

## ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 544.654.2:669.387

### КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КАТОДНОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕДИ ИЗ НИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

**А. А. Правда, Т. С. Лукашук, В. И. Ларин, А. П. Радченкова**

Исследованы кинетические закономерности и механизм электроосаждения меди из растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  с добавками  $\text{HNO}_3$ . Показано, что осаждение меди идёт через образование  $\text{Cu}^+$ . Лимитирующей является стадия диффузии ионов  $\text{Cu}^+$  от поверхности электрода. Установлено, что катодный выход меди по току уменьшается с увеличением концентрации  $\text{HNO}_3$ . Это объясняется протеканием на катоде побочных реакций восстановления  $\text{NO}_3^-$ -ионов и растворения меди в азотной кислоте. Определены оптимальные условия получения качественных медных осадков.

**Ключевые слова:** медь, электроосаждение меди, нитратные электролиты меднения, лимитирующая стадия, механизм осаждения.

#### Введение

С развитием современной металлообрабатывающей промышленности и непрерывным ростом ассортимента изделий из металлов постоянно расширяется область применения электролитических медных покрытий. Одновременно повышаются требования, предъявляемые к технологии электроосаждения меди и к физико-химическим свойствам получаемых осадков. Для успешного решения новых задач, выдвигаемых перед современной гальванотехникой, необходимо наметить пути эффективной интенсификации и автоматизации гальванических процессов, а также разработать эффективную экологически чистую технологию нанесения медных покрытий, обладающих особыми заранее заданными свойствами. Естественно, что для оптимизации условий проведения процесса нужно знать особенности электрохимического поведения меди в системах разной природы. Перспективными в плане создания новых экологически чистых технологий нанесения медных покрытий являются нитратные электролиты. Однако серьезным препятствием для эффективного их использования является ограниченность сведений о механизме реакций, протекающих при выделении меди, а также о взаимосвязи между кинетикой процессов и свойствами осаждаемых покрытий. В литературе представлен большой массив данных по кинетике осаждения, структуре и свойствам медных покрытий, осаждаемых из сульфатных и перхлоратных [1–3], пирофосфатных [4], цитратных [5], виннокислосульфатных [6] и других электролитов, однако на их основании нельзя выявить никаких корреляций, поскольку зачастую исследования проводились в разных экспериментальных условиях.

Группой киевских ученых во главе с Л. И. Антроповым [7] обнаружено, что в нитратном электролите меднения (НЭМ) предельные токи осаждения меди в 2-5 раз больше, чем в сульфатных электролитах при том же значении pH и концентрации ионов меди, что связано с миграционным массопереносом ионов меди, скорость которого для 2-1 зарядного электролита в 1.5 раза выше, чем для бинарного. Авторы утверждают, что для разработки ускоренных способов гальванопластического формирования медных покрытий весьма перспективными можно считать нитратные растворы меднения.

Авторами [8] показано, что в электролитах меднения на основе нитратов можно достичь значительно большей скорости выделения меди, чем при использовании других кислых растворов (сернокислых, борфтористых, кремнефтористых). Однако электролитические осадки меди, выделенные из нитратного электролита, не содержащего свободной кислоты, отличаются повышенной хрупкостью, которая выявляется при небольшой толщине. Следует отметить, что эти исследования проводились в высококонцентрированных растворах нитратов.

**Целью** нашей работы явилось изучение механизма и кинетических закономерностей электроосаждения медных покрытий из нитратных электролитов низкой концентрации.

**Методика.** Базовые рабочие растворы содержали 0.125 моль/дм<sup>3</sup> Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и HNO<sub>3</sub> следующих концентраций: 0.25 моль/дм<sup>3</sup> (рН 0.9), 0.03 моль/дм<sup>3</sup> (рН 1.5) и 0.01 моль/дм<sup>3</sup> (рН 1.8). Растворы готовили из реактивов квалификации «хч» и «чда» на дважды дистиллированной воде.

Электролиз проводили в электролитической ячейке, объём растворов – 10<sup>-2</sup> дм<sup>3</sup>. Продолжительность опытов 30-60 минут, электролит перемешивали с помощью магнитной мешалки. Поляризационные измерения в различных режимах проводились на потенциостате ПИ-50-1 с программатором ПР-8. В качестве катодов и анодов служили медные пластины марки М-1 разной толщины. Перед электролизом медные пластины подвергали травлению в концентрированной азотной кислоте и механической шлифовке. Рабочая поверхность катодов составляла (8.75–11.75)·10<sup>-2</sup> дм<sup>2</sup>, нерабочую часть поверхности изолировали клеем БФ-2. Отношение поверхности анода к поверхности катода ~ 2:1.

