

На правах рукописи



Исмагилова Алена Васильевна

**ВЛИЯНИЕ АДАТОМОВ ТАЛЛИЯ НА ОСАЖДЕНИЕ, СТРУКТУРУ И
СВОЙСТВА МЕДИ И СПЛАВОВ Cu-Tl ИЗ НИТРАТНЫХ И
ТРИЛОНАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Тюмень – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тюменский государственный нефтегазовый университет»

Научный руководитель доктор химических наук, профессор
Поветкин Виктор Владимирович

Официальные оппоненты: **Мамаев Анатолий Иванович**
доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», директор НИОЦ «Микроплазменный центр»

Шиблева Татьяна Григорьевна

кандидат химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет», доцент кафедры неорганической и физической химии

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Защита состоится «23» декабря 2013 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.274.11 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет» по адресу: 625003, г. Тюмень, ул. Перекопская, 15а, аудитория 410.

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-библиотечном центре Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет».

Автореферат разослан «22» ноября 2013 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Нестерова Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Гальванические покрытия на основе меди находят широкое применение благодаря высокой пластичности, способности к пайке, высокой электрической проводимости и другим ценным эксплуатационным качествам. Для получения медных покрытий используют сульфатные, цианидные, фторборатные, этилендиаминовые, пирофосфатные, трилонатные и другие электролиты. Применение нитратных растворов, как более простых, производительных, экологически безопасных и экономически выгодных, сдерживается неблагоприятным влиянием побочных реакций с участием нитрат-ионов, природа которых до сих пор не выяснена. Решение этого вопроса актуально в связи с возможностью подавления побочной реакции и расширения перспектив применения нитратных электролитов.

Некоторые закономерности катализа адатомами, успешно реализуемые в инверсионной вольтамперометрии твердых фаз, а также работы по каталитическому осаждению металлов говорят о возможности более широкого использования данного направления для разработки новых методов катодного осаждения.

Несмотря на большое количество публикаций, посвященных электроосаждению меди, практически нет работ по влиянию адатомов металлов на различные стадии формирования медных осадков, их структуру и свойства в зависимости от природы электролита и режимов электролиза. Актуальность таких исследований вызвана необходимостью получения функциональных покрытий с заданными характеристиками, а также установления закономерностей каталитических процессов и их последующего практического применения.

Цель работы

Установить закономерности различных стадий процессов осаждения меди и сплавов медь-таллий из нитратных и трилонатных электролитов в присутствии адатомов таллия, а также изучить их влияние на состав, структуру и свойства формируемых осадков.

Задачи работы

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие задачи:

1. Исследовать взаимное влияние ионов Cu^{2+} и NO_3^- в основном и побочном процессах в условиях электроосаждения меди из слабокислых нитратных электролитов.
2. Установить физико-химические закономерности влияния таллия на параметры восстановления и начальных стадий кристаллизации меди из нитратных электролитов, а также на морфологию, состав и свойства получаемых осадков.
3. Исследовать влияние таллия на электроосаждение, структуру и свойства меди и сплавов медь-таллий из трилонатных электролитов.
4. В условиях образования сплавов изучить взаимодействия между металлами на начальных стадиях осаждения из трилонатных электролитов и выявить

роль легирующего компонента в формировании структуры и свойств сплавов.

5. Разработать рекомендации по получению покрытий на основе меди с повышенными показателями качества.

Научная новизна

Предложен и обоснован механизм каталитического влияния адатомов меди на побочную реакцию восстановления нитрат-ионов в условиях осаждения меди из слабокислых нитратных электролитов. Впервые доказано, что именно участие меди в побочной реакции является причиной аномального роста выхода по току меди при увеличении кислотности электролита.

Впервые выявлены закономерности ускоряющего влияния адатомов таллия на кинетику и механизм различных стадий осаждения меди из нитратных и трилонатных электролитов. Впервые изучено влияние адатомов таллия на состав, структуру и свойства осадков меди и сплавов медь-таллий. Установлено значительное измельчение структуры и снижение пористости осадков меди в присутствии ионов таллия, что представляет научный интерес как способ получения нанокристаллических медных покрытий.

Определены условия сплавообразования в системе Cu-Tl в трилонатном электролите и влияние образования пересыщенных твердых растворов на структуру и свойства осадков.

Практическая значимость

Ингибирование побочного процесса адатомами таллия при осаждении меди повышает производительность нитратного электролита меднения на 40-80%. Предложены условия модификации структуры катодной меди, позволяющие получать беспористые покрытия с оптимальными показателями качества. Выявленные взаимодействия между медью и легкоплавкими металлами позволяют прогнозировать фазовый состав электроосажденных сплавов. Разработаны и запатентованы трилонатные электролиты для получения сплавов на основе меди с улучшенными характеристиками (патенты РФ № 2135645, № 2172361). По результатам лабораторных и промышленных испытаний, трилонатные электролиты и режимы осаждения покрытий на основе меди приняты к внедрению на ОАО Опытном заводе «Электрон». Результаты работы используются в спецкурсе «Функциональные покрытия» и в лабораторных практикумах, включенных в программу подготовки бакалавров направления 150100. 62 и магистров направления 150100. 68 «Материаловедение и технологии материалов» в Тюменском государственном нефтегазовом университете.

На защиту выносятся:

1. Экспериментальное подтверждение каталитического влияния адатомов меди на побочную реакцию при ее осаждении из нитратных электролитов;
2. Установленные закономерности ускоряющего влияния таллия на кинетику электровосстановления меди из нитратных и трилонатных электролитов;
3. Данные по исследованию влияния таллия на начальные стадии кристаллизации меди;

4. Результаты изучения влияния таллия на состав, структуру и свойства электролитических осадков меди и сплавов медь-таллий.

Достоверность

Для решения поставленных задач использован комплекс физико-химических методов исследования, позволивший получить разностороннюю информацию об изучаемых системах и интерпретировать опытные данные с достаточной степенью достоверности.

Апробация работы

Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на международных, всероссийских и региональных научно-технических конференциях: V Всероссийской конференции с участниками стран СНГ «Электрохимические методы анализа», Москва, ГеохимРАН, 1999; Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Казань, 2003; Всероссийской конференции «Современные аспекты электрокристаллизации металлов», посвященной 80-летию со дня рождения академика А. Н. Барабошкина, Екатеринбург, 2005; Всероссийской интернет-конференции «Современные инновационные технологии и оборудование», Москва-Тула, 2006; Всероссийской конференции «Нефть и газ», направление: «фундаментальные исследования», Тюмень, 2002; межвузовской конференции «Вольтамперометрия и электроосаждение металлов», посвященной 75-летию д.х.н., профессора М. С. Захарова, Тюмень, 2004; конференциях ТюмГНГУ «Новые технологии нефтегазовому региону», Тюмень, 1998, 1999, 2006; международной конференции «Нефть и газ Западной Сибири», секция «химия и нефтехимия», Тюмень, 2013.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 28 печатных работ: 14 статей, из них 4 в рецензируемых научных изданиях, 12 тезисов докладов и два патента РФ.

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключается в участии совместно с руководителем в постановке задач и выборе объектов исследования. Результаты, представленные в работе, получены самим автором, либо при его непосредственном участии.

Объем и структура диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и библиографического списка из 216 наименований. Работа содержит 184 страницы, включая 45 рисунков, 7 таблиц и приложение.

Работа выполнена при финансовой поддержке департамента образования и науки Тюменской области (Приказ №1251/ОД от 09.12.2011).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дается краткое описание состояния вопроса, обоснованы актуальность и практическая ценность диссертационной работы, сформулированы научная новизна и цель исследований.

В **первой главе** приведен анализ научных достижений в области катализа адатомами при осаждении металлов и сплавов. Рассмотрены закономерности

процессов осаждения меди и сплавов ее с легкоплавкими металлами, а также состояние вопроса о влиянии условий осаждения на состав, структуру и свойства формируемых покрытий. Сформулированы задачи исследования.

