

УДК 544.653.3

ВЛИЯНИЕ pH РАСТВОРА НА КИНЕТИКУ КАТОДНОГО ПРОЦЕССА ПРИ ОСАЖДЕНИИ ЗАЩИТНЫХ ЭКРАНИРУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ

© Т.Н. Останина, А.А. Урицкая, Н.И. Останин, О.В. Рябова, И.А. Никитина

Ключевые слова: защита от электромагнитного излучения; экранирующие покрытия; комплексные соединения меди.

Возможность нанесения многослойных экранирующих покрытий из ацетатных растворов «методом одной ванны» зависит от величины pH. Расчеты показали, что в растворе, содержащем 0,03 моль/л CuAc_2 и HAc , при увеличении pH от 2,5 до 5,5 возрастает доля анионных комплексов с количеством лигандов 3 и 4. Экспериментально установлено, что увеличение доли анионных форм комплексов меди приводит к уменьшению тока обмена разряда ионов меди. Предельный диффузионный ток меди в растворе с pH 2,5 более чем в 2 раза превышает предельный ток при более высоких значениях pH. Импульсным электролизом из ацетатного раствора получены слоистые осадки меди и никеля.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальной является проблема защиты приборов, корпусные детали которых выполнены из пластмассы, от действия внешних электромагнитных полей. Одновременно существует необходимость защиты окружающей среды от воздействия полей самих приборов.

Высокоэффективными экранирующими покрытиями с высокими защитными свойствами являются многослойные покрытия, состоящие из чередующихся слоев немагнитного и магнитного металла. Проводящий подслой на пластмассе может быть получен путем нанесения медьнаполненных лакокрасочных покрытий [1]. Целесообразным и технологичным является последующее осаждение слоистых покрытий методом одной ванны [2] из электролита, содержащего ионы двух металлов. Условия для получения индивидуальных слоев обеспечиваются импульсным электролизом, в ходе которого происходит чередование импульсов с разными значениями тока или потенциала. Во время нечетных импульсов восстанавливаются ионы наиболее электроположительного металла (медь), а в четных импульсах – разряжаются ионы всех присутствующих в электролите металлов (медь и никель). Для уменьшения содержания немагнитного компонента в магнитном слое более положительный металл должен находиться в растворе в форме многозарядных анионных комплексов и его концентрация в электролите должна поддерживаться низкой.

Ранее было показано [2], что многослойные структуры из чередующихся наноразмерных ферромагнитного (никель) и немагнитного (медь) слоев могут быть получены из ацетатных растворов. Методом математического моделирования был проведен расчет состава раствора и pH, обеспечивающих образование анионных комплексов меди.

Существенное влияние величина pH раствора оказывает не только на состав комплексов, но и на кинетические параметры восстановления металлов.

Целью данной работы являлось изучение влияния pH на кинетику процессов восстановления ионов меди и никеля из ацетатного электролита при получении слоистых покрытий методом одной ванны.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования были выбраны ацетатные растворы меднения состава 0,03 моль/л ацетата меди и 1,66 моль/л уксусной кислоты, а также электролиты, содержащие ионы двух металлов 0,03 моль/л ацетата меди, 0,3 моль/л ацетата никеля и 1,66 моль/л уксусной кислоты [2]. Величину pH растворов изменяли в интервале от 2,5 до 5,5. Измерение pH проводили с помощью прибора Аквилон pH-410 со стеклянным электродом. Корректировку величины pH осуществляли путем добавления раствора гидроксида натрия. При этом происходила частичная нейтрализация уксусной кислоты, но общее количество ацетат-анионов оставалось постоянным.

Поляризационные исследования проводили на потенциостате Solartron 1280C при комнатной температуре. Поляризационные кривые снимали в потенциодинамическом режиме при скорости изменения потенциала 1 мВ/с. Рабочий электрод представлял собой торец медной проволоки ($S = 0,0706 \text{ см}^2$). В качестве электрода сравнения в ацетатном электролите меднения использовали медный, а в электролите, содержащем катионы двух металлов, хлоридсеребряный электроды сравнения. Вспомогательным электродом являлась медная пластина.

За время съема поляризационной кривой величина pH раствора менялась незначительно (на 0,01–0,02 единицы pH).

