

ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ КОМПЛЕКСНОГО СОСТАВА СУЛЬФАМАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА РУТЕНИРОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ ЕГО ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Л.В. Шишкина, О.Г. Локитанова, к.т.н., С.М. Карabanов, д.т.н.
390027, Россия, г. Рязань, ул. Новая, 51В, ОАО «РЗМКП»

Изучен изменяющийся во времени комплексный состав сульфаматного электролита рутенирования. Даны рекомендации по режиму работы и условиям корректировки в течение длительного времени эксплуатации сульфаматного электролита рутенирования.

A time-dependent complex composition of sulphamate electrolyte of ruthenium plating has been studied. Recommendations concerning the operation mode and correcting conditions during long time of operating of the sulphamate electrolyte of ruthenium plating were given.

В промышленном производстве герконов в качестве одного из слоев контактного покрытия используется рутений, осаждаемый из сульфаматного электролита. Для приготовления электролита используется комплексная соль $(\text{NH}_4)_3[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_8]$ - аммоний μ -нитридо-бис[тетрахлоракварутенат].

Поскольку данное соединение является анионным комплексом, выраженным общей формулой $[\text{Ru}_2\text{N}(\text{H}_2\text{O})_x\text{Y}_y]^{z-}$, считают, что оно является комплексным соединением Ru с мостиковым азотом, анион которого имеет структуру, показанную на рис. 1.

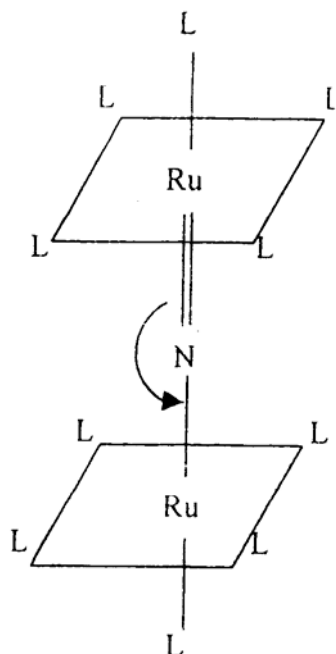


Рис. 1. Структура рутениевого комплекса $[\text{Ru}_2\text{N}(\text{H}_2\text{O})_x\text{Y}_y]^{z-}$, в которой L означает аквахлорид- или бромид-лиганды

При длительной эксплуатации электролита происходит изменение его комплексного состава и связанные с этим изменения его технических характеристик (в частности скорости осаждения) и качества наносимых гальванических покрытий.

Поскольку в процессе длительного хранения и эксплуатации электролитов и корректировочных растворов идет образование и накопление продуктов химических и электролитических реакций, для поддержания стабильности работы электролитов необходимо знание тех изменений в комплексном составе, которые при этом происходят.

Были проведены работы, целью которых являлось исследование изменяющегося во времени комплексного состава электролитов рутенирования и корректировочных растворов [1]. В работе использовались методы ИК-спектроскопии, порошковой дифракционной рентгенографии, электронной спектроскопии водных растворов соли, гель-хроматографии водных растворов на гелях Сефадекс. Состав исследуемого электролита рутенирования представлен в табл. 1.

Таблица 1

Состав электролита для нанесения рутениевого покрытия и режим электроосаждения

Название составляющих веществ	Содержание, г·л ⁻¹	Контролируемые параметры и единицы измерения	Пределы изменения
μ-нитридо-бис[тетрахлоракварутенат] (по металлу)	10-20	Температура, °С	60-70
Сульфамат аммония	30-80	Плотность тока, А·дм ⁻²	1,0 — 2,5
		рН	1,5 — 2,0

Процесс электроосаждения проходил с использованием анодов из платинированного титана.

Первоначально исследовалась исходная комплексная соль рутения. Методом ИК-спектроскопии были обнаружены полосы поглощения, соответствующие колебаниям связей:

- Ru-N-Ru,
- NH₄⁺,
- некоординированной воды,
- координированной воды, трансрасположенной по отношению к мостиковому азоту.

При исследовании комплексной соли методом дифракционной рентгенографии установлено, что используемое для приготовления электролита соединение рутения полностью соответствует данной эмпирической формуле, но содержит гидратную воду (NH₄)₃[Ru₂(μ-N)(H₂O)₂Cl₈] · nH₂O, (согласно расчетам, n<1). При проведении исследований интерес представляли изменения, происходящие в составе комплекса при приготовлении электролита и корректировочных растворов. Электронные спектры поглощения (ЭСП), измеренные сразу после растворения соли, полностью соответствуют приписываемой формуле.

Растворы комплексной соли рутения в воде и в 0,1 М растворе соляной кислоты были подвергнуты хроматографии на колонке с гелем Сефадекс G-15. Хроматограммы свежеприготовленных водного и солянокислого растворов представлены на рис. 2.

