

ЕЛЕКТРОХІМІЯ / ELECTROCHEMISTRY

УДК 541.13

Viktor F. Vargaljuk*, Volodymyr A. Polonskyi, Olga S. Stets
Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 72, Gagarin Ave.,
Dnipropetrovsk 49010, Ukraine

PROPERTIES OF COPPER MICROPOWDERS ELECTROPLATED FROM SULFATE SOLUTIONS WITH ACRYLIC ACID OR ACRYLAMIDE

Віктор Ф. Варгалюк, Володимир А. Полонський, Ольга С. Стець
Дніпропетровський національний університет імені Олеса Гончара, пр. Гагаріна, 72,
Дніпропетровськ 49010, Україна

СВОЙСТВА МЕДНЫХ МИКРОПОРОШКОВ, ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ АКРИЛОВУЮ КИСЛОТУ ИЛИ АКРИЛАМИД

Віктор Ф. Варгалюк, Володимир А. Полонський, Ольга С. Стець
Дніпропетровський національний університет імені Олеса Гончара, пр. Гагаріна, 72,
Дніпропетровськ 49010, Україна

ВЛАСТИВОСТІ МІДНИХ МИКРОПОРОШКІВ, ЕЛЕКТРООСАДЖЕНИХ ІЗ СУЛЬФАТНИХ РОЗЧИНІВ, ЩО МІСТЯТЬ АКРИЛОВУ КИСЛОТУ ЧИ АКРИЛАМІД

За результатами рентгенофазового аналізу встановлено, що катодний мідний осад, отриманий із сульфатнокислового електроліту в присутності акрилової кислоти або акриламід, складається з кристалів міді зі значною кількістю дефектів та деформацій кристалічної ґратки. Виявлена симбатність збільшення мікронапруг та питомої кількості дислокацій в осадах зі збільшенням концентрації органічного компоненту в розчині. При цьому спостерігається зменшення розмірів кристалітів та збільшення ступеня структурованості осадів. Максимумів, які відповідали б появі іншої фази, окрім металічної міді, на рентгенограмах осадів не спостерігалось. Виходячи з результатів попередніх досліджень, згідно яких до складу осадів включаються до 20% неметалічного компоненту – π -комплексів Купруму з ненасиченими органічними лігандами, зроблено припущення, що осад складається з мікрокристалів міді, розділених неметалічним компонентом. Завдяки особливим фізико-механічним властивостям осадів виявилось можливим переведення їх у високодиспергований порошокподібний стан шляхом механічного подрібнення. За допомогою седиментаційного та мікроскопічного методів дослідження показано, що гальванічні мікропорошки, отримані з розчинів, що містять органічні компоненти, однорідні за розміром та формою. Також виявлено виражений бактерицидний та бактериостатичний ефект дії гальванічних мікропорошків.

Ключові слова: мікродисперсний гальванічний осад; мідь; акрилова кислота; акриламід.

Вступ. Важливою задачею сучасних технологій, які базуються на використанні наносистем при розробці та виробництві перспективних функціональних матеріалів, є отримання та стабілізація нанодисперсій металевої фази. Перспективним для вирішення вказаної задачі є використання в якості

* Corresponding author: Tel.: +380567768253; fax: +380563749841; e-mail address: vargaljuk@i.ua

стабілізує середовище органічних речовин, здатних утворювати за рахунок д-рл зв'язування з атомами d-металів хімічно стійкі структури в широкому діапазоні ступенів окиснення центрального атома, насамперед – в нульовому ступені окиснення. Вказані речовини здатні виступати як стабілізатори нанорозмірних елементів металевої фази, що є важливим для цілеспрямованого формування ультрамікродисперсій металів.

Акрилова кислота (АК) та акриламід (АА), відомі як органічні компоненти електролітів міднення, здатні утворювати π -комплекси з атомами Купруму в низьких ступенях окиснення [1]. Попередні дослідження показали, що до складу катодних мідних осадів, осаджених з розчинів, що містять органічні ліганди у кількості, співмірній концентрації катіонів купруму(II), можуть включатися як π -комплекси Купруму з АК або АА, так і їх полімерні форми. Кількість та склад цих сполук залежать від вмісту органічної компоненти в електроліті та умов осадження [2].