Во **второй главе** приведено описание методов исследования, аппаратуры и методик эксперимента. В качестве основных электрохимических методов исследования применены методы прямой и инверсионной вольтамперометрии (ИВ) с линейной разверткой потенциала и импульсный потенциостатический методы на стационарных и вращающихся электродах из стеклоуглерода (СУ), платины, меди и стали. При изучении структуры, фазового и химического состава и свойств гальванических осадков применяли методы рентгеноструктурного анализа (РСА), растровой электронной микроскопии (РЭМ) в совокупности с рентгеноспектральным микронзондовым анализатором (РСМА), а также стандартные методы измерения микротвердости, внутренних напряжений, коррозионной стойкости и паяемости покрытий.

В **третьей главе** приведены результаты экспериментального изучения закономерностей начальных стадий электроосаждения меди из нитратных электролитов в присутствии ионов таллия. Исследовано взаимное влияние компонентов раствора в процессе катодного восстановления ионов меди из нитратных электролитов, приведено обоснование механизма каталитического влияния меди на побочную реакцию и объяснение аномального роста выхода по току меди с ростом кислотности.

На поляризационных кривых (ПК) катодного восстановления меди из слабокислых нитратных электролитов на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) из стеклоуглерода (СУ) (рисунок 1) регистрируются одна или две волны предельного тока в зависимости от концентрации ионов меди в растворе. Величина первого предельного тока I_1 стабилизируется при весьма малых концентрациях ионов меди, при этом происходит деполяризация катодной волны, достигающая 500 мВ при изменении $C_{Cu^{2+}}$ с 10^{-6} до 10^{-3} М, после чего появляется и растет с ростом $C_{Cu^{2+}}$ вторая волна предельного тока I_2 , предшествующая первой. Установлено, что предельный ток I_2 отвечает условиям электровосстановления меди по уравнению:



Величина регистрируемого предельного тока I_1 на 1,5-3 порядка больше расчетных предельных токов восстановления катионов меди (рисунок 2). Принимая во внимание известные сведения о протекании побочных реакций восстановления NO_3^- – ионов в области потенциалов электроосаждения меди, выдвинуто предположение, что волна тока I_1 при $C_{Cu^{2+}} \leq 10^{-3}$ М соответствует побочному процессу с участием NO_3^- и Cu^{2+} ионов.

Для установления природы первой катодной волны тока исследовано ее поведение в растворе фона без добавок ионов меди. Установлено, что 1 волна тока наблюдается при $pH \leq 4$ и только в присутствии NO_3^- - ионов. Величина I_1 предельного тока растет с ростом концентрации NO_3^- - ионов при постоянном значении pH.

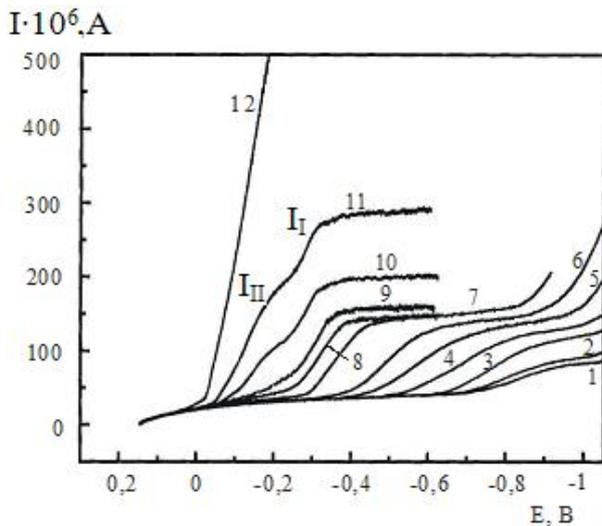


Рисунок 1. Катодные поляризационные кривые ВДЭ в растворе 0,1 М KNO_3 , $V=2$ мВ/с; $w=250$ об/мин, $\text{pH}=2,65$: E , В (нас.к.э.): $C_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}$, М: 1)0; 2) 10^{-6} ; 3) $5 \cdot 10^{-6}$; 4) 10^{-5} ; 5) $5 \cdot 10^{-5}$; 6) 10^{-4} ; 7) $5 \cdot 10^{-4}$; 8) $1 \cdot 10^{-3}$; 9) $2 \cdot 10^{-3}$; 10) $5 \cdot 10^{-3}$; 11) $1 \cdot 10^{-2}$; 12) $5 \cdot 10^{-2}$

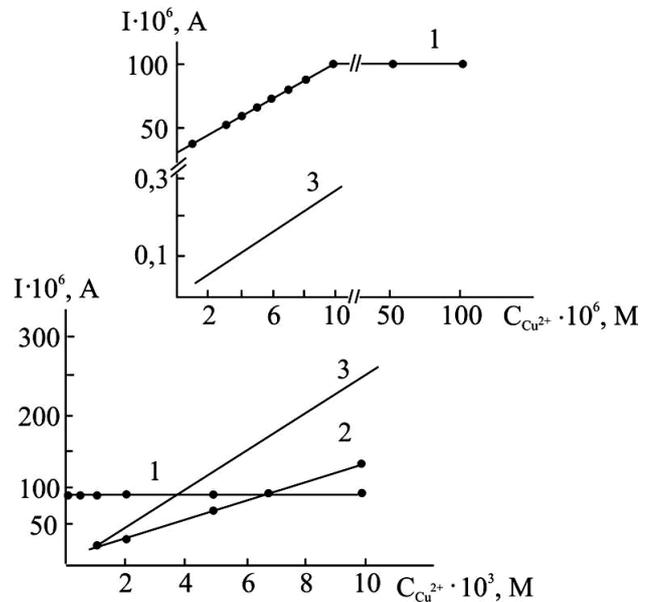


Рисунок 2. Зависимости катодных предельных токов I_I (кр.1) и I_{II} (кр.2) от концентрации ионов меди в растворе. Условия электролиза см. рис.1. Кр. 3 – расчетная для восстановления меди.

Эта зависимость наблюдается при условии $C_{\text{NO}_3^-} < C_{\text{H}_3\text{O}^+}$, а при $C_{\text{NO}_3^-} = 0,1$ М предельный ток слабо зависит от $C_{\text{NO}_3^-}$ и растет с уменьшением pH от 4 до 2. При увеличении концентрации фонового электролита катодный ток в исследуемом диапазоне потенциалов возрастает, что характерно для восстановления анионов. Отрицательный заряд частиц подтверждается расчетами по методу Фрумкина-Петрия. Этим же методом, а также на основании изучения влияния pH установлено, что в механизме восстановления анионов участвуют ионы гидроксония (H_3O^+). Исследованиями на ВДЭ определили порядок суммарной электродной реакции по NO_3^- ($p=1$) и H_3O^+ ($p=3$) ионам. Установлено, что предельный ток имеет диффузионно-кинетическую природу и в механизме электродной реакции проявляется предшествующая разряду гетерогенная химическая реакция, порядок которой по нитрат-ионам равен 0,5, а по ионам водорода 1. Кинетические параметры процесса полностью соответствуют известному механизму электрохимической реакции, рассмотренному в главе 1 и описываемому суммарным уравнением:

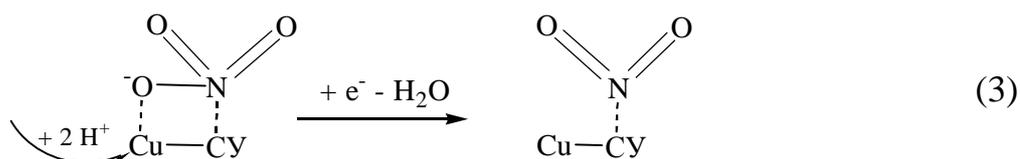


Для того, чтобы установить, в каком состоянии медь участвует в побочной реакции и как влияют условия электролиза и состав электролита на параметры основного и побочного процессов, исследованы закономерности формирования микроосадков меди на Cu электроде в условиях одновременного электровосстановления NO_3^- - ионов. Методом циклической вольтамперометрии

