

Гешель Светлана Валентиновна

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЖИДКОЙ ФАЗЫ, ПРИРОДЫ АНИОНА И
СТРОЕНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ НА КИНЕТИКУ
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ
ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕДИ, КАДМИЯ И ИХ СПЛАВА**

02.00.05 — электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



РОСТОВ-НА-ДОНУ

2005 г.

Работа выполнена в Ростовском государственном университете на кафедре электрохимии.

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор Кузнецов В. В.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор Попова С. С.,
доктор химических наук, профессор Булгаревич С. Б.

Ведущая организация: Тамбовский Государственный Университет
Защита диссертации состоится “ 29 ” декабря 2005 г. в 14⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета К 212 208.05 в Ростовском государственном университете
по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7, химический факультет, ауд. 217

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке РГУ по адресу:
г. Ростов-на-Дону, ул. Пушкинская, 148.

Автореферат разослан “26” ноября 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета,

доктор химических наук, профессор  / Кузнецов В. В. /

2006-4
27608

2251220

3

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Электрохимическое выделение металлов из электролитов на основе органических и водно-органических растворителей делает возможным получение сверхчистых металлов, создание новых типов источников тока. Формирование покрытий с новыми и улучшенными характеристиками. Изменившиеся условия массопереноса, сольватации и адсорбции компонентов электролита на электроде, открывают новые возможности для дальнейшей интенсификации процессов электроосаждения обычных металлов и создания универсальных гальванических ванн по осаждению и соосаждению металлов водной и неводной групп. Выяснение природы адсорбированных и восстанавливающихся на электроде частиц, а также характера взаимосвязи между составом жидкой фазы и его влиянием на параметры адсорбционного и электрохимического процессов позволит получить новую информацию о кинетике и механизме электродных превращений в растворителях переменного состава, что весьма существенно для теории элементарного акта электрохимических реакций. Немаловажное значение для эффективного регулирования скорости процесса и качества формируемых покрытий имеет выяснение особенностей влияния строения поверхностно-активных и комплексобразующих добавок на протекание электродных реакций в неводных и смешанных растворителях. В этом плане особый интерес представляют циклические полиэферы, обладающие уникальной способностью образовывать комплексы с солями s,p-металлов и в воде, и в органических растворителях. К сожалению сведения об эффективности таких компонентов электролита и характере их влияния на механизм и кинетику процесса электроосаждения в водно-неводных средах весьма ограничены.

Диссертация является продолжением исследований, выполняемых на кафедре электрохимии Ростовского университета в соответствии с Координационным планом АН по теме «Исследование электродных процессов в водно-органических и органических средах» (№ гос регистрации 80004926) ¹

Цель настоящей работы: выяснить влияние состава жидкой фазы природы аниона и строения органических добавок на кинетику электроосаждения и свойства металлоорганических покрытий в водно-неводных средах

Для достижения поставленной цели изучали.

- влияние строения циклических полиэфиров на кинетику электроосаждения металлов (на примере меди и кадмия)
- влияние состава водно-органического растворителя (на примере водно-этанольных смесей) и природы аниона (ClO_4^- , SO_4^{2-}) на кинетику раздельного и совместного электроосаждения меди и кадмия, а также триботехнические характеристики покрытий, формирующихся в чистых электролитах и содержащих ПАОВ (на примере краун-эфиров);
- проявление "анионного" эффекта при электроосаждении металлов (на примере меди) в сульфатных средах как функции состава водно-этанольного растворителя. содержания и природы краун-эфира

Научная новизна. Получен новый экспериментальный материал, подтверждающий определяющее влияние эффектов образования и разрушения структуры в смешанном водно-неводном растворителе на скорость и механизм электродной реакции в условиях раздельного и совместного осаждения металлов. Показано, что варьирование строения краун-эфира, соотношения металл-добавка, состава смешанного растворителя делает возможным эффективно управлять скоростью электродного процесса, составом и свойствами покрытий. Впервые установлена и

¹ В руководстве работой принимала участие к.х.н., доцент кафедры Инженерная

БИБЛИОТЕКА

С.Петербург

09 10 2006

проанализирована связь между размером полости полиэфирного кольца и характером замещения в молекуле краун-соединения, составом жидкой фазы, природой металла, природой адсорбирующихся и восстанавливающихся на электроде частиц и эффективностью добавки в процессе электролиза. Впервые на примере электроосаждения меди в сульфатных электролитах показано, что комплексобразование с участием краун-эфира приводит к усилению адсорбционной активности аниона на катоде. Впервые выявлены условия проявления «анионного эффекта» при электроосаждении металла в водно-органических средах.

Практическая значимость. На основе установленных закономерностей разработаны новые электролиты, позволяющие получать равномерные эластичные полублестящие металлорганические покрытия с высокой адгезией к основе и достаточно высокими трибологическими параметрами (коэффициент трения, ресурс работы на износ и др.)

В представленной работе автор защищает:

- новый фактический материал по влиянию состава водно-этанольного растворителя, природы металла (Cu, Cd) и конкурирующего аниона (SO_4^{2-} , ClO_4^-) на кинетику и механизм электроосаждения, а также свойства покрытий;

- впервые полученное экспериментальное доказательство того, что способность ПАОВ (на примере 15-краун-5) выступать в роли катализатора или ингибитора электродной реакции зависит не только от строения его молекулы, но и от природы металла и конкурирующего аниона, а также местонахождения формирующегося электроактивного комплекса (объем раствора или электродная поверхность);

- новые данные, подтверждающие ключевую роль эффектов структурообразования в смешанном водно-этанольном растворителе в процессах адсорбции и электровосстановления ионов на катоде, положительные заряды поверхности которого способствуют вхождению анионов в область двойного слоя;

- впервые полученные сведения о природе адсорбированных частиц (свободные лиганды или комплексные соединения ионов металлов с молекулами ПАОВ или растворителя, анионами) и восстанавливающихся ионов (простые ионы или адсорбированные комплексы) при варьировании природы металла или аниона, состава водно-этанольного растворителя, соотношения металл – добавка и др.

Личный вклад автора выразился в анализе и обобщении литературных данных по теме работы, в участии в постановке цели и задач исследования, в выполнении основного эксперимента, в обсуждении полученных данных и в разработке электролитов для электроосаждения металлорганических покрытий.

Апробация работы. Результаты диссертации представлены в материалах Всероссийской конференции-выставки «Гальванотехника, обработка поверхности и экология» (Москва, 2002 г.) Всероссийской конференции «Современные электрохимические технологии» (Саратов, 2002), IX-ой межрегиональной научно-технической конференции «Проблемы химии и химической технологии» (Тамбов, 2003 г.), Всероссийской конференции и выставки «Технологии и оборудование для нанесения износостойких, твердых и коррозионностойких покрытий» (Москва, 2004 г.)

Публикации. По теме диссертации опубликованы 6 статей в центральной печати и 5 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 3-х глав, практических рекомендаций, выводов и библиографии из 201 наименования. Работа изложена на 218 стр. машинописного текста, содержит 58 рисунков и 37 таблиц. Во введении рассмотрено существо проблемы, подчеркнута актуальность исследования, сформулирована его цель, дан перечень вопросов, выносимых автором на защиту. В первой главе анализируются имеющиеся в литературе данные о кинетике электровосстановления ионов металлов в водно-органических электролитах, обсуждена роль адсорбции ПАВ и металлокомплексов с органическими и

неорганическими лигандами в процессах электроосаждения металлов, рассмотрены некоторые особенности строения водно-спиртовых смесей, сольватации и пересольватации в них ионов. Вторая глава посвящена описанию объектов исследования и основных методов эксперимента (хронопотенциометрия, хроновольтамперометрия, метод импеданса). Приведены методики стационарного электролиза, определения микротвердости, адгезии, коррозионной стойкости покрытий. Описаны методы химического анализа состава покрытий и исследования их трибологических свойств. В третьей главе приводятся результаты измерений и обсуждаются закономерности и особенности влияния состава водно-органического растворителя, природы металла и конкурирующего аниона на механизм действия КЭ, кинетику электроосаждения и свойства металлорганических покрытий. Четвертая глава содержит практические рекомендации. Завершают работу основные выводы и список литературы.

3.1. Роль строения и концентрации циклических полиэфиров при электроосаждении меди и кадмия из водных сульфатных электролитов

Применение растворов с добавками поверхностно-активных комплексообразующих веществ, сочетающих достоинства простых и комплексных электролитов, позволяет получать в интенсивном токовом режиме равномерные мелкокристаллические покрытия. Однако механизм действия добавок остается неясным. В этой связи было существенно установить причинные связи между природой металла, добавки и адсорбирующихся и восстанавливающихся на электроде частиц. В данном разделе исследовано электроосаждение различных по каталитической активности меди и кадмия в присутствии краун-эфиров (КЭ) с различными размерами полиэфирного кольца, обладающих заметной поверхностной активностью и высокой комплексообразующей способностью в отношении s.p-металлов в водных и органических средах.

Для выяснения реакционной схемы процессов использовали диагностические критерии, обычно применяемые в хронопотенциометрии и хроновольтамперометрии. Анализ хронопотенциограмм (ХПГ) показал, что токи обмена i_0 реакции электровосстановления ионов меди(II) и кадмия (II) зависят от концентрации и строения КЭ. Следует отметить, что соответствующие ХПГ имеют единственную волну для всех изученных i и ϵ_L . Из анализа зависимости переходного времени τ от i следует, что в чистом сульфатном электролите меднения произведение $i\tau^{1/2}$ линейно уменьшается с увеличением i , а критерий Семерапо X равен 0,36. Это указывает на возможное участие в процессе электровосстановления комплексов меди с анионами SO_4^{2-} , разрядку которых предшествует их диссоциация. Как известно, для сульфат-ионов характерно как образование ионных пар катион Cu^{2+} – анион SO_4^{2-} , так и многоядерных комплексов с ионами меди. На возможность формирования в поверхностном слое таких ассоциатов косвенно указывают данные импедансных измерений, согласно которым электродная реакция протекает в области потенциалов адсорбции сульфат-ионов при положительном заряде поверхности Cu-электрода.