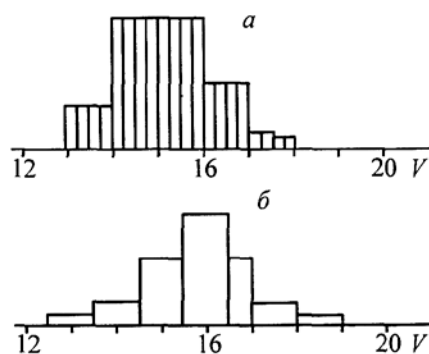


Рис. 2. Хроматограммы свежеприготовленных растворов комплексной соли рутения в воде (а) и в 0,1 М растворе HCl (б). V – удерживаемый объем (мл)

На хроматограммах присутствует только одна широкая зона бурого цвета, содержащая рутений. Электронный спектр поглощения отдельных фракций зоны совпадает с ЭСП исходного комплекса (рис. 3, 4 а).

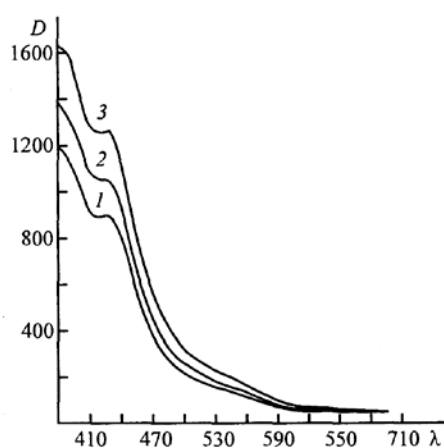


Рис. 3. ЭСП растворов комплексной соли рутения в воде (1), в 0,1 М растворе HCl (2), в растворе HCl с добавкой сульфаминовой кислоты (3)
D – оптическая плотность, λ — длина волны (нм)

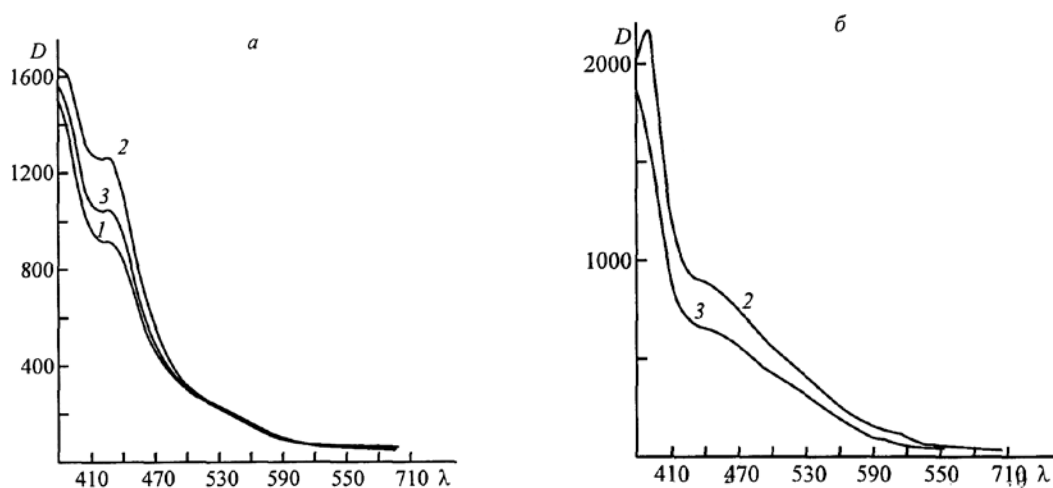


Рис. 4. ЭСП различных фракций свежеприготовленного раствора комплексной соли рутения в воде: а) фракции: 1 – 1-я, 2 – 2-я, 3 – 3-я; б) после выдержки 1 суток

Небольшой гипсохромный сдвиг (до 5-8 нм) полос отдельных фракций указывает на протекание гидролитических процессов с комплексом за время прохождения раствора через колонку. Наиболее вероятно, что в водных растворах катиона $[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_8]^{3-}$ происходит замещение внутрисферных хлорид-ионов на молекулы воды с последующей кислотной диссоциацией.

Гидролитический процесс начинается сразу после растворения соли в воде. Через сутки в растворе не обнаруживается исходная комплексная форма. В ЭСП водного раствора и в ЭСП отдельных фракций, выделяемых хроматографией, не обнаруживается характерная для комплекса $[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_8]^{3-}$ полоса с $\lambda_{\text{макс}}=435$ нм (рис. 4, б), а появляются полосы поглощения, отвечающие мономерным и димерным аквакомплексам рутения со степенями окисления (III и IV). Превращения исходного нитридоаквахлоридного комплекса рутения (IV) в воде протекают достаточно быстро и завершаются разрушением нитридомостика. Через 1 сутки в растворе имеется практически только смесь мономерных и димерных аквагидроксохлоридных комплексов рутения (III) и (IV).

