

## Elektrolityczne otrzymywanie warstw Sn-Zn-Cu z kąpeli cytrynianowych

The electrodeposition of Sn-Zn-Cu layers from citrate solutions

**mgr inż. Monika Słupska**

### Streszczenie

Elektrolityczne warstwy z układu Cu-Sn-Zn znajdują zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Powszechnie stosowane są warstwy na bazie mosiądzów i brązów otrzymywane metodą elektrolityczną z kąpeli cyjankowych (Cu-Zn) oraz z kąpeli cyjankowo-alkalicznych (Cu-Sn). W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie stopami z układu Cu-Sn-Zn o niskiej zawartości miedzi (Sn-Zn-Cu) mającymi znaczenie jako: zamiennik dla lutowi ołowionych, półprodukt podlegający dalszej sulfuryzacji lub selenizacji podczas syntezy kesterytów ( $\text{Cu}_2\text{SnZnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnZnSe}_4$ ), ujemne elektrody w bateriach litowo-jonowych, zamiennik powłok kadmowych oraz cynkowych pasywowanych chromem(VI) o podwyższonej odporności korozyjnej oraz jako substytut powłok niklowych i srebrnych (białe brązy). W literaturze prace dotyczące elektrolitycznego otrzymywania warstw Sn-Zn-Cu wydane w ostatnich latach oparte są na przyjaznych środowisku kąpielach cytrynianowych, cytrynianowo-winianowych, pirofosforanowych, nitrylotrioctowych i wersenowych (EDTA). Niemniej jednak, publikacje te zawierają jedynie opis kąpeli elektrolitycznych wraz z podanymi parametrami procesu elektroosadzania. Autorzy w swoich pracach nie rozważają zjawisk zachodzących w roztworach elektrolitu, które odpowiadają za ich trwałość oraz stabilność, a przez to wywierają wpływ na proces elektrolitycznego otrzymywania warstw oraz ich właściwości. W kąpielach, w których cyna występuje w formach na drugim stopniu utlenienia, ze względu na jednoczesną obecność form Cu(II) możliwy jest proces redukcji Cu(II) do metalicznej miedzi. Ważnym uzupełnieniem jest przedstawienie etapu projektowania kąpeli, wyjaśniającym jednocześnie właściwy dobór jej parametrów. (związku kompleksującego, pH, stężenia form cyny, cynku oraz miedzi). Ponadto, w literaturze brakuje wyjaśnienia kinetyki i mechanizmu procesu elektroosadzania warstw Sn-Zn-Cu, których określenie umożliwia kontrolę procesu, a tym samym otrzymanie warstw o określonych składach chemicznych.

Na podstawie szczegółowego przeglądu literaturowego oraz badań własnych postawiono następujące tezy pracy: (1) Istnieje możliwość otrzymania warstw Sn-Zn-Cu metodą elektrolityczną ze stabilnych i trwałych kąpeli cytrynianowych zawierających formy cyny, cynku i miedzi na drugim stopniu utlenienia, (2) poprzez zmianę parametrów procesów elektroosadzania możliwe jest otrzymanie warstw o określonych własnościach funkcjonalnych. Zatem, celem niniejszej pracy było otrzymanie warstw Sn-Zn-Cu z kąpeli cytrynianowych o możliwie szerokim zakresie składów chemicznych. Następnie określenie mechanizmu i kinetyki procesu elektroosadzania warstw Sn-Zn-Cu oraz otrzymanie warstw o określonych własnościach funkcjonalnych poprzez zmianę parametrów procesu elektroosadzania.

Pierwszym etapem części eksperymentalnej było przygotowanie stabilnych kąpeli elektrolitycznych na podstawie modeli termodynamicznych oraz ich weryfikacja eksperymentalna, co pozwoliło na wyznaczenie optymalnego zakresu pH od 5 do 5,75 oraz stężenia cytrynianu sodu powyżej  $0,4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . W zakresie tym, proces redukcji miedzi(II) przez ujemne kompleksy cyny(II) jest inhibitowany poprzez wysoką energię aktywacji procesu przeniesienia ładunku. Następnym etapem badań eksperymentalnych było potwierdzenie możliwości otrzymania warstw Sn-Zn-Cu oraz analiza kinetyki reakcji elektrodowych za pomocą badań woltamperometrycznych. Następnie, przeprowadzono analizę kinetyki i mechanizmu procesu elektroosadzania warstw Sn-Zn-Cu, na podstawie której zaproponowano mechanizm współosadzania dla Sn(II), Zn(II) oraz Cu(II) z kompleksów cytrynianowych. Na jego podstawie wyjaśniono wpływ potencjału, warunków hydrodynamicznych, pH kąpeli, a także stężenia cytrynianu sodu na skład chemiczny otrzymanej warstwy oraz wydajność prądową procesu elektrolitycznego. Poprzez zastosowanie metody prądów pulsujących możliwe było otrzymanie szerszego zakresu składów chemicznych warstw Sn-Zn-Cu, a tym samym wzrost możliwości aplikacyjnych otrzymanych warstw. Na zakończenie wykonano analizę własności wybranych warstw Sn-Zn-Cu (morfologia powierzchni, skład fazowy, wielkość krystalitów, własności mechaniczne oraz odporność korozyjna).

