

7. Еременко Б.В., Малышева М.Л., Безуглая Т.Н., Савицкая А.Н. // Коллоид. журн. -1999. -**61**, № 5. -С. 661—666.

8. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. -Л.: Химия, 1990.

9. Сліпенюк Т.С., Нечипорук В.В. // Укр. хим. журн. -2001. -**67**. -№ 4. -С. 88—91.

10. Чураев Н.В. // Коллоид. журн. -1990. -**52**, № 4. -С. 729—735.

11. Ефремов И.Ф., Усъяров О.Г. // Успехи химии. -1976. -**45**, -№ 5. -С. 877—907.

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича

Надійшла 15.04.2005

УДК 541.138.3

В.С. Иванко, В.Ф. Варгалоук, Е.В. Ефименко

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ И ЦИНКА В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Исследован эффект влияния на процесс электроосаждения меди и цинка полифункциональных поверхностно-активных органических веществ — акриламида, винной и аспаргиновой кислот. Показано, что в присутствии акриламида разряд ионов металла осложнен протекающей в объеме раствора предшествующей химической реакцией диссоциации монолигандного комплекса CuL^{2+} . В присутствии же винной и аспаргиновой кислот механизм электродного процесса сводится к разряду адсорбированных комплексов CuL^{2+} . При электроосаждении цинка реализуется каталитическая реакция, включающая стадию образования поверхностного электроактивного комплекса ZnL^{2+} за счет взаимодействия ионов Zn^{2+} с адсорбированной добавкой.

В работе [1] потенциостатическим методом установлен эффект специфического влияния на электроосаждение меди и цинка из пирофосфатного электролита ряда поверхностно-активных органических веществ (ПАОВ) — акриламида (АА), винной (ВК) и аспаргиновой (АК) кислот. Как показано в работах [2, 3], в подобных случаях в электродном процессе могут играть существенную роль адсорбция реагента и предшествующие разряду химические реакции, в результате которых изменяется природа частиц, непосредственно участвующих в элементарном акте переноса заряда.

Для выяснения механизма электродного процесса в присутствии исследованных в работе [1] органических веществ, мы использовали потенциодинамический и хронопотенциометрический методы исследования.

Потенциодинамические и хронопотенциометрические измерения осуществлялись при помощи установок, включающей программатор ПР-8 и потенциостат ПИ-50-1.1. Поляризационные i, E -кривые (скорость изменения потенциала от 5 до 80 $\text{мВ}\cdot\text{с}^{-1}$) регистрировались на двухкоординатном самописце ПДА-1, а хронопотенциограммы — на запоминающем осциллографе С-19. Использовалась также дифференциальная хронопотенциометрия [4], позволяющая более точно определить момент достижения переходного времени τ .

Для исключения влияния пирофосфат-ионов и выявления эффектов непосредственного действия добавок на процесс разряда ионов металлов измерения производились в 0.1 М растворе перхлората натрия, содержащего $5\cdot 10^{-4}$ М $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ или $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ и $5\cdot 10^{-4}$ — $1.5\cdot 10^{-3}$ М добавки при рН 4.1, в термостатированной (25 ± 0.1 С) трехэлектродной ячейке емкостью 150 мл. Кислотность электролитов перед измерениями корректировалась разбавленными растворами HClO_4 и NaOH с использованием рН-метра — милливольтметра рН-673.М. Рабочим электродом служил торец запрессованного в тефлон металлического стержня площадью 0.12 см^2 . Электрод предварительно полировали на тонкой абразивной бумаге, обрабатывали разбавленной (0.1 М) серной кислотой, промывали дистиллированной и бидистиллированной водой. Перед измерениями рабочий раствор деаэрировали очищенным аргонном. Потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Электрохимические измерения проводили после выдержки рабочего электрода в исследуемом растворе в течение 3 мин.