Введение в электролит меднения 12-краун-4 в концентрации 10^{-2} моль/л приводит к замедлению электродной реакции. Уменьшение произведения $i\tau^{1/2}$ с ростом i указывает на решающую роль диссоциации комплексов в кинетике последующего осаждения. С учетом отмеченного торможения процесса можно предположить, что диссоциация комплексов имеет “вынужденный” характер и связана с проникновением реагирующих частиц через адсорбционный слой на катод. О значительной адсорбции молекул 12К4 на Cu в этих условиях свидетельствуют данные импедансных измерений. Увеличение ϵ_L в интервале 10^{-2} –1 моль/л (избыток добавки) сопровождается дальнейшим монотонным снижением i_0 и увеличением коэффициента эффективности

$K_{\text{ад}}$. Механизм реакции остается прежним произведение $it^{1/2}$ закономерно снижается с увеличением i . Независимость наклона прямых $it^{1/2}-i$ от c°_L , а также значения критерия Семерано, от 0,40 до 0,34 показывают, что процесс электровосстановления включает стадию проникновения комплексных частиц через барьерный слой на электроде, что согласуется с предположением о "вынужденном" характере диссоциации комплексов. Рост степени заполнения поверхности θ' и уменьшение X по мере возрастания c°_L свидетельствуют об уплотнении адсорбционного слоя на Cu , что и является, по-видимому, основной причиной нарастающего торможения процесса в условиях дефицита ионов металла.

Снижение концентрации 12K4 до 10^{-3} моль/л (избыток соли металла) приводит не только к замедлению электродной реакции, но и меняет механизм ее протекания. Действительно, произведение $it^{1/2}$ увеличивается с ростом i , причем зависимость t от i линеаризуется в координатах $it-t^{1/2}$, что говорит об участии в электродном процессе адсорбированных комплексов Cu^{2+} с молекулами КЭ. Гиббсова адсорбция Γ электроактивных комплексных форм, найденная экстраполяцией прямых $it-t^{1/2}$ на $t=0$, составляет $8,3 \times 10^{-9}$ моль/см². С учетом заметной величины θ' можно предположить, что образование комплексов в поверхностном слое происходит в результате взаимодействия ионов меди с адсорбированными молекулами добавки. Наблюдаемый при этом ингибирующий эффект может быть связан как с блокированием поверхности катода, так и со сдвигом Ψ' -потенциала в положительном направлении. При переходе к 15K5 механизм электродного процесса не претерпевает существенных изменений. Так, при избытке ионов металла ($c^{\circ}_L=10^{-3}$ моль/л) реализуется случай, когда образование комплексов металл-КЭ, происходящее в поверхностном слое (произведение $it^{1/2}$ увеличивается с ростом i), сопровождается ингибированием электродной реакции. Гиббсова адсорбция электроактивных комплексов Γ несколько выше, чем в случае 12K4 , и составляет $9,4 \times 10^{-9}$ моль/см². Это согласуется с большей адсорбционной активностью молекул 15K5 на Cu , о чем говорит сопоставление соответствующих величин θ' . Об увеличении доли адсорбционного тока в общей скорости процесса свидетельствует и повышение критерия Семерано X от 0,56 для 12K4 до 0,63 для 15K5 . Повышение концентрации лиганда до 10^{-2} – 1 моль/л приводит к образованию прочных комплексов ионов меди, разряду которых предшествует их "вынужденная" диссоциация на поверхности катода (произведение $it^{1/2}$ уменьшается с ростом i , наклон $it^{1/2}-i$ -прямых не зависит от c°_L). Наблюдаемое при этом снижение скорости процесса и увеличение эффективности добавки связано с уплотнением адсорбционного слоя, о чем свидетельствуют возрастание θ' и снижение коэффициента X до значений ниже 0,5. При переходе к 18K6 дальнейшее увеличение диаметра полости эфирного кольца, отвечающего, как известно, за комплексообразующую способность лиганда, приводит к росту концентрации и упрочнению формирующихся в растворе комплексов ионов Cu^{2+} с органическими лигандами. Результатом является проявление уже при $c^{\circ}_L=10^{-3}$ моль/л медленной химической реакции диссоциации комплексов, о чем говорит уменьшение произведения $it^{1/2}$ с ростом i . Однако зависимость наклона прямых $it^{1/2}-i$ от c°_L при отсутствии заметной адсорбции 18K6 на Cu -катоде (соответствующая С,Е-кривая идет выше кривой фона) указывает на протекание предшествующей разряду диссоциации комплексов в объеме раствора. Повышение концентрации 18K6 до 10^{-2} – 1 моль/л приводит к монотонному замедлению катодного процесса и увеличению его ингибирующей эффективности. Предшествующая разряду диссоциация комплексов также носит "вынужденный" характер и связана, по-видимому, с наличием барьерного слоя на электроде. О повышенной адсорбционной активности молекул 18K6 на Cu говорит рост θ' , что вместе с симбатным характером изменения i_0 и X с увеличением c°_L

позволяет связать снижение i_0 и рост эффективности КЭ в условиях его избытка с уплотнением адсорбционного слоя на Cu

Оптимальные условия для осаждения равномерных эластичных Cu-покрытий с высокой адгезией при сохранении достаточно высокой скорости осаждения создаются в электролите, содержащем 18К6 при соотношении соль металла-КЭ 1:100. Уменьшение размера полости полиэфирного кольца в ряду КЭ 18К6>15К5>12К4 сопровождается увеличением микротвердости покрытий. Рост объемной концентрации добавки КЭ способствует повышению адгезии и снижению микротвердости гальванического осадка.

В чистом сульфатном электролите кадмирования электродная реакция протекает в условиях полубесконечной диффузии – произведение $it^{1/2}$ не зависит от t . Критерий Семерано X равен 0,5. Однако при введении в раствор 12К4 и 15К5 в концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л произведение $it^{1/2}$ увеличивается с ростом t , а зависимость τ от t линеаризуется в функциональных координатах $it - t^{1/2}$, что указывает на одновременное восстановление адсорбированных комплексов Cd^{2+} с КЭ и ионов, диффундирующих из объема раствора. Гиббсова адсорбция комплексов Γ , найденная экстраполяцией прямых $it - t^{1/2}$ на $\tau = 0$, снижается в ряду 12К4>15К5>18К6. По-видимому, увеличение диаметра полости эфирного кольца КЭ приводит к упрочнению формирующихся в растворе комплексов и уменьшению тем самым степени их участия в адсорбционном процессе.

Дополнительная информация о кинетике электровосстановления ионов Cd^{2+} в присутствии изученных КЭ при $c_L^0 = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (избыток соли металла) получена с помощью ХВА. При введении в электролит 12К4 коэффициент X снижается до 0,23, что характерно для процессов, осложненных адсорбцией компонентов раствора на электроде. Однако по мере увеличения размера полиэфирного кольца молекулы КЭ величина X возрастает до 0,48 и 0,42 для 15К5 и 18К6 соответственно. Наблюдаемое увеличение критерия Семерано свидетельствует о снижении поверхностной концентрации краун-эфиров вследствие возможного повышения степени их участия в комплексообразовании с ионами металла в объеме раствора. Это сопровождается ускорением электродной реакции в ряду 12К4<15К5<18К6, т.е. по мере повышения комплексообразующих свойств КЭ. Следует заметить, что по данным импедансных измерений, в такой же последовательности повышается адсорбционная активность КЭ на Cd, оцениваемая степенью заполнения поверхности θ' , составившей при $E = -0,8$ В 0,20, 0,32 и 0,34 для 12К4, 15К5 и 18К6 соответственно. Рост i_0 , несмотря на увеличение ингибирующей адсорбции молекул КЭ, свидетельствует о том, что при избытке соли металла изученные добавки, образуя комплексы с его ионами, играют роль лигандов при комплексообразовании с ионами металла. Сформировавшиеся в растворе комплексы, в зависимости от их прочности, могут предположительно восстанавливаться на катоде из адсорбированного состояния или с предшествующей диссоциацией.

Состав комплексов, участвующих в электрохимической стадии процесса, определяли из зависимости токов обмена от концентрации свободного лиганда в растворе по уравнению (1):

$$\partial \lg i_0 / \partial \lg c_L^0 = k - (1 - \alpha) n, \quad (1)$$

где k и n – число лигандов у реагирующих на электроде и преобладающих в растворе комплексов соответственно. Исходя из относительных размеров иона металла и кольца в молекуле КЭ с учетом литературных данных, предполагали наиболее вероятной для комплекса 12К4–соль кадмия структуру «сэндвича» ($n=2$). Расчеты по уравнению (1) при $\alpha=0,15$ дали величину $k=2$, что указывает на участие в электрохимической стадии процесса преобладающих в растворе комплексов состава 2:1.

При $k=n$ уравнение (1) принимает вид

$$\partial \lg i_0 / \partial \lg c_L^0 = k n, \quad (2)$$

свидетельствуя о том, что плотность тока обмена должна возрастать при увеличении концентрации лиганда. Последнее и наблюдается на опыте (рис 1 кривая 1). Расчет величины реакционного слоя μ дал величину порядка 10^{-5} см, что значительно превышает толщину двойного электрического слоя и говорит о протекании предшествующей химической реакции диссоциации комплекса в объеме раствора. Напротив, с повышением концентрации 15K5 и 18K6 выделение кадмия монотонно замедляется (рис 1 кривые 2,3). Влияние строения КЭ в этих условиях проявляется через различие природы частиц, восстанавливающихся на катоде и чувствительность i_0 к c_L^0 . В случае 15K5 во всем изученном интервале c_L^0 произведение $it^{1/2}$ увеличивается с повышением i , а зависимость t от i линейризуется в координатах $it-t^{1/2}$, что говорит об участии в разряде адсорбированных комплексов Cd^{2+} с КЭ. При этом адсорбция Γ электроактивных комплексов возрастает с увеличением c_L^0 (рис 1в, кривая 2). Поскольку одновременно увеличивается степень заполнения θ' поверхности Cd молекулами КЭ (рис 1г, кривая 2), а величина i_0 снижается (рис 1а, кривая 2), вероятно подходящие к катоду аквакомплексы реагируют в поверхностном слое с адсорбированными молекулами КЭ. Ингибирующий эффект может быть связан как с блокированием поверхности катода, так и со сдвигом Ψ' -потенциала в положительном направлении.

