ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 621.35

DOI <https://doi.org/10.32838/TNU-2663-5941/2020.3-2/01>

Майзеліс А.О.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

ХІМІЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ ПІРФОСФАТНО-ТРИЛОНАТНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ

Покриття сплавом мідь-олово використовують як функціональні, захисні та декоративні в різних галузях промисловості. Стаття присвячена аналізу однієї з важливіших властивостей електролітів для осадження сплаву мідь-олово – хімічної стійкості в умовах тривалого зберігання, яка залежить від перебігу у них окисно-відновних реакцій. Об'єкт досліджень – пірофосфатно-трилонатний електроліт для осадження мультишарових покриттів $(\text{Cu-Sn})_1/(\text{Cu-Sn})_2$, що складаються з шарів сплавів мідь-олово різного фазового складу та мають поліпшені механічні властивості. Використані методи циклічної вольтамперометрії, анодної стріпінг-вольтамперометрії та хроноамперометрії (за допомогою потенціостату Elins P-45X). Для оцінки зміни складу електроліту внаслідок окисно-відновних реакцій проаналізовано зміну періодично отриманих у електролітах циклічних вольтамперограм, хроноамперограм осадження тестових плівок сплавів та анодних вольтамперограм їх розчинення. Виявлено, що за відсутності іонів міді при тривалому зберіганні електролітів на основі пірофосфату з доступом кисню повітря значно зменшується вихід олова за струмом, у пірофосфатно-трилонатному електроліті змінюються умови осадження олова. Введення іонів міді значно прискорює зміни у пірофосфатному електроліті. Хімічна стійкість пірофосфатно-трилонатних електролітів в широкому діапазоні співвідношення концентрацій $[\text{Sn}^{2+}]:[\text{Cu}^{2+}]$ від 1 до 15,7 значно вища за стійкість пірофосфатного електроліту. Однак визначено, що за рахунок зменшення концентрації іонів металів знижується величина граничного струму й у пірофосфатно-трилонатному електроліті. Вміст олова в сплаві змінюється на 2-3 %. Отримані дані свідчать про більш високу стійкість пірофосфатно-трилонатного електроліту у порівнянні з пірофосфатним, однак в умовах зберігання без електролізу необхідне щотижнєве корегування пірофосфатно-трилонатного електроліту за вмістом антиоксиданту (гідрохінону).

Ключові слова: мідь, олово, сплав, електроліт, пірофосфат, склад покриття.

Постановка проблеми. Покриття сплавом Cu-Sn різного складу осаджують для надання поверхні відповідних функціональних властивостей, пов'язаних з високою, пластичністю, здатністю до пайки, стійкістю до корозії, в залежності від їх складу. склад, пластичність, паяємості або стійкість до корозії. Останніми роками дослідження, пов'язані з електроосадженням сплаву мідь-олово, присвячені й формуванню різних наноструктурованих матеріалів та композитів [1].

Традиційно для електроосадження використовують ціанідні електроліти, які містять сполуки Cu(I) і Sn(IV). Для їх заміни запропоновано ряд сульфатних електролітів з добавками поверхнево-активних речовин [2] і, також, – ряд комплексних електролітів [3-4], серед яких найбільш перспективними є електроліти на основі пірофосфату калія [5], у тому числі й для осадження мультишарових покриттів $(\text{Cu-Sn})_1/(\text{Cu-Sn})_2$ [6]. Основною проблемою практично усіх неціанідних електро-

літів, які містять сполуки Cu(II) і Sn(II), є окисно-відновні реакції в об'ємі електроліту [7], пов'язані з окисненням сполук Sn(II) киснем повітря

і взаємодією

Можлива, також, і поява сполук Sn(IV) в електроліті внаслідок окислення на мідному аноді [8].

