

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА МЕДНЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Гальванические медные покрытия характеризуются высокой равномерностью осадка, низкой пористостью слоя, хорошей свинчиваемостью, антифрикционными свойствами.

Инверсионная вольтамперометрия является одним из основных методов изучения процессов осаждения гальванических покрытий. Он позволяет оценить стадии протекания катодных и анодных реакций. В данной работе представлены результаты исследований электродных процессов в цитратном и аммиакатом электролитах меднения методом снятия циклических вольтамперных кривых (ЦВА).

На рисунке 1 представлены циклические кривые аммиакатного электролита меднения следующего состава, г/дм<sup>3</sup>:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 100,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 120,  $\text{NaOH}$  до  $\text{pH}=8,0$ .

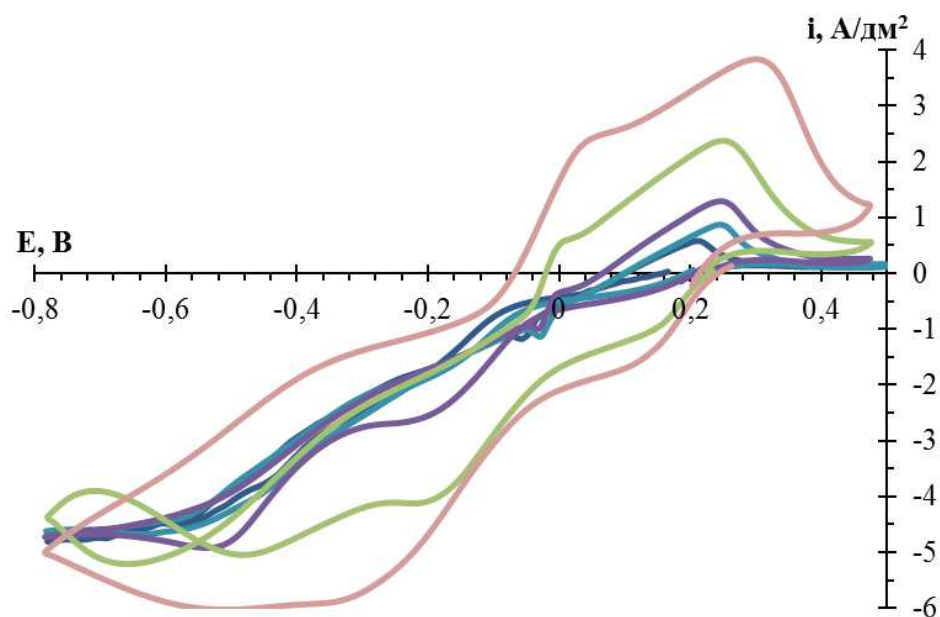
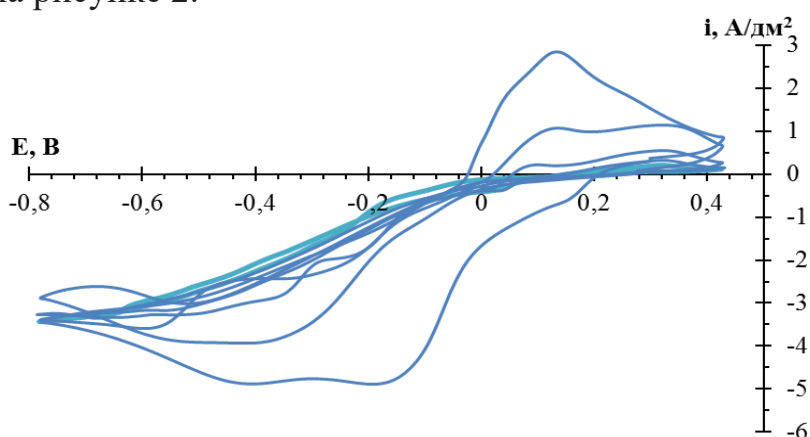


Рисунок 1 – ЦВА аммиакатного электролита меднения,  
скорость развертки потенциала от 5 до 100 мВ/с

На поляризационных кривых наблюдается 2 анодных пика: при 0 и 300 мВ (рисунок 1). Пик при 0 В обусловлен переносом 1-го электрона в анодном процессе. Второй анодный пик (около 300 мВ) для всех скоростей развертки характеризуется протеканием электрохими-

ческой реакции растворения медного анода, характерной для ионизации двухвалентного иона. При потенциале свыше 330 мВ наступает процесс пассивации и если увеличить область анодной поляризации, то кривая будет описывать область пассивного состояния, вплоть до начала выделения кислорода. При повышении скорости развертки потенциалов в анодный и катодный полупериоды поляризации наблюдается увеличение предельных токов, что может быть связано с концентрационной поляризацией. В катодный полупериод начиная со стационарного потенциала (около 180 мВ) и до потенциала около -100 мВ сдвигаются в электроотрицательную область. При потенциале отрицательнее -100 мВ вероятнее всего достигается потенциал десорбции свободного аммиака и начинается процесс электроосаждения меди из комплексных ионов. Предельный катодный ток для аммиакатного электролита устанавливается в районе 4 А/дм<sup>2</sup>.