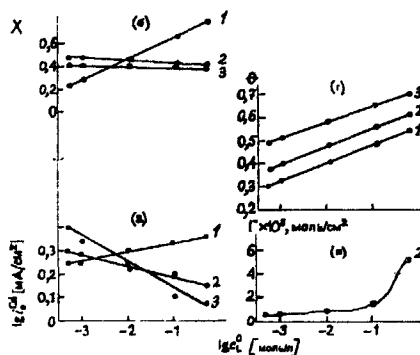


Рис.1. Зависимость логарифма плотности тока обмена i_0 кадмия (а), критерия Семерано X (б), величины адсорбции Γ электроактивных комплексов (в) и степени заполнения θ' поверхности Cd-катода (г) от логарифма концентрации c_L^0 краун-эфиров 1 - 12K4; 2 - 15K5; 3 - 18K6

Данные ХВА подтверждают, что в этих условиях увеличивается поверхностная концентрация комплексов с органическими лигандами – коэффициент $X < 0,5$ и монотонно снижается по мере увеличения c_L^0 (рис 1б, кривая 2). Усиление комплексобразующей способности КЭ 18K6 по сравнению с 15K5 приводит к тому, что в интервале изученных концентраций с увеличением i произведение $it^{1/2}$ снижается. Это свидетельствует об участии в электрохимической стадии процесса достаточно прочных комплексов Cd^{2+} с молекулами КЭ. Судя по уменьшению наклона прямых $it-t^{1/2} - i$ с увеличением c_L^0 их доля в электродной реакции снижается. Поскольку, как и в случае 15K5, рост концентрации 18K6 сопровождается увеличением Γ с $7,8 \cdot 10^{-9}$ моль/см² при 10^{-1} моль/л до $10,4 \cdot 10^{-9}$ моль/см² при $5 \cdot 10^{-1}$ моль/л и θ' с 0,34 до 0,66 (рис 1г, кривая 3), а также снижением i_0 (рис 1а, кривая 3), можно полагать, что

формирование комплексов Cd^{2+} с молекулами КЭ происходит в адсорбционном слое. О существенной роли поверхностных явлений на электроде в этих условиях говорит критерий X, который заметно ниже 0,5 и снижается с увеличением c_0^{L} (рис 16, кривая 3)

Таким образом, при значительном избытке соли металла комплексы ионов Cd^{2+} с молекулами КЭ формируются преимущественно в объеме раствора. Их разряд на катоде из адсорбированного состояния или с предшествующей диссоциацией приводит к облегчению процесса электровосстановления. При избытке КЭ реализуется случай, когда ингибирование электродной реакции обусловлено адсорбцией электроактивного вещества, образовавшегося в результате взаимодействия ионов металла с молекулами КЭ в поверхностном слое. Оба эффекта усиливаются по мере увеличения диаметра полости полиэфирного кольца в ряду $12\text{K4} < 15\text{K5} < 18\text{K6}$

3.2. Влияние природы краун-эфира на кинетику электроосаждения и износостойкость медных покрытий

В данном разделе на примере электроосаждения меди из сульфатных электролитов изучены краун-эфиры, молекулы которых, помимо полиэфирного кольца, содержат и такие фрагменты как атомы азота, серы, бензольное ядро и др.

Замена двух атомов кислорода атомами азота в молекуле 18-краун-6 сопровождается увеличением эффективности добавки и изменением механизма её действия на процесс электроосаждения Си. Действительно, $K_{\text{эф}}$ возрастает до 2,65 против 1,7 у 18К6, произведение $i\tau^{1/2}$ увеличивается с ростом i , причем зависимость τ от i линеаризуется в координатах $i\tau - \tau^{1/2}$. Это говорит об участии в электродном процессе адсорбированных комплексов Cu^{2+} с молекулами КЭ Гиббсова адсорбция Γ электроактивных комплексов составляет $2,6 \times 10^{-9}$ моль/см².

Замена атомов азота атомами серы в молекуле диаза-18-краун-6 приводит к снижению $K_{\text{эф}}$, уменьшению Θ' и увеличению Γ . Аналогичный эффект оказывает и введение бензольного кольца в молекулу 12-краун-4. Причем в последнем случае добавка выступает уже в роли деполяризатора электродной реакции ($K_{\text{эф}} < 1$). Однако механизм процесса электровосстановления меди(II) сохраняется прежним. Антибатный характер изменения величин Θ' и Γ , отмеченный для добавок, дает основание полагать, что в разряде из адсорбированного состояния участвуют комплексы Cu^{2+} с молекулами КЭ, сформировавшиеся в объеме раствора, а не на поверхности катода. Тогда как эффективность КЭ в электродном процессе связана в основном с плотностью адсорбционного слоя на Си, состоящего из молекул КЭ и анионов SO_4^{2-} . Наблюдаемое в этих условиях ускоряющее действие добавки на процесс электроосаждения может быть связано с усилением адсорбции на меди сульфат-ионов, выступающих в роли мостиковых лигандов и облегчающих перенос электронов на разряжающийся ион металла.

Таким образом, в зависимости от природы краун-эфира решающую роль в кинетике осаждения меди играет предшествующая разряду комплексов металла с молекулами добавки их «вынужденная» диссоциация на электродной поверхности (незамещенные краун-эфиры) или же электровосстановление из адсорбированного состояния комплексов металла, сформировавшиеся в объеме электролита (азот-, сера- и бензо-производные краун-эфиров). Величина удельного износа медных покрытий существенно зависит от присутствия краун-эфира в электролите и природы замещения в его молекуле. Износостойкость покрытия растет в ряду 18-краун-6 < диаза-18-краун-6 < дибио-18-краун-6. В присутствии серо-замещенных 18-краун-6 удельный износ Си-покрытий снижается в 25 раз.

3.3. Влияние состава водно-органического растворителя на электроосаждение меди в электролитах с добавкой и без краун-эфира

Ранее на примере электроосаждения кадмия была установлена связь между составом водно-этанольного растворителя, скоростью процесса и природой адсорбированных на электроде частиц. Можно ожидать, что усиление способности металла к адсорбционно-химическому взаимодействию со средой при сохранении возможности вхождения анионов в плотную часть двойного электрического слоя благодаря положительному заряду электродной поверхности заметно скажется на характере процессов, протекающих на межфазной границе металл – смешанный растворитель. В данном разделе предпринята попытка получить информацию о кинетике электрохимических реакций, протекающих в смешанных водно-органических средах на примере реакции электровосстановления ионов Cu^{2+} в перхлоратном водно-этанольном растворителе.

Полученные нами из ХПГ токи обмена i_0 реакции разряда ионов меди зависят от состава смешанного растворителя и имеют экстремальные значения при $x_2=0,08$; 0,17; 0,24, 0,52 и 0,91 (рис. 2а). В этой связи следует заметить, что смесь вода–EtOH характеризуется наличием трех областей концентраций. При малых концентрациях EtOH ($x_2<0,3$), благодаря способности его молекул встраиваться в водный каркас, структура воды упрочняется (область стабилизации структуры воды). Максимальный эффект отмечен при $x_2=0,08$. В области средних концентраций ($0,3<x_2<0,7$) происходит разрушение структуры воды, а раствор представляет собой мозаику, в которой участки с остатками упорядоченной структуры перемежаются с участками ее «разрыхления». Наибольшая микронсоднородность смеси наблюдается при $x_2=0,35$. При высоких концентрациях EtOH ($x_2>0,7$) степень упорядоченности структуры смеси вновь возрастает в результате встраивания молекул воды в структуру спирта (область стабилизации структуры спирта). Максимум этого эффекта приходится на $x_2=0,9$. В согласии с этим изучали смеси, состав которых соответствовал всем указанным структурным зонам.

По данным импедансных измерений, в интервале $0,04<x_2<0,46$ С,Е-кривые располагаются ниже кривой фона, свидетельствуя о преимущественной адсорбции молекул EtOH в этих условиях. Однако дальнейший рост x_2 сопровождается значительным увеличением емкости Си-катода и в интервале $0,46<x_2<0,97$ в области потенциалов электровосстановления ионов меди С,Е-кривые располагаются выше кривой фона. В согласии с литературными данными, это может быть вызвано вхождением анионов ClO_4^- в плотную часть двойного слоя вследствие их возросшей поверхностной активности. Емкость С, найденная при потенциале $-0,1\text{В}$, зависит от состава жидкой фазы (рис. 2б). Судя по минимальной величине С, наиболее значительная адсорбция молекул EtOH на Си наблюдается при $x_2 = 0,04$, т.е. в области стабилизации структуры воды. Напротив, максимальная адсорбция анионов ClO_4^- имеет место в области стабилизации структуры спирта мономерными молекулами воды. Об этом говорит наличие наиболее интенсивного максимума на кривой С – x_2 при $x_2 = 0,91$ (рис. 2б). Менее выраженные максимумы наблюдаются при x_2 0,08, 0,17 и 0,52. Учитывая эффекты стабилизации структуры, можно полагать, что максимумы при x_2 0,08, 0,70 и 0,91 связаны с проявлением «высаливающего» действия смешанного растворителя на анионы ClO_4^- , приводящего к усилению их адсорбционной активности на Си-катоде. Однако максимум при $x_2 = 0,52$ связан с возможным вхождением молекул EtOH в гидратную оболочку ионов перхлората, что должно приводить к усилению их адсорбции на межфазной границе, ибо связь анионов ClO_4^- с молекулами спирта заметно слабее, чем с водой. Следствием столь значительного влияния соотношения компонентов смеси на адсорбционную активность анионов ClO_4^- на Си и явился, по-видимому, немонотонный характер кривой $i_0 - x_2$ (рис. 2а).