Эффективность электролиза оценивали рядом факторов, к которым относятся: сила тока, напряжение, выход по току. Учёт фактического массопереноса меди проводили методом определения выходов по току (*BT*) по формуле:

$$BT = \frac{\Delta m}{\Delta m_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $\Delta m$  – количество практически выделившегося металла;  $\Delta m_0$  – количество металла, которое должно выделиться согласно закону Фарадея:

$$m = \frac{I\tau}{F} \cdot \frac{M}{z}, \quad (2)$$

$$\Delta m_0 = \frac{A}{z \cdot F} Q, \quad (3)$$

где  $Q$  – количество электричества, Кл;  $\tau$  – время, с;  $I$  – сила тока, А;  $F = 96500$  – число Фарадея;  $M$  – молярная масса вещества;  $A$  – атомная масса металла;  $z$  – количество электронов.

Количество практически выделившегося металла определяли гравиметрически. Скорость осаждения металла определяли по величине катодной плотности тока. Количество электричества, пропущенного через электролит, определяли с помощью медного кулонометра. Контроль содержания азотсодержащих компонентов раствора после электролиза проводили спектрофотометрически согласно методике, приведенной в [9].

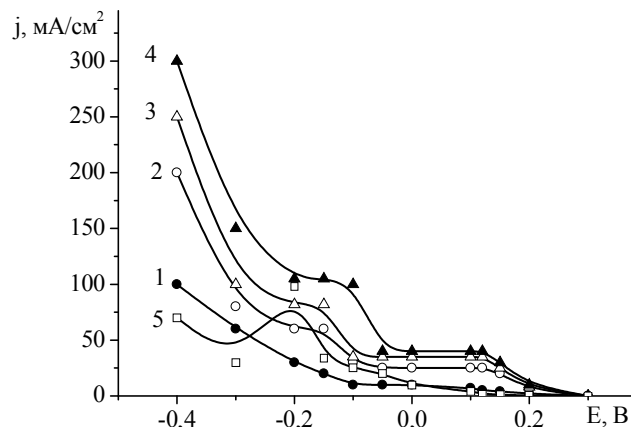
**Результаты опытов и их обсуждение.** Для выяснения общих закономерностей электролитического восстановления меди из нитратных растворов по данным гальваностатических поляризационных кривых были построены вольтамперные зависимости катодной поляризации медного электрода в растворах Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с добавками различных количеств HNO<sub>3</sub>, а также в растворе HNO<sub>3</sub> (рис. 1). Как видно из представленных данных особенностью катодного выделения меди является наличие двух площадок предельного тока в присутствии азотной кислоты. Идентичный ход кривых во всех электролитах, содержащих HNO<sub>3</sub>, дает возможность выделить общие закономерности катодного процесса.

В области потенциалов 0.3÷0.12 В, соответствующей началу катодной поляризации, наблюдается монотонное возрастание величины тока при смещении потенциала в область отрицательных значений. Согласно диаграмме Пурбе [10, с. 787, 788] указанная область потенциалов соответствует устойчивому состоянию иона одновалентной меди Cu<sup>+</sup>. Это согласуется также с данными многих авторов [11, 12], которыми зафиксировано наличие соединений одновалентной меди при ее электроосаждении.

Следует отметить, что в указанной области потенциалов выход по току Cu меньше 100 %. Сопоставление данных скорости процесса химического растворения в 0.125 моль/дм<sup>3</sup> Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 0.25 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> с установленными выходами по току показывает, что уменьшение  $BT_{\text{к}}(\text{Cu})$  приблизительно соответствует количеству химически растворившейся меди во время опыта.

При потенциалах от +0.12 до -0.05 В ток достигает предельного значения. В области потенциалов (-0.05)÷(-0.1) В происходит дальнейший рост тока, после чего в интервале потенциалов (-0.1)÷(-0.25) В наблюдается вторая площадка предельного тока, связанная, вероятнее всего, с

восстановлением  $\text{NO}_3^-$ -ионов, поскольку на кривых без добавления азотной кислоты эта площадка отсутствует (см. рис. 1, кривая 1), а в растворе  $\text{KNO}_3$ , не содержащем ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в указанной области потенциалов наблюдается максимум плотности тока (см. рис. 1, кривая 5). Дальнейшее увеличение тока на поляризационной кривой связано с выделением водорода.



