електричного струму в одному і тому ж інтервалі поляризації від  $-0,2$  до  $-0,8$  В.

Відповідно зростає і гранична густина струму.

Це свідчить про те, що дифузія заряджених частинок відбувається з деякими труднощами, зумовленими фізико-хімічними параметрами самого розчину.

Встановлено, що в розчині електроліту з концентрацією міді  $1 - 5$  г/дм<sup>3</sup> в стаціонарних режимах можливо одержання якісного покриття міддю на основах латуні і сталі.

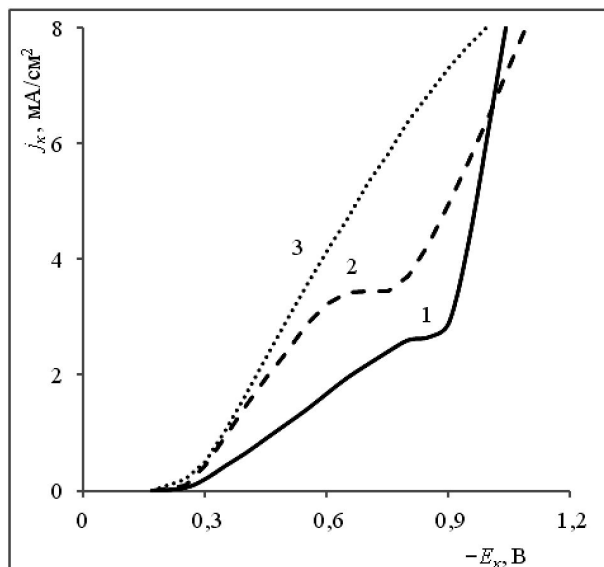


Рис. 4 – Катодні поляризаційні потенціодинамічні залежності, зняті на мідному електроді в розчині, що містить 0,25 М  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ , 0,1 М  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , 5 г/дм<sup>3</sup> Cu (в пер. на мет.), при різних швидкостях розгортки потенціалу,  $v_p$ : 1 –  $1 \cdot 10^{-3}$  В/с; 2 –  $1 \cdot 10^{-2}$  В/с; 3 –  $1 \cdot 10^{-1}$  В/с.

На рисунку 5 зображені катодні хронопотенціограми, зняті на латуні в робочому діапазоні густини струму від 2 до 5 мА/см<sup>2</sup>.

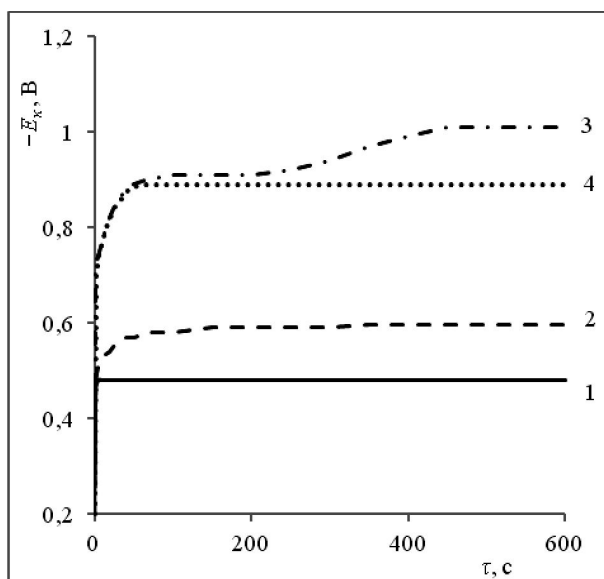


Рис. 5 – Хронопотенціограми, зняті в розчині електроліту, що містить 0,25 М  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ , 0,1 М  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , 5 г/дм<sup>3</sup> Cu (в пер. на мет.) на латунному електроді при  $j_k$ : 1 – 2 мА/см<sup>2</sup>; 2 – 3 мА/см<sup>2</sup>; 3 – 4 мА/см<sup>2</sup>; 4 – 5 мА/см<sup>2</sup>.

На протязі всього часу електролізу потенціал катоду підтримується постійним, але чим вище густина струму, тим більше початковий період стабілізації його значення.