Анализ зависимостей τ от i и тока в пике i_n от скорости V развертки потенциала показал, что в водном перхлоратном электролите процесс электровосстановления ионов Cu^{2+} происходит в условиях полубесконечной линейной диффузии — произведение $i\tau^{1/2}$ не зависит от i и X равен 0,5 (рис. 2в)

Введение в раствор EtOH и увеличение его содержания меняют не только скорость, но и механизм электродного процесса. В интервале $0,04 < x_2 < 0,24$ (область стабилизации структуры воды) $i\tau^{1/2} - i$ -зависимости имеют характерный, не зависящий от концентрации спирта наклон, свидетельствуя о возможном взаимодействии реагирующих ионов меди с адсорбированными молекулами EtOH . Последние в этих условиях преобладают на электродной поверхности, о чем наряду с данными импедансных измерений говорит также коэффициент X , составляющий 0,18–0,33 (рис. 2в). В рассматриваемых смесях предшествующая химическая стадия может соответствовать „вынужденной“ диссоциации комплексов катионов Cu^{2+} с молекулами спирта по мере их проникновения через адсорбционный слой на катоде, что должно затруднять электровосстановление ионов металла. Действительно, в указанном интервале концентраций EtOH величина i_0 заметно ниже, чем в водном электролите (рис. 2а). Появление максимумов на кривой $i_0 - x_2$ при $x_2 = 0,08$ и 0,17,

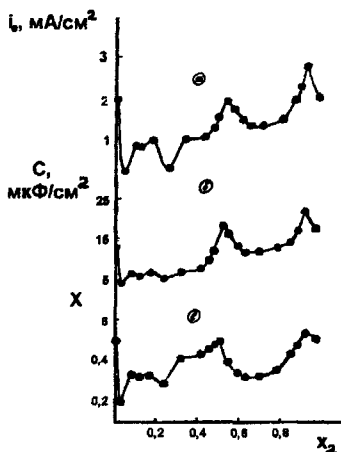


Рис. 2. Зависимость токов обмена i_0 реакции электровосстановления ионов меди (а), емкости C Cu -катода (б) и критерия Семерано (в) в растворе 0,01 моль/л $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 + 0,1$ моль/л LiClO_4 от концентрации этанола в электролите

соответствующих наибольшей стабилизации структуры воды, связано, по-видимому, с „высаливающим“ действием смешанного растворителя на перхлорат-ион, приводящим к увеличению его концентрации на границе раздела фаз и ускорению процесса (Ψ' -эффект). Об усилении адсорбционной активности анионов ClO_4^- на меди в этих условиях свидетельствуют соответствующие максимумы на зависимостях емкости катода (рис. 2б) и критерия Семерано (рис. 2в) от состава раствора. В растворах, характеризующихся „разрушением“ структуры ($0,3 < x_2 \leq 0,48$) в условиях снижения адсорбции на меди молекул неводного растворителя (рис. 2б, 2в), ток обмена i_0 возрастает (рис. 2а). Одновременно с этим постепенно меняется характер зависимости τ от i , которая при $x_2 = 0,46$ и 0,48 линеаризуется в функциональных координатах $i\tau - \tau^{1/2}$,

а произведение $it^{1/2}$ с увеличением i растет. Это указывает на участие в электродной реакции комплексных частиц, восстанавливающихся из адсорбционного слоя. Наблюдаемое при этом торможение процесса может быть связано с блокированием поверхности катода и сдвигом Ψ' -потенциала в положительную сторону при адсорбции формирующихся на электроде комплексов Cu^{2+} с молекулами EtOH . Гиббсова адсорбция электроактивных комплексов Γ , найденная экстраполяцией $it - \tau^{1/2}$ прямых на $\tau = 0$, снижается с $5,8 \cdot 10^{-9}$ моль/см² при $x_2 = 0,46$ до $3,7 \cdot 10^{-9}$ моль/см² при $x_2 = 0,48$, что обусловлено усилением десорбирующего действия анионов ClO_4^- на молекулы EtOH (рис 2б). Одновременно увеличивается i_0 (рис 2а).

Дальнейшее повышение x_2 до 0,52 сопровождается значительным усилением адсорбции анионов перхлората на Cu и увеличением i_0 до значения, заметно превышающего ток обмена в водном электролите (рис 2а). В этих условиях становится возможным внедрение молекул EtOH в гидратную оболочку катионов с образованием гетеросольватов, упрочнению которых способствует снижение диэлектрической проницаемости среды. Наблюдаемый при этом линейный рост произведения $it^{1/2}$ с увеличением i отражает, предположительно, электровосстановление из адсорбированного состояния сформировавшихся в объеме раствора комплексов Cu^{2+} с молекулами EtOH , чему способствует адсорбция анионов ClO_4^- на катоде. Аналогичная зависимость τ от i наблюдается в интервале $0,55 \leq x_2 < 0,65$. Однако вследствие уменьшения поверхностной концентрации анионов ClO_4^- на Cu в этих условиях (рисунок б) адсорбция электроактивных комплексных частиц Γ снижается с $7,8 \cdot 10^{-9}$ моль/см² при $x_2 = 0,52$ до $1,4 \cdot 10^{-9}$ моль/см² при $x_2 = 0,63$. Об ослабевающем десорбирующем действии перхлорат-ионов на молекулы EtOH говорят и постепенное снижение критерия Семерано (рис 2в). Все это приводит к некоторому уменьшению i_0 (рис 2а).

По мере перехода в область преобладания концентрации EtOH ($x_2 \geq 0,70$) величина i_0 возрастает, достигая максимальных значений при $x_2 = 0,91$, когда в силу „высаливающего” действия смешанного растворителя, адсорбция анионов ClO_4^- также максимальна. Одновременно происходит дальнейшая селективная сольватация катионов Cu^{2+} и упрочнение образующихся комплексов вследствие снижения диэлектрической проницаемости среды. В этой области концентрации жидкой фазы (область упорядочения структуры спирта) произведение $it^{1/2}$ уменьшается с увеличением i , причем наклон $it^{1/2} - i$ -прямых зависит от величины x_2 . Это, предположительно, является следствием участия в электродной реакции достаточно прочных комплексов Cu^{2+} , разряду которых предшествует их диссоциация в объеме электролита. Следует заметить, что селективная сольватация не только повышает адсорбционную активность анионов перхлората, но и увеличивает размер катионных комплексов. Это должно приводить к облегчению их разряда и наряду с Ψ' -эффектом, вызванным адсорбцией анионов ClO_4^- , является возможной причиной столь значительного увеличения i_0 в этих условиях.

Введение $\text{K}\ddot{\text{Z}}$ в электролит сопровождается снижением емкости Cu -катода в интервале $0 \leq x_2 < 0,5$. Расчет степени заполнения поверхности Cu -катода θ при потенциале восстановления ионов Cu^{2+} показал, что наиболее плотный адсорбционный слой формируется при $x_2 = 0,24$. Максимальная адсорбция $\text{K}\ddot{\text{Z}}$ в области стабилизации структуры воды может быть следствием проявления „высаливающего” эффекта смешанного растворителя и является вероятной причиной наиболее значительного торможения электродной реакции в этих условиях. Сопоставление величин θ и $\text{K}_{\text{эф}}$ свидетельствует о наличии при $x_2 < 0,5$ отчетливой корреляции между плотностью адсорбционной пленки на катоде и ингибирующей эффективностью $\text{K}\ddot{\text{Z}}$.

При $x_2 > 0,5$ картина существенно усложняется. На C_E -кривых, которые располагаются выше кривой фона, появляются пики адсорбции-десорбции, обусловленные возможным участием анионов ClO_4^- в адсорбционном процессе на

электроде По мере увеличения x_2 в указанном интервале концентраций смеси емкость С Cu-катода растет и достигает наибольшей величины при $x_2 = 0,91$, т.е. в смеси с максимальной стабилизацией структуры спирта

Анализ зависимости t от i и чувствительности тока в пике i_n к скорости изменения V потенциала показал, что в присутствии КЭ меняется не только скорость но и механизм процесса Действительно, в водном электролите ($x_2=0$) появляется предшествующая разряду химическая реакция – произведение $it^{1/2}$ закономерно уменьшается с ростом i , а критерий Семерано X снижается до 0,37 В водно-этанольных смесях характер зависимости t от i сохраняется, однако, наклон $it^{1/2} - i$ прямых существенно меняется по мере увеличения x_2 Наблюдаемое в интервале $0 \leq x_2 \leq 0,24$ уменьшение величины $\partial(it^{1/2})/\partial i$, сопровождаемое уплотнением адсорбционного слоя на Cu может быть связано с уменьшением степени участия в электродной реакции комплексов Cu^{2+} с молекулами КЭ, разряду которых предшествует их диссоциация Не исключено что при $x_2 = 0,24$ последняя носит „вынужденный” характер и происходит в процессе проникновения электроактивных частиц через барьерный слой на электроде В пользу сказанного говорят высокая адсорбция КЭ на Cu в этих условиях (θ близка к 1), низкое значение критерия Семерано ($X = 0,17$) и малая чувствительность емкости С катода к потенциалу Однако по мере дальнейшего увеличения x_2 наклон $it^{1/2} - i$ прямых заметно возрастает, свидетельствуя о возрастании доли сформировавшихся в растворе комплексных частиц, разряду которых предшествует химическая реакция По-видимому, пересольватация ионов Cu^{2+} при $x_2 > 0,5$ облегчает участие молекул КЭ в процессе комплексообразования и способствует упрочнению координационного связывания в комплексе Действительно, константа устойчивости комплексов циклических полиэфиров с солями s,p-металлов в растворителях с диэлектрической проницаемостью, близкой к 30, на 3-4 порядка выше, чем в воде Наблюдаемое в этих условиях торможение электродной реакции может быть связано как с формированием на Cu-катоде адсорбированного слоя из молекул добавки, неводного компонента смеси и анионов ClO_4^- , так и с блокированием поверхности катода и сдвигом Ψ' -потенциала при адсорбции катионных комплексов меди (II) с молекулами КЭ