**Рисунок 1.** Вольтамперные зависимости катодной поляризации медного электрода: 1, 2, 3, 4 – в растворах 0.125 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  с добавками  $\text{HNO}_3$  (моль/дм<sup>3</sup>): 1 – 0; 2 – 0.01; 3 – 0.03; 4 – 0.25, 5 – 0,1 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{KNO}_3$ .

Как известно, в зависимости от природы лимитирующей стадии связь между скоростью процесса в единицах плотности тока ( $j$ ) и величиной поляризации ( $\Delta E$ ) выражается одним из следующих уравнений [13], которые могут быть представлены в виде линейных зависимостей в соответствующих координатах:

- для концентрационной поляризации

$$j = j_{np} \cdot -\frac{1}{c} \exp\left(-\frac{zFE}{RT}\right), \quad (4)$$

$$-\Delta E = a + b \lg \frac{j}{j_{np}}, \quad (5)$$

где  $a = \frac{2,3RT}{zF} \lg c$ ,  $b = -\frac{2,3RT}{zF}$ ;

- для затруднений на стадии разряда

$$j = z \cdot F \cdot k \cdot c \cdot \exp\left(-\frac{\beta zFE}{RT}\right), \quad (6)$$

$$-\Delta E = a + b \lg j, \quad (7)$$

где  $a = \frac{2,3RT}{\beta zF} \lg zFkc$ ,  $b = -\frac{2,3RT}{\beta zF}$ ;

- для смешанной кинетики

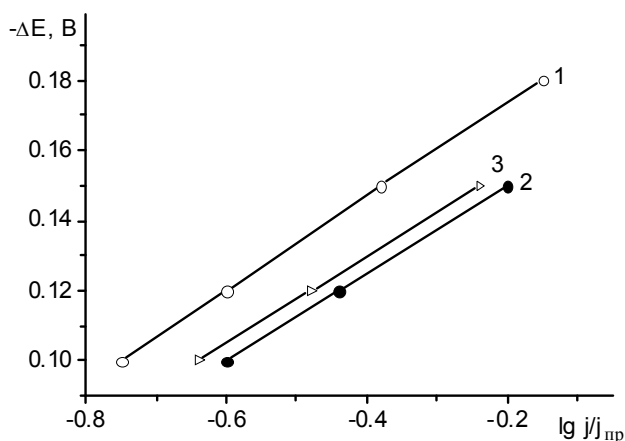
$$j = z \cdot F \cdot k_1 \cdot c \cdot \left(1 - \frac{j}{j_{np}}\right) \exp\left(-\frac{\beta zFE}{RT}\right), \quad (8)$$

$$-\Delta E = a + b \lg \frac{j \cdot j_{np}}{j_{np} - j}, \quad (9)$$

где  $a = \frac{2,3RT}{\beta zF} \lg zFkc$ ,  $b = -\frac{2,3RT}{\beta zF}$ ,

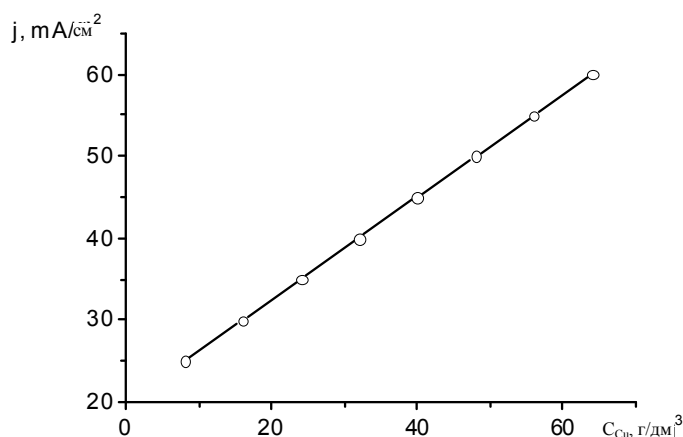
где  $a$  и  $b$  – константы линейных уравнений;  $c$  – концентрация раствора;  $j_{np}$  – предельное значение плотности тока;  $k$  – константа скорости химической реакции;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $F$  – число Фарадея;  $z$  – число электронов, участвующих в электродной реакции;  $\beta$  – коэффициент переноса электродной реакции;  $E$  – потенциал электрода.