Наслідком окиснення сполук Sn(II) до сполук Sn(IV) як киснем повітря, так й у результаті реакції (2) є зменшення концентрації необхідних для електроосадження сплаву сполук Sn(II) і, також, накопичення сполук Sn(IV). У випадку зв'язування останніх в комплексні розчинні сполуки знижується корисна концентрація ліганду в електроліті,

що призводить до порушення співвідношень компонентів в електроліті з відповідною зміною складу покриттів. Наявність або швидкість протікання реакції (1) залежить від співвідношення міцності комплексів металів в обох ступенях окиснення. У випадку утворення нерозчинних гідроксидів Sn(IV) , які можуть утворюватися протягом декількох діб [9], виникає необхідність постійного фільтрування електроліту. Накопичення у електроліті сполук Cu(I) призводить до погіршення якості покриттів через їх розряд на катоді в умовах граничного струму.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Хімічна стабільність електроліту залежить від складу електроліту та умов його експлуатації та зберігання. Для виключення реакції (1) у складі електроліту використовують сполуки Cu(II) та Sn(IV) [10-14].

Для зниження впливу кисню повітря, до електроліту обмежують доступ повітря, в міжелектролізний період додають стабілізатори [15] – антиоксиданти з окисно-відновним потенціалом, нижчим за рівноважним потенціалом кисню [9], наприклад, гідрокінон, який діє за реакціями:

Оскільки в деяких випадках стабілізуюча дія спостерігалася навіть при дуже низькому вмісті стабілізуючих агентів висловлено думку, що окиснення олова розчиненим киснем відбувається по ланцюговому механізму та стабілізуючі агенти можна розглядати як інгібітори, що полегшують процес розриву ланцюга [16]. Теоретичні величини витрати антиоксиданту дають вказівку на його силу: добавка з нижчим теоретичним значенням $M_{\text{антиоксидант}}/M_{\text{розчинений кисень}}$ є кращими поглиначем кисню [17].

Наслідок окиснення сполук Sn(II) в електроліті можливо оцінити зниженням граничного струму осадження або зменшенням виходу за струмом [17,18], зміною складу сплаву [19].

Постановка завдання. Метою досліджень було визначення впливу часу зберігання пірофосфатно-трилонатного електроліту бронзування для осадження мультишарових покриттів $(\text{Cu-Sn})_1/(\text{Cu-Sn})_2$ на кінетичні закономірності в електроліті та склад покриттів.

Виклад основного матеріалу дослідження.
Методика. Циклічні поляризаційні залежності (ЦПА), хроноамперограми та анодні поляризаційні залежності одержані з використанням потен-

ціостату Elins P-45X у триелектродній комірці на електродах з платини площею 1 см^2 . Використано насичений хлорид-срібний електрод порівняння, відносно якого наведені потенціали. Значення рН електролітів контролювали рН-метром СТ-6020А.

Склад досліджуваних електролітів: електроліт № 1 – $0,5 \text{ М Sn}^{2+}$, $1,25 \text{ М P}_2\text{O}_7^{4-}$; електроліт № 2 – $0,5 \text{ М Sn}^{2+}$, $1,0 \text{ М P}_2\text{O}_7^{4-}$, $0,25 \text{ М Y}^{3-}$; електроліт № 3 – $0,05 \text{ М Cu}^{2+}$, $0,45 \text{ М Sn}^{2+}$, $1,25 \text{ М P}_2\text{O}_7^{4-}$; електроліт № 4 – $0,25 \text{ М Cu}^{2+}$, $0,25 \text{ М Sn}^{2+}$, $1,0 \text{ М P}_2\text{O}_7^{4-}$, $0,25 \text{ М Y}^{3-}$; електроліт № 5 – $0,03 \text{ М Cu}^{2+}$, $0,47 \text{ М Sn}^{2+}$, $1,0 \text{ М P}_2\text{O}_7^{4-}$, $0,25 \text{ М Y}^{3-}$. Значення рН всіх електролітів – 8,5. Антиоксидант гідрокінон у кількості $10,0 \text{ г/дм}^3$ додавали в електроліти тільки в день їх приготування. Електроліти зберігали без коректування гідрокіноном, з періодичним доступом повітря та без постійного відновлюючого електролізу.