Таким образом, состав жидкой фазы определяет не только природу адсорбированных на Cu-электроде частиц (молекулы неводного растворителя, комплексные соединения ионов металла с органическими лигандами или анионы перхлората), но и эффективность и механизм действия краун-эфира В отсутствие добавки наименьшая скорость электродной реакции отмечена в смесях с максимальной стабилизацией структуры воды в условиях преимущественной адсорбции молекул EtOH и связана с трудностями проникновения через адсорбционный слой комплексов реагирующих ионов меди с адсорбированными молекулами спирта, сопровождающегося их „вынужденной” диссоциацией на катоде Напротив наблюдаемое в смесях с „разрыхлением” структуры торможение процесса обусловлено блокированием поверхности катода и изменением Ψ' -потенциала при адсорбции формирующихся на электроде комплексов Cu^{2+} с молекулами органического растворителя „Высаливающее” действие смешанного растворителя в области стабилизации его структуры проявляется главным образом в усилении адсорбционной активности анионов ClO_4^- и в соответствующем облегчении разряда Cu^{2+} Максимальная скорость процесса отмечена в области упорядочения структуры EtOH, чему способствует также увеличение размера разряжающихся ионов Cu^{2+} из-за их селективной сольватации Ингибирующая эффективность КЭ наиболее значительна в области стабилизации структуры воды, несколько снижается в области „разрыхления” структуры смеси и вновь возрастает в области упорядочения структуры спирта, где в формировании адсорбционного слоя наряду с молекулами EtOH и КЭ, участвуют анионы перхлората Влияние состава жидкой фазы на механизм электродной реакции в ингибированных средах проявляется в изменении соотношении числа комплексов,

разряжающихся с предшествующей диссоциацией и непосредственно из адсорбционного слоя „Высаливающий” эффект смешанного растворителя в этих условиях проявляется в увеличении поверхностной концентрации молекул КЭ (область стабилизации структуры воды) или анионов ClO_4^- (область упорядочения структуры спирта)

3.4. «Анионный эффект» при электроосаждении меди в сульфатных водных и водно-этанольных электролитах

Известно, что увеличение адсорбции анионов на электроде сопровождается, как правило, облегчением разряда ионов металла вследствие проявления ψ' -эффекта. Однако многие кислородсодержащие анионы, имея невысокую поверхностную активность, в то же время обнаруживают значительный „анионный эффект”, связанный с образованием в поверхностном слое ассоциатов анион – органический катион, оказывающих ингибирующее действие на протекание электродных реакций. Можно ожидать, что увеличение объемной, а следовательно, и поверхностной концентрации анионов SO_4^{2-} на катоде в водно-этанольных смесях в условиях, когда из адсорбированного состояния разряжаются катионные комплексы металла с органическим растворителем или добавкой, будет сопровождаться кардинальным изменением характера влияния сульфат-ионов на скорость выделения металла и качество кагодных отложений

Варьирование концентрации сульфат-ионов в водных электролитах, содержащих краун-эфир (на примере бензо-12-краун-4) существенно сказывается на его эффективности. При $c_{\text{SO}_4}^0 = 0,5$ моль/л введение КЭ в электролит меднения сопровождается ускорением процесса. Закономерное уменьшение произведения $i\tau^{1/2}$ с увеличением i указывает на возможное участие в реакции разряда активированных поверхностных комплексов Cu^{2+} с анионами SO_4^{2-} , выступающими в роли мостиковых лигандов. Со сказанным согласуются данные импедансных измерений, которые свидетельствуют об усилении адсорбции анионов SO_4^{2-} на катоде в присутствии КЭ. По-видимому, комплексобразование с участием молекулы КЭ, погашая заряд катиона за счет взаимодействия его с полиэфирным кольцом, может приводить к полной диссоциации ионных пар и, как следствие, к образованию анионов, обладающих высокой реакционной способностью не только в объеме раствора (литературные данные), но и на электродной поверхности.

Увеличение $c_{\text{SO}_4}^0$ в интервале 1,0–1,5 моль/л приводит к дальнейшему возрастанию их поверхностной концентрации на меди. Однако ускоряющий эффект КЭ сменяется при этом ингибирующим. В этой связи следует заметить, что анионы SO_4^{2-} , адсорбируясь на катоде и сдвигая ψ' -потенциал в сторону отрицательных значений, должны способствовать усилению адсорбции разряжающихся комплексов Cu^{2+} с молекулами КЭ. Наблюдаемое при этом торможение процесса может быть связано с блокированием поверхности катода и соответствующим изменением ψ' -потенциала. Таким образом, при адсорбции сульфат-ионов на Cu в электролитах, содержащих КЭ, имеет место наложение двух эффектов: 1) ускорение процесса электровосстановления по мостиковому механизму из-за образования активированных поверхностных комплексов с Cu^{2+} и 2) его торможение, вызванное проявлением ψ' -эффекта и усилением адсорбции катионных комплексов с органическим лигандом. При $c_{\text{SO}_4}^0 = 0,5$ моль/л преобладает первый эффект, в интервале 1,0–1,5 моль/л – второй. Необходимо отметить, что увеличение $c_{\text{SO}_4}^0$ меняет не только характер действия КЭ, но и механизм электродной реакции. Действительно, наблюдаемое при $c_{\text{SO}_4}^0 = 1,0$ моль/л уменьшение произведения $i\tau^{1/2}$ с увеличением i в условиях значительного торможения электродной

реакции ($K_{\text{эф}}=6,5$), предположительно, является следствием участия в процессе достаточно прочных комплексов Cu^{2+} с КЭ, разряду которых предшествует их диссоциация. Последняя, возможно, носит «вынужденный» характер и протекает на поверхности катода после проникновения разряжающихся комплексов через адсорбционный слой из молекул КЭ и анионов SO_4^{2-} . При $c_{\text{SO}_4}^0 = 1,25\text{--}1,5$ моль/л зависимость τ от i линейризуется в координатах $i\tau\text{--}\tau^{1/2}$, а произведение $i\tau^{1/2}$ с увеличением i растет, что указывает на участие в электродной реакции комплексных частиц восстанавливающихся из адсорбционного слоя.

В системах, где в качестве возможного лиганда в разряжающихся катионных комплексах металла выступают молекулы неводного компонента смешанного растворителя, проявление «анионного эффекта» во многом является функцией состава жидкой фазы. В условиях преобладания водного компонента ($x_2=0,04$) в интервале $c_{\text{SO}_4}^0 = 0,5\text{--}1,25$ моль/л в электродной реакции преимущественно участвуют комплексные частицы, восстанавливающиеся из адсорбционного слоя. В этих условиях реализуется случай, когда образование комплексов в поверхностном слое происходит в результате взаимодействия ионов меди с адсорбированными молекулами EtOH. Увеличение $c_{\text{SO}_4}^0$ до 1,5 моль/л приводит к резкому увеличению i_0 и изменению механизма процесса: появляется предшествующая химическая стадия, которая может соответствовать замедленной реакции образования нестойких сольватов катионов Cu^{2+} с молекулами спирта, что, как известно, повышает проницаемость адсорбционной пленки и может облегчать электровосстановление ионов металла. Последнее и наблюдается на опыте. В зоне стабилизации структуры воды ($x_2=0,24$) во всем изученном диапазоне $c_{\text{SO}_4}^0$ механизм процесса сохраняется прежним. Однако из-за возможного «высаливающего» действия смешанного растворителя на анионы SO_4^{2-} их поверхностная концентрация на Cu возрастает. Наблюдаемое при этом резкое увеличение тока обмена i_0 в условиях весьма низкой адсорбции спирта может быть связано с участием в электродной реакции комплексов Cu^{2+} с адсорбированными анионами SO_4^{2-} , выступающими в роли лигандов, облегчающих перенос электрона.

В зоне разрыхления структуры смешанного растворителя ($x_2=0,42$) при $c_{\text{SO}_4}^0 = 0,5$ моль/л скорость процесса возрастает, в интервале 1,0–1,25 моль/л снижается, а при 1,5 моль/л вновь заметно выше, чем в соответствующих водных электролитах. Корреляция между величинами i_0 и C сохраняется. Поскольку механизм электродной реакции остается неизменным во всем диапазоне $c_{\text{SO}_4}^0$ ($i\tau^{1/2}$ растет с увеличением i , $i\tau$ – с увеличением $\tau^{1/2}$), можно полагать, что ее ускорение или торможение определяются природой электроактивных комплексов, преимущественно разряжающихся на катоде из адсорбированного состояния. При $c_{\text{SO}_4}^0 = 0,5$ и 1,5 моль/л преобладают комплексы Cu^{2+} с анионами SO_4^{2-} , при 1,0 и 1,25 моль/л – с молекулами EtOH. В зоне упорядочения структуры неводного компонента смеси ($x_2=0,91$) токи обмена i_0 во всем интервале $c_{\text{SO}_4}^0$ выше, чем в соответствующих водных электролитах. В этой области концентраций смеси из-за селективной сольватации ионов имеет место наложение двух эффектов: 1) усиление адсорбции анионов SO_4^{2-} на Cu^{2+} и 2) упрочнение комплексных катионов в объеме раствора. Преобладает первый эффект, о чем говорит рост произведения $i\tau^{1/2}$ с увеличением i и линейризация зависимости τ от i в функциональных координатах $i\tau$ –

$\tau^{1/2}$ Однако уменьшение адсорбции Г электроактивных комплексов показывает, что их доля в разряде на катоде существенно снизилась Следует заметить, что селективная сольватация не только повышает адсорбционную активность анионов SO_4^{2-} , но и увеличивает размер катионных комплексов Это должно облегчать их разряд и наряду с эффектом, вызванным адсорбцией сульфат-ионов, является возможной причиной заметного увеличения i_0 в этих условиях «Анионный эффект» проявляется в интервале $c_{SO_4}^0$ 0,5–1,0 моль/л в области «разрыхления» структуры смешанного растворителя ($x_2=0,42$), а также в интервале 1,0–1,25 моль/л в зонах стабилизации структуры воды ($x_2=0,24$) и спирта ($x_2=0,91$)

