

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ Cu(II) ИЗ ТРИЛОНАТНЫХ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА И ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК

Л. А. Пиршина, К. И. Литовченко, В. С. Кублановский

Необходимым условием стабильной работы раствора химического меднения является инактивирование образующейся в объеме ванны металлической меди, а также предотвращение образования Cu_2O , которая диспропорционирует на металлическую медь и CuO . Это достигается введением в раствор поверхностно-активных веществ, адсорбирующихся

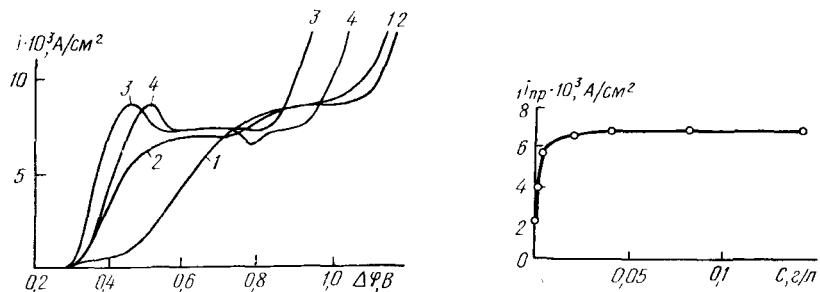


Рис. 1. Потенциодинамические катодные поляризационные кривые в трилонатном растворе меднения без восстановителя (1, 2) и в присутствии 8 г/л формальдегида (3, 4) при концентрации роданина, г/л: 1, 3 — 1; 2, 4 — $4 \cdot 10^{-3}$.

Рис. 2. Зависимость $i_{\text{пр}}$ от концентрации роданина в трилонатном электролите меднения.

на поверхности металлической меди и лигандов, связывающих ионы одновалентной меди в комплекс [1, 2].

Ранее нами рассматривался процесс химического восстановления Cu(II) формальдегидом из трилонатных растворов, содержащих в качестве стабилизирующей добавки роданин, и было показано, что скорость меднения в таком растворе зависит от pH электролита и концентрации стабилизатора [3]. Однако наилучший эффект дает сочетание роданина с другими добавками неионогенного типа [4]. Сведения о механизме действия этих добавок на процессы химического и электрохимического восстановления меди в литературе отсутствуют.

Целью настоящей работы было электрохимическое моделирование процесса автокатализического восстановления Cu(II) формальдегидом в присутствии роданина и полиакриламида.

Исследования проводили в растворе, содержащем $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,16 моль/л, трилона Б 0,27, NaOH 1,25, Na_2CO_3 0,1 моль/л. Растворы готовили на дистиллированной воде из реактивов квалификации «ч. д. а.». В качестве восстановителя для ионов меди использовали 40 %-ный раствор формальдегида. Роданин вводили в электролит меднения в виде раствора в 4 %-ном этаноле (по объему). В качестве неионогенной добавки был выбран полиакриламид (аммонийный), который добавляли в виде 2,5 %-го геля в воде.

Модельные электрохимические поляризационные $\Delta\varphi$, i -кривые снижали при скорости развертки потенциала 1 мВ/с на потенциостате П-5827М в ячейке ЯСЭ-1 на медном электроде (2 cm^2) относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Химическое восстановление Cu(II) осуществляли на активированной в совмещенном растворе PdCl_2 и SnCl_2 медной фольге при 20°. При добавлении в электролит меднения роданина на начальном участке потенциодинамической поляризационной кривой в интервале поляризации 300—700 мВ появляется предволна и уменьшается перенапряжение восстановления меди (II) на 300—350 мВ (рис. 1, кривые 1, 2). С повышением концентрации роданина до 0,01 г/л ток предволны $i_{\text{пр}}$ увеличивается, как это показано на