Были построены кривые катодной поляризации медного электрода в растворах  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  с добавками  $\text{HNO}_3$  в координатах  $-\Delta E - \lg j$ , криволинейный характер которых позволил сделать вывод о том, что в данном случае рассматриваемый процесс не может быть лимитирован чисто электрохимическим контролем. Обработка результатов поляризационных измерений в координатах концентрационной кинетики на первом участке подъема тока показала, что в области потенциалов  $(-0.3) \div (-0.1)$  В зависимость  $-\Delta E - \lg \frac{j}{j_{np}}$  является прямолинейной (рис. 2), что согласно общим закономерностям электрохимической кинетики характерно для лимитирующей стадии диффузии.

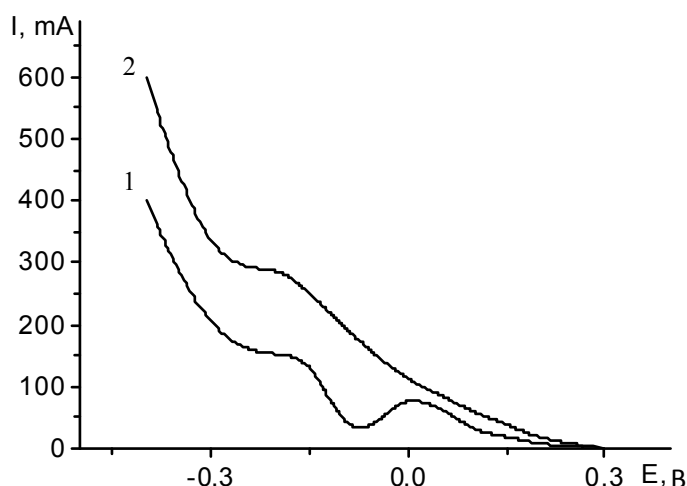


**Рисунок 2.** Кривые катодной поляризации медного электрода в координатах концентрационной кинетики в растворах  $0.125 \text{ моль/дм}^3 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$  с добавками  $\text{HNO}_3$  ( $\text{моль/дм}^3$ ): 1 – 0; 2 – 0.01; 3 – 0.03.

Зависимость величины предельного тока от концентрации меди (рис. 3) и от перемешивания (рис. 4) позволяет также высказать предположение, что кинетика реакции электровосстановления меди определяется диффузионным контролем.



**Рисунок 3.** Зависимость величины предельного тока  $j_{np}$  от концентрации ионов меди в растворе. Концентрация  $\text{HNO}_3$  –  $0.01 \text{ моль/дм}^3$ .



**Рисунок 4.** Потенциодинамические поляризационные кривые, полученные на медном электроде в электролите, содержащем 0.125 моль/дм<sup>3</sup> Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и 0.25 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>: 1 – без перемешивания; 2 – с перемешиванием. Скорость изменения потенциала  $\nu = 20$  мВ/с.

Для проверки этого предположения был использован метод потенциостатической хроноамперометрии, предложенный Х. Геришером и В. Фильштихом и разработанный А. И. Оше [14].

Х. Геришер и В. Фильштих показали, что при смешанном контроле процесса зависимость тока от времени выражается уравнением:

$$j(\tau) = I_{\kappa}(\Delta E) \xi(Q\sqrt{\tau}), \quad (10)$$

где  $\tau$  – время, отсчитанное от момента переключения потенциала;  $I_{\kappa}(\Delta E)$  – ток в отсутствие концентрационной поляризации;  $\xi(Q\sqrt{\tau})$  – дополнительная функция ошибок, которая определяется по уравнению:

$$\xi(Q\sqrt{\tau}) = \operatorname{erfc}(Q\sqrt{\tau}) \exp(Q\sqrt{\tau})^2 \quad (11)$$

$Q$  в аргументе этой функции определяется выражением:

$$Q = K_s D_{ox}^{-1/2} \exp\left(-\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \Delta E\right) + K_s D_{red}^{-1/2} \exp\left(\frac{\beta \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \Delta E\right), \quad (12)$$

в котором  $D_{ox}$  и  $D_{red}$  – коэффициенты диффузии соответственно окисленной и восстановленной компонент реакции;  $K_s$  – константа ее скорости при стандартном потенциале; остальные обозначения – общепринятые.