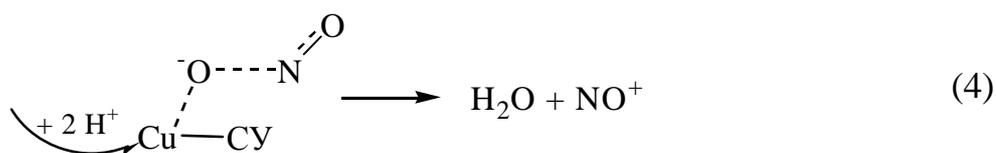
(ЦВА) и ИВ с накоплением установлено, что при малых концентрациях меди ($5 \cdot 10^{-7} - 10^{-4}$ М) её электроосаждение начинается с образования адсорбционного слоя и продолжается по механизму двумерного роста. При $C_{Cu^{2+}} \geq 10^{-3}$ М изменение энергетического состояния осадка соответствует формированию и росту трехмерных зародышей металла, при этом регистрируются предпики, соответствующие окислению слоя адатомов на растущем осадке меди.

Установлено, что предшествующая химическая реакция проявляется как лимитирующая стадия электровосстановления нитрат-ионов только в растворе KNO_3 , без добавок ионов меди. В присутствии ионов меди кинетический контроль реакции полностью снимается, зависимость предельного тока от скорости вращения электрода $\sqrt{\omega}$ линейна и экстраполируется в начало координат, что свидетельствует о его диффузионной природе. Сложение расчетных токов конвективной диффузии ионов H_3O^+ и Cu^{2+} дает полное совпадение с экспериментальной зависимостью предельного катодного тока от $\sqrt{\omega}$, что подтверждает независимость процессов восстановления Cu^{2+} и NO_3^- и участие меди в побочной реакции именно в форме адатомов (рисунок 3).

Данное сопоставление свидетельствует также об отсутствии ускоряющего влияния NO_3^- - ионов на реакцию катодного восстановления меди. Таким образом, доказано, что адатомы меди оказывают ускоряющее влияние на предшествующую гетерогенную химическую реакцию в механизме разряда нитрат-ионов. Совокупность установленных закономерностей указывает на возможный механизм процесса. На адатомах меди становится возможным быстрое одно-электронное восстановление NO_3^- до NO_2 с участием ионов H^+ по схеме:



с последующим замедленным электровосстановлением NO_2 до NO_2^- по известному механизму. С увеличением концентрации HNO_2 у поверхности катода процесс идет по автокаталитическому механизму, включающему ряд последовательных быстрых химических стадий, предшествующих разряду:



и далее, по известному механизму, - электровосстановление до NO_2^- . При увеличении $C_{Cu^{2+}}$ до 10^{-3} М смена природы электрода в результате образования осадка меди не меняет механизм побочной реакции. При этом активную роль в катализе играют адатомы меди на свежееосажденной медной поверхности.

При концентрации ионов меди выше 10^{-3} М, когда на катодных ПК (рисунок 1) появляется вторая волна предельного тока, предшествующая первой, проявляется конкурирующий характер основной и побочной реакций на поверхности электрода и выход по току меди резко снижается (рисунок 4), при этом с ростом кислотности раствора количество осажденной меди увеличивается.

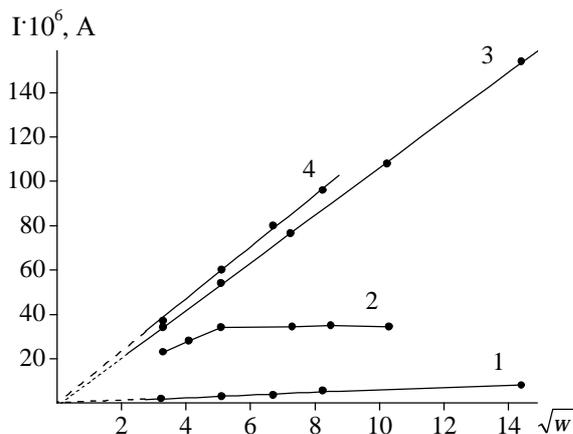


Рисунок 3. Зависимость предельных катодных токов от скорости вращения электрода: расчетные для $C_{Cu^{2+}} = 10^{-4}$ М (кр.1); предельные токи I_1 в 0,1 М KNO_3 при рН=3,15 в отсутствие (кр.2) и в присутствии 10^{-4} М Cu^{2+} (кр.4); расчетные для H_3O^+ при рН=3,15 (кр.3)

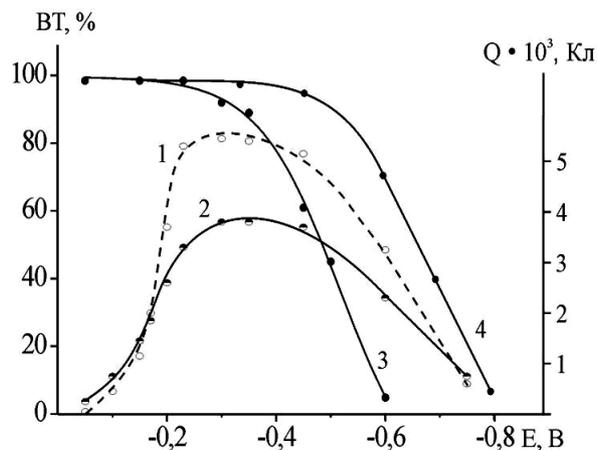


Рисунок 4. Зависимость количества осажденной меди Q (1,2) и выхода по току (BT,%) осадка меди (3,4) на СУ ВДЭ от потенциала осаждения из 0,1 М $KNO_3 + C_{Cu^{2+}} = 5 \cdot 10^{-3}$ М, рН: 2,3)3,15; 1,4) 2,65

Такой аномальный характер влияния рН на выход по току меди объясняется совместным участием в побочной реакции восстановления нитрат-ионов меди и протонов водорода. Снижение рН, ускоряя побочную реакцию, способствует высвобождению атомов меди и вхождению их в кристаллическую решетку, что и приводит в конечном итоге к росту выхода по току меди с ростом кислотности электролита.

Исследовано влияние ионов таллия на электроосаждение меди из нитратного электролита на электродах из СУ, меди и платины. Наблюдается значительная депполяризация катодного восстановления меди, а также значительный спад тока в области потенциалов восстановления нитрат-ионов (рисунок 5). Наибольшее депполяризующее влияние таллия проявляется на свежееосажденной медной поверхности и составляет около 150 мВ. При этом электроосаждение меди значительно ускоряется, чему соответствует рост пика тока анодного растворения осадка меди (рисунки 6,7). При потенциалах начала осаждения меди восстановления нитрат-ионов не происходит, выход по току меди близок к 100%, поэтому рост анодного пика не связан с влиянием побочной реакции. По данным РСМА, соосаждения таллия в этой области потенциалов не происходит. Область потенциалов на 500 мВ положительнее равновесного потенциала Tl^+/Tl . Таким образом, наблюдаемое явление имеет каталитическую природу.

Константа скорости восстановления меди в присутствии таллия растет в 5-10 раз (таблица 1).