Результати досліджень. Для оцінки зміни електролітів з часом у результаті протікання окисно-відновних реакцій, що пов'язані з окисненням сполук Sn(II) киснем повітря, а також у результаті взаємодії сполук Sn(II) зі сполуками Cu(II) з утворенням сполук Sn(IV) і Cu(I) , в процесі зберігання електролітів протягом 4-х тижнів періодично отримали циклічні поляризаційні залежності у двох полілігандних електролітах для осадження мультишарових покриттів на основі сплавів Cu-Sn (електроліт № 4 та електроліт № 5) у порівнянні з пірофосфатним електролітом № 3 та відповідними електролітами, що не містять іонів міді (електроліти № 1 і № 2).

У пірофосфатному електроліті № 1, що не містить іонів міді, внаслідок окиснення сполук Sn(II) киснем повітря катодні гілки ЦПА (рис. 1 а) змінюються незначно. Більшою мірою, ніж площа під катодною частиною ЦПА, зменшується площа анодних піків, що свідчить про значне зменшення виходу за струмом олова за рахунок зниження концентрації іонів, які відновлюються.

У присутності трилону Б, у полілігандному електроліті 2, на ЦПА (рис. 1 б) спостерігається через 2 тижня (кр. 2) зниження висоти катодного піку відновлення основних іонів олова з пропорційним зниженням висоти анодних піків та появу другого катодного піку, який, можливо, відповідає відновленню сполук Sn(IV) . Протягом ще 2 тижнів (кр. 3) зростає кількість продуктів окиснення Sn(II) , які адсорбуються на поверхні електроду у діапазоні потенціалів від $-1,3 \text{ В}$ до $-1,6 \text{ В}$, потенціал другого катодного піку зсувається у бік більш негативних значень, зростає його висота, знижується висота першого катодного піку та анодних піків. За рахунок десорбції продуктів окиснення при зворотному

ході катодної гілки кр. 3 площа анодних піків, яка свідчить про кількість осадженого олова, у полілігандному електроліті залишається більшою, ніж у пірофосфатному. Тобто, незважаючи на більшу динаміку зміни катодних гілок ЦВА, у присутності трилону Б в пірофосфатному електроліті ефективність цільового процесу осадження олова знижується не більшою мірою.

За рахунок окисно-відновної реакції з іонами олова при введенні іонів міді значно прискорюються зміни у пірофосфатному електроліті 3 (рис. 2 а): вже через 2 тижня на ЦВА (кр. 2) знижується катодний граничний струм, зникає анодний пік

розчинення вільного олова й з'являється пік розчинення сплаву. ЦВА у полілігандних електролітах 4 і 5 (рис. 2 б і 2 в) з широким діапазоном співвідношення концентрацій $[\text{Sn}^{2+}]:[\text{Cu}^{2+}]$ від 1 до 15,7 змінюються протягом 4 тижнів незначно, що свідчить про більш високу хімічну стійкість полілігандного електроліту для осадження сплаву Cu-Sn в порівнянні з пірофосфатним електролітом.

Хроноамперограми осадження тестових плівок сплавів і анодні вольтамперограми їх розчинення, які відображають вплив наслідків окисно-відновних реакцій в пірофосфатно-трилонатному електроліті № 5, наведено на рис. 3 і 4. Потенціали

Рис. 1. ЦВА на Pt в пірофосфатному електроліті № 1 (а) і полілігандному електроліті № 2 (б) у день приготування (1), через 14 діб (2) і через 28 діб (3). Швидкість розгортки потенціалу 50 мВ/с

Рис. 2. ЦВА на Pt в пірофосфатному електроліті № 3 (а) і полілігандних електролітах № 4 (б) і № 5 (в) у день приготування (1), через 14 діб (2) і через 28 діб (3). Швидкість розгортки потенціалу 50 мВ/с

осадження плівок сплаву (рис. 3 а) при густині струму 10 mA/cm^2 , що у свіжоприготованому електроліті нижча за граничну, через 2 тижня зміщуються в бік негативних значень (кр. 3), що свідчить про перевищення цієї густини струму граничної величини за рахунок зниження концентрації іонів металів з відповідним зниженням величини граничного струму. Подальше зберігання (кр. 4) не призводить до зміни потенціалу осадження плівок.