Корректировочный раствор, используемый в производстве и имеющий срок хранения более 1 месяца, характеризуется ЭСП, представленными на рис. 5.

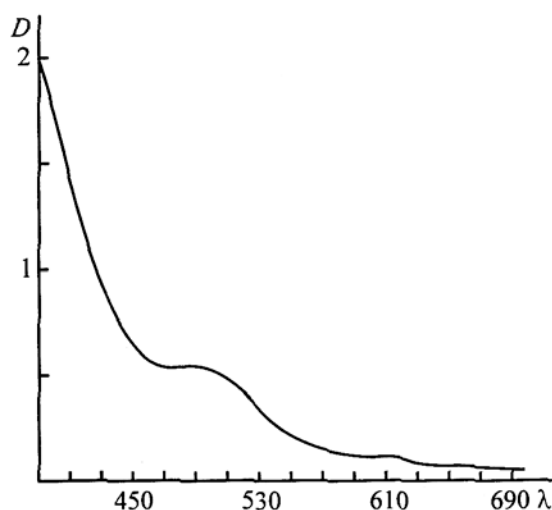


Рис. 5. ЭСП производственного корректировочного раствора

В спектре отсутствует полоса поглощения при 435 нм, характерная для нитридного комплекса рутения $[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_8]^{3-}$, и, напротив, присутствует полоса с $\lambda_{\text{макс}}=490$ нм, отвечающая хлоридным комплексам рутения степени окисления (III и IV). Это подтверждается на гель-хроматограмме корректировочного раствора (рис. 6).

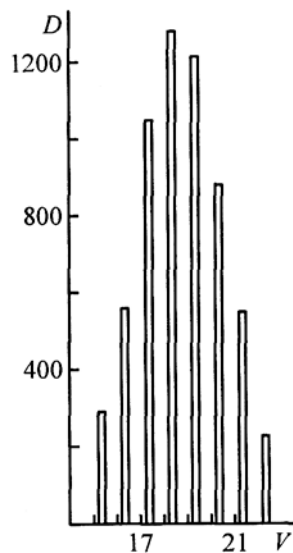


Рис. 6. Гель-хроматограмма корректировочного раствора. Разбавление в 4 раза 0,1 М раствором HCl.
D – оптическая плотность, V – удерживаемый объем (мл)

Таким образом, используемая для приготовления электролитов рутенирования и корректировочного раствора соль аммоний μ -нитридо-бис [тетрахлоракварутенат] $(\text{NH}_4)_3[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_8]$ в водных растворах неустойчива во времени. В результате реакций гидролиза, внутрисферной диссоциации молекул воды, частичного восстановления центрального иона рутения и реакций замещения хлорид-ионов исходный комплекс превращается в смесь аква- и аквагидроксохлоридных комплексов рутения. Было установлено, что варьирование в корректировочном растворе концентрации соляной кислоты (в допустимых по технологии пределах), введения в него сульфат-иона не приводят к существующему эффекту по стабилизации исходной формулы комплекса рутения.

Также были проведены исследования свежеприготовленного промышленного электролита рутенирования, в ЭСП которого присутствуют три характерные полосы поглощения для нитридного комплекса рутения (IV) $(\text{NH}_4)_3[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_8]^{3-}$ при 205, 290 и 435 нм. Однако во времени интенсивность полос резко падала, и через 3 суток в видимой области спектра наблюдались только полосы при 430 нм, характерные для нитридного комплекса, и новая полоса при 490 нм, характерная для аквагидрохлоридных комплексов рутения (III, IV). Такой характер спектра свидетельствует о том, что в промышленном электролите присутствует небольшое количество комплексных форм $[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})(\text{OH})_m\text{Cl}_{8-n-m}]^{k-}$, где $2 < n+m < 8$, и некоторое количество аквагидроксокомплексов рутения (III, IV), а основными комплексными формами рутения в растворе являются аквагидроксокомплексы рутения (III). Последние доминируют в растворе, по-видимому, в результате электрохимического и внутрисферного восстановления рутения (IV) до рутения (III) в процессе эксплуатации электролита.

Были проведены исследования электролитов после длительного срока эксплуатации:

- электролит № 1 со сроком службы около 2-х лет периодически обновлялся свежими порциями корректировочного раствора;
- электролит № 2 со сроком службы около 3-х лет, который отличался очень низкой скоростью осаждения.