В результаті накопичення неметалічного компонента осади стають крихкими та погано зчепленими з основою. Також встановлено, що композитний металоорганічний осад характеризується розвинутою та енергетично неоднорідною структурою [3].

Метою даної роботи було встановлення принципової можливості отримання мікродисперсних порошків з катодних осадів, виділених в присутності вказаних органічних речовин, а також дослідження їх окремих властивостей.

Методика дослідження. Осадження міді проводили в гальваностатичних умовах при катодній густині струму 2 mA/cm^2 . Для рентгенофазових досліджень осади отримували на склі з електропровідним шаром SnO_2 (площа 2 cm^2). Для отримання мікропорошків осадження проводили на електродах з нержавіючої сталі марки 12Х18Н10Т (площа 6 cm^2). Допоміжні електроди – мідні. Отримані мідні осади були напруженими та погано зчепленими з основою. Вони легко відокремлювались від основи та переводились в порошкоподібний стан шляхом ретельного перетирання в агатовій ступці. Для запобігання окисненню підготовлений таким чином порошок оброблявся 0,5% спиртовим розчином бензотриазолу [4].

Базовий робочий розчин містив 0.1 M CuSO_4 , $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. До нього додавали $0.05 - 0.20 \text{ M АК}$ чи АА. Використовувався $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, очищений за методикою [5]. Інші реактиви мали кваліфікацію «х.ч.». Всі розчини готувалися на двічі дистильованій воді.

Рентгенофазові дослідження проводились за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-2 в монохроматизованому CuK_α випромінюванні. Обробка дифрактограм проводилась згідно з методиками, викладеними в [6].

Структура мікропорошків визначалась на металографічному мікроскопі МИМ-7 при оптичному збільшенні у 500 разів.

Розміри частинок порошку визначались методом седиментації в гравітаційному полі. Седиментацію порошків проводили у 50% (мас.) водному розчині гліцерину. Для порівняння використовувався промисловий мідний порошок ПМР-1 [7]. Густина розчину гліцерину становила 1.125 г/см^3 , а в'язкість – $6.032 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ [8]. Седиментаційну криву лінеаризували в координатах $t/Q - t$, де $Q = (m/m_{\text{max}}) \cdot 100\%$ – маса часток, яка осідає за певний проміжок часу. За отриманою прямою визначали масу порошку, яка осідає за безкінечний час (Q_{max}) та половинний час седиментації ($t_{1/2}$). Використовуючи вказані параметри,

розраховували диференційну криву розподілу часток, мінімальний (r_{\min}), максимальний (r_{\max}) та найбільш імовірний (r_n) радіуси часток:

$$r_{\min} = r_0 \left(0,1 \sqrt{Q_{\max} - 1} \right)^{1/2},$$

$$r_n = r_0 / 2,24,$$

$$r_{\max} = 3r_0,$$

де $r_0 = \sqrt{\frac{K \cdot H}{t_{1/2}}}$; K – стала седиментації, що залежить від властивостей середовища,

H – висота стовпця суспензії.

Результати та їх обговорення. Результати рентгенофазових досліджень мідних покриттів, отриманих з досліджуваних розчинів, свідчать про те, що введення в робочий розчин АК чи АА призводить до утворення значної кількості дефектів та деформацій кристалічної ґратки осадів. Такий ефект підсилюється зі збільшенням концентрацій органічних компонентів у розчинах.

На закономірне збільшення дефектів в осадах при збільшенні концентрацій органічних компонентів у розчинах для осадження плівок вказує збільшення мікронапруг та питомої кількості дислокацій в осадах (рис. 1). Крім того, при електроосадженні міді з розчинів, що містять АК чи АА, спостерігається зменшення розмірів кристалітів, з яких складається осад (рис. 2).