Зменшення площі першого піку на анодних вольтамперограмах (рис. 3 б) розчинення плівок свідчить про зменшення в осадах кількості вільного олова, а зменшення площі другого піку – про зменшення кількості α -фази сплаву. Ріст піку при $+0,2 \text{ В}$ (див. вставку рис. 3 б) свідчить про збільшення з часом зберігання електроліту частки ε -фази в плівках.

Більш збагачені за Sn плівки осаджують при густині струму 40 mA/cm^2 в умовах осциляцій потенціалу (рис. 4 а), притаманних величинам, що перевищують граничну густину струму. Середня величина потенціалу осадження при зберігання електроліту змінюється незначно. Зменшується кількість вільного Sn і ε -фази і зростає кількість α -фази (рис. 4 б).

Розраховані за даними рис. 3 і 4 залежності зміни виходу плівок за струмом та вмісту олова в сплаві наведено на рис. 5. Дані свідчать про більш значне падіння виходу за струмом при густині струму 10 mA/cm^2 ніж при 40 mA/cm^2 , про незначну зміну складу сплаву, що отримують з електроліту періодично протягом його зберігання, та про необхідність щотижневого корегуваннями електроліту за гідрохіномом.

Рис. 3. Хронопотенціограми осадження на Pt плівок (а) в полілігандному електроліті № 5 при густині струму 10 mA/cm^2 у день приготування (1) і через 11 (2), 15 (3), 21 (4) добу та анодні вольтамперограми їх розчинення (б) в $0,6 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$. Кількість електрики на осадження; 1, 2 – $0,5 \text{ Кл}$; 3, 4 – 1 Кл . Швидкість розгортки потенціалів – 1, 2 – 10 мВ/с ; 3, 4 – 4 мВ/с

Рис. 4. Хронопотенціограми осадження на Pt плівок (а) в полілігандному електроліті 5 при густині струму 40 mA/cm^2 у день приготування (1) і через 11 (2), 15 (3), 21 (4) добу та анодні вольтамперограми їх розчинення (б) в $0,6 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$. Кількість електрики осадження; 1, 2 – 2 Кл ; 3, 4 – 1 Кл . Швидкість розгортки потенціалів – 1, 2 – 2 мВ/с ; 3, 4 – 4 мВ/с

Рис. 5. Зміна з часом зберігання електроліту виходу за струмом (1, 1') і вмісту Sn в плівках сплаву (2, 2'), що осаджені при густині струму 10 мА/см² (1, 2) і 40 мА/см² (1', 2')

Висновки. За відсутності іонів міді при тривалому зберіганні електролітів на основі пірофосфату, що містять сполуки Sn(II), з доступом кисню повітря значно зменшується вміст олова в катодному осаді. У пірофосфатно-трилонатному електроліті спостерігається більш суттєва зміна катодних гілок ЦВА в порівнянні з пірофосфатним електролітом, яка свідчить про зміну умов осадження олова з часом зберігання електроліту.

Введення іонів міді за рахунок окисно-відновної реакції з іонами олова значно прискорює зміни у пірофосфатному електроліті. ЦВА в пірофосфатно-трилонатних електролітах у широкому діапазоні співвідношення концентрацій $[Sn^{2+}]:[Cu^{2+}]$ від 1 до 15,7 змінюються протягом 4 тижнів незначно, що свідчить про більш високу хімічну стійкість полілігандного електроліту для осадження сплаву Cu-Sn в порівнянні з пірофосфатним електролітом.