Для оценки диффузионных параметров процесса восстановления ионов меди были проведены исследования с помощью метода вращающегося дискового электрода.

Слоистые осадки, состоящие из чередующихся слоев меди и никеля толщиной 0,1 и 0,2 мкм, соответст-

венно, получали в импульсном режиме на медном электроде из ацетатных растворов с pH = 3,9 и 4,7.

Качество осадков оценивали визуально, а адгезию покрытий к основе определяли с помощью метода сеток.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет состава ацетатных комплексов меди в растворе 0,03 моль/л CuAc_2 в присутствии HAc при разных величинах pH был проведен по методике Батлера [3, с. 221-225]. В системе CuAc_2 –HAc кроме катионов меди Cu^{2+} возможно образование 4 комплексных форм: CuAc^+ , CuAc_2 , CuAc_3^- , CuAc_4^{2-} , константы устойчивости которых в соответствии со справочной литературой [4] равны:

$$\beta_1 = \frac{[\text{CuAc}^+]}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Ac}^-]} = 46,8;$$

$$\beta_{1,2} = \frac{[\text{CuAc}_2]}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Ac}^-]^2} = 446,7;$$

$$\beta_{1,2,3} = \frac{[\text{CuAc}_3^-]}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Ac}^-]^3} = 1175;$$

$$\beta_{1,2,3,4} = \frac{[\text{CuAc}_4^{2-}]}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Ac}^-]^4} = 758,6.$$

Аналитическая концентрация ионов меди в растворе может быть определена как сумма концентраций всех форм ионов:

$$C_{\text{Cu}} = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuAc}^+] + [\text{CuAc}_2] + [\text{CuAc}_3^-] + [\text{CuAc}_4^{2-}]. \quad (1)$$

Доли простых и комплексных ионов меди зависят от концентрации свободных ацетат ионов $[\text{Ac}^-]$, не занятых в комплексообразовании:

$$\alpha_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C_{\text{Cu}}} = \left\{ 1 + \beta_1[\text{Ac}^-] + \beta_{1,2}[\text{Ac}^-]^2 + \beta_{1,2,3}[\text{Ac}^-]^3 + \beta_{1,2,3,4}[\text{Ac}^-]^4 \right\}^{-1}; \quad (2)$$

$$\alpha_{\text{CuAc}^+} = \beta_1[\text{Ac}^-] \cdot \alpha_{\text{Cu}^{2+}}; \quad (3)$$

$$\alpha_{\text{Cu(Ac)}_2} = \beta_{1,2}[\text{Ac}^-]^2 \cdot \alpha_{\text{Cu}^{2+}}; \quad (4)$$

$$\alpha_{\text{Cu(Ac)}_3^-} = \beta_{1,2,3}[\text{Ac}^-]^3 \cdot \alpha_{\text{Cu}^{2+}}; \quad (5)$$

$$\alpha_{\text{Cu(Ac)}_4^{2-}} = \beta_{1,2,3,4}[\text{Ac}^-]^4 \cdot \alpha_{\text{Cu}^{2+}}. \quad (6)$$

На первом шаге расчета за концентрацию свободных ацетат ионов принимали сумму концентраций анионов, образовавшихся в результате диссоциации уксусной кислоты, ацетата меди и ацетата натрия (в случае корректировки pH путем добавления NaOH):

$$[\text{Ac}^-]_{\text{св},1} = \frac{K_{\text{д}} \cdot C_{\text{к-ты}}}{K_{\text{д}} + 10^{-\text{pH}}} + 2 \cdot C_{\text{CuAc}_2} + C_{\text{NaAc}}. \quad (7)$$

Расчет долей проводили по уравнениям (2)–(6) в два шага. Найденные на первом шаге значения α_i использовали для определения количества ацетат анионов, связанных в комплексы. На втором шаге расчет проводили по уточненной концентрации свободных анионов:

$$[\text{Ac}^-]_{\text{св},2} = [\text{Ac}^-]_{\text{св},1} - \alpha_{\text{CuAc}^+} C_{\text{Cu}} - 2\alpha_{\text{CuAc}_2} C_{\text{Cu}} - 3\alpha_{\text{CuAc}_3^-} C_{\text{Cu}} - 4\alpha_{\text{CuAc}_4^{2-}} C_{\text{Cu}}. \quad (8)$$

Расчеты показали (табл. 1), что в растворе с pH = 2,5, в основном, присутствуют ионы меди Cu^{2+} и комплексные катионы CuAc^+ . По мере увеличения pH возрастает доля анионных комплексов с количеством лигандов 3 и 4. Поэтому для получения слоистых покрытий методом одной ванны необходимо поддерживать pH в области 4÷5.