На сталевому електроді (рис. 6) одержання мідних покриттів можливо при катодній густині струму

від 2 до 4 мА/см<sup>2</sup>. Хронопотенціограми, зняті на сталі, так само мають період часу стабілізації потенціалу (50 – 70 с) і період підтримки постійного значення на протязі всього останнього часу.

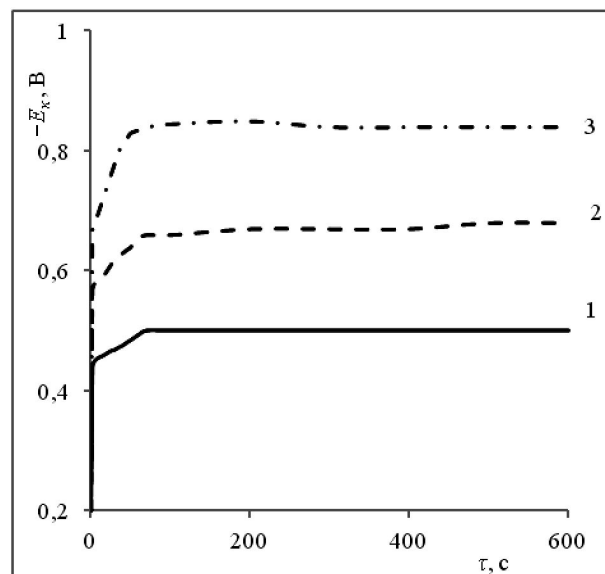


Рис. 6 – Хронопотенціограми, зняті в розчині електроліту, що містить 0,25 М  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ , 0,1 М  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , 5 г/дм<sup>3</sup> Cu (в пер. на мет.) на сталевому електроді при  $j_k$ : 1 – 2 мА/см<sup>2</sup>; 2 – 3 мА/см<sup>2</sup>; 3 – 4 мА/см<sup>2</sup>.

В цілому осадження мідних покриттів в зазначеному розчині характеризується стабільністю електролізу та одержанням щільних, гладких, світло-рожевих покриттів міддю з хорошою адгезією до основи.

В роботі також встановлено, що швидкість відновлення та катодний вихід за струмом при осадженні міді з кислих тіокарбамидно-цитратних розчинів залежить від концентрації міді в електроліті.

Чим більша концентрація міді, тим більш висока швидкість осадження міді та більш високий вихід за струмом.

Вихід за струмом для осадження міді на латунь залежить від робочої густини струму і складає від 37 до 65 %. Вихід за струмом для міді при осадженні на сталь плавно знижується з ростом густини струму від 68 до 56 %. Таким чином, катодний вихід за струмом при осадженні міді залежить, як від концентрації міді в електроліті, так і від матеріалу основи, на яку вона осаджується.

### Висновки.

Виходячи з одержаних результатів роботи доцільно зробити висновок про те, що в кислому тіокарбамидно-цитратному електроліті можливо одержати досить якісні покриття міддю на різних матеріалах, які використовуються в гальванотехніці.

Якість покриття насамперед обумовлена щільністю, дрібнокристалічністю осаду та його адгезійними властивостями, що напряму залежить від ступеня стійкості комплексів міді в тіокарбамидно-цитратному розчині. Чим більша стійкість цих комплексів, тим більш електронегативним є рівноважний потенціал для міді. Це впливає на якість покриття, особливо при мідненні сталі й мідних сплавів, на яких може відбуватися контактне виділення міді за рахунок різниці потенціалів покриття і основи.

Якщо порівняти рівноважний потенціал виділення міді з відомих і найпоширеніших електролітів міднення [1] з аналогічними рівноважними потенціалами, реєстрованими в кислих тіокарбамидно-цитратних електролітах, то можна відмітити, що потенціал відновлення міді з тіокарбамидно-цитратних комплексів за своїм значенням уступає значенням тільки потенціалам відновлення міді в ціанідному і ферроціанідному електроліті, але є більш негативним, ніж відповідні потенціали в етилендіаміновому і пірофосфатному.

Відповідні дані стосовно відомих електролітів міднення та електроліту, що досліджується в роботі, зведені в таблиці 4.