При введении в водно-этанольный электролит ($x_2=0,04$) краун-эфира характер зависимости τ от i остается прежним произведение $i\tau^{1/2}$ закономерно снижается с увеличением i , тогда как эффективность КЭ в электродном процессе существенно зависит от $c_{SO_4}^0$ При $c_{SO_4}^0 = 0,5$ моль/л КЭ выступает в роли катализатора реакции электровосстановления ($K_{\text{эф}}=0,21$). По-видимому, участие молекул краун-эфира в формировании координационной сферы разряжающихся ионов Cu^{2+} приводит к укрупнению электроактивных частиц, что должно облегчать их разряд на электроде. Последнее и наблюдается на опыте По мере дальнейшего увеличения $c_{SO_4}^0$ скорость процесса снижается, а ускоряющий эффект КЭ сменяется ингибирующим ($K_{\text{эф}} \gg 1$) Независимость наклона прямых $i\tau^{1/2}$ от $c_{SO_4}^0$, а также сравнительно низкая чувствительность скорости электродной реакции к скорости изменения потенциала Си-катода указывают на то, что процесс электровосстановления включает стадию проникновения комплексных частиц через барьерный слой на электроде Наличие последнего может быть связано с реализацией «анионного эффекта» и обусловлено образованием в поверхностном слое электронейтральных ассоциатов типа «комплекс Cu^{2+} с молекулами краун-эфира – анионы SO_4^{2-} » Рост θ и уменьшение X по мере увеличения $c_{SO_4}^0$ до 1 моль/л свидетельствуют об уплотнении адсорбционного слоя на Си, что и является, по-видимому, основной причиной нарастающего торможения процесса Однако увеличение $c_{SO_4}^0$ до 1,5 моль/л сопровождается некоторым разрыхлением барьерного слоя, на что указывает уменьшение θ и увеличение X и, как следствие, снижением ингибирующего действия КЭ на процесс электровосстановления Однако «анионный эффект» в этих условиях сохраняется.

В заключение следует заметить, что проявление «анионного эффекта» при введении краун-эфира в сульфатный водно-этанольный электролит меднения позволяет заметно улучшить триботехнические характеристики Си-покрытий Так, коэффициент трения снижается в 2 раза, а ресурс работы покрытия на износ возрастает на 25% по сравнению с покрытиями, полученными из стандартного водного электролита (данные кафедры химии Донского государственного технического университета)

3.5. Влияние природы металла на эффективность и механизм действия краун-эфира при электроосаждении меди и кадмия из перхлоратных водно-этанольных электролитов

В данном разделе изучено электроосаждение из водно-этанольных электролитов меди и кадмия, характеризующихся различной способностью к адсорбционно-химическому взаимодействию с компонентами раствора, но одинаковым зарядом поверхности, при котором анионы преобладают в ионной обкладке двойного слоя.

Как следует из полученных данных, во всех изученных электролитах КЭ выступает в роли ингибитора ($K_{\text{эф}} > 1$), причем его тормозящее действие на

электроосаждение меди заметно выше, чем на выделение кадмия. Однако характер зависимости $K_{\text{эф}}$ от состава жидкой фазы одинаков для Cu и Cd. Действительно в обоих случаях при переходе от водного ($x_2 = 0$) к водно-этанольному ($x_2 = 0,08$) электролиту $K_{\text{эф}}$ растет, достигает максимального значения при $x_2 = 0,24$ снижается при $x_2 = 0,42$ и вновь несколько возрастает с максимумом при $x_2 = 0,7$.

Анализ зависимостей переходного времени τ от i и тока в пике i_p от V показал, что при электроосаждении Cd в интервале $0 \leq x_2 \leq 0,42$ реализуется случай, когда ингибирование электродного процесса обусловлено адсорбцией электроактивного вещества, образовавшегося в поверхностном слое в результате взаимодействия разряжающихся ионов металла с адсорбированными молекулами добавки и неводного компонента смешанного растворителя.

В случае Cu появляется предшествующая разряду химическая реакция. Наблюдаемое в этих условиях торможение электродной реакции связано как с формированием на Cu-катоде достаточно плотного адсорбционного слоя из молекул КЭ EtOH и анионов ClO_4^- , так и с блокированием поверхности катода и сдвигом Ψ' -потенциала в положительную сторону при адсорбции сформировавшихся в растворе катионных комплексов меди (II) с молекулами краун-эфира.

В интервале $0,5 \leq x_2 \leq 0,91$ характер изменения i_0 и $K_{\text{эф}}$ от x_2 на Cd и Cu практически одинаков и является следствием наложения 2-х противоположно действующих эффектов: 1) усиление адсорбции анионов ClO_4^- на катоде и 2) упрочнение комплексных катионов в объеме раствора. Наблюдаемое при переходе в область стабилизации структуры спирта ($x_2 = 0,91$) некоторое увеличение i_0 и снижение $K_{\text{эф}}$ может быть связано как с преобладанием первого эффекта в условиях "высаливающего" действия смешанного растворителя на анионы перхлората так и с увеличением размера разряжающихся катионных комплексов из-за их пересольватации. Заметное торможение электродного процесса в этих условиях обусловлено наличием на катоде адсорбционной пленки, состоящей из молекул добавки, неводного компонента смеси и анионов ClO_4^- .

3.6. Влияние состава водно-этанольного растворителя на электроосаждение сплава Cu-Cd в перхлоратных средах

Ранее на примере раздельного осаждения меди и кадмия установлена и проанализирована связь между характером взаимодействия молекул смешанного водно-этанольного растворителя и природой адсорбированных и восстанавливаемых на электроде частиц. Можно ожидать, что совместный разряд металлических ионов заметно скажется на характере процессов, протекающих на межфазной границе металл – смешанный растворитель.

В интервале $0,08 \leq x_2 \leq 0,24$ (область стабилизации структуры воды) реализуется случай, когда ингибирование электродного процесса обусловлено адсорбцией электроактивного вещества, образовавшегося в поверхностном слое в результате взаимодействия реагирующих ионов металлов с адсорбированными молекулами неводного компонента смешанного растворителя. Наблюдаемое при этом торможение может быть связано с блокированием поверхности катода и сдвигом Ψ' -потенциала в сторону положительных значений. Ускорение электродной реакции при $x_2 = 0,24$ связано, по-видимому, с "высаливающим" действием смешанного растворителя на перхлорат-ион, приводящим к увеличению его концентрации на границе раздела фаз и облегчению разряда из адсорбированного состояния гидратированных катионов меди и кадмия (Ψ' -эффект). Об усилении адсорбционной активности анионов ClO_4^- на катоде при $x_2 = 0,24$ свидетельствует увеличение емкости C и критерия Семерано X .

В растворах, характеризующихся "разрыхлением" структуры ($0,3 < x_2 < 0,7$), ток обмена i_0 возрастает, достигает максимального значения при $x_2 = 0,42$, а затем снижается.

при $x_2=0,52$, оставаясь, однако заметно выше, чем в водном электролите В аналогичной манере меняются величины C и X В этих условиях становится возможным внедрение молекул EtOH в гидратную оболочку катионов с образованием гетеросольватов упрочнению которых способствует снижение диэлектрической проницаемости среды Одновременно с этим меняется характер зависимости τ от i , что является следствием участия в электродной реакции достаточно прочных комплексов, разряду которых предшествует их диссоциация в объеме электролита

По мере перехода в область преобладания концентрации EtOH ($x_2 \geq 0,7$) величина i_0 возрастает, достигая максимальных значений при $x_2=0,91$, когда в силу "высаливающего" действия смешенного растворителя адсорбция анионов ClO_4^- также максимальна, и несколько снижается при $x_2=0,94$ Одновременно происходит дальнейшая селективная сольватация катионов Cu^{2+} и Cd^{2+} и упрочнение образующихся комплексов вследствие снижения диэлектрической проницаемости среды По-видимому, в этой области концентраций жидкой фазы (зона стабилизации структуры EtOH) вновь имеет место наложение двух эффектов 1) усиление адсорбции анионов ClO_4^- на катоде и 2) упрочнение комплексных катионов в объеме раствора В интервале $0,7 \leq x_2 \leq 0,91$ преобладает первый эффект, при $x_2=0,94$ – второй В этих условиях предшествующая химическая стадия соответствует, по-видимому, замедленной диссоциации комплексных катионов меди и кадмия

Таким образом, как и при отдельном выделении металлов, природа адсорбированных и восстанавливающихся на электроде частиц при электроосаждении сплава является функцией состава водно-этанольного растворителя В области стабилизации структуры воды ($x_2 < 0,3$) в электродной реакции участвуют комплексные частицы, разряжающиеся из адсорбционного слоя В растворах, характеризующихся "разрыхлением" структуры жидкой фазы ($0,3 < x_2 < 0,7$), на катоде преимущественно восстанавливаются достаточно прочные комплексы, разряду которых предшествует их диссоциация в объеме электролита В смесях с преобладающим содержанием неводного компонента в зависимости от x_2 скорость процесса лимитируется электрохимической стадией разряда комплексных катионов из адсорбированного состояния ($0,7 < x_2 < 0,94$) или химической стадией их замедленной диссоциации на электродной поверхности ($x_2 \geq 0,94$). "Высаливающий" эффект смешанного растворителя в зонах максимальной стабилизации его структуры ($x_2=0,24$ и $0,91$) проявляется в увеличении адсорбции перхлорат-ионов на границе раздела фаз и ускорении реакции разряда (Ψ' -эффект)