рис. 2, а затем остается постоянным и практически равным предельному току восстановления Cu(II) из данного электролита. Облегчение процесса восстановления Cu(II) в данном случае предотвращает образование Cu₂O, способствуя стабилизации раствора. Анализируя приведенные выше данные, можно предположить, что ускорение процесса разряда происходит либо за счет образования новой электроактивной частицы, в состав которой входит роданин, либо за счет образования электронного мостика Гейровского по аналогии с тиомочевиной, иодид-

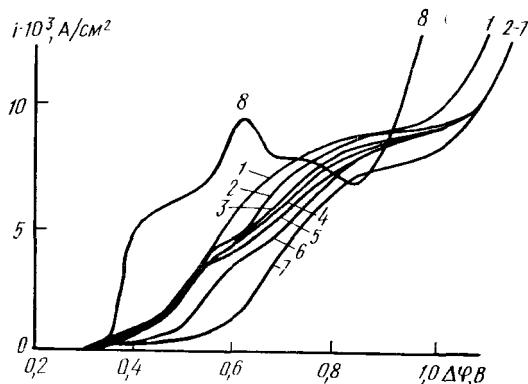


Рис. 3. Влияние полиакриламида на восстановление Cu (II) из трилонатного раствора без восстановителя (1—7) и в присутствии 8 г/л формальдегида при концентрации добавки, г/л: 1—0; 2—1·10⁻²; 3—2·10⁻²; 4—4·10⁻²; 5—8·10⁻²; 6—2·10⁻¹; 7—4·10⁻¹; 8—4·10⁻².

и бромид-ионами [5, 6]. В пользу первого механизма свидетельствуют данные зависимости предельного тока предволовны от концентрации роданина (рис. 2).

Поляризационная кривая, полученная в растворе меднения в присутствии формальдегида, имеет максимум при $\Delta\varphi = 450$ мВ (см. рис. 1, кривая 3). Аналогичный максимум на потенциодинамической кривой в трилонатном растворе без добавок наблюдали авторы [7], объяснившие его ускорением электрохимического восстановления Cu(II) в присутствии формальдегида. Перенапряжение выделения Cu(II) в этом случае уменьшается по сравнению с раствором, не содержащим восстановитель, на 400—500 мВ. При катодных поляризациях выше 500—550 мВ устанавливается постоянное значение плотности тока до потенциала восстановления водорода.

Введение 0,04 г/л роданина в раствор меднения, содержащий формальдегид, несколько тормозит процесс, увеличивая катодное перенапряжение на 50—100 мВ, и сдвигает максимум в отрицательную область потенциалов (см. рис. 2, кривая 4). Восстановление водорода происходит при более отрицательных потенциалах. Величина предельного тока выделения меди практически не изменяется, однако на плато предельного тока наблюдается минимум при потенциалах, предшествующих реакции восстановления водорода. Потенциодинамические поляризационные $\Delta\varphi$, i -кривые, снятые в растворе меднения в присутствии полиакриламида (рис. 3, кривые 2—7), несколько отличаются от кривой, полученной в растворе без добавки (кривая 1). Так, в области поляризаций 550—650 мВ наблюдается волна, высота которой уменьшается с ростом концентрации добавки. Кроме того, увеличение концентрации полиакриламида сдвигает потенциал восстановления Cu(II) в более отрицательную область потенциалов и уменьшает величину предельного тока.

При добавлении восстановителя в электролит, содержащий 0,04 г/л полиакриламида, скорость катодного восстановления меди резко возрастает при малых поляризациях (рис. 3, кривая 8). Максимум поляризационной кривой, характерный для раствора, содержащего формальдегид, в присутствии полиакриламида сдвигается в более отрицательную область потенциалов, как и при введении в раствор роданина. Причем смещение максимума для раствора с полиакриламидом несколько больше по сравнению с электролитом, содержащим роданин, и состав-