Если процесс контролируется переносом только одной компоненты реакции, что в общем случае наиболее вероятно, расчет упрощается и выражения для  $Q$  и  $I_{\kappa}(\Delta E)$  приобретает следующий вид:

$$Q = K_s D^{-1/2} \exp\left(\frac{\beta \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \Delta E\right) \quad (13)$$

$$I_{\kappa}(\Delta E) = K_s \cdot c \cdot n \cdot F \cdot \exp\left(\frac{\beta \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \Delta E\right). \quad (14)$$

При  $Q\sqrt{\tau} \ll 1$

$$\begin{aligned}
 j(\tau) &= I_k(\Delta E) \left\{ 1 - \tau^{1/2} \cdot 2K_s \cdot D^{-1/2} \cdot \pi^{-1/2} \cdot \exp\left(\frac{\beta \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \Delta E\right) \right\} = \\
 &= I_k(\Delta E) \left( 1 - \frac{Q\sqrt{\tau}}{\sqrt{\tau}} \right)
 \end{aligned} \tag{15}$$

В пределе, при  $\sqrt{\tau} \rightarrow 0$

$$j(\tau) \rightarrow I_k(\Delta E) \tag{16}$$

процесс приобретает чисто электрохимический контроль.

При  $Q\sqrt{\tau} \gg 1$

$$j(\tau) = n \cdot F \cdot \pi^{-1/2} \cdot c \cdot D^{1/2} \cdot \tau^{-1/2} = \frac{I_k(\Delta E)}{Q\sqrt{\pi \cdot \sqrt{\tau}}} \tag{17}$$

процесс характеризуется чисто диффузионным контролем.

Из уравнений (15) – (17) следует, что аналитический вид зависимости тока от времени характеристичен при различной природе лимитирующей стадии: в случае электрохимического контроля ток не зависит от времени, в случае смешанного контроля он связан с  $\sqrt{\tau}$  линейной, а в случае диффузионного контроля – гиперболической зависимостью.

Дополнительным подтверждением диффузионной природы поляризации и предельной плотности тока электроосаждения меди из нитратных электролитов является рассчитанная величина энергии активации процесса  $E_a = 12 \pm 2$  кДж/моль. Согласно температурно-кинетическому методу такие значения  $E_a$  и независимость её от поляризации в области предельной плотности тока ( $j_{np}$ ), что также было установлено экспериментально, наблюдаются для реакций, протекающих с диффузионным контролем.

Проведенные исследования позволили высказать следующий механизм катодного восстановления ионов меди.

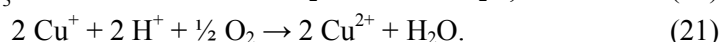
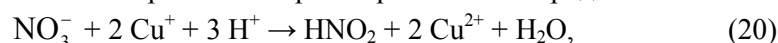
При малой поляризации катода ионы  $\text{Cu}^{2+}$  восстанавливаются на катодной поверхности с образованием  $\text{Cu}^+$  по реакции:



Кроме этого, при контакте металлической меди с водным раствором  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  происходит электрохимическая реакция:



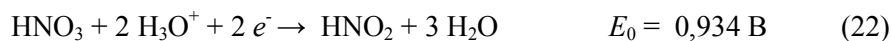
которая ускоряется при наличии в растворе соединений, окисляющих  $\text{Cu}^+$  до  $\text{Cu}^{2+}$  [12]. В наших растворах такими окислителями являются нитрат-ионы и растворённый кислород:

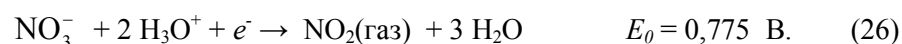
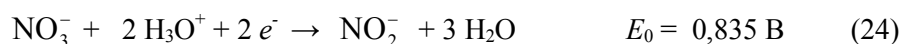


Очевидно, что эти реакции не являются независимыми, а взаимно ускоряют друг друга. Таким образом, происходит накопление  $\text{Cu}^+$ , которая обнаруживается в растворе после электролиза.