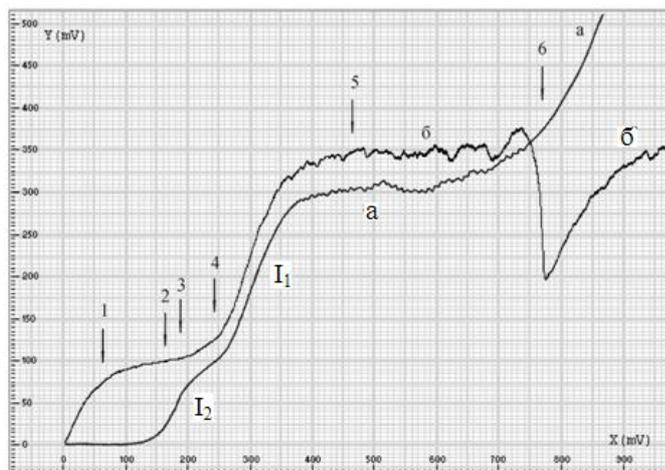


Рисунок 5. ПК свежесажженного медного ВДЭ на Pt подложке в 0,1 М KNO_3 , $\text{pH}=2,65$; $C_{\text{Cu}^{2+}}=5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; $C_{\text{Tl}^+}, \text{ М}$: а) 0; б) 10^{-3} ; \varnothing 1 мм; $\omega=250$ об/мин; $v=2$ мВ/с, $E_{\text{нач.}}=0,015$ В, (нас. к. э.). По оси ординат 100 мВ соответствует 20 мкА

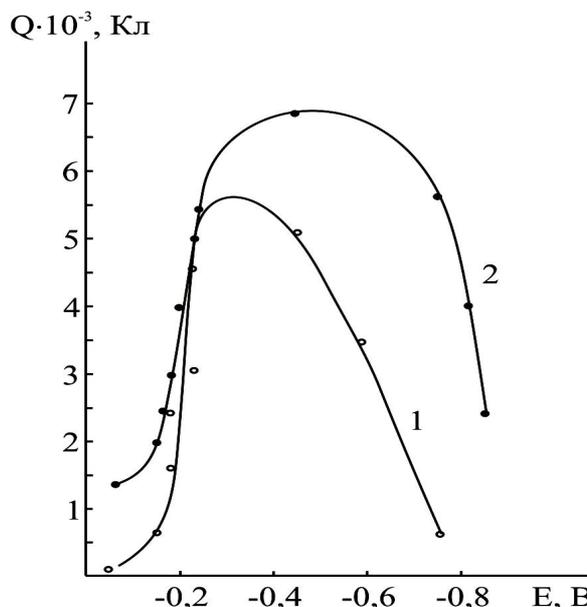


Рисунок 6. Зависимость количества электроосажденной меди Q на СУ ВДЭ из 0,1 М KNO_3 от потенциала электроосаждения E и присутствия ионов таллия в растворе. $C_{\text{Cu}^{2+}}=5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; $C_{\text{Tl}^+}, \text{ М}$: 1) 0; 2) 10^{-3} ; $\text{pH}=2,65$

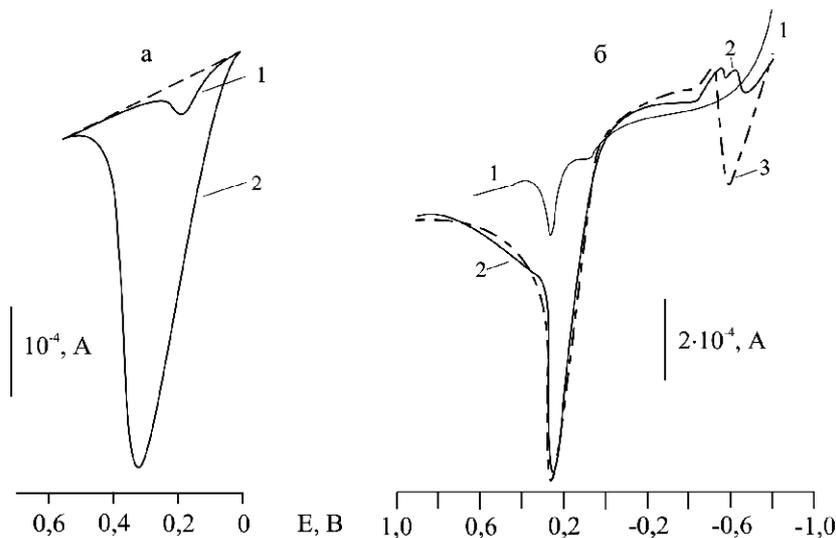


Рисунок 7. Анодные вольтамперограммы электрорастворения осадков меди с поверхности СУ-электрода в 0,1 М KNO_3 , $\text{pH}=3,15$. $C_{\text{Cu}^{2+}}=5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; $C_{\text{Tl}^+}, \text{ М}$: 1) 0; 2) 10^{-3} ; 3) $5 \cdot 10^{-3}$; $E_0, \text{ В}$ (нас. к. э.): а) -0,05; б) -0,8; $\tau_3=1$ мин.

При потенциалах спада тока на катодных ПК (рисунок 5, кр.б) происходит ускорение осаждения меди вследствие ингибирования побочной реакции,

наблюдается значительный рост выхода по току меди (количество электричества, соответствующего пику анодного растворения осадка меди, отнесенное к общему количеству электричества, пропущенного в катодном процессе, возрастает в этих условиях в десятки раз). Установлено, что ингибирование реакции восстановления нитрат-ионов наблюдается в области потенциалов формирования адатомов таллия. Рост количества осадка меди в условиях ингибирования побочной реакции показан на рисунке 6.

Таблица 1.
Константы скорости электрохимического восстановления Cu^{2+} из нитратных электролитов на СУ-электроде

№ кр.	E, В (нас.к.э.)	$C_{\text{Cu}^{2+}}$, М	C_{Tl^+} , М	k, м/с
1	-0,15	$5 \cdot 10^{-3}$	0	$4,6 \cdot 10^{-6}$
2	-0,15	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	$1,4 \cdot 10^{-5}$
3	-0,27	$5 \cdot 10^{-3}$	0	$2,9 \cdot 10^{-5}$
4	-0,27	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	$1,06 \cdot 10^{-4}$

Исследовано влияние ионов таллия на начальные стадии кристаллизации меди. По данным РЭМ, наблюдается принципиальное изменение структуры микроосадков меди в присутствии адатомов таллия, (рисунок 8).

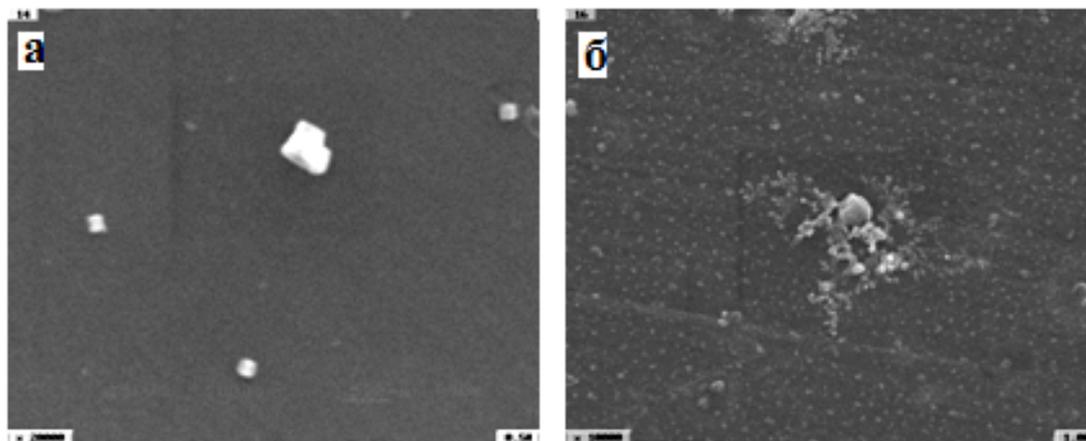


Рисунок 8. Медь на СУЭ, осажденная в двухимпульсном потенциостатическом режиме: а) электролит меднения; б) в присутствии адатомов таллия; $E_1 = -0,755$ В; $\tau_1 = 1$ с; $E_2 = +0,01$ В; $\tau_2 = 20$ мин.; шкала справа: а) 0,5мкм, б) 1,00мкм; степень увеличения: а) 20 000, б) 10 000

Значительные вариации дисперсности свидетельствуют о смене механизма зародышеобразования меди в присутствии таллия с мгновенного на прогрессирующий. Последний вывод подтверждают результаты исследований в импульсном потенциостатическом режиме. Вид потенциостатических кривых меняется в зависимости от потенциала импульса. При потенциалах импульса $-0,1 \div -0,18$ В, транзистенты тока имели растущий участок после характерного для зародышеобразования индукционного периода и последующий спад тока, на участке которого токи слабо зависели от потенциала.