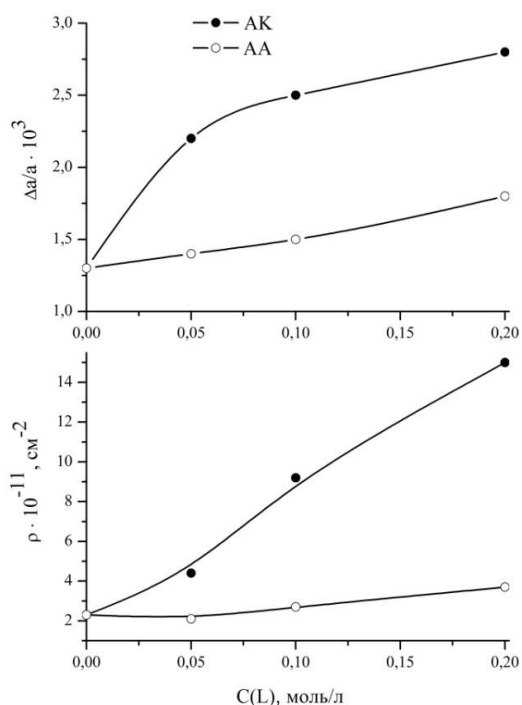


Рис. 1. Мікронапруги ($\Delta a/a$) та питома кількість дислокацій (ρ) у катодних мідних осадах, отриманих при катодній густині струму 2 мА/см^2 у базовому розчині з різним вмістом АК чи АА

Також закономірно збільшується ступінь структурованості осадів, про що свідчить збільшення співвідношення висот інтерференційних максимумів граней (111) та (200) (рис. 2). Деяке відхилення останнього параметру від табличного значення 1.16 спостерігається навіть для осаду, отриманого у базовому розчині без добавок, для якого $H_{111}/H_{200} = 1.6$. Останній факт може бути пояснений впливом

матеріалу електроду на умови кристалізації міді. В той же час для осадів, отриманих у базовому розчині з додаванням АК чи АА, співвідношення H_{111}/H_{200} сягає 5, що не може бути пояснено впливом лише матеріалу електроду. На всі перераховані параметри структури осадів акрилова кислота впливає більш суттєво, ніж акриламід. Максимумів, які відповідали б появі іншої фази, окрім металічної міді, на рентгенограмах осадів не спостерігається.

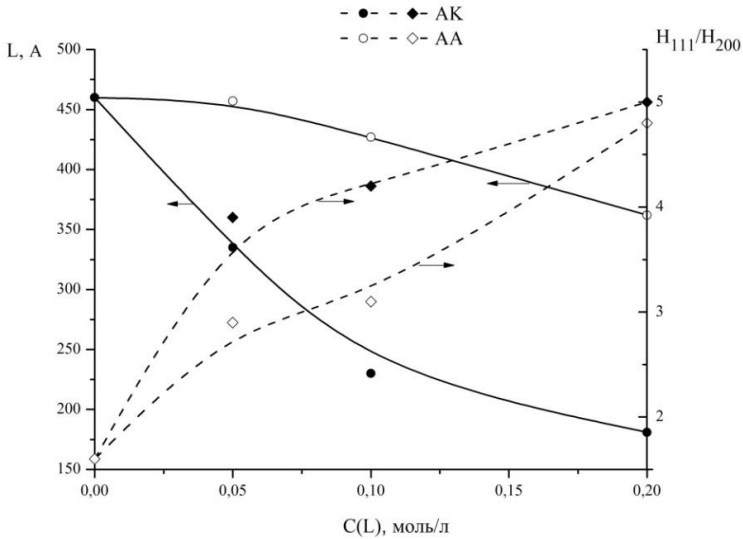


Рис. 2. Розміри кристалів (—) та орієнтація граней (---) у катодних мідних осадах, отриманих при катодній густині струму 2 мА/см^2 у базовому розчині з різним вмістом АК чи АА

Слід також зазначити, що для всіх осадів, отриманих у базовому розчині з додаванням АК чи АА, спостерігається незначне зменшення параметру кристалічної ґратки до 3.613 \AA на відміну від ідеальної структури міді, для якої $a = 3.615 \text{ \AA}$ [9]. Для осаду, отриманого з базового розчину, значення параметру кристалічної ґратки відповідає табличному значенню.