Для определения зависимости кинетических параметров процесса восстановления ионов меди от величины pH использовали метод стационарных поляризационных кривых.

По характеру катодных кривых (рис. 1) можно сделать вывод, что электродная реакция восстановления меди в ацетатных растворах протекает по механизму смешанной кинетики. Поляризационные кривые имеют площадку предельной плотности тока. Кроме того, в области низких плотностей тока поляризуемость уменьшается по мере увеличения pH (рис. 1). При проведении исследований на вращающемся дисковом электроде было обнаружено, что поляризуемость не зависит от скорости вращения, поэтому можно предположить, что в этой области концентрационная поляризация отсутствует, а изменение поляризации связано с разрядом комплексных ионов различного состава.

Таблица 1

Зависимость доли комплексных ионов меди в ацетатных электролитах от величины pH

pH	$[\text{Ac}^-]_{\text{св},2}$	Доля форм ионов				
		$[\text{Cu}^{2+}]$	$[\text{Cu(Ac)}^+]$	$[\text{Cu(Ac)}_2]$	$[\text{CuAc}_3^-]$	$[\text{CuAc}_4^{2-}]$
2,5	0,0309	0,3438	0,4973	0,1467	0,0119	0,0003
3,9	0,5469	0,0024	0,0609	0,3179	0,4573	0,1615
4,7	1,2550	0,0002	0,0118	0,1416	0,4675	0,3789
5,5	1,3960	0,0001	0,0093	0,1241	0,4557	0,4108

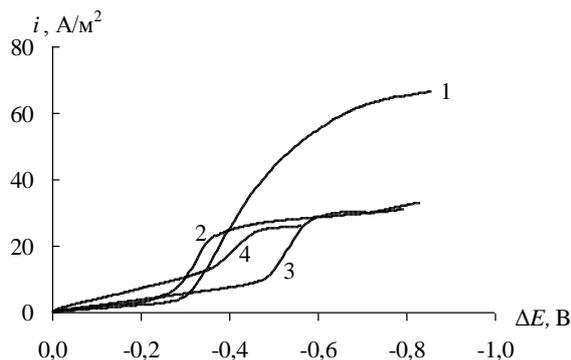


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые осаждения меди из растворов 0,03 моль/л CuAc_2 в присутствии HAc с разным значением pH: 1 – 2,5; 2 – 3,9; 3 – 4,7 и 4 – 5,5

По данным, полученным на вращающемся дисковом электроде, предельный ток линейно зависит от корня квадратного из скорости вращения, что подтверждает его диффузионную природу. Это позволило определить коэффициент диффузии разряжающихся ионов (табл. 2).

Предельный диффузионный ток в растворе с pH = 2,5 более чем в 2 раза превышает предельный ток при более высоких значениях pH (табл. 2). С изменением pH раствора меняется доля форм комплексов, образуемых ионами меди в ацетатном растворе (табл. 1), поэтому и разряд меди может происходить из комплексных ионов различного состава. Возможной причиной высокого значения предельного диффузионного тока в растворе с pH 2,5 является экзальтация миграционного тока, обусловленная составом разряжающихся катионов, преобладающих в этом растворе (табл. 1) [5]. Соотношение, определяющее величину предельного тока, имеет вид [5] $i_{\text{пр}} = i_d \left(1 + \left| \frac{z}{z_{\text{Ac}^-}} \right| \right)$. Здесь $i_{\text{пр}}$ – предельная плотность тока, обусловленная как диффузией, так и миграцией; i_d – предельная диффузионная плотность тока; z – заряд разряжающегося катиона; z_{Ac^-} – заряд аниона.