На участках растущего тока зависимости в координатах $i - \tau^{1/2}$ линейны с наклоном, зависящим от потенциала, что в рамках использованной модели (Б. Шарифкер, Дж. Мостани) является подтверждением мгновенной нуклеации меди и последующего роста осадка, контролируемого диффузией. Рассчитано предельное число зародышей N_{∞} для ряда потенциалов в исследованном диапазоне, а по параметрам максимума тока - предельные числа центров нуклеации N_0 . В присутствии ионов таллия транзистенты тока с характерным максимумом регистрируются в области потенциалов $-0,18 \div -0,26$ В. На участке растущего тока зависимости линейны в координатах $i - \tau^{3/2}$, что характерно для прогрессирующего зародышеобразования. По уравнению для прогрессирующей нуклеации с диффузионным контролем роста рассчитаны кинетические параметры нуклеации. Как видно из рисунка 9, в присутствии таллия активируется поверхность катода и инициируется зародышеобразование меди.

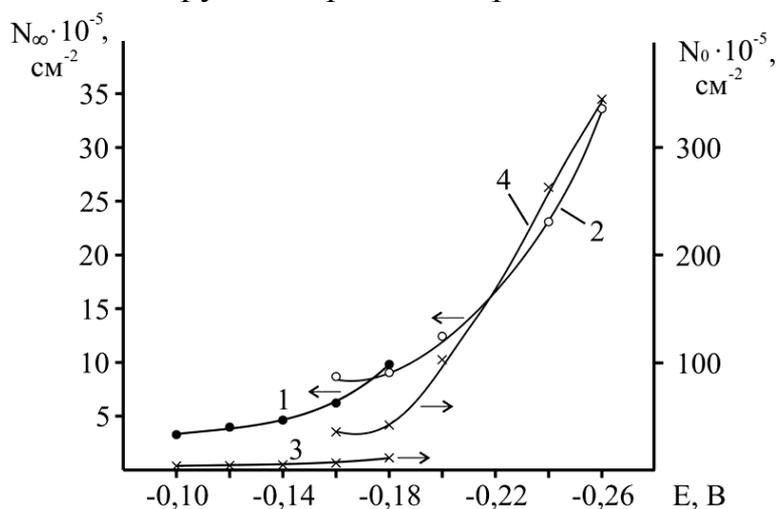


Рисунок 9. Влияние таллия на число активных центров (N_0) и максимальное число зародышей (N_{∞}) меди на СУ. Кр. 1,3 – медь, кр. 2,4 – в присутствии таллия

Рассмотрены особенности формирования гальванических покрытий меди в присутствии таллия до начала образования сплава медь-таллий на медных и стальных электродах (рисунок 10). Установлено, что при малых катодных поляризациях ($E = -0,05$ В) микрокристаллы меди формируются восстановлением из аморфных оксидных пленок, т.е. по твердофазному механизму, (рисунок 10-а), а не за счет внешней диффузии ионов меди к поверхности. Средний размер кристаллитов 100-200 нм. Это существенно отличает механизм начальных стадий формирования осадков меди на медных подложках от стеклоуглеродных, свободных от оксидных пленок меди (рисунок 8).

При добавлении ионов таллия в тех же условиях оксидный слой на меди не обнаруживается. Формируются отдельные зародыши меди, разрастающиеся в виде сферолитов диаметром 0,1-1,0 мкм, не имеющих регулярной формы поверхности (рисунок 10-б). В сплошных покрытиях при введении таллия в электролит меднения наблюдается изменение формы и размера структурных элементов, образующих микрорельеф поверхности меди. При потенциалах до пре-

дельного диффузионного тока меди снижается пористость осадков, уменьшается количество примесных включений (таблица 2), появляются зерна неправильной формы с кристаллографической огранкой, характерной для меди.

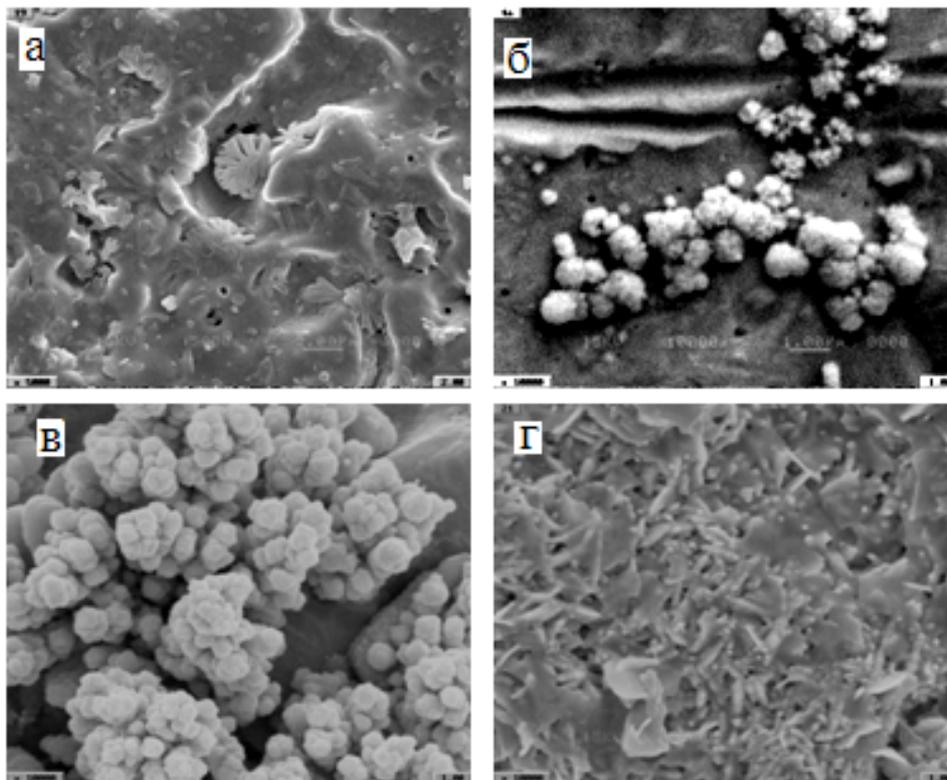


Рисунок 10. Микрофотографии осадков меди на медном ВДЭ из 0,1 М KNO_3 , pH 2,65, $C_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} = 5 \cdot 10^{-3}$ М; C_{TlNO_3} , М: а,в)0; б,г) 10^{-3} ; $\omega=250$ об/мин; $\tau_3=12$ мин; E_3 ,В а,б)-0,05; в)-0,23; г)-0,15; шкала справа: а)2,00, б-г)1,00мкм.