Характер электронных спектров поглощения последних указывает на то, что в электролите № 2 практически отсутствует активная форма нитридокомплекса $[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_8]^{3-}$, что и объясняет крайне низкие скорости осаждения рутения из него. Очевидно, что корректировка длительно эксплуатировавшихся электролитов добавлением свежих порций раствора, содержащего нитридокомплекс рутения и сульфат-ионы, позволяет поддерживать в электролитах определенное содержание электрохимически активной формы комплекса рутения.

Важную роль при корректировке электролитов рутенирования выполняют сульфат-ионы. Они образуют с аквахлоридными комплексами рутения сульфатный комплекс. Сульфатные комплексы рутения крайне неустойчивы.

В результате сложных внутренних превращений, сочетающих гидролитические и редокс-реакции, сульфатный комплекс переходит в нитридокомплекс. Необходимым условием этой реакции, включающей образование димерной структуры, является высокая концентрация рутения в растворе. Поэтому степень превращения аквахлоридных комплексов рутения в нитридохлоридные димерные комплексы в промышленных электролитах не может быть высокой, т.е. при корректировке электролитов только часть рутения превращается в электролитически активную форму нитридного комплекса. В то же время, реакция хлоркомплексов рутения с сульфат-ионом сопровождается накоплением в растворе сульфат-ионов. Повышение концентрации сульфат-ионов в растворе смещает равновесие реакции комплексообразования в сторону исходных комплексов рутения (сульфатного и аквахлоридного) и тем самым также понижает концентрацию электрохимически активного комплекса.

Таким образом, стабильная работоспособность электролитов рутенирования возможна при сохранении в растворе электрохимически активной формы нитридокомплекса рутения. Введение в электролит сульфата аммония частично решает эту задачу. Однако накопление сульфат-ионов в результате многократной корректировки электролитов снижает регенерацию нитридокомплексов из аквахлоридных комплексов рутения.

Практика многолетнего промышленного использования рутениевых электролитов показала [2-4], что накопление сульфат-ионов происходит до концентрации $300-350 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ без ухудшения качества гальванопокрытия. Однако в этих случаях при работе в ранее рекомендуемых условиях (при $D_k = 1,0 - 2,5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$) наблюдались весьма ощутимые снижения скоростей осаждения рутения из-за выработки нитридокомплекса из электролита. При этом происходило накопление в растворе других форм рутения. Единственным возможным способом увеличить работоспособность промышленных электролитов рутенирования оказался переход на работу при более высоких катодных плотностях тока ($3,5 - 4,5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$). При этом качество покрытия не ухудшалось. Удалось повысить и стабилизировать во времени скорость осаждения рутения. По всей вероятности, при указанных токовых нагрузках удалось достичь потенциалов электроосаждения рутения из ранее считавшихся неэлектроактивными аквагидрохлоридных комплексов рутения.

Выводы

1. Изучен изменяющийся во времени комплексный состав сульфатного электролита рутенирования и корректировочных растворов. Установлено, что при растворении нитридоаквахлоридного комплекса рутения (IV) в воде происходит гидролиз с разрушением нитридомостика и образованием смеси мономерных и димерных аквахлоридных комплексов рутения (III, IV).
2. Для стабилизации электролитов рутенирования при длительной эксплуатации необходимо проводить систематическую корректировку и обновление электролита добавлением корректировочного раствора μ -нитридотетрахлоракварутената аммония и сульфата аммония.
3. Для поддержания высоких эксплуатационных характеристик рутениевых сульфатных электролитов следует вести электролиз при катодной плотности тока $3,5 - 4,5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, при которой происходит электроосаждение рутения из аквагидрохлоридных комплексов.

Выражаем глубокую благодарность сотрудникам кафедры неорганической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института за активную помощь в работе.

Литература

1. Карабанов С.М., Локштанова О.Г. Исследование комплексного состава сульфаматных электролитов рутенирования // ЖПХ.-2008. – Т. 18, вып. 6. - С.961-964.
2. Карабанов С.М., Быков А.Н. Опыт использования рутениевого гальванопокрытия в производстве герконов // Электронная промышленность. – М.: 2003. - № 4.- С. 37-39.
3. Быков А.Н., Локштанова О.Г. Использование рутениевого гальванопокрытия в производстве герконов. Особенности технологии. // Сборник трудов первой Международной научно-практической конференции «Магнитоуправляемые контакты (герконы) и изделия на их основе». – Рязань, 11-14 октября 2005 г. – С. 42-47.
4. Карабанов С.М., Быков А.Н., Локштанова О.Г., Ясевич А.Н. Контактное покрытие магнитоуправляемых контактов: пат 2279149 Рос. Федерация. № 204136476; заявл. 14.12.2004, опубл. 27.06.2006. Бюлл. № 18.