Эффекты взаимодействия компонентов водно-этанольной смеси существенным образом сказываются на адсорбционной активности КЭ на границе раздела металл – электролит и, как следствие, на его эффективности в электродном процессе По данным импедансных измерений, введение КЭ в водный ($x_2=0$) и водно-этанольные ($x_2=0,08$ – $0,70$) электролиты сопровождается снижением емкости электрода, из чего следует, что добавка адсорбируется на $\text{Cu}-\text{Cd}$ -сплаве, раздвигая обкладки двойного слоя Плотность адсорбционного слоя является функцией x_2 и достигает наибольшего значения при $x_2=0,24$ Максимальная адсорбция КЭ в области стабилизации структуры воды может быть связана с проявлением "высаливающего" действия смешанного растворителя на молекулы КЭ Действительно, "разрыхление" его структуры при $x_2=0,42$ сопровождается уменьшением величины θ Таким образом, при $x_2 \leq 0,7$ наблюдается отчетливая связь между уплотнением адсорбционного слоя на электроде и ингибирующей эффективностью краун-эфира При $x_2 > 0,7$ картина существенно меняется Соответствующие C, E -кривые идут выше кривой фолла Рост емкости катода может быть обусловлен возросшей способностью анионов ClO_4^- конкурировать с молекулами КЭ и EtOH на электродной поверхности в результате их пересольватации в объеме раствора, ибо связь перхлорат-аниона с молекулами этанола значительно слабее, чем с водой По мере увеличения x_2 емкость C растет и достигает наибольшей

величины при $x_2=0,91$, т.е. в области стабилизации структуры спирта где смешанный растворитель оказывает "высаливающее" действие на анионы ClO_4^- . Усиление степени участия перхлорат-ионов в формировании адсорбционного слоя на электроде при $x_2>0,7$ привело к смене ингибирующего эффекта краун-эфира ускоряющим ($K_{\text{эф}} < 1$).

Таким образом, тормозящее действие краун-эфира на процесс электроосаждения сплава медь-кадмий в перхлоратных водно-этанольных электролитах связано с адсорбцией его молекул на электроде, величина которой и определяет эффективность добавки. Наибольший ингибирующий эффект достигается в области стабилизации структуры воды, в которой из-за "высаливающего" действия смешанного растворителя адсорбция КЭ максимальна. В этих условиях ингибирование электродного процесса обусловлено в первую очередь адсорбцией электроактивного вещества образовавшегося в поверхностном слое в результате взаимодействия разряжающихся ионов металла с адсорбированными молекулами КЭ. Однако по мере увеличения x_2 в интервале от 0,08 до 0,52 возрастает доля в разряде на катоде из адсорбированного состояния комплексов, сформировавшихся в объеме раствора. Увеличение поверхностной концентрации анионов ClO_4^- , а также размеров разряжающихся комплексов металлов из-за их селективной сольватации в зонах "разрыхления" структуры смеси и стабилизации структуры спирта сопровождается, как правило, снижением эффективности КЭ. Упрочнение комплексов металлов с молекулами добавки в результате снижения диэлектрической проницаемости среды приводит к смене механизма разряда при $x_2 = 0,70$ в электродной реакции преимущественно участвуют комплексные частицы, разряду которых предшествует их "вынужденная" диссоциация на электродной поверхности. Наблюдаемое в области стабилизации структуры EtOH ускоряющее действие КЭ связано с проявлением Ψ' -эффекта вызванного адсорбцией анионов ClO_4^- . Последняя достигает максимальных значений при $x_2 = 0,91$ в силу "высаливающего" эффекта смешанного растворителя.

Следует заметить, что варьирование состава водно-этанольного растворителя сказывается не только на эффективности и механизме действия краун-эфира, но и на составе сплава* и триботехнических свойствах формирующихся плотных, блестящих, с хорошей адгезией к основе покрытий. Действительно, содержание в сплаве электроотрицательного компонента (Cd) растет по мере перехода из области стабилизации структуры воды (5 мас. % при $x_2 = 0,08$) в область микронееднородности смешанного растворителя (15 мас. % при $x_2 = 0,42$) затем снижается в смесях с высоким содержанием этанола (7 мас. % при $x_2 = 0,70$) и вновь возрастает в области максимальной стабилизации структуры неводного компонента смеси (17 мас. % при $x_2 = 0,91$).

Введение КЭ в электролит ($x_2=0$) сопровождается уменьшением коэффициента трения покрытия $f_{\text{тр}}$ в 3,7 раза по сравнению с покрытием, полученным из стандартного электролита. По мере перехода к водно-этанольным электролитам $f_{\text{тр}}$ снижается в 4,1 – 5,3 раза, а ресурс работы покрытия увеличивается на 10 – 20 %, причем триботехнические характеристики покрытий, сформированных из водно-органических электролитов, улучшаются с увеличением содержания Cd в сплаве (таблица).

Таким образом, основную роль в кинетике процесса формирования сплава Cu-Cd в водно-этанольных средах играют кинетические особенности электроотрицательного компонента сплава (Cd). Состояние поверхности катода и ее изменение от состава жидкой фазы являются основной причиной деполаризации выделения меди и сверхполаризации кадмия и определяют фазовый состав и свойства покрытий.

*Состав сплава определен методом пламенной фотометрии на атомно-абсорбционном спектрофотометре «SOLAAR-969» в Ростовской геолого-разведочной экспедиции инженером-лаборантом Горнякян А.

Таблица. Сравнительные триботехнические характеристики медно-кадмиевых покрытий.

Тип электролита	Концентрация КЭ, моль/л	Содержание Cd в сплаве, мас %	Коэффициент трения, $f_{тр}$	Ресурс работы*, мин
Стандартный таргратный электролит	—	5	0,37	40
Водный перхлоратный электролит ($x_2 = 0$)	0,01	2	0,10	40
Водно-этанольный перхлоратный электролит ($x_2 = 0,08$)	0,01	5	0,09	45
Водно-этанольный перхлоратный электролит ($x_2 = 0,42$)	0,01	17	0,07	50

***Примечание** Ресурс до полного изнашивания

Условия проведения испытаний Испытания проводили на торцевой машине трения АМЕ – 5 в вазелиновом масле при удельной нагрузке 77,8 н/мм. Линейная скорость трения 0,645 м/с, частота колебаний 600 об/мин, температура 298 К.

Практические рекомендации.

Электролит для электроосаждения медьорганических покрытий

Состав (моль/л) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1,25, H_2SO_4 ($d=1,84$ г/см³) 0,5, дитио-18-краун-6 0,01-0,1

Режим работы $D_k=2-4$ А/дм² Напряжение на ванне 6-10 В Материалы электродов медь, латунь. Температура 291-298 К Скорость осаждения 80 мкм/ч Выход по току ~100 % Электрохимическая емкость электролита 170 А·ч/л

Электролит характеризуется высокой рассеивающей способностью (до 70 % по Херингу и Блому), равномерным фактическим распределением тока и металла. На катоде формируются светлые полублестящие, хорошо сцепленные с основой осадки (в месте излома не наблюдается отслаивание покрытия) Их микротвердость является

функцией содержания краун-эфира в покрытии и колеблется от $\sim 160 \text{ кг/мм}^2$ при 5 масс % до 80 кг/мм^2 при 17 масс %. Коэффициент трения латунных поверхностей с металлорганическим покрытием (17 масс % КЭ) уменьшается в 2 раза, а удельный износ снижается в 25 раз по сравнению с покрытием из чистой меди

Электролиты для электроосаждения металлоорганических покрытий на основе кадмия и его сплава с медью

Состав (I) (моль/л): $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 0,1; LiClO_4 2,0, 15-краун-5 0,1-0,5 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 8-42 мол % Вода – до 1л

Состав (II) (моль/л): $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 0,7, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 0,1, LiClO_4 2,0, 15-краун-5 0,1-0,5 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 8-42 мол % Вода – до 1л

Режим работы: катод – медь, сталь, латунь. Анод – кадмий, платина. $D_k=0,5-1,5 \text{ А/дм}^2$. Напряжение на ванне 12-15 В. Температура 293 К. Скорость осаждения 17-21 мкм/ч. Выход по току $\sim 100 \%$

Рассеивающая способность электролитов, измеренная по Херингу и Блюму, составляет $\sim 60 \%$. Покрытия практически беспористые. Адгезия высокая (покрытия не отслаиваются до излома подложки). Электрохимическая емкость электролитов 150 А·ч/л.

При содержании краун-эфира в покрытии от ~ 10 до ~ 45 масс % коэффициент трения латунных и стальных поверхностей с металлорганическими покрытиями снижается в 4,1-5,3 раза, а сопротивление износу возрастает в 3,5 – 5 раз по сравнению с покрытиями из чистого кадмия.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Получен новый фактический материал по электроосаждению металлорганических покрытий на основе меди, кадмия и их сплава в водных и водно-неводных электролитах, содержащих циклические полиэфиры. Показано, что варьирование строения краун-эфира, соотношения металл – добавка, состава жидкой фазы (на примере смесей воды с этанолом) и природы конкурирующего аниона (SO_4^{2-} , ClO_4^-) делает возможным эффективно управлять скоростью электродного процесса составом и свойствами покрытий.

2. Впервые установлена связь между размерами полости полиэфирного кольца и характером замещения в молекуле краун-соединения, природой металла, адсорбирующихся и восстанавливающихся на электроде частиц и эффективностью добавки в процессе электролиза. Показано, что эффективность КЭ во многом определяется характером комплексобразования металл-добавка. Формирование электроактивных комплексов в объеме раствора сопровождается, как правило, ускорением электродной реакции, а взаимодействие реагирующих ионов металла с адсорбированными молекулами КЭ ингибирует процесс. Проявлению первого эффекта способствует дефицит добавки, второго – ее избыток по сравнению с ионами металла. Оба эффекта усиливаются по мере увеличения диаметра полости полиэфирного кольца в молекуле в ряду $12\text{K}4 < 15\text{K}5 < 18\text{K}6$. Замещение в молекуле краун-эфира приводит к появлению стадии проникновения разряжающихся ионов через адсорбционный слой из молекул добавки и анионов, плотность которого растет в ряду $\text{бензо}12\text{K}4 < \text{дитио}18\text{K}6 < \text{диазо}18\text{K}6$. Удельный износ формирующихся в этих условиях медьорганических покрытий снижается $\sim$ в 2,5 раз по сравнению с чистым металлом.