За счет затрудненной диффузии ионов  $\text{Cu}^+$  от катодной поверхности происходит их накопление в прикатодном пространстве и они, окисляясь нитрат-ионами, образуют  $\text{Cu}_2\text{O}$ . После извлечения анода из раствора, на нём наблюдается жёлтая или красная (в зависимости от толщины) плёнка  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Лимитирующей стадией процесса является диффузия ионов  $\text{Cu}^+$ .

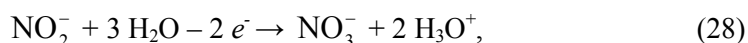
Установлено также, что катодный выход меди по току сильно зависит от pH раствора:  $\text{VT}_k(\text{Cu})$  уменьшается с 75% до 13% с увеличением концентрации  $\text{HNO}_3$  до 1 моль/дм<sup>3</sup>. Это можно объяснить протеканием процесса побочных процессов растворения меди и восстановления  $\text{NO}_3^-$ -ионов. Выявление в растворе после электролиза  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NH}_4^+$ -ионов, повышение pH раствора в процессе электролиза, также свидетельствует о протекании побочных катодных реакций:





Несмотря на то, что стандартные потенциалы восстановления азотсодержащих соединений являются весьма положительными, в реальных условиях они протекают при более отрицательных потенциалах, чем процессы восстановления  $\text{Cu}^{2+}$ , о чем свидетельствуют данные, приведенные на рис. 1. Полученные данные согласуются с результатами ряда других исследователей [11, 15].

Накапливаясь в прикатодном пространстве,  $\text{NO}_2^-$ -ионы восстанавливают  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Cu}^+$ :



которые диспропорционируют согласно уравнению:



Протекание этих процессов подтверждается наличием максимума на кривых зависимости количества образовавшихся в растворе нитрит-ионов от концентрации  $\text{HNO}_3$  и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  [16].

С уменьшением исходного значения pH раствора и увеличением продолжительности электролиза, концентрации ионов  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NH}_4^+$  возрастают (табл.).

**Таблица.** Зависимость количества продуктов восстановления нитрат-ионов от продолжительности электролиза и pH раствора состава:  $0.125 \text{ моль/дм}^3 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$

№	$\tau$ , мин	pH	Cu, мг	Концентрации ионов, моль/дм <sup>3</sup>	
				$\text{NO}_2^-$	$\text{NH}_4^+$
1	5	0.9	6.2	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$
2	15	0.9	21.8	$2.6 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-4}$
3	30	0.9	52.0	$4.2 \cdot 10^{-3}$	$6.5 \cdot 10^{-4}$
4	34	0.9	60.7	$5.6 \cdot 10^{-3}$	$8.0 \cdot 10^{-4}$
5	36	0.9	61.4	$5.6 \cdot 10^{-3}$	$9.6 \cdot 10^{-4}$
6	45	0.9	70.9	$6.3 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$
7	60	0.9	120.3	$6.9 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$
8	90	0.9	188.6	$7.0 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$
9	5	1.5	30.0	$7.0 \cdot 10^{-4}$	Следы
10	10	1.5	60.6	$8.0 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$
11	15	1.5	93.2	$9.0 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$
12	20	1.5	130.0	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$
13	30	1.5	200.5	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что электроосаждение плотных слоев меди из растворов нитрата может быть осуществлено при перемешивании раствора и элиминировании параллельно протекающей катодной реакции восстановления  $\text{NO}_3^-$ -ионов путем введения в раствор добавок комплексантов или анионов, адсорбирующихся на межфазной границе, вытесняющих  $\text{NO}_3^-$ -ионы из двойного электрического слоя и связывающих ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в более прочные комплексы, чем нитратные.

### Литература

1. Исследование кинетики электровосстановления ионов меди из сульфатных и перхлоратных растворов / Д. М. Лошкарев, В. Ф. Варгалик, А. А. Рысаков, В. В. Трофименко // Электрохимия. – 1975. – Т. 2. – № 11. – С. 1702–1704.
2. Соловьева Т. Г. Исследование электроосаждения меди из кислых сульфатных и перхлоратных электролитов методами спектроскопии фарадеевского импеданса и кварцевого микробаланса / Т. Г. Соловьева, В. В. Малев, Т. Г. Никифорова // Электрохимия. – 2008. – Т. 44. – № 11. – С. 1388–1394.