Согласно проведенным расчетам, в растворе при pH 2,5 преобладают катионы Cu^{2+} ($z = 2$) и CuAc^+ ($z = 1$). Соответственно, при разряде первого типа ионов $i_{\text{пр}} = 3i_d$, а для второго $i_{\text{пр}} = 2i_d$. Учитывая, что предельные

Таблица 2

Влияние величины pH на параметры восстановления ионов меди из ацетатного электролита

pH растворов	Параметры электродного процесса			
	$i_{d,\text{Cu}^{2+}}$, A/m ²	D , м ² /с	$\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$	$i_{o,\text{Cu}^{2+}}$, A/m ²
2,5	63	$7,5 \cdot 10^{-10}$ *	0,18	0,10
3,9	27	$6,2 \cdot 10^{-10}$	0,34	$1,39 \cdot 10^{-2}$
4,7	30	$5,5 \cdot 10^{-10}$	0,28	$0,82 \cdot 10^{-3}$
5,5	25	$4,2 \cdot 10^{-10}$	0,37	$1,66 \cdot 10^{-3}$

Примечание: * – данные из справочной литературы [6].

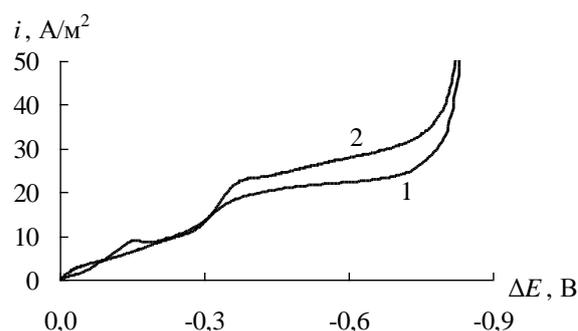


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые, полученные в ацетатном электролите, содержащем ионы двух металлов. Значения pH: 1 – 3,9; 2 – 4,7

диффузионные токи зависят от концентрации соответствующих катионов, каждая из которых составляет долю от общей аналитической концентрации, а также отличающиеся значения коэффициентов диффузии (табл. 2), увеличение предельного тока в первом растворе можно объяснить именно экзальтацией.

С ростом pH ацетатных растворов ток обмена ряда ионов меди уменьшается (табл. 2), что может быть связано с участием в электродном процессе более прочных анионных комплексов меди. Для дальнейших исследований были выбраны растворы с pH 3,9 и 4,7.

Поляризационные кривые (рис. 2), полученные из растворов, содержащих катионы двух металлов (меди и никеля), имеют 2 характерных участка. В области поляризаций до $-0,5$ В происходит разряд ионов меди, а при перенапряжении отрицательнее $-0,5$ В наблюдается совместное протекание реакций восстановления ионов никеля, меди и катионов водорода.

Анализ поляризационных кривых, полученных в электролитах, содержащих ионы двух металлов, позволил определить кинетические параметры восстановления ионов меди и никеля (табл. 3).

При расчете парциальной кривой восстановления никеля предполагали, что восстановление меди протекает при скорости, равной предельной диффузионной плотности тока:

$$i_{\text{Ni}^{2+}} = i - i_{d,\text{Cu}^{2+}} - i_{\text{H}^+} \quad (9)$$

Плотность тока восстановления водорода в зависимости от перенапряжения определяли по уравнению Тафеля, используя справочные значения констант a и b [4]:

$$i_{\text{H}^+} = i_{o,\text{H}^+} \left(\exp \left(- \frac{\alpha_{\text{H}^+} F}{RT} (E - E_{p,\text{H}}) \right) - \exp \left(\frac{(1 - \alpha_{\text{H}^+}) F}{RT} (E - E_{p,\text{H}}) \right) \right) \quad (10)$$

где $E_{p,\text{H}} = -0,059\text{pH}$ – равновесный потенциал реакции восстановления водорода; $i_{o,\text{H}^+} = 10^{(4-a/b)}$ и

$\alpha_{\text{H}^+} = \frac{2,3RT}{b \cdot F}$ – ток обмена и коэффициент переноса.