Результаты потенциодинамических измерений, приведенные на рис. 1, указывают на торможение процесса электроосаждения меди в присутствии исследованных ПАОВ. На качественном уровне о характере действия добавок свидетельству-

© В.С. Иванко, В.Ф. Варгалоук, Е.В. Ефименко, 2006

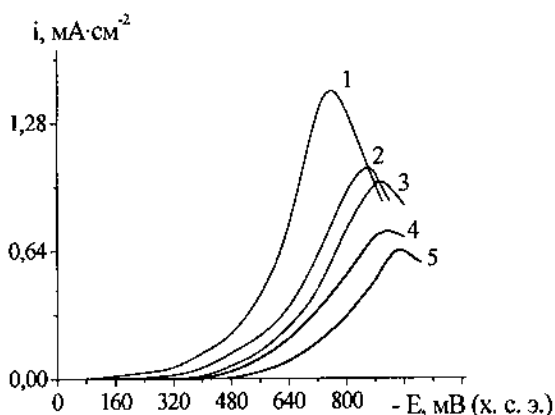


Рис. 1. Потенциодинамические кривые электроосаждения меди из раствора $5 \cdot 10^{-4}$ М $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, $1 \cdot 10^{-1}$ М NaClO_4 (1) и в присутствии $1.5 \cdot 10^{-3}$ М акриламида (2), винной (3), аспаргиновой (4) кислот или смеси добавок акриламида, винной и аспаргиновой кислот (5).

ют найденные величины угловых коэффициентов билогарифмической зависимости величины тока от скорости изменения потенциала (критерий Семерано К) [5]. Так, при введении акриламида К уменьшается с 0.50 до 0.44, а при введении винной и аспаргиновой кислот возрастает до 0.78 и 0.87 соответственно и до 0.97 в присутствии композиции добавок. Найденные значения критерия Семерано указывают на наличие скоростьопределяющей предшествующей разряду химической реакции в первом случае и участие в стадии разряда заметных количеств адсорбированных электроактивных комплексов в остальных.

На существенные различия в характере влияния отдельных органических веществ и их композиции на процесс электроосаждения меди указывают также результаты хронопотенциомет-

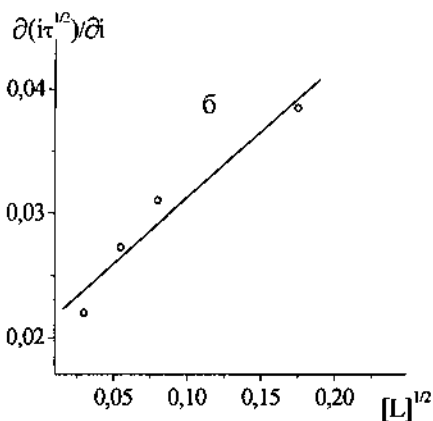
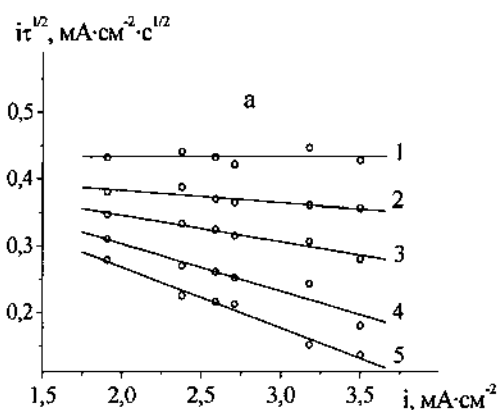


Рис. 2. $it^{1/2}$, i -зависимости электроосаждения меди из раствора $5 \cdot 10^{-4}$ М $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, $1 \cdot 10^{-1}$ М NaClO_4 , X М акриламида (а) и их обработка в координатах $\partial(it^{1/2})/\partial i$ от свободной концентрации добавки (б). X : без добавки (1); $5 \cdot 10^{-4}$ М (2); $7.5 \cdot 10^{-4}$ М (3); $1 \cdot 10^{-3}$ М (4); $1.5 \cdot 10^{-3}$ М (5).

рических измерений.