3. Афанасьев Г.Ф. Влияние ионов и органических добавок на распределение и свойства медных покрытий, полученных из сульфатного электролита / Г. Ф. Афанасьев, Е. А. Олейник // Збірник наукових праць ЛНАУ. – 2010. – №93. – С. 25–28.
4. Варгалик В. Ф. Исследование влияния полифункциональных органических добавок на процесс электроосаждения меди и цинка из пирофосфатных растворов / В. Ф. Варгалик, В. С. Иванко, Е. В. Ефименко // Вісник ХНУ імені В. Н. Каразіна. – 2005. – № 648. – С. 255–257.
5. Михедова Е.В. Электроосаждение меди из цитратного электролита на стальную основу в ультразвуковом поле / Е. В. Михедова, А. А. Черник, И. М. Жарский // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2013. – Т. XXI. – № 2. – С. 30–34.
6. Байрачный Б. И. Электроосаждение меди из виннокисло-сульфаматного электролита / Б. И. Байрачный, Е. В. Сёмкина // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2012. – Т. XX. – № 2. – С. 38–42.
7. Электроосаждение катодных покрытий из некомплексных растворов на металлы, способные к пассивации / Л. И. Антропов, М. И. Донченко, Т. И. Мотронюк, О. Г. Срибная // Труды 37-го совещания Международного Электрохимического Общества. – М.: ВИНТИ, 1986. – Т. 2. – С. 13–15.
8. Росенене Р.К. Электроосаждение меди из нитратных электролитов / Р. К. Росенене, А. М. Молчадский, С. П. Пилите // Теория и практика электроосаждения металлов и сплавов. Тезисы докладов 11-ой Зональной научно-технической конференции. – Пенза: Приволжское кн. изд. Пензенское отд., 1976. – С. 97–98.
9. Ингибирование реакции восстановления  $\text{NO}_3^-$ -ионов комплексами и их инклюзия в электроосаждённую медь / Д. Н. Грицан, Г. В. Пенцова, А. П. Радченкова, А. А. Правда // Журнал прикладной химии. – 1989. – № 1. – С. 33–37.
10. Справочник химика (в 6 томах). Т. 3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы / Гл. ред.: Б. П. Никольский. – М. -Л.: Химия, 1965. – 1008 с.
11. Изучение процесса электроосаждения Cu из нитратных растворов (1. Влияние pH) / Р. К. Росенене, А. М. Молчадский, С. П. Пилите, Ю. Ю. Матулис // Труды АН Литовской ССР. Серия Б. – 1978. – Т. 4 (107). – С. 65–73.
12. Антропов Л. И. Механизм коррозии меди в нитратных электролитах меднения / Л. И. Антропов, М. И. Донченко, Т. И. Мотронюк // Защита металлов. – 1984. – Т. XX, № 1. – С. 32–38.
13. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия / Л. И. Антропов. – М.: Высшая школа, 1984. – 519 с.
14. Оше А. И. Поиск единства законов природы (инварианты в природе и их природа) / А. И. Оше. – М. : Общественная польза, 2010. – 292 с.
15. Володин Г. Ф. Об ускоряющей роли нитрат-ионов при электроосаждении меди / Г. Ф. Володин, Л. Н. Сигал, Ю. М. Тюрин // Известия вузов. – 1989. – Т. 32, № 11. – С. 64–66.
16. Влияние  $\text{NO}_3^-$ -ионов на электроосаждение меди / Д. Н. Грицан, Г. В. Пенцова, А. П. Радченкова, Л. М. Платонова // Вестник Харьковского университета. Химия. – 1975. – № 127. – Вып. 6. – С. 41–46.

### References

1. Loshkarev D. M., Vargalik V. F., Rysakov A. A., Trofimenko V. V. Russian Journal of Electrochemistry. 1975. T. 2. № 11. P. 1702–1704. [in Russian]
2. Solov'eva T. G., Malev V. V., Nikiforova T. G. Russian Journal of Electrochemistry. 2008. T. 44. № 11. P. 1292–1298. [in Russian]
3. Afanas'ev G. F., Oleynik E. A. Zbi'rnik naukovih prac' LNAU. 2010. № 93. S. 25–28. [in Russian]
4. Vargalyuk V. F., Ivanko V. S., Efimenko E. V. Visn. Hark. nac. univ. 2005. № 648. P. 255–257. [in Russian/Ukrainian]
5. Mikhedova E.V., Chernik A. A., Zharskiy I. M. «Electroplating & Surface Treatment» Journal. 2013. T. XXI. № 2. P. 30–34. [in Russian]