Таблица 2

Химический состав осадков (по данным РСМА)

Состав электролита, М	ф эл-да, В	Состав осадков, масс. %		
		Сu	Tl	O
$\text{Cu}^{2+} 5 \cdot 10^{-3}$	-0,755	81,32	0	18,68
$\text{Cu}^{2+} 5 \cdot 10^{-3} + \text{Tl}^+ 1 \cdot 10^{-3}$	-0,755	78,46	2,85	18,69
$\text{Cu}^{2+} 5 \cdot 10^{-3}$	-0,18	83,51	0	16,49
$\text{Cu}^{2+} 5 \cdot 10^{-3} + \text{Tl}^+ 1 \cdot 10^{-3}$	-0,18	98,14	0	1,86
$\text{Cu}^{2+} 5 \cdot 10^{-3}$	-0,45	80,03	0	19,97
$\text{Cu}^{2+} 5 \cdot 10^{-3} + \text{Tl}^+ 1 \cdot 10^{-3}$	-0,45	79,89	0	20,11

При потенциалах катода ниже -0,30 В, когда возрастает доля побочной реакции и выход по току меди начинает снижаться, появляются дендриты с осями 4 и 6 порядков, растет пористость осадка. Введение таллия в электролит меднения в этом случае приводит к увеличению скорости осаждения за счет подавления побочных реакций восстановления нитрат-ионов. Растет плотность осадка, уменьшается его пористость. При потенциалах, достаточных для спла-

вообразования, включение в осадок таллия сопровождается некоторым возрастанием общего количества примесных элементов (углерода, кислорода), что способствует формированию однофазной и дисперсной структуры покрытий (по данным РСА, - пересыщенного твердого раствора).

В четвертой главе приведены результаты исследований влияния таллия на электроосаждение меди из трилонатных электролитов. В присутствии Tl^+ обратимость процесса восстановления возрастает, предельный ток имеет диффузионную природу и достигается при меньших катодных перенапряжениях (рисунок 11).

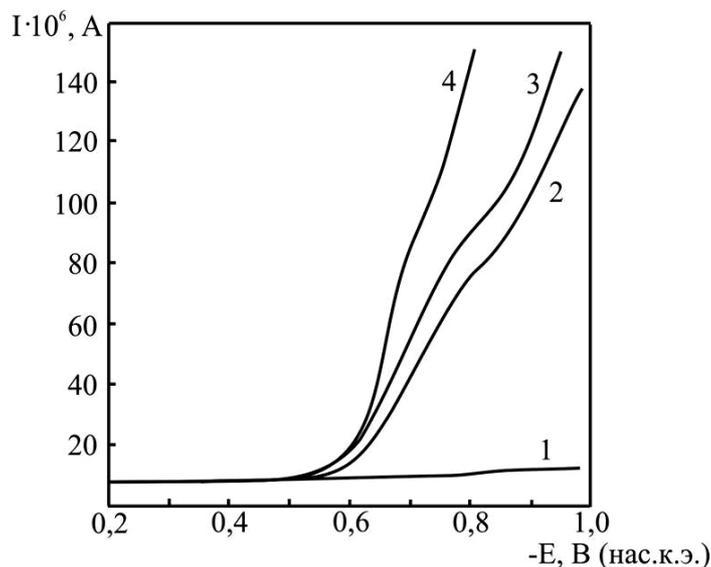


Рисунок 11. Катодные поляризационные кривые медного ВДЭ в растворе $0,5 \text{ M NaClO}_4 + 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ трилона Б, $\text{pH}=4$. C_{Tl^+} , М: 1,2) 0; 3) 10^{-5} ; 4) 10^{-4} , $\omega=2500$ об/мин; $v=2$ мВ/с, $C_{Cu^{2+}}$, М: 1) 0; 2-4) $5 \cdot 10^{-2}$

Установлено, что наблюдаемый эффект деполяризации приходится на область потенциалов формирования адатомов таллия. Анализ химического состава осадков показал, что при потенциале $-0,7 \text{ В}$ и выше соосаждения таллия не происходит. В присутствии адатомов таллия наблюдается значительное изменение формы и размера структурных элементов, образующих микрорельеф поверхности медных покрытий: структура осадков резко измельчается (рисунок 12 а,в), шероховатость и пористость снижаются, появляются кристаллиты неправильной формы, в некоторых случаях с кристаллографической огранкой. Исследовано влияние таллия на зародышеобразование меди. Анализ импульсных потенциостатических кривых и РЭМ микроосадков меди, полученных в двухимпульсном потенциостатическом режиме на СУ электроде, показало, что механизм зародышеобразования меди меняется с мгновенного на прогрессирующий, при этом количество зародышей значительно растет.

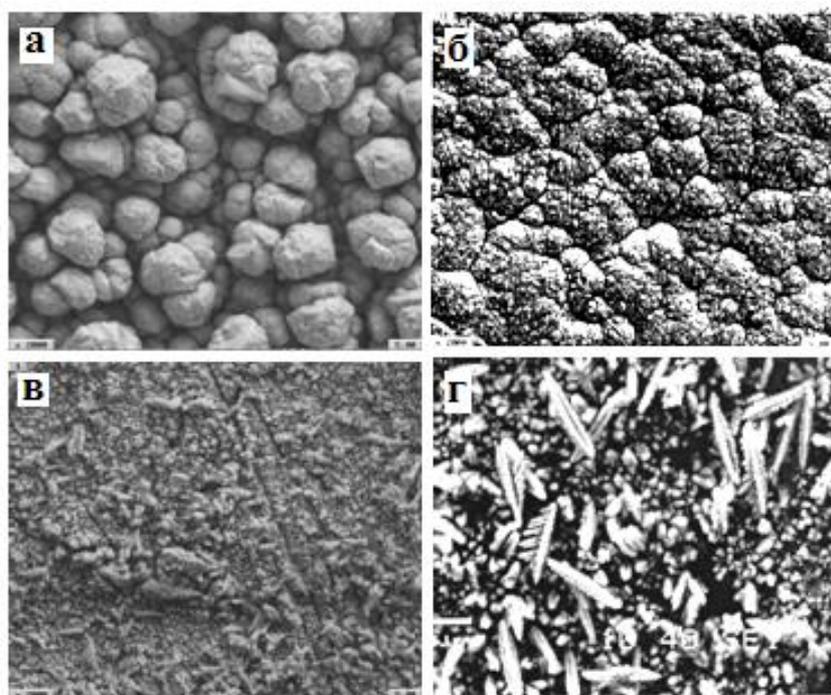


Рисунок 12. Микрофотографии осадков меди на медном ВДЭ из 0,5 М NaClO_4 + Трилон Б $5 \cdot 10^{-2}$, $\text{pH}=4,5$, $\tau_3=30$ мин; а,б) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2=5 \cdot 10^{-2}$ М, в,г) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2=5 \cdot 10^{-2}$ М + TINO_3 $1 \cdot 10^{-3}$; E_3 , В(нас.к.э.): -0,7 (а, в); -0,75 (б, г). Масштаб $\times 2000$

В пятой главе приведены результаты изучения влияния адатомов таллия на электроосаждение, структуру и свойства сплавов медь-таллий, полученных из трилонатных электролитов. Методом инверсионной вольтамперометрии изучен характер взаимодействия элементов в электроосажденных системах меди с легкоплавкими металлами в трилонатных электролитах. Проведенный рентгеноструктурный анализ бинарных осадков, полученных из трилонатных электролитов, подтвердил результаты вольтамперометрических исследований. Действительно, осадки Cu-Tl и Cu-Pb представляли собой твердые растворы замещения, а в бинарных системах Cu-Sn , Cu-Cd и Cu-Zn обнаружено, соответственно, наличие интерметаллических соединений состава CuSn , Cd_3Cu и CuZn_3 .