Так, из экспериментальных данных рис. 2, а видно, что в растворах $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ без ПАОВ произведение $it^{1/2}$ не зависит от плотности тока i . Найденное по уравнению Санда [6] значение коэффициента диффузии D ионов Cu^{2+} составляет $0.68 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Введение в раствор перхлората меди акриламида приводит к закономерному снижению хронопотенциометрической константы с увеличением плотности тока (рис. 2, а), что свидетельствует о появлении кинетических ограничений скорости электродного процесса.

Для определения природы частиц, участвующих в электродном процессе в присутствии акриламида, был проведен анализ зависимости угла наклона $it^{1/2}$, i -кривых от концентрации свободного лиганда в растворе $[L]$ согласно уравнению [6]:

$$\partial \lg \left[- \frac{\partial (it^{1/2})}{\partial i} \right] / \partial \lg [L] = n - q + 1/2,$$

где n и q — порядок по лиганду комплексов, участвующих в предшествующей разряду химической реакции и разряжающихся на электроде.

Линейная зависимость $\partial(it^{1/2})/\partial i$ от $[AA]^{1/2}$ (рис. 2, б) свидетельствует об участии в медленной химической реакции преобладающих в растворе комплексов.

По данным потенциометрических исследований [8], преобладающим в растворе комплексом является комплекс $\text{Cu}(\text{AA})^{2+}$, а образование комплекса Cu^{2+} с двумя лигандами акриламида маловероятно. Поэтому логично предположить, что предшествующей химической реакцией может быть только реакция диссоциации монолигандного комплекса $\text{Cu}(\text{AA})^{2+}$:

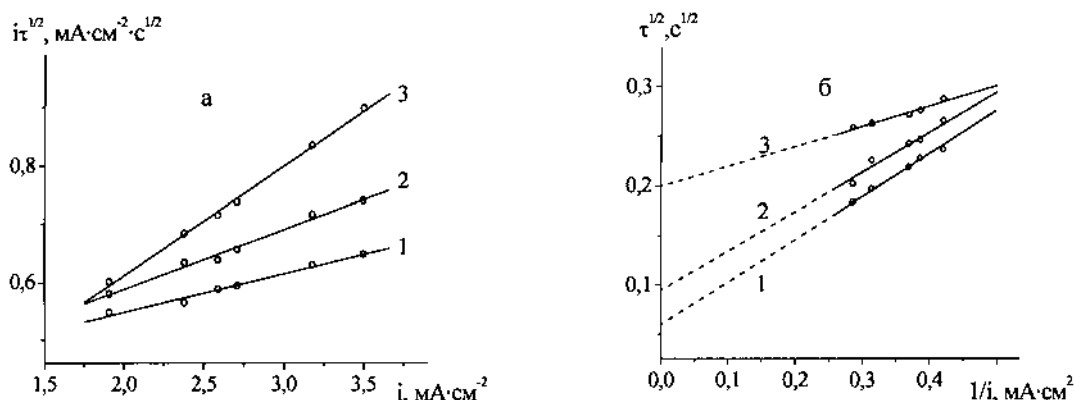
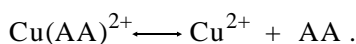


Рис. 3. $i\tau^{1/2}$, i -зависимости электроосаждения меди из раствора $5 \cdot 10^{-4}$ М $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, $1 \cdot 10^{-1}$ М NaClO_4 , $1.5 \cdot 10^{-3}$ М добавки (а) и их обработка в координатах $\tau^{1/2}$, $1/i$ (б). Добавки: винная кислота (1), аспаргиновая кислота (2), акриламид, винная и аспаргиновая кислоты (3).



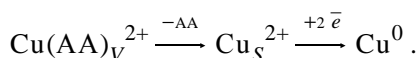
Из угла наклона $i\tau^{1/2}$, i -зависимости с использованием приведенной в работе [8] константы устойчивости $\text{Cu}(\text{AA})^{2+}$ по уравнениям для реакций первого порядка [7] были рассчитаны константы скорости диссоциации $k^- = 5.36 \cdot 10^4 \cdot \text{c}^{-1}$ и образования $k^+ = 2.75 \cdot 10^{10} \cdot \text{c}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ комплексов Cu^{2+} с акриламидом, а по уравнению

$$\mu = \frac{D^{1/2}}{(k^-)^{1/2}}$$

толщина реакционного слоя $\mu = 1.12 \cdot 10^{-4}$ см.