6. Bayrachniy B. I., Semkina E. V. «Electroplating & Surface Treatment» Journal. 2012. Т. XX. № 2. P. 38–42. [in Russian]
7. Antropov L. I., Donchenko M. I., Motronyuk T. I., Sribnaya O. G. Trudy' 37-go sovesch'aniya Mejdunarodnogo Elektrohimičeskogo Obsch'estva. M. : VINITI, 1986. Т. 2. P. 13–15. [in Russian]
8. Rosenene R. K., Molchadskiy A. M., Pilite S. P. Tezisy' dokladov 11-oy Zonal'noy nauchno-tekhnicheskoy konferencii «Teoriya i praktika elektroosajdeniya metallov i splavov». Penza: Privoljskoe kn. izd. Penzenskoe otd., 1976. P. 97–98. [in Russian]
9. Grican D. N., Pencova G. V., Radchenkova A. P., Pravda A. A. «Russian Journal of Applied Chemistry». 1989. № 1. P. 33–37. [in Russian]
10. Spravochnik himika (v 6 tomah). Т. 3. Himicheskoe ravnovesie i kinetika. Svoystva rastvorov. Elektroodny'e processy' / Gl. red.: B. P. Nikol'skiy. M.–L. : Himiya, 1965. 1008 p. [in Russian]
11. Rosenene R. K., Molchadskij A. M., Pilite S. P., Matulis Yu. Yu. Trudy an Litovskoj SSR. Seriya B. 1978. V 4 (107). – P. 65–73. [in Russian]
12. Antropov L. I., Donchenko M. I., Motronyuk T. I. «Zashhita metallov». 1984. V. XX. № 1. P. 32–38. [in Russian]
13. Antropov L. I. Teoreticheskaya elektrohimiya. M. : Vy'sshaya shkola, 1984. 519 p. [in Russian]
14. Oshe A. I. Poisk edinstva zakonov prirody' (invarianty' v prirode i ih priroda). M. : Obsch'estvennaya pol'za, 2010. 292 p. [in Russian]
15. Volodin G. F., Sigal L. N., Tyurin Yu. M. «Izvestiya vuzov». 1989. V. 32. № 11. P. 64–66.
16. Grican D. N., Pencova G. V., Radchenkova A. P., Platonova L. M. Visn. Hark. univ. 1975. № 127. P. 41–46. [in Russian]

*Поступила в редакцию 12 октября 2013 г.*

А. О. Правда, Т. С. Лукашук, В. И. Ларин, Г. П. Радченкова. Кінетика і механізм катодного осадження міді з нітратних електролітів.

Досліджено кінетичні закономірності й механізм електроосадження міді з розчинів  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  з добавками  $\text{HNO}_3$ . Показано, що відновлення іонів міді йде через утворення  $\text{Cu}^+$ . Лімітуючою стадією процесу є стадія дифузії іонів  $\text{Cu}^+$  від поверхні електрода. Встановлено, що катодний вихід міді за струмом зменшується зі збільшенням концентрації  $\text{HNO}_3$ , що пояснюється протіканням на катоді побічних реакцій відновлення  $\text{NO}_3^-$ -іонів та розчинення міді в азотній кислоті. Визначено оптимальні умови одержання якісних мідних осадів.

**Ключові слова:** мідь, електроосадження міді, нітратні електроліти міднення, лімітуюча стадія, механізм осадження.

A. A. Pravda, T. S. Lukashchuk, V. I. Larin, A. P. Radchenkova. Kinetics and mechanism of cathode copper precipitation from nitrate electrolyte solutions.

Kinetics and mechanism of the precipitation of copper from  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  solutions with  $\text{HNO}_3$  additions have been investigated. The copper ion reduction has been shown to include the formation of  $\text{Cu}^+$ . The diffusion of  $\text{Cu}^+$  ions from the electrode surface is the limiting stage. Copper cathode current yield has been established to decrease with the increase of  $\text{HNO}_3$  concentration because of the side reactions of  $\text{NO}_3^-$ -ion reduction and dissolution of copper in the nitric acid. Optimal conditions for the formation of qualitative copper precipitates have been determined.

**Key words:** copper, copper electroprecipitation, nitrate electrolyte solution of copper plating, limiting stage, precipitation mechanism.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).