Таблица 3

Значения кинетических параметров восстановления ионов меди и никеля из ацетатного электролита, содержащего катионы двух металлов

pH	$i_{d,Cu^{2+}}$, A/m ²	$\alpha_{Cu^{2+}}$	$i_{o,Cu^{2+}}$, A/m ²	$\alpha_{Ni^{2+}}$	$i_{o,Ni^{2+}}$, A/m ²
3,8	20	0,30	0,0426	0,15	0,255
4,7	23	0,38	0,0044	0,16	0,105

Обработка расчетных парциальных кривых восстановления никеля в полулогарифмических координатах $\eta - \ln i$ позволила рассчитать ток обмена и кажущийся коэффициент переноса этого процесса (табл. 3). В присутствии ионов никеля наблюдали увеличение плотности тока обмена разряда ионов меди. При этом плотность тока обмена никеля значительно выше плотности тока обмена меди. Причиной такого соотношения кинетических параметров может являться тот факт, что никель с ацетат ионами не дает прочных комплексов, поэтому его разряд протекает преимущественно из простых катионов никеля.

Слоистые осадки получали в импульсном гальваностатическом режиме из ацетатных электролитов с pH 3,9 и 4,7 на медную пластину. Режим поляризации состоял в чередовании импульсов тока с амплитудами 7 A/m² длительностью 6,5 мин. (осаждение меди) и 50 A/m² длительностью 3,5 мин. (осаждение никеля). Осадки имели толщину около 3 мкм и состояли из 10 слоев меди и 10 слоев никеля, были равномерными, матовыми, серого цвета и обладали хорошей адгезией к основе.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что для получения в растворе максимального содержания анионных форм комплексов меди с координационными числами 3 и 4 необходимо поддерживать pH от 3,8 до 5,5.

2. Установлено, что в ацетатных растворах с ростом величины pH уменьшается ток обмена разряда ионов меди.

3. В кислом ацетатном растворе (pH = 2,5) предельный диффузионный ток разряда ионов меди почти в 2 раза выше, чем в растворах с pH = 3,9; 4,7 и 5,5. С помощью метода вращающегося дискового электрода показано, что эффективные коэффициенты диффузии с ростом pH уменьшаются.

4. Из ацетатного раствора методом одной ванны получены матовые слоистые осадки меди и никеля хорошего качества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рудой В.М., Останина Т.Н., Даринцева А.Б., Останин Н.И., Штырба Н.И., Алиханова И.А., Демаков С.Л., Прокофьева А.С. Электролитическое осаждение меди на плохопроводящие основы // Гальванотехника и обработка поверхности. М., 2009. Т. 17. № 2. С. 17-23.
2. Овчинникова С.Н., Поодубный Н.П., Маслий А.И., Болдырев В.В., Шварцахер В. Закономерности взаимодействия электродных процессов при электроосаждении слоистых структур «методом одной ванны». Влияние выделения Ni и H₂ на перенос ионов меди в ацетатном и сульфатном электролитах // Электрохимия. М., 2002. Т. 38. № 11. С. 1339-1344.
3. Батлер Дж. Н. Ионные равновесия. Л.: Химия, 1973. 400 с.
4. Справочник химика. 2-е изд. М.: Химия, 1964. Т. 3. 1000 с.
5. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997. 384 с.
6. Справочник по электрохимии / под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Ostanina T.N., Urtskaya A.A., Ostanin N.I., Ryabova O.V., Nikitina I.A. INFLUENCE OF SOLUTION pH ON KINETICS OF CATHODE PROCESS DURING THE DEPOSITION THE PROTECTIVE SCREENING PLATINGS

The opportunity to perform multilayered screening platings from acetate solutions by means of "one bath method" depends on pH value. The calculations have shown that when pH rises from 2.5 to 5.5 in solution 0.03 Mol/l CuAc₂ in the presence of HAc the part of anion complexes arises with the ligands quantity 3 and 4. It is experimentally established that the growth of the anion copper complexes part leads to minimizing the exchange current of copper ions reduction. The limiting diffusion current in solution with pH 2.5 more than double exceeds the limiting current at the higher pH. Multilayered platings of copper and nickel were received from acetate solution by pulse mode of electrolysis.

Key words: protection against electromagnetic emanation; screening platings; complex copper substances.