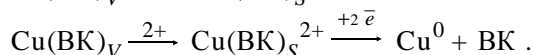
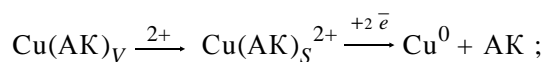
Найденное значение μ значительно превышает линейные размеры двойного электрического слоя, что свидетельствует о протекании предшествующей химической реакции диссоциации комплекса $\text{Cu}(\text{AA})^{2+}$ в объеме раствора.

Полученные данные позволяют предположить следующую реакцию схему электроосаждения меди в присутствии акриламида:



В отличие от акриламида введение в раствор перхлората меди винной или аспаргиновой кислоты вызывает существенное увеличение произведения $i\tau^{1/2}$ с ростом плотности тока (рис. 3, а), что указывает на заметную специфическую адсорбцию реагента.

Очевидно, в данном случае комплексы $\text{Cu}(\text{AK})^{2+}$ и $\text{Cu}(\text{BK})^{2+}$ проявляют большую электроактивность по сравнению с комплексами $\text{Cu}(\text{AA})^{2+}$, так что становится возможным их непосредственный разряд на электроде. Здесь реализуются следующие реакционные схемы:



Различное влияние исследуемых добавок на кинетику и механизм электроосаждения меди из перхлоратного раствора, по-видимому, зависит от адсорбционной активности органических веществ и их комплексов с ионами Cu^{2+} , а также от динамики равновесий в растворе.

Представляло интерес получить количественную информацию о величинах адсорбции электроактивных частиц.

Установлено, что в исследуемых объектах зависимости переходного времени от плотности тока линеаризируются в координатах $\tau^{1/2}$ от $1/i$. Это позволило использовать уравнение

$$C\tau^{1/2} = \frac{nF(\pi D)^{1/2}(C)^2}{2i} + \frac{\pi^{1/2}\Gamma}{2D^{1/2}}$$

для расчета величин адсорбции Γ , которые составили $0.88 \cdot 10^{-10}$ моль·см⁻² для винной кислоты и $1.54 \cdot 10^{-10}$ моль·см⁻² для аспаргиновой кислоты. Приведенные значения Γ свидетельствуют об образовании на поверхности электрода при электроосаждении меди сплошных адсорбционных слоев комплексов Cu^{2+} с лигандами.

Так как характер влияния композиции $\text{AA} + \text{BK} + \text{AK}$ на разряд Cu^{2+} аналогичен действию индивидуальных АК и BK (рис. 3, а), результаты хронопотенциометрических измерений мы обработали в идентичных координатах (рис. 3, б). Найденное значение Γ здесь составило $2.80 \cdot 10^{-10}$ моль·см⁻², что несколько превышает сумму адсорбции индивидуальных комплексов $\text{Cu}(\text{AK})^{2+}$ и $\text{Cu}(\text{BK})^{2+}$: $\Gamma_{\Sigma} = (0.88 \cdot 10^{-10} + 1.54 \cdot 10^{-10})$ моль·см⁻² = $2.42 \cdot 10^{-10}$

моль·см⁻². Можно предположить, что в этом случае на поверхности электрода образуется смешанный адсорбционный слой, о чем свидетельствует смещение потенциала минимума дифференциальной *S,E*-кривой в отрицательную сторону [9]. Вероятно, внутри смешанного адсорбционного слоя становится возможным образование тройных комплексов $\text{Cu}(\text{AA}, \text{VK}, \text{AK})^{2+}$, которые, судя по константе устойчивости $\beta_{1111} = 5.6 \cdot 10^{15}$ [8], достаточно прочны. Можно полагать, что образование этих частиц отвечает формированию энергетически выгодного для разряда ионов меди состояния — специфических поверхностных комплексов $\text{Cu}(\text{AA}, \text{VK}, \text{AK})^{2+}$, являющихся интермедиатами электродного процесса в целом.