Методом электронной микроскопии изучены особенности начальных стадий электрокристаллизации сплавов меди с таллием и кадмием в зависимости от состава электролита. При совместном электроосаждении меди с таллием или кадмием преимущественно образуются зародыши округлой формы, причем их число на поверхности катода всегда больше, чем в случае кристаллизации чистой меди. Благодаря поверхностной активности адатомов таллия и кадмия на поверхности растущего осадка меди, они становятся новыми центрами кристаллизации на поверхности растущих кристаллов меди. Это приводит к росту дисперсности осадка, упрочнению покрытий, увеличению микротвердости. В условиях сплавообразования (рисунок 12-г) осадки медь-таллий характеризуются наличием двух форм роста структурных элементов: вместе с мелкими глобулярными зернами образуются более крупные дендриты с длиной ствола до

10-15 мкм, и осью симметрии 4-го порядка. Это свидетельствует о смене механизма роста осадков и увеличении скорости осаждения меди к отдельным центрам кристаллизации. РСМА установлено, что наблюдаемые дендриты представляют собой фазу чистой меди, в то время как мелкозернистая фаза содержит 1,1-2,6 % таллия и, по данным РСА, представляет собой пересыщенные твердые растворы последнего в меди и кристаллизуется с ГЦК-решеткой меди. Период решетки с увеличением содержания легирующего компонента в сплаве возрастает от 0,3609 нм (чистая медь) до 0,3625 нм. С ростом перенапряжения содержание таллия в фазе твердых растворов возрастает, достигая 7,5%. Электрохимическое легирование медных осадков таллием приводит к измельчению структуры, сглаживанию поверхностного рельефа и упрочнению получаемых покрытий, повышению паяемости и коррозионной стойкости в кислых средах, снижению пористости, шероховатости и внутренних напряжений (рисунок 13).

Внутренние напряжения растяжения в осадках уменьшаются с ростом потенциала катода. Снижение уровня внутренних напряжений, очевидно, связано с тем, что таллий, имеющий больший атомный радиус, чем медь, включаясь в её решётку, компенсирует деформации, связанные с напряжениями растяжения. Скорость коррозии сплава в кислой среде снижается с увеличением содержания таллия. Это связано, вероятно, и с высоким перенапряжением водорода на таллии, и с его коррозионной стойкостью в разбавленной серной кислоте. В температурном диапазоне 100-180°C регистрируется экзотермический эффект, очевидно, соответствующий распаду твердого раствора. В исследуемых сплавах на начальных стадиях отжига электросопротивление растет.

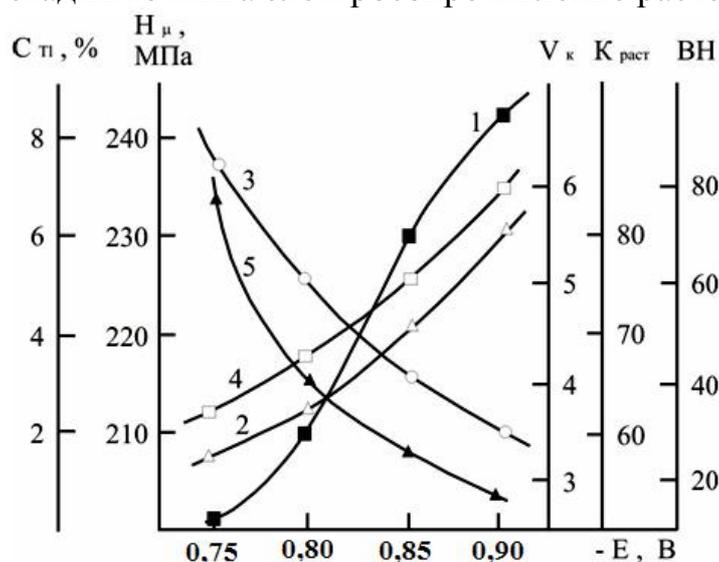


Рисунок 13. Зависимость химического состава (1), микротвердости (2), скорости коррозии (3), паяемости (4) и внутренних напряжений (5) сплава Cu-Tl от потенциала катода

Период решетки начинает уменьшаться одновременно с электросопротивлением, в момент, когда на дифрактограмме осадка, отожженного при 180-200°C, появляются рефлексы второй фазы. При меньшей степени пересыщения твердого раствора таллия в меди, температура его распада повышается. Это связано с тем, что образование новой фазы происходит через зонную стадию,

т.е. мелкодисперсным выделениям фазы предшествует формирование кластеров. Отжиг в течение 1ч при 400°С приводит к образованию двухфазной системы, состоящей из кристаллов чистой меди и таллия. Разработаны электролиты для электроосаждения покрытий сплавами медь-таллий и медь-кадмий с улучшенными показателями качества, новизна которых подтверждена патентами РФ.

ВЫВОДЫ

1. Участие адатомов меди в побочной реакции замедляет электровосстановление меди из нитратных электролитов и объясняет аномальный рост выхода по току меди в условиях эксперимента на $10 \div 70$ %.
2. Впервые показано, что в механизме каталитического восстановления нитрат-ионов адатомы меди ускоряют предшествующую разряду гетерогенную химическую реакцию, полностью снимая ее лимитирующее влияние.
3. Впервые доказано, что природа ускоряющего влияния таллия на электроосаждение меди из нитратных электролитов зависит от потенциала и состава электролита:
 - при потенциалах начала осаждения меди таллий увеличивает константу скорости электровосстановления меди в 3 - 5 раз;
 - в области потенциалов формирования адатомов таллия ускорение электроосаждения меди связано с ингибированием восстановления нитрат-ионов, при этом рост выхода по току меди достигает 90%, а соосаждения таллия не происходит.
4. Доказано, что в присутствии адатомов таллия поверхность электрода значительно активизируется, механизм зародышеобразования меди меняется с мгновенного на прогрессирующий, число центров нуклеации возрастает в 10 - 30 раз, а соосаждения таллия не происходит. Данная закономерность наблюдается как в нитратных, так и в трилонатных электролитах.
5. Введение в электролит меднения ионов таллия изменяет форму и размер геометрических элементов, образующих микрорельеф поверхности осадков меди: дисперсность осадков резко возрастает, шероховатость и пористость снижаются (на 41 и 30 % , соответственно).
6. В условиях электроосаждения сплава медь-таллий из трилонатных электролитов образуется мелкозернистая фаза осадков, представляющая собой пересыщенные твердые растворы замещения, содержащие до 7,5 % таллия в меди. При образовании сплава измельчается структура осадка, средний размер зерна уменьшается в 10 и более раз, сглаживается поверхностный рельеф, повышается прочность, паяемость и коррозионная стойкость в кислых средах. Внутренние напряжения растяжения в осадках уменьшаются в среднем в 4 раза.
7. На основании проведенных исследований разработаны трилонатные электролиты для электроосаждения плотных светлых покрытий сплавами медь-таллий и медь-кадмий с повышенной коррозионной стойкостью и получены патенты на изобретения.

Основные публикации по теме диссертации:

Статьи в рецензируемых научных изданиях

1. Муслимова А.В. Инверсионно-вольтамперометрическое изучение особенностей формирования субмонослойных осадков таллия на серебряном и медном электродах / Т.Е. Иванова, А.В. Муслимова, В.В. Черепянский, М.С. Захаров // Труды Казанского ун-та «Электрохимические и кинетические методы в химии». – Казань. – 2000. - С. 178-180.
2. Муслимова А.В. Инверсионно-вольтамперометрическое изучение взаимодействий элементов в электроосажденных сплавах на основе меди / В.В. Поветкин, М.С. Захаров, Т.Е. Иванова, А.В. Муслимова // Электрохимия. - 2003. - Т.39. - № 7. - С. 907-909.
3. Муслимова А.В. Электрокаталитическое восстановление нитрат-ионов при электроосаждении меди / Т.Е. Иванова, А.В. Муслимова // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. – 2008. - Т.51. - № 3. - С. 54-58.
4. Исмагилова А.В. Каталитическое влияние таллия на электровосстановление Cu (II) из нитратных электролитов / Т.Е. Иванова, А.В. Исмагилова // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. – 2013. - Т.56. - № 1. - С. 35-39.