Таблиця 4 – Потенціали відновлення міді з існуючих електролітів міднення та з кислого тіокарбамидно-цитратного електроліту

№	Назва електроліту	Потенціал, В
1	Ціанідний	-0,7
2	Ферроціанідний	-0,4
3	Етилендіаміновий (хлоридний)	0,08
4	Етилендіаміновий (сульфатний)	-0,15
5	Пірофосфатний полілігандний	-0,12
6	Тіокарбамидно-цитратний	-0,2

Перевагою катодного процесу в даному випадку є те, що електрохімічний еквівалент для одновалентної міді дорівнює 2,37 г/А·год, а для двохвалентної – 1,185 г/А·год.

Отже, осадження міді з комплексного електроліту на основі одновалентної міді має швидкість в 2 рази більшу, ніж з електролітів на основі двохвалентної міді. Тому міднення в запропонованих в роботі електролітах сприяє підвищенню енергетичної ефективності та екологічної безпеки виробництва.

#### Список літератури

1. Пурин Б. А. Комплексные электролиты в гальванотехнике / Б. А. Пурин, В. А. Цера, Э. А. Озола. – Рига: Лиесма, 1978. – 264 с.
2. Бек Р. Ю. Исследование электроосаждения золота, серебра и меди из тиомочевинных и цианистых электролитов на обновляемом электроде: автореф. дис. на соискание уч. степени докт. хим. наук: спец. 02.00.05 «Электрохимия» / Р. Ю. Бек. – М.: 1978. – 32 с.
3. Подчайнова В. Н. Медь (Аналитическая химия элементов) / В. Н. Подчайнова, Л. Н. Симонова. – М.: Наука, 1990. – 279 с.

#### References (transliterated)

1. Purine B. A., Cera V. A., Ozola E. A. *Complexniye electrolyty v galvanotekhnike* [Complex electrolytes in electroplating]. Riga, Liesma Publ, 1978, 264 p.
2. Beck R. Y. *Issledovanie elektroosagdeniya zolota, serebra i medi iz tiomochevinykh i zianistykh elektrolitov na obnovlyaemom electrode* [Research of electroprecipitation of gold, silver and copper into thiourea and cyanide electrolytes on update electrode]: synopsis dis. for the degree of doc. of chem. sciences: special. 02.00.05 "Electrochemistry". Moscow, 1978, 32 p.
3. Podchaynova V. N., Simonova L. N. *Medy (Analiticheskaya khimiya elementov)* [Copper (Analytical chemistry of copper)]. Moscow, Nauka Publ., 1990, 279 p.

Надійшла (received) 25.11.16

#### Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

**Кінетика катодного відновлення міді в кислих тіокарбамидно-цитратних електролітах / О. Л. Смірнова, К. С. Рутковська // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – С. 90 – 95. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Кинетика катодного восстановления меди в кислых тиокарбамидно-цитратных электролитах / О. Л. Смирнова, Е. С. Рутковская // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – С. 90 – 95. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.**

**Kinetics of cathodic reduction of copper in acidic thiourea-citrate electrolytes / O. L. Smirnova, E. S. Rutkovskaya // Bulletin of NTU «KhPI». – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU «KhPI». – 2016. – No. 35 (1205). – P. 90 – 95. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0821.**

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Смірнова Ольга Леонідівна** – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технічної електрохімії; тел.: (066) 48-93-775; e-mail: [oleleo1970@gmail.com](mailto:oleleo1970@gmail.com).

**Смирнова Ольга Леонидовна** – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры технической электрохимии; тел.: (066) 48-93-775; e-mail: [oleleo1970@gmail.com](mailto:oleleo1970@gmail.com).

**Smirnova Olga Leonidovna** – Candidate of Technical Sciences (Ph. D), Docent, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Associate Professor at the Department of Technical Electrochemistry; tel.: (066) 48-93-775; e-mail: [oleleo1970@gmail.com](mailto:oleleo1970@gmail.com).

**Рутковська Катерина Сергійвна** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент; тел.: (063) 99-93-063; e-mail: [rutkovskaya9@gmail.com](mailto:rutkovskaya9@gmail.com).

**Рутковская Екатерина Сергеевна** – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», студент; тел.: (063) 99-93-063; e-mail: [rutkovskaya9@gmail.com](mailto:rutkovskaya9@gmail.com).

**Rutkovskaya Katerina Sergeevna** – National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», student, tel.: (093) 35-49-723; e-mail: [rutkovskaya9@gmail.com](mailto:rutkovskaya9@gmail.com).