В отличие от системы $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^0$, исследуемые добавки и их композиция ускоряют процесс электроосаждения цинка из перхлоратного раствора (рис. 4).

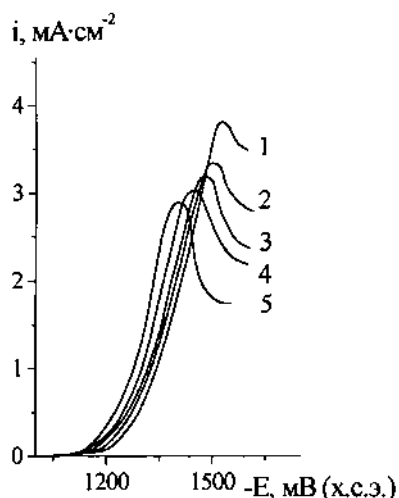


Рис. 4. Потенциодинамические кривые электроосаждения цинка из раствора $5 \cdot 10^{-4}$ М $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, $1 \cdot 10^{-1}$ М NaClO_4 (1) и в присутствии $1.5 \cdot 10^{-3}$ М акриламида (2), винной (3), аспаргиновой (4) кислот или смеси добавок акриламида, винной и аспаргиновой кислот (5).

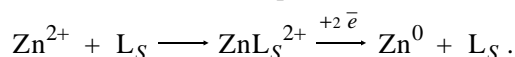
Поскольку электроосаждение цинка сопровождается выделением водорода, нам не представилось возможным исследовать механизм электровосстановления ионов Zn^{2+} в присутствии добавок хронопотенциометрическим методом. В то же время, найденный из потенциодинамических измерений критерий Семерано (при электроосаждении цинка из раствора $5 \cdot 10^{-4}$ М $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, $1 \cdot 10^{-1}$ М NaClO_4 и в присутствии $1.5 \cdot 10^{-3}$ М добавок, $V = 10\text{--}80$ мВ/с) свидетельствует о кинетических ограничениях скорости электродного процесса в

присутствии всех исследованных добавок:

Добавка	Акриламид	Винная кислота	Аспаргиновая кислота	Композиция добавок
Критерий Семерано, К	0.41	0.40	0.38	0.37

Как видно, найденные К имеют близкие значения, что свидетельствует о сходном механизме электродной реакции $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^0$ в присутствии производных карбоновых кислот и их комплексов.

Так как устойчивость комплексов Zn^{2+} с исследованными добавками значительно меньше по сравнению с аналогичными комплексами ионов Cu^{2+} — в случае АА и ВК β_1 ниже примерно на два порядка, а в случае АК — даже на пять порядков [8], можно предположить, что наблюдаемая предшествующая химическая реакция соответствует не диссоциации диффундирующего из объема раствора комплекса ZnL^{2+} , а его образованию в поверхностном слое. В этом случае имеет место поверхностная каталитическая реакция:



Из изложенного видно, что в реакциях $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^0$ и $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ реализуются противоположные эффекты влияния исследованных добавок: электроосаждение цинка в их присутствии ускоряется, а меди, наоборот, тормозится.

Сочетанием этих эффектов специфического действия полифункциональных производных органических кислот на разряд ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} достигается сближение потенциалов выделения меди и цинка из комплексного электролита, что дает возможность осаждать качественные сплавы этих металлов.

РЕЗЮМЕ. Хронопотенциометричним та потенціодинамічним методами досліджено механізм електроосадження міді та цинку в присутності акриламід, винної та аспаргінової кислот. Показано, що при розряді йонів цинку виникають кінетичні обмеження швидкості електродного процесу в присутності всіх органічних сполук. Електровідновлення йонів міді ускладнено попередньою хімічною реакцією лише в присутності акриламід, а в присутності винної та аспаргінової кислот кінетика електродного процесу визначається адсорбційною активністю добавок та стійкістю їх комплексів з Cu^{2+} .

SUMMARY. The mechanism of