Na podstawie otrzymanych wyników potwierdzono założone tezy pracy, a tym samym uzyskano warstwy Sn-Zn-Cu o szerokim zakresie składów chemicznych, umożliwiającym ich potencjalne zastosowanie jako: lutownia bezołowiowa (o niskiej zawartości miedzi), powłoki antykorozyjne, jak również jako półprodukt w syntezie kesterytów ( $\text{Cu}_2\text{SnZnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnZnSe}_4$ ). Przedstawione w pracy wyniki doświadczalne pozwoliły na uzupełnienie wiedzy dotyczącej projektowania kąpeli elektrolitycznych na bazie kilku metali oraz możliwości wykorzystania procesu kompleksowania do uzyskania kinetycznej trwałości kąpeli elektrolitycznych, jak również w zakresie procesów przebiegających w złożonych, wielkoskładnikowych kąpielach elektrolitycznych podczas otrzymywania warstw i ich wpływie na właściwości uzyskanych warstw.

## **Abstract**

Cu-Sn-Zn electrolytic layers are of great interest because they have many applications in the industry. Commonly used brasses and bronzes are obtained by electrodeposition from cyanide (Cu-Zn) and cyanide - alkaline electrolytic baths (Cu-Sn). In recent years, there has been growing interest in alloys from Cu-Sn-Zn system with low content of copper (Sn-Zn-Cu). They may be used industrially as lead-free solders, in kesterite-based solar cells,  $(\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  is an intermediate product during the synthesis of kesterites), as negative electrodes in lithium-ion batteries, as replacement of cadmium and passivation chromate zinc layers with high corrosion resistance and as white bronzes (the replacement for silver and nickel layers). In recent literature there are publications concerning electrodeposition of Sn-Zn-Cu layers from environmentally friendly citrate, citrate - tartrate, pyrophosphate, nitrylotriacetic and ethylenediaminetetraacetic baths. Nevertheless, there is no explanation phenomena occurring in electrolytic baths, which provide stability as well as have significant influence of on electrodeposition process and properties of obtained layers. In baths which contain tin(II) there is a possibility of reduction of Cu(II) by Sn(II) to metallic copper. Hence, the process of modelling electrolytic baths and their parameters (complexing agent, pH, the concentration of tin, zinc and copper species) is significant. Furthermore, there is no explanation of kinetics and mechanism of an electrodeposition process of Sn-Zn-Cu layers in a literature. Their determination allows controlling of the electrodeposition process and obtaining layers with a specific content of elements.

Based on a literature review and own researches, two theses have been proposed: (i) there is a possibility of obtaining Sn-Zn-Cu layers by electrodeposition process from stable electrolytic baths with Sn(II), Zn(II) and Cu(II) species, (ii) by changing of electrodeposition parameters it is possible to obtain layers with specific functional properties. The main purpose of this work was obtaining layers with a wide range of element content, determination of kinetics and mechanism of electrodeposition of Sn-Zn-Cu layers as well as obtaining layers with specific functional properties by changing electrodeposition parameters.

The first part of work was to prepare stable electrolytic baths based on thermodynamic models, as also their experimental verification. The optimal range of pH was from 5 to 5,75 with concentration of sodium citrate exceeding  $0,4 \text{ mol dm}^{-3}$ . In this range of parameters, the reduction process of Cu(II) to metallic copper by Sn(II) is inhibited by high activation energy of an electron transfer process. Next stage of work was confirmation of possibility of obtaining Sn-Zn-Cu layers and analysis of kinetics of the electrode reactions by the use of voltammetry. The mechanism of codeposition of Sn(II), Zn(II) and Cu(II) citrate complexes was proposed based on the determination of kinetics and mechanism of electrodeposition process. Furthermore, explanation of an influence of a potential, hydrodynamic conditions, baths pH, as also concentration of sodium citrate on the chemical composition and current efficiency was

proposed. By the use of pulse current electrodeposition it was possible to extend chemical composition of Sn-Zn-Cu layers and thereby more application possibilities of layers. Finally, an analysis of properties of selected layers was done (morphology, phase analysis, grain size, mechanical properties and corrosion resistance).

The proposed theses were confirmed based on obtained results. Sn-Zn-Cu layers with a wide range of chemical composition were obtained which provide its applications as lead free solders, corrosion resistance layers and as an intermediate product during a synthesis of kesterites ( $\text{Cu}_2\text{SnZnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnZnSe}_4$ ). The experimental results presented in this work allow to complete the knowledge about modelling electrolytic baths based on a few metals and thereby possibilities of using a complexing process to provide kinetic stability of baths, as also, the knowledge about processes occurring in complex, multicomponent electrolytic baths during the electrodeposition process and its influence on layers properties.

[Recenzja prof. M.Trzaski](#)

[Recenzja prof. P.Żabińskiego](#)