Публикации в сборниках научных трудов и конференций

5. Поветкин В.В. Разработка безцианистых электролитов осаждения металлов и сплавов / В.В. Поветкин, Р.Р. Муслимов, А.В. Ведерникова // В сб. трудов ТГУ «Безопасность жизнедеятельности в Сибири и на крайнем Севере». - Тюмень. - 1997. - Т.1. - С.90-91.
6. Иванова Т.Е. Совместная электрокристаллизация меди с кадмием и индием / Т.Е. Иванова, В.В. Поветкин, А.В. Ведерникова // Тез. Докл. XVII научно-техн. Конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Новые технологии нефтегазовому региону». – Тюмень. – 1998. - С.97-98.
7. Захаров М.С. Особенности электрохимического поведения меди, кобальта и никеля в трилонатных растворах/М.С. Захаров, В.В. Поветкин, О.В. Девяткова, А.В. Ведерникова //В сб. трудов ТюмГНГУ «Химия и хим. технология». – Тюмень. – 1998. - С.3-14.
8. Поветкин В.В. Кинетика электровосстановления меди в сульфатных и трилонатно-сульфатных электролитах / В.В. Поветкин, Т.Е. Иванова, М.С. Захаров, А.В. Ведерникова // В сб.: «Научные проблемы Западно-Сибирского нефтегазового региона». – Тюмень. – 1999. - С.19.
9. Поветкин В.В. Инверсионно-вольтамперометрическое изучение взаимодействий в электроосажденных сплавах на основе меди / В.В. Поветкин, Муслимов Р.Р., Т.Е. Иванова, М.С. Захаров, А.В. Ведерникова // В сб.: «Электрохимические методы анализа». V Всеросс. конф. – Москва. – 1999. - С.180-181.
10. Иванова Т.Е. Электрохимическое поведение адатомов таллия на медном электроде / Т.Е. Иванова, А.В. Муслимова // В. сб.: «Научная молодежь XXI века». Конференция молодых ученых СУРГУ 20-21 апр. - 2001.
11. Иванова Т.Е. Вольтамперометрическое поведение катионов меди в присутствии ионов свинца / Т.Е. Иванова, М.С. Захаров, А.В. Муслимова, Н.А. Шашевская // В сб.: Нефть и газ: проблемы недропользования, добычи и транспортировки.– Тюмень. – 2002. - С. 244.
12. Иванова Т.Е. Электрокаталитические процессы при электроосаждении меди из нитратных электролитов в присутствии катионов таллия / Т.Е. Иванова, М.С. Захаров, А.В. Муслимова, Т.Л. Мокина // В сб.: Нефть и газ: проблемы недропользования, добычи и транспортировки.– Тюмень. – 2002. - С.66.
13. Поветкин В.В. Электроосаждение нанокристаллических сплавов. / В.В. Поветкин, Т.Е. Иванова, А.В. Муслимова // Тез. докл. XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Казань. – 2003. - С. 355.
14. Поветкин В.В. Особенности электрокристаллизации меди с легкоплавкими металлами / В.В. Поветкин, Т.Е. Иванова, А.В. Муслимова // В сб.: статей Всероссийской научно-практич. конфер. «Прогрессивная технология и вопросы экологии в гальванотехнике и производстве печатных плат». – Пенза. – 2004. - С.80-82.

15. Иванова Т.Е. О природе предельных токов при электровосстановлении меди из нитратных электролитов / Т.Е. Иванова, А.В. Муслимова // В сб.: межвуз. научн. конф. «Вольтамперометрия и электроосаждение металлов», посвященная 75-летию М.С. Захарова. – Тюмень. – 2004. - С.26-36.
 16. Поветкин В.В. Электроосаждение и свойства сплавов медь-кадмий из трилонатного электролита / В.В. Поветкин, Т.Е. Иванова, А.В. Муслимова // В сб.: межвуз. научн. конф. «Вольтамперометрия и электроосаждение металлов», посвященная 75-летию М.С. Захарова. – Тюмень. – 2004. - С.48-53.
 17. Иванова Т.Е. Электродокаталитические процессы при электровосстановлении меди и сплавов медь-таллий из нитратных электролитов / Т.Е. Иванова, А.В. Муслимова//В сб. «Современные аспекты электрокристаллизации металлов». Всеросс. конф., посв. 80-летию со дня рожд. академика А.Н.Барабошкина. – Екатеринбург. – 2005. - С. 25-26.
 18. Поветкин В.В. Электроосаждение металлов и сплавов из трилонатных электролитов / В.В. Поветкин, Т.Е. Иванова, А.В. Муслимова, В.В. Черепянский // В сб.: «Современные инновационные технологии и оборудование». Докл. Всеросс.научно-техн. конф. - Москва – Тула. – 2006. - С. 106-107.
 19. Поветкин В.В. Электроосаждение меди из трилонатного электролита в присутствии Тl(I) / В.В. Поветкин, Т.Е. Иванова, А.В. Муслимова // В сб.: «Современные инновационные технологии и оборудование». Докл. Всеросс.научно-техн. конф. - Москва – Тула. – 2006. - С. 109-110.
 20. Муслимова А.В. Электроосаждение меди в присутствии адатомов таллия / А.В. Муслимова, Т.Е. Иванова // В сб.: «Новые технологии – нефтегазовому региону». Материалы научно-практ. конф. аспирантов и молодых ученых. - Тюмень. – 2006. -С.45-46.
 21. Иванова Т.Е. Влияние таллия на электроосаждение меди из трилонатного электролита / Т.Е. Иванова, А.В. Муслимова, В.В. Поветкин // В сб.: научные труды сотрудников и преподавателей ТИ ТюмГНГУ. – Тюмень. – 2006. - № 1. - С. 41-46.
 22. Муслимова А.В. Закономерности формирования адатомов таллия на медном электроде / А.В. Муслимова, Т.Е. Иванова // В сб.: научные труды сотрудников и преподавателей ТИ ТюмГНГУ. – Тюмень. – 2006. - № 1. - С. 46-51.
 23. Иванова Т.Е. Электроосаждение меди из нитратных электролитов в условиях электрокатализа / Т.Е. Иванова, А.В. Исмагилова // В сб: Нефть и газ Западной Сибири. Материалы Международной научно-технической конференции, посвященной 55-летию Тюменского государственного нефтегазового университета.– Тюмень. – Т. III. – 2011. – С. 183.
 24. Поветкин В.В. Особенности электрокристаллизации и свойства сплавов меди с легкоплавкими металлами / В.В. Поветкин, Т.Е. Иванова, А.В. Исмагилова // В сб: Нефть и газ Западной Сибири. ТюмГНГУ. – Тюмень. – Т. III. – 2011. - С. 69.
 25. Иванова Т.Е. Начальные стадии электрокристаллизации меди в присутствии адатомов таллия и свинца / Т.Е. Иванова, А.В. Исмагилова // В сб.: Нефть и газ Западной Сибири. Материалы Международной научно-технической конференции, посвященной 50-летию Тюменского индустриального института. – Тюмень. – 2013. - Т. V. - С. 167.
 26. Поветкин В.В. Процессы текстурирования в электроосажденной меди и ее сплавов / В.В. Поветкин, Т.Е. Иванова, А.В. Исмагилова // В сб.: Нефть и газ Западной Сибири. ТюмГНГУ. – Тюмень. – 2013. - Т. V. – С. 171.
- Патенты РФ*
27. Пат. № 2172361 Российская Федерация, МПК С25D3/00. Электролит для осаждения сплава медь-таллий / Поветкин В.В., Иванова Т.Е., Муслимова А.В.; заявитель и патентообладатель Тюм. гос. нефт. ун-т. ; заявл. 12.10.99; опубл. 20.08.01 – 6 с.
 28. Пат. № 2135645 Российская Федерация, МПК С25D3/00. Электролит для осаждения сплава медь-кадмий / Поветкин В.В., Иванова Т.Е., Ведерникова А.В. ; заявитель и патентообладатель тюм. гос. нефт. ун-т. ; заявл. 24.02.98; опубл. 27.08.99 – 6 с.