Все це свідчить про те, що під час електролізу з розчинів, які містять АК чи АА, формується змішаний осад міді та π -комплексів Купруму. При цьому не відбувається утворення останніми окремої фази, а йде накопичення їх у міжкристалітному просторі. Зі збільшенням кількості комплексів збільшується кількість дефектів кристалічної структури міді. На нашу думку, акрилова кислота виявляє сильніший вплив зарахунок її схильності до полімеризації. У цьому випадку разом з π -комплексами у міжкристалічному просторі накопичуються також олігомерні та полімерні форми органічного компоненту. Таким чином, катодний мідний осад, отриманий в присутності АК чи АА, складається з мікрокристалів міді, розділених неметалічним компонентом.

Збільшення кількості дефектів у катодному осаді призводить до закономірного та різкого зниження такого макропоказника, як якість зчеплення покриття з основою, що і спостерігалось для всіх отриманих осадів. Також всі отримані покриття характеризуються значними макронапругами, в результаті чого вони самовільно розтріскуються та легко відокремлюються від поверхні електроду. Останній факт, на нашу думку, свідчить про те, що катодний осад по суті являє собою агрегований мікропорошок.

Структури механічно переведених в порошкоподібний стан катодних осадів та використаного для порівняння промислового мідного порошку наведені на

рис. 3. Мідні мікропорошки, отримані з розчинів, що містять органічні компоненти (рис. 3, фото 2 та 3), більш однорідні, ніж промисловий порошок (рис. 3, фото 1).

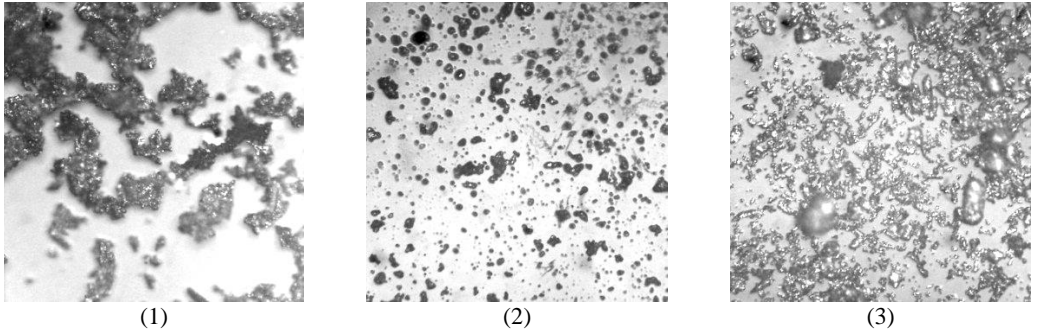


Рис. 3. Частиці промислового мідного порошку (1) та мідних мікропорошків, отриманих при катодній густині струму 2 mA/cm^2 у базовому розчині в присутності 0.2 M AK (2) чи 0.2 M AA (3) $\times 500$

Гальванічні мікропорошки складаються з часток, близьких за розміром та формою, на відміну від промислового порошку, який складається з більших за розміром та різноманітних за формою часток.

Слід також відзначити, що фізико-механічні властивості порошоків дозволяють легко подрібнювати отримані гальванічні мікропорошки. За наявності спеціального обладнання можливо досягти значного ступеня їх дисперсності.

Результати мікроскопічних досліджень підтверджуються відповідними результатами седиментаційного аналізу. Як видно з диференційних кривих розподілу часток за розмірами (рис. 4), мікропорошки, отримані з розчинів, що містять АК чи АА, більш однорідні, ніж промисловий порошок. Для гальванічних мікропорошків максимуми кривих розподілу зсуваються, а також зсуваються в бік зменшення радіусів часток. Розраховані розміри часток гальванічних порошоків менші, ніж у промислового порошку, однак різниця в розмірах незначна – їх значення одного порядку (табл.).