3. Впервые на примере электроосаждения меди в водно-этанольных электролитах экспериментально доказано, что эффекты структурообразования в смешанном растворителе, а также природа конкурирующего аниона (ClO_4^- , SO_4^{2-}) в существенной степени определяют механизм и скорость электродной реакции. Показано, что

наибольшее торможение процесса наблюдается в зоне стабилизации структуры воды в условиях преимущественной адсорбции молекул EtOH и связано с трудностями проникновения через адсорбционный слой электроактивных комплексов, сопровождающегося их «вынужденной» диссоциацией на катоде. Наибольшая скорость процесса отмечена в области упорядочения структуры EtOH , где благодаря «высаливающему» эффекту смешанного растворителя и селективной сольватации анионов их поверхностная концентрация на меди достигает максимальных значений.

4 Впервые выявлена и проанализирована связь между составом жидкой фазы, эффективностью краун-эфира и характером его влияния на кинетику электроосаждения медьорганических покрытий. Установлено, что ингибирующее действие K^+ наиболее значительно в области стабилизации структуры воды, несколько снижается в области «разрыхления» структуры смеси и вновь возрастает в области упорядочения структуры спирта, где в формировании адсорбционного слоя, наряду с молекулами EtOH и K^+ , участвуют конкурирующие анионы. Влияние состава жидкой фазы на механизм электродной реакции проявляется в изменении соотношения числа комплексов, разряжающихся с предшествующей диссоциацией и непосредственно из адсорбционного слоя. «Высаливающий» эффект смешанного растворителя в этих условиях проявляется в увеличении поверхностной концентрации молекул K^+ (область стабилизации структуры воды) или аниона (область упорядочения структуры спирта).

5 Установлены интервал концентраций сульфат-ионов и составы жидкой фазы в водно-этанольных электролитах меднения, в которых проявляется «анионный эффект», связанный с адсорбцией на катоде электронейтральных ассоциатов анион SO_4^{2-} - катионный комплекс металла с молекулами органического растворителя или краун-эфиром. Последние блокируют поверхность катода и вызывают значительное торможение электродной реакции, способствуя тем самым улучшению трибологических характеристик покрытия. Так, коэффициент трения снижается в 2 раза, а ресурс работы на износ покрытия, сформированного в присутствии $15\text{K}5$ при $x_2=0,91$, возрастает на 25 % по сравнению с покрытием, полученным из стандартного водного электролита.

6 Впервые экспериментальным путем получено подтверждение гипотезы о том, что комплексообразование с участием краун-эфира, погашая заряд катиона за счет взаимодействия его с полиэфирным кольцом, приводит к образованию анионов, обладающих высокой реакционной способностью не только в объеме раствора, но и на катодной поверхности. В условиях наших опытов увеличение адсорбционной активности сульфат-ионов на меди в присутствии бензо-12-краун-4 (ψ' -эффект) приводит к усилению ингибирующего действия последнего на процесс электроосаждения металла. Наибольшее торможение электродной реакции и формирование покрытий с улучшенными триботехническими характеристиками отмечено в зоне стабилизации структуры неводного компонента смеси.

7 Получена новая информация о характере влияния природы металла на эффективность и механизм действия краун-эфира при электровосстановлении ионов меди и кадмия в водно-органических средах. Установлено, что ингибирующий эффект возрастает с увеличением акцепторных свойств металла и достигает наибольших значений в области стабилизации структуры воды, где из-за «высаливающего» действия смешанного растворителя адсорбция K^+ максимальна. В этих условиях ингибирование электродного процесса обусловлено адсорбцией электроактивного вещества, образовавшегося в поверхностном слое в результате взаимодействия разряжающихся ионов металла с адсорбированными молекулами K^+ и EtOH (Cd) или же связано с наличием на катоде плотного адсорбционного слоя из молекул добавки и неводного компонента смеси, приводящего к предшествующей разрядке «вынужденной» диссоциации комплексов металла с молекулами K^+ (Cu). Увеличение поверхностной концентрации конкурирующего аниона, а также размеров

разряжающихся комплексных катионов металла из-за их пересольватации в растворе сопровождается, как правило, снижением эффективности КЭ. Тогда как упрочнение комплексов металла с молекулами добавки в результате снижения диэлектрической проницаемости среды приводит к смене механизма разряда (Cd) или характера предшествующей стадии (Cu). В этой области концентраций смеси (зоны «разрыхления» структуры смеси и стабилизации структуры спирта) вне зависимости от природы металла в электродной реакции участвуют комплексные частицы, разряду которых предшествует их диссоциация в объеме раствора. Наблюдаемое при этом торможение процесса связано с блокированием поверхности катода и сдвигом ψ' -потенциала при адсорбции катионных комплексов металла с КЭ.

8 Впервые установлен и проанализирован характер влияния состава смешанного растворителя на скорость и механизм электродной реакции при соосаждении металлов (на примере сплава Cu-Cd). Показано, что в области стабилизации структуры воды ($x_2 < 0,3$) в электродной реакции участвуют комплексные частицы, разряжающиеся из адсорбционного слоя. В растворах, характеризующихся разрыхлением структуры жидкой фазы ($0,3 < x_2 < 0,7$), на катоде преимущественно восстанавливаются достаточно прочные комплексы, их разряду предшествует диссоциация в объеме электролита. В смесях с преобладающим содержанием неводного компонента в зависимости от x_2 скорость процесса лимитируется электрохимической стадией разряда комплексных катионов из адсорбированного состояния ($0,7 < x_2 < 0,94$) или химической стадией их замедленной диссоциации на электродной поверхности ($x_2 \geq 0,94$). «Высаливающий» эффект смешанного растворителя в зонах максимальной стабилизации его структуры ($x_2 = 0,24$ и $0,91$) проявляется в увеличении адсорбции конкурирующего аниона на границе раздела фаз и ускорении реакции разряда (ψ' -эффект). В условиях соосаждения меди и кадмия ингибирующий эффект КЭ максимален в области стабилизации структуры воды молекулами спирта, где из-за «высаливающего» действия смешанного растворителя адсорбция молекул добавки максимальна. Увеличение поверхностной концентрации анионов ClO_4^- , а также размера разряжающихся комплексов металлов вследствие их селективной сольватации в зонах «разрыхления» структуры смеси и стабилизации структуры спирта мономерными молекулами воды, как правило, сопровождается снижением эффективности КЭ. Варьирование состава водно-этанольного растворителя позволяет регулировать содержание электроотрицательного компонента в сплаве и тем самым влиять на триботехнические характеристики формирующихся покрытий.

9. Разработаны новые электролиты, позволяющие получать равномерные эластичные полублестящие металлорганические покрытия с высокой адгезией к основе, значительно улучшающие такие триботехнические характеристики, как коэффициент трения, ресурс работы на износ и др.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1 Кузнецов В.В., Скибина Л.М., Лоскутникова И.Н., Соколенко А.И., Гешель С.В. Электроосаждение металлополимерных покрытий – В кн «Гальванотехника. обработка поверхности и экология» Тез докл. Всеросс. конференции-выставки Москва. 2002. С. 106-107.

2. Кузнецов В.В., Скибина Л.М., Лоскутникова И.Н., Кузнецова Е.Ф., Соколенко А.И., Гешель С.В. Кинетика электроосаждения и физико-механические свойства металлорганических покрытий на основе меди и кадмия. – В кн «Современные электрохимические технологии» Сб. статей по материалам Всеросс. конф. Саратов 2002. С. 61-66.

3 Кузнецов В.В., Скибина Л.М., Гешель С.В. Влияние состава водно-органического растворителя на кинетику электровосстановления меди (II) в

перхлоратных средах. В материалах X международной конференции «Проблемы химии и химической технологии» Тамбов. 2000

4 Кузнецов В.В., Скибина Л.М., Гешель С.В. Эффективность краун-эфиров при электроосаждении кадмия в перхлоратных водно-этанольных электролитах. В материалах X международной химической технологии» Тамбов. 2000 С. 260

5 Кузнецов В.В., Скибина Л.М., Гешель С.В. Сульфатных электролитов, содержащих краун-эфир. Ж «Защита металлов». 2004 №2, с 167-171

6 Кузнецов В.В., Скибина Л.М., Гешель С.В. Эффективность и механизм действия краун-эфиров на перхлоратных водно-этанольных электролитах. Ж «Защита металлов». 2004 №8 С 19-24.

7 Кузнецов В.В., Скибина Л.М., Гешель С.В., Соколенко А.И., Кузнецова Е.Ф. Износостойкие металлорганические покрытия на основе меди и кадмия Сб «Технологии и оборудование для нанесения износостойких, твердых и коррозионностойких покрытий» Тез докл Всероссийской конференции и выставки Изд. центр РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2004, С 126-127

8 Кузнецов В.В., Скибина Л.М., Лоскутникова И.Н., Гешель С.В. «Анионный эффект» при электроосаждении меди в сульфатных водно-этанольных электролитах, содержащих циклический полиэфир Ж «Защита металлов». 2005. Т 41 №2. С 162-167

9 Кузнецов В.В., Скибина Л.М., Гешель С.В. Электроосаждение сплава медь-кадмий из перхлоратных водно-этанольных электролитов. Ж «Коррозия: материалы, защита». 2005. № 2. С. 20-24.

10. Кузнецов В.В., Скибина Л.М., Соколенко А.И., Гешель С.В. Влияние строения циклических полиэфиров на кинетику электроосаждения и износостойкость медных покрытий. Ж «Коррозия: материалы, защита» 2005 № 4. С. 41-45.

11 Кузнецов В.В., Скибина Л.М., Гешель С.В. Влияние концентрации аниона на электроосаждение меди из сульфатных водно-этанольных электролитов. Ж «Коррозия. материалы, защита». 2005. № 6 С 28-33

РНБ Русский фонд

2006-4
27608