ляет около 80 мВ. Вероятно, это объясняется большей адсорбируемостью полиакриламида на поверхности металлической меди. Сдвиг максимума в отрицательную область потенциалов свидетельствует о дополнительных затруднениях разряда ионов Cu(II) в присутствии роданина и полиакриламида в противоположность эффекту, оказываемому формальдегидом. Введение формальдегида в раствор химического меднения резко увеличивает скорость процесса восстановления Cu(II), смещающая потенциал восстановления меди в положительную область, что может быть обусловлено катализитическим эффектом. Кроме того, в присутствии формальдегида уменьшается на 400—500 мВ перенапряжение восстановления водорода. Введение роданина, наоборот, увеличивает перенапряжение выделения водорода, но в присутствии формальдегида в большей степени, чем без восстановителя. Полиакриламид оказывает аналогичное влияние на процесс восстановления водорода.

Данные по электрохимическому моделированию процесса химического восстановления ионов меди в присутствии роданина хорошо согласуются с экспериментальными результатами по изучению скорости химического восстановления Cu(II) формальдегидом в присутствии роданина, полученными в работе [3]. Следовательно, можно сделать вывод, что наибольшее влияние как на химическое, так и на электрохимическое восстановление меди роданин оказывает при концентрации его в растворе до 0,01 г/л. В этом случае ток предволны гораздо меньше предельного тока восстановления меди из трилонатного комплекса и, вероятно, при потенциалах предволны разряд меди происходит из комплексов, содержащих роданин [8].

Изучение влияния полиакриламида на процесс химического восстановления меди формальдегидом показало, что увеличение концентрации добавки в растворе до 0,04 г/л оказывает сильное блескообразующее действие на медное покрытие, но превышение этого количества добавки вызывает резкое уменьшение стабильности раствора химического меднения. Таким образом, оптимальной концентрацией полиакриламида в растворе химического меднения является 0,01—0,04 г/л.

Таким образом, при совместном введении роданина и полиакриламида в качестве добавок в раствор химического меднения решаются восстановления Cu(II) формальдегидом; во-вторых, облегчается разряд восстановления Cu(II) формальдегидом; во-вторых, облегчается разряд ионов меди из трилонатного раствора. Кроме того, улучшается качество получаемых медных покрытий.

1. *Вашкялис А. Ю.* Пассивация меди в растворах химического меднения.— Тр. АН ЛитССР. Сер. Б, 1966, т. 4, с. 3—9.
2. *Malathy Pushpravaram, Shenoi B. A.* Electroless copper plating. Part 2.— Finish. Ind., 1977, 1, N 11, р. 26—28.
3. *Пиршина Л. А., Литовченко К. И., Кублановский В. С.* Влияние pH и стабилизатора на скорость химического меднения из трилонатных растворов.—Хим. технология, 1980, № 1, с. 15—17.
4. Пат. 116768 (Япония). Раствор химического меднения / И. Кунихиро, Т. Кадзухиро, Т. Сибаура.— Опубл. 20.07.82.
5. *Лошкарев М. А., Кузнецов А. А.* Влияние тиомочевины на катодное выделение металлов на ртутном электродре. Сообщение III. Разряд ионов меди и висмута из растворов, содержащих тиомочевину и сульфат трибензилметиламмония.— Вопр. химии и хим. технол., 1974, вып. 32, с. 104—111.
6. *Варгалюк В. Ф., Лошкарев Ю. М., Иванко В. С.* О механизме ускорения электро-восстановления Cd²⁺ при адсорбции I⁻, Br⁻ и тиомочевины.— Электрохимия, 1979, 15, № 12, с. 1840—1842.
7. *Вашкялис А., Ячяускене Я.* Электрохимическое исследование катализитического восстановления Cu (II) формальдегидом в трилонатных и тартратных растворах.— Электрохимия, 1981, 17, № 12, с. 1816—1821.
8. *Fabretti A. C., Peyronel G., Franchini G. C.* Copper (I) complexes of rhodanine.— Trans. Met. Chem., 1978, 3, N 3, р. 125—127.

Ин-т общ. и неорган. химии АН УССР,
Киев

Поступила 11.06.84