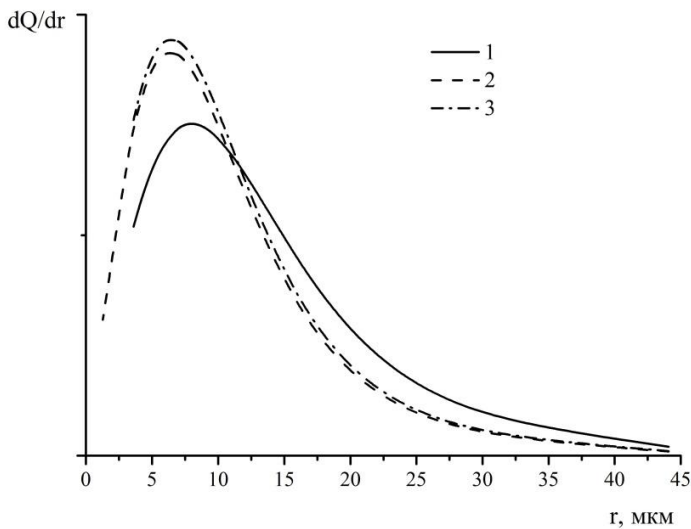


Рис. 4. Диференційна крива розподілу часток промислового мідного порошку (1) та мікропорошків міді, отриманих при катодній густині струму 2 mA/cm^2 у базовому розчині в присутності 0.2 M AK (2) чи 0.2 M AA (3)

Проведені нами подальші мікробіологічні дослідження вказали на виражений бактерицидний та бактеріостатичний ефект дії мікропорошків міді, отриманих з розчинів, що містять АК чи АА. Визначалась дія проб суспензій мідних мікропорошків по відношенню до клінічного штаму *Staphylococcus aureus*. Вказані ефекти виявилися більш виражені у металоорганічних осадів, ніж для промислового мідного порошку. Оскільки розміри часток всіх досліджених мікропорошків були одного порядку, то, на нашу думку, мікробіологічна активність металоорганічних мікропорошків пов'язана саме з їх хімічним складом, а не з більшою дисперсністю.

Таблиця

Розміри часток мікропорошків міді

Порошок	Γ_{\min} , МКМ	Γ_n , МКМ	Γ_{\max} , МКМ
Промисловий	2.6	8.0	53.7
Отриманий з розчину, що містить АК	1.0	6.4	42.8
Отриманий з розчину, що містить АА	2.3	6.4	43.2

Бібліографічні посилання

1. Коттон Ф. Современная неорганическая химия / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон; пер. с англ. М. Н. Варгофатика. – М.: Мир, 1969. – Ч. 3. – 592 с. – Библиогр.: С. 311-326.
2. Електрохімічне формування та властивості мідних осадів, отриманих у присутності акрилової кислоти / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, Н. В. Стець, О. С. Орленко // Вісник Дніпропетр. унів-ту. Серія Хімія. – 2011. – Вип. 17. – С. 13-17.
3. Вплив акрилової кислоти на властивості мідних покриттів, електроосаджених із сульфатних розчинів / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Стець, А. І. Щукін // Вісник Дніпропетр. унів-ту. Серія Хімія. – 2012. – Вип. 18. – С. 15-18.
4. Пат. України МПК⁷ C25C5/02. Спосіб одержання мідного порошку. / О. О. Внуков, О. Е. Чигиринець, І. Г. Рослик, Г. Ю. Гальченко, В. В. Кабацька; заявник та патентоволодар Національна металургійна академія України. – № 201009579; опубл. 03.12.10.
5. Карякин Ю. В. Чистые химические вещества / Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов – М.: Химия, 1974. – С. 237.
6. Горелик С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев // Учеб. пособие для вузов – М.: МИСИС, 1994. – 328 с.
7. Порошок медный электролитический: ГОСТ 4960-75 – ГОСТ 4960-75. – [Действителен с 1977-01-01]. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1975. – 12 с. – (Государственный стандарт СССР).
8. Краткий справочник по химии / под общей ред. О.Д. Куриленко. – Киев: Наукова думка, 1974. – С. 821.
9. Справочник химика / Научн. ред. Никольский Б.П. и др. – Т. 1. – Москва, Ленинград: Химия, 1966. – С. 434.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что катодный медный осадок, полученный из сернокислого электролита в присутствии акриловой кислоты или акриламида, состоит из кристаллов меди, содержащих значительное количество дефектов и деформаций кристаллической решетки. Обнаружена симбатность увеличения микронапряжений и плотности дислокаций в осадках при увеличении концентрации органического компонента в растворе. При этом наблюдается уменьшение размеров кристаллитов осадка и увеличение