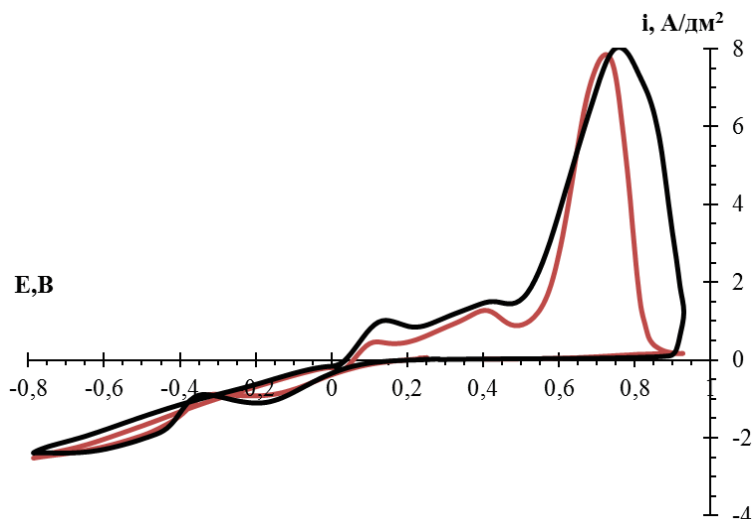
Циклические поляризационные кривые аммиакатно-цитратного электролита меднения состава, г/дм<sup>3</sup>: CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O – 100, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 60, лимонная кислота (моногидрат) — 53, NaOH до рН=8,0, – представлены на рисунке 2.



**Рисунок 2 – ЦВА цитратно-аммиакатного электролита меднения, скорость развертки потенциала от 5 до 100 мВ/с**

Данные ЦВА отличаются от аммиакатного электролита уменьшением амплитуды анодного пика при потенциале 330 мВ. Это может быть обусловлено изменением механизма растворения анода. Такую зависимость можно интерпретировать большей устойчивостью цитратных комплексов меди, чем аммиакатных. Предельный катодный ток диффузии цитратно-аммиакатного электролита устанавливается в районе 3,5 А/дм<sup>2</sup>.

При добавлении избытка аммония в цитратно-аммиакатный электролит ЦВА кривые приобрели следующий вид (рисунок 3).



**Рисунок 3 – ЦВА для цитратного-аммиачного электролита меднения с избытком лигандов аммиака**

Катодный полупериод циклических вольтамперограмм характеризуется уменьшением предельных токов осаждения меди до  $2,5 \text{ A/dm}^2$  и увеличением поляризуемости электродов (рисунок 3). Это связано с образованием более устойчивых комплексов меди, которое сложнее разрушить при электровосстановлении металла.

При скоростях развертки потенциала до  $20 \text{ мВ/с}$  (рисунок 3) в анодном полупериоде на поляризационной кривой наблюдаются 3 пика, которые соответствуют переходам:  $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^+$  – первый пик (кривые 1 –  $0,131 \text{ мВ}$ , 2 –  $0,153 \text{ мВ}$ ),  $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+}$  – второй пик (кривые 1 –  $415 \text{ мВ}$ , 2 –  $434 \text{ мВ}$ ),  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$  – третий пик (кривые 1 –  $727 \text{ мВ}$ , 2 –  $777 \text{ мВ}$ ). Наличие третьего пика с высокой амплитудой показывает, что введение избытка лиганда способствует увеличению анодной скорости растворения меди. Максимум этого пика может быть обусловлен наступлением пассивного состояния анода, вследствие образования солевой пассивной пленки.

Таким образом, на основании проведенных исследований с использованием инверсионной вольтамперометрии установлено, что анодный процесс протекает с образованием одно- и двухвалентных ионов меди. Повышение концентрации ионов аммония в цитратно-аммиачном электролите способствует увеличению анодных токов растворения меди. Введение цитрат ионов в аммиачный электролит меднения оказывает влияние на анодный процесс ионизации. Увеличение концентрации любого из лигандов приводит к снижению предельных токов катодного осаждения меди. Повышение концентрации ионов аммония и введение цитрат ионов способствуют увеличению поляризуемости электрода, что улучшает качество получаемого осадка: покрытие становится более мелкокристаллическим.