Потенціали осадження плівок сплаву при густині струму 10 мА/см², що є близькою до граничної, через 2 тижня зміщуються у бік негативних значень з відповідним зниженням виходу за струмом, що свідчить про зниження величини граничного струму у електроліті за рахунок зменшення концентрації іонів металів. Потенціал осадження плівок при більшому значенні густини струму змінюється незначно. Вміст олова в сплаві змінюється на 2-3 %.

Отримані дані свідчать про більш високу стійкість пірофосфатно-трилонатного електроліту в порівнянні з пірофосфатним, однак в умовах зберігання без електролізу необхідне щотижневе корегування пірофосфатно-трилонатного електроліту за вмістом гідроксидону.

Список літератури:

1. Walsh F.C., Low C.T.J. A review of developments in the electrodeposition of tin-copper alloys. *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 304. P. 246–262.
2. Jung M., Lee G., Choi J. Electrochemical plating of Cu-Sn alloy in non-cyanide solution to substitute for Ni undercoating layer. *Electrochimica Acta*. 2017. Vol. 241. P. 229–236
3. Nakamura T., Konno Y., Yamamoto T., Nagayama T. Corrosion Resistance Properties of Cu-Sn Electrodeposited from a Cyanide-Free Bath. *ECS Transactions*. 2017. Vol. 75. No. 37. P. 59.
4. Silva P.S., Senna L.F., Lago D.C.B. Cu-Sn coatings produced using environmentally non-aggressive electrolyte containing sodium tartrate. *Materials Research*. 2017. Vol. 20. P. 667–675.
5. Katirci R. A black electrodeposited copper-tin (Cu-Sn) alloy film for solar thermal absorbers. *Transactions of the IMF*. 2018. Vol. 96. No. 1. P. 41–45.
6. Майзеліс А.О. Електроосадження мультишарових покриттів $(Cu-Sn)_1/(Cu-Sn)_2$ з пірофосфатно-трилонатного електроліту. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2019. Том 30(69). № 5, Ч. 2. С. 69–75.
7. Майзеліс А.О., Байрачний Б.І. Електроосадження покриттів металами, сплавами і оксидами в багатофункціональних гальванічних ваннах. Харків, 2018. 229 с.
8. Medvedev G.I., Makrushin N.A., Ivanova O.V. Electrodeposition of copper-tin alloy from sulfate electrolyte. *Russian journal of applied chemistry*. 2004. Vol. 77. No. 7. P. 1104–1107.
9. Fabbri L., Sun Y., Piciollo E., Salvietti E., Zangari G., Passaponti M., Innocenti M. Electrodeposition of White Bronzes on the Way to CZTS Absorber Films. *Journal of The Electrochemical Society*. 2020. Vol. 167. No. 2. P. 022513.
10. Wang Y.L., Wan Y.Z., Zhao S.M., Tao H. M., Dong X.H. Electrodeposition and characterization of $Al_2O_3-Cu(Sn)$, $CaF_2-Cu(Sn)$ and talc-Cu (Sn) electrocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*. 1998. Vol. 106. No. 2-3. P. 162–166.
11. Finazzi G. A., De Oliveira E. M., Carlos I. A. Development of a sorbitol alkaline Cu-Sn plating bath and chemical, physical and morphological characterization of Cu-Sn films. *Surface and Coatings Technology*. 2004. Vol. 187. No. 2-3. P. 377–387.
12. Воробьева Т.Н., Врублевская О.Н., Хмыль А.А., Кузьмар И.И. Электрохимическое осаждение бинарных оловосодержащих сплавов из гликолевых электролитов. *Современные электрохимические технологии и оборудование*: матер. науч.-техн. конф. (Минск, 24-25 ноября 2016 г.). Минск, 2016. С. 229–233.

13. Lixia Y., Zhenghui L., Ke W., Xiupeng L., Guixiang W. Effect of TiO_2 Sol on the Microstructure and Tribological Properties of Cu-Sn Coating. *Rare Metal Materials and Engineering*. 2017. Vol. 46. No. 10. P. 2801–2806.
14. Wang X.H., Ying L.X., Zhang C.J., Lv X.P. Electrodeposition of Cu-Sn-Graphite- Al_2O_3 Composite Coatings and their Tribological Properties. *Materials Science Forum. Trans Tech Publications*. 2017. Vol. 893. P. 335–339.
15. Hovestad A., Tacke R.A., Mannetje H.H. Electrodeposited nanocrystalline bronze alloys as replacement for Ni. *Physica Status Solidi C*. 2008. Vol. 5. No. 11. P. 3506–3509.
16. Glodowski S., Kublik Z. Polarographic investigation of the stability of tin (II) solutions in the presence of some stabilizing agents. *Analytica Chimica Acta*. 1981. Vol. 130. No. 1. P. 133–140.
17. Low C.T.J., Walsh F.C. The stability of an acidic tin methanesulfonate electrolyte in the presence of a hydroquinone antioxidant. *Electrochimica Acta*. 2008. Vol. 53. No. 16. P. 5280–5286.
18. Carlos I.A., Bidoia E.D., Pallone E.M.J.A., Almeida M.R.H., Souza C.A.C. Effect of tartrate content on aging and deposition condition of copper–tin electrodeposits from a non-cyanide acid bath. *Surface and Coatings Technology*. 2002. Vol. 157. No. 1. P. 14–18.
19. Han C., Liu Q., Ivey D.G. Development of simple electrolytes for the electrodeposition and electrophoretic deposition of Pb-free, Sn-based alloy solder films. *CS MANTECH Conference*, Austin, USA, 2007. P. 147–150.

Maizelis A.O. CHEMICAL STABILITY OF PYROPHOSPHATE-TRILONATE ELECTROLYTE

Copper-tin alloy coatings are used as functional, protective and decorative coatings in various industries. The article is devoted to the analysis of one of the most important properties of electrolytes for copper-tin alloy deposition which is chemical resistance during long-term storage depending on redox reactions in them. The object of research is a pyrophosphate-trilonate electrolyte for the deposition of $(\text{Cu-Sn})_1/(\text{Cu-Sn})_2$ multilayer coatings consisting of layers of copper-tin alloy of different phase composition and having improved mechanical properties. Methods of cyclic voltammetry, anode stripping voltammetry and chronoamperometry (by Elins P-45X potentiostat) were used. To assess the change in the composition of the electrolyte due to redox reactions, the change of cyclic voltammograms periodically obtained in the electrolytes, chronoamperograms of deposition of test films of alloys and anode voltammograms of their dissolution were analyzed. It was found that in the absence of copper ions during long-term storage of electrolytes based on pyrophosphate with oxygen access, current efficiency of tin deposition decreases significantly, the conditions of tin deposition change in the pyrophosphate-trilonate electrolyte. The addition of copper ions significantly accelerates changes in the pyrophosphate electrolyte. The chemical stability of pyrophosphate-trilonate electrolytes in a wide range of concentration ratios $[\text{Sn}^{2+}]:[\text{Cu}^{2+}]$ from 1 to 15.7 is much higher than the stability of pyrophosphate electrolyte. However, it was determined that due to the decrease in the metal ion concentration, the value of the limiting current in the pyrophosphate-trilonate electrolyte also decreases. Change in the tin content in the alloy varies in 2-3 %. The obtained data indicate a higher stability of pyrophosphate-trilonate electrolyte compared to pyrophosphate, but storage without electrolysis requires weekly adjustment of pyrophosphate-trilonate electrolyte by the content of antioxidant (hydroquinone).

Key words: copper, tin, alloy, electrolyte, pyrophosphate, coating composition.