степени его структурированности при увеличении концентрации органического компонента в электролите. Максимумов, которые соответствовали бы появлению другой фазы, кроме металлической меди, на рентгенограммах осадков не наблюдается. Исходя из результатов более ранних исследований, согласно которым в осадок внедряется до 20% неметаллического компонента (π -комплексов меди с органическими компонентами), мы предполагаем, что осадок состоит из микрокристаллов меди, разделенных неметаллическим компонентом. Благодаря особым физико-механическим свойствам осадков оказалось возможным переведение их в высокодисперсное порошкообразное состояние путем механического измельчения. Показано, что гальванические микропорошки однородные по размеру и форме. Также выявлен выраженный бактерицидный и бактериостатический эффект действия гальванических микропорошков.

Ключевые слова: микродисперсный гальванический осадок; медь; акриловая кислота; акриламид.

Based on the results of X-ray diffraction analysis it has been ascertained that cathodic copper deposit precipitated from sulfate electrolyte with acrylic acid or acrylamide consist of copper crystals with considerable quantity of imperfections and crystal deformations. It has been revealed that microstress and dislocation density in the deposits increase with enhancement of organic component concentration in the solution according to symbiosis dependences. Decreasing of crystallite size and increasing of structuring degree for the deposits has been observed. Peaks of any phases except copper have not been identified on X-ray diffraction pattern of the deposits. In earlier investigation it has been shown that nonmetallic component (copper π -complexes) makes up 20% of the deposits. So based on the results of X-ray diffraction investigations we can conclude that the deposit consist of copper micro crystals separated by nonmetallic component.

Owing to special physical-mechanical properties of the deposits it became possible to transform them to superfine powder by means of mechanical fragmentation. Using sedimentation and microscopic analysis it has been shown that cathodic micro powders precipitated from solutions with organic compounds are homogeneous by form and dimension. Significant bactericidal and bacteriostatic effects of cathodic micro powders influence have been detected.

Key words: micro particulates cathodic deposit; copper; acrylic acid; acrylamide.

References

1. Cotton, F., Wilkinson J. *Sovremennaya neorganicheskaya khimiya*, Ch. 3, Moscow: Mir, 1969, 542 p.
2. Vargaljuk, V. F., Polonsky, V. A., Stets, N. V., Orlenko, O. S. Electrochemical formation and properties of copper precipitates obtained in the presence of acrylic acid. *Visn. Dnipropetr. univ.: Khim*, 2011, no. 17, p. 13-17.
3. Vargaljuk, V. F., Polonsky, V. A., Stets, O. S., Shchukin, A. I. Effect of acrylic acid on the properties of copper coatings electrodeposited from sulfate solutions. *Visn. Dnipropetr. univ.: Khim*, 2012, no. 18, p. 15-18.
4. Vnukov, O. O., Chyhyrynets, O. E., Roslyk, I. H., Halchenko, H. Yu., Kabatska V. V. Ukraine Patent no. 201009579, 2010.
5. Karyakyn, Yu. V., Anhelov, I. I. *Chistyye khimicheskiye veshchestva*, Moscow: Khimia, 1974, 237 p.
6. Horelyk, S. S., Skakov, Yu. A., Rastorhiev, L. N. *Rentgenograficheskiy i elektronno-opticheskiy analiz*, Moscow: MISIS, 1994, 328 p.
7. Electrolytic copper powder. Specifications. GOST 4960-75 (State standard), IPK Izdatelstvo standartov, 1975, 12 p.
8. *Kratkiy spravochnik po khimii*. Edited by Kurilenko, O. D., 1974, p. 821.
9. *Spravochnik khimika*. Ch. 1. Edited by Nykol'skiy B. P. et al. Moscow, Leningrad: Khimiya, 1966, p. 434.

Надійшла до редколегії 03.06.13