

# Фазовые превращения при электроосаждении меди на углепластик

С. С. Попова, Г. А. Распопова, Н. В. Борисова,  
О. М. Сладков, А. А. Артеменко

---

Методами ИК-спектроскопии и оптической микроскопии исследованы процессы фазообразования при электроосаждении меди на поверхности электродов из углепластика. Показано, что при малых плотностях тока образующиеся ионы одновалентной меди связываются с поверхностными функциональными группами и играют роль центров кристаллизации.

---

## Введение

Получение новых полимерных композиционных материалов (ПКМ), направленное изменение их структуры и свойств, поиск новых областей применения — одно из важнейших направлений в современной науке и технологии. В последнее время приобретают все большее значение технологии отделки полимеров. Одним из эффективных способов, позволяющих обеспечить им высокие электро- и теплопроводность, износостойкость, химическую стойкость к действию растворителей, света и атмосферных факторов, является электрохимическая металлизация. Она очень технологична, позволяет металлизировать профили самой сложной конфигурации, кроме того, экономически выгодна [1, 2].

Электрохимические свойства углепластика (УП) во многом должны зависеть от состояния его поверхности и определяться наличием на поверхности различных функциональных групп [3], способных играть роль центров кристаллизации формирующейся в процессе электролиза фазы металла, в частности, меди. В этой связи метод ИК-спектроскопии может оказаться весьма информативным.

Цель работы — выявить и исследовать фазовые превращения на поверхности углепластика, образующиеся во время гальванического нанесения меди.

## Методика эксперимента

В качестве рабочих электродов использовали УП электроды из ПКМ цилиндрической формы с

линейными размерами: внешний диаметр — 15 мм, внутренний диаметр — 9 мм, длина — 58 мм. УП представлял собой ПКМ на основе углеродных волокон (из полиакрилонитрильных волокон) и связующего (УП – 261), состоящего из оксидной композиции (смола УП-612, УП-610) и отвердителя — анилиноформальдегидной смолы (ВТУ 2-292-68). Меднение УП ПКМ электродов проводили в кислом электролите состава [3], г/л:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  — 215,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 57,5,  $\text{NaCl}$  — 0,11; в электрохимической ячейке с медным анодом в качестве вспомогательного электрода, в течение 5 мин. Плотность тока варьировали от 20 до 5000  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

ИК-спектры снимали с помощью прибора Jufatum – FT-801, с разрешением 4  $\text{cm}^{-1}$ , 8 сканов в области частот от 400 до 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Съемку производили до и после электрохимического меднения УП образцов.

## Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены ИК-спектры поверхности УП до ( $\text{УП}_1$ ) и после электролиза при плотностях тока ( $i$ ) 20  $\text{mA}/\text{cm}^2$  ( $\text{УП}_2$ ) и 5000  $\text{mA}/\text{cm}^2$  ( $\text{УП}_3$ ). Характеристики пиков представлены в табл. 1.

ИК-спектры УП (рис. 1) показали, что в выбранной области частот можно наблюдать достаточно широкие полосы поглощения, обусловленные валентными и деформационными колебаниями поверхностных функциональных групп (табл. 1) самой различной природы:  $\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}\dots\text{C}$ , а также спектры вращательного движения молекул в

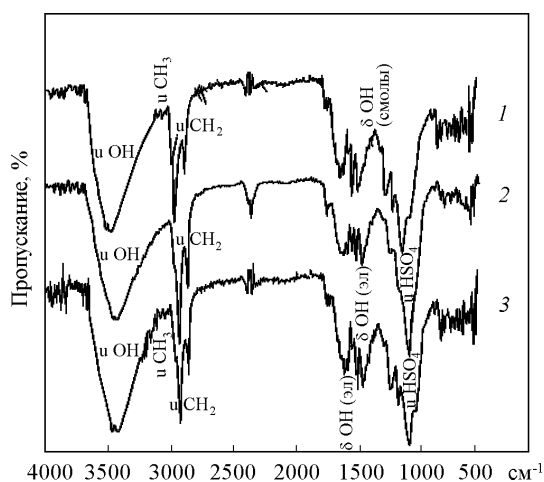


Рис. 1. ИК-спектры поверхности исходного УП до электролиза (1) и после электролиза при плотностях тока,  $\text{mA}/\text{cm}^2$ : 20 (2) и 5000 (3).

Таблица 1

Характеристики пиков ИК-спектров и их источников

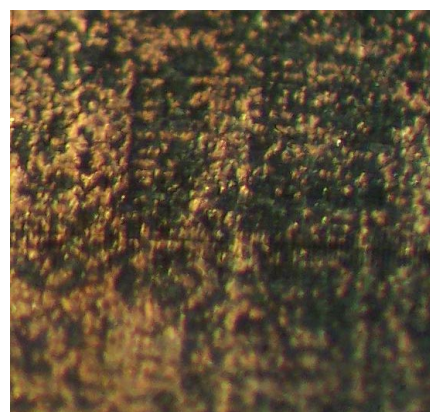
Частота пика, $\text{cm}^{-1}$	Источник пика	УП <sub>1</sub>	УП <sub>2</sub>	УП <sub>3</sub>
3400 – 3441	$\nu$ (OH)	3441	3408	3400
2950 – 2990	$\nu$ (CH <sub>3</sub> )	2990	—	2950
2920 – 2922	$\nu$ (CH <sub>2</sub> алифат)	2921	2920	2922
2853 – 2852	$\nu$ (CH <sub>2</sub> алифат)	2852	2852	2853
1740 – 1743	$\nu$ (C=O)	1743	1740	1740
1648 – 1650	$\delta$ (OH из электрол)	—	1648	1650
1607 – 1610	$\nu$ (C...C кольца)	1607	1610	1608
1463 – 1465	$\delta$ (CH)	1463	1465	1464
1242 – 1241	$\delta$ (OH смолы)	1242	—	—
1180 – 1179	$\nu$ (C-C-C C-O-C)	1180	—	1179
1092 – 1096	$\nu$ (C-C-C C-O-C)	1092	1092	1096
1092 – 1096	$\nu$ (HSO <sub>4</sub> )	—	1092	1096
876 – 552	$\rho$ (кольца)	829	807	799

$\nu$  — валентные колебания,  $\delta$  — деформационные колебания,  $\rho$  — внеплоскостные колебания

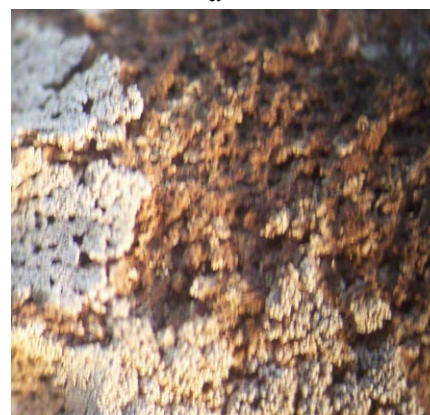
кристаллической решетке УП, ограниченного образованием водородных связей с соседними атомами в поверхностном слое (либрации).

Относительная интенсивность полос поглощения, обусловленных валентными колебаниями поверхностных групп: OH, CH<sub>2</sub>, C=O, C...C практически не зависит от плотности поляризующего тока (рис. 1). Более чувствительны оказались спектры к CH<sub>3</sub> радикалу и к природе составляющих компонентов электролита меднения и CH<sub>3</sub>. В процессе электролиза на поверхность УП электрода в результате электрохимической адсорбции молекул воды образуются радикалы гидроксила OH.

Наличие воды определяли по характеристическим полосам валентных колебаний  $\nu$  (OH) 3578 – 3403  $\text{cm}^{-1}$ , деформационных колебаний  $\delta$  (OH) 1639 – 1650  $\text{cm}^{-1}$ , внеплоскостных деформационных  $\rho$  (либрация OH) 770 – 775 (рис. 3, кривая 1).



а



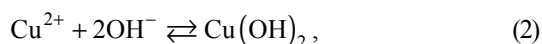
б

Рис. 2. Поверхность медного покрытия на УП при различных плотностях тока  $i$ ,  $\text{mA}/\text{cm}^2$ : а – 20, б – 5000,  $\times 300$ .

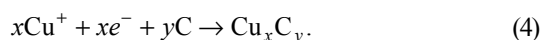
В результате на границе раздела фаз становится возможной обменная реакция:



Накопления гидроксосоединений меди:



при достижении величины произведения растворимости  $\text{PR}_{\text{Cu}(\text{OH})_2}$ ,  $\text{PR}_{\text{CuOH}}$  приведет к выпадению их в осадок и помутнению раствора у поверхности электрода. Если учесть, что ионы одновалентной меди  $\text{Cu}^+$  имеют более высокий потенциал и меньший радиус, можно предположить, что в поверхностных слоях на УП электроде протекает характерная для углеродистых материалов реакция интеркалирования (4), сопровождающаяся образованием слоистых соединений графита:



Кроме того, необходимо учесть, что радикалы  $\cdot\text{CH}_3$  и  $\cdot\text{OH}$ , обладая высокой реакционной способностью, способны вступать в химическую реакцию:

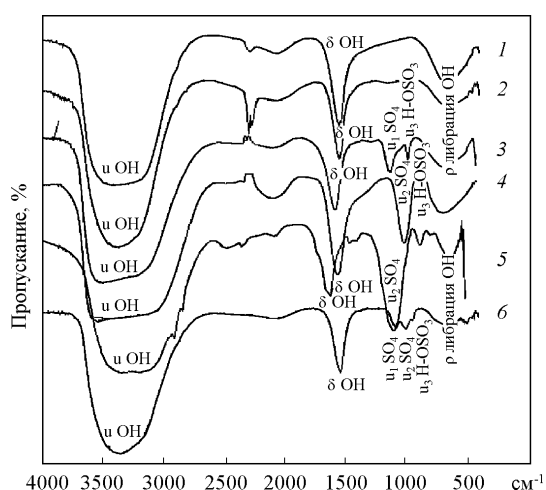
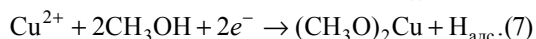


Рис. 3. ИК-спектры составляющих электролита меднения УП ПКМ: H<sub>2</sub>O (1), H<sub>2</sub>O + NaCl (2), H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3), H<sub>2</sub>O + CuSO<sub>4</sub> (4), CuSO<sub>4</sub>·5 H<sub>2</sub>O (б/в) (5), H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ CuSO<sub>4</sub> (6).

·CH<sub>3</sub> + ·OH → CH<sub>3</sub>OH (5)  
с образованием адсорбированных молекул. В результате на поверхности УП электрода возможно протекание реакции образования алкоколятов:



В глубине поверхностных слоев УП наблюдаются металлические вкрапления меди (рис.2а). При плотности тока 5000 мА/см<sup>2</sup> процесс определяется ионами двухвалентной меди, которая осаждается на поверхности УП в виде губчатых крупнозернистых осадков (рис.2б).

Полоса поглощения валентных колебаний ОН-групп воды расширяется в ряду: H<sub>2</sub>O дист., водные растворы NaCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>. Использование смеси CuSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> приводит к обратному эффекту. Аналогичную картину можно наблюдать и в области полосы поглощения 1639–1650 см<sup>-1</sup>, обусловленной деформационными колебаниями δ (ОН) групп (табл.2, рис.3).

При добавлении в воду NaCl (рис. 3, кривая 2) наблюдали те же характеристические полосы, что и для чистой воды, но процент отражения и соответ-

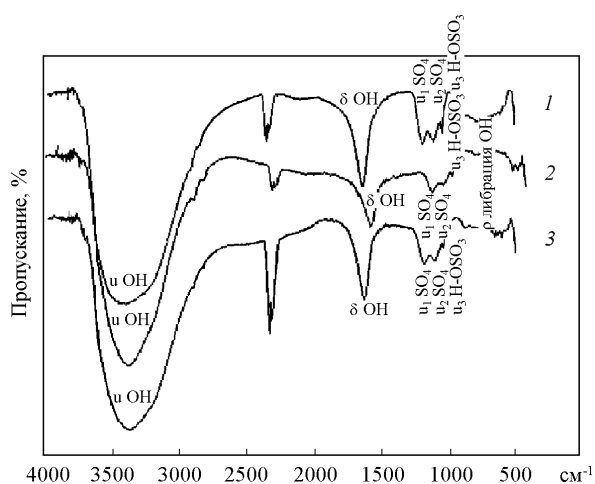


Рис. 4. ИК-спектры электролита до электролиза (1), после электролиза медной подложки (2) и УП ПКМ (3).

ственно прозрачности раствора увеличивается. Это свидетельствует об увеличении дипольных моментов воды [4] и согласуется с высказанным выше предположением об образовании труднорастворимых гидрокосоединений меди.

В растворе серной кислоты происходит смещение *u* (ОН) в область меньших частот, что можно объяснить [5] ослаблением связи *u* (ОН), а δ (ОН) в этом растворе незначительно смещается в область больших частот. Увеличивается силовая константа дипольных моментов. Появляются 2 новые полосы валентных *u*<sub>1</sub> (SO<sub>4</sub>) и *u*<sub>3</sub> (H-OSO<sub>3</sub>) колебаний (*u* — ассиметричные валентные колебания при 1190 и 1050 см<sup>-1</sup>, соответственно). Смещение ρ (либрация ОН) в область меньших длин волн соответствует уменьшению дипольных моментов (рис.3, кривая 3).

Спектр раствора CuSO<sub>4</sub> по сравнению с водой показал смещение ρ (либрации ОН) в область длин волн (776,98 в 801,5 см<sup>-1</sup>), а для групп *u* (ОН) — в область длин волн (3442 в 3578 см<sup>-1</sup>). При частоте 1110,78 см<sup>-1</sup> появился новый пик *u*<sub>2</sub> (SO<sub>4</sub>), а пик *u*<sub>3</sub> (H-OSO<sub>3</sub>) смещается с 1051 до 979 см<sup>-1</sup> по сравнению с раствором серной кислоты. Отражательная способность раствора CuSO<sub>4</sub> по сравнению с водой

Таблица 2

Характеристики пиков ИК – спектров и их источник

Частота пика, см <sup>-1</sup>	Источник пика	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O+ NaCl	H <sub>2</sub> O+ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O+ CuSO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub> × 5H <sub>2</sub> O (б/в)	H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + CuSO <sub>4</sub>	Исходный электролит
3578 – 3403	<i>u</i> (ОН)	3442	3400	3522	3578	3362	3403	3425
1639 – 1650	δ (ОН)	1647	1650	1647	1647	1639	1644	1647
1196 – 1199	<i>u</i> <sub>1</sub> (SO <sub>4</sub> )	—	—	1199	—	—	1199	1196
1109 – 1116	<i>u</i> <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )	—	—	—	1110	1109	1116	1115
979 – 1054	<i>u</i> <sub>3</sub> (H-OSO <sub>3</sub> )	—	—	1051	979	—	1054	1053
770 – 775	ρ (либрация ОН)	776	772	770	801	—	775	769

Характеристики пиков ИК – спектров и их источник

Частота пика, см <sup>-1</sup>	Источник пика	Исходный электролит	Электролит после электролиза медной подложки	Электролит после электролиза УП ПКМ
3578 – 3403	<i>u</i> (ОН)	3425	3425	3411
1639 – 1650	$\delta$ (ОН)	1647	1651	1648
1196 – 1199	<i>u</i> <sub>1</sub> (SO <sub>4</sub> )	1196	1196	1199
1109 – 1116	<i>u</i> <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )	1115	1115	1117
979 – 1054	<i>u</i> <sub>3</sub> (Н-OSO <sub>3</sub> )	1053	1053	1054
770 – 775	$\rho$ (либрация ОН)	769	—	—

практически не изменяется: введение CuSO<sub>4</sub> в H<sub>2</sub>O не нарушает дипольных моментов, но усиливает колебания *u* (ОН),  $\rho$  (либрация ОН) (рис. 3, кривая 4).

Для сравнительного анализа были сняты ИК-спектры электролита до и после электролиза УП электрода и меди (рис.4, табл.3). Расположение характеристических полос показало, что после электролиза происходит изменение деформационных колебаний групп ОН и либрации. Частоты поглощения групп *u*<sub>1</sub> (SO<sub>4</sub>), *u*<sub>2</sub> (SO<sub>4</sub>), *u*<sub>3</sub> (Н-OSO<sub>3</sub>) практически не зависят от электролиза.

#### Выводы

ИК-спектроскопия и оптическая микроскопия показали, что при малых плотностях тока образуются ионы одновалентной меди, которые связываются с функциональными группами поверхности УП.

Определено, что ионы одновалентной меди, более чувствительные к воздействию электрического тока, являются центрами кристаллизации.

Установлено, что в процессе электролиза УП происходит образование на его поверхности соединений органической природы.

Изучены спектры всех составляющих компонентов электролита, активно участвующих при электроосаждении меди на углепластик.

#### Литература

1. Шварц О., Эбелинг, Ф., Фурт Б. Переработка пластмасс. Под ред. А.Д. Панимаченко. Санкт-Петербург: Профессия, 2005, с. 315.
2. Садаков Г.А. Технология гальванопластики: Справочное пособие. Г.А. Садаков, О.В. Семенчук, Ю.А. Филимонов. М.: Машиностроение, 1979, с. 160.
3. Фиалков А.С. Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект пресс, 1997, с. 717.
4. Накамото Н. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Пер. с англ. под ред. Ю.А. Пентина. М., 1966, с. 412.
5. Драго Р. Физические методы в химии. М.: Мир, 1985, т.1, с. 527.

**Попова Светлана Степановна** — *Энгельсский технологический институт, филиал Саратовского государственного технического университета, доктор химических наук, профессор. Специалист в области фазовых превращений в металлах и сплавах, гальванотехнике, химических источников тока.*

**Распопова Галина Анатольевна** — *Энгельсский технологический институт, филиал Саратовского государственного технического университета, кандидат химических наук, ассистент кафедры. Специалист в области фазовых превращений на поверхности твердых тел.*

**Борисова Наталья Валерьевна** — *Энгельсский технологический институт, филиал Саратовского государственного технического университета, аспирант. Специалист в области фазовых превращений на поверхности полимерных композиционных материалов.*

**Сладков Олег Михайлович** — *Энгельсский технологический институт, филиал Саратовского государственного технического университета, кандидат технических наук, доцент. Специалист в области полимерных композиционных материалов.*

**Артеменко Александр Александрович** — *Энгельсский технологический институт, филиал Саратовского государственного технического университета, доктор технических наук, профессор. Специалист в области полимерных композиционных материалов, в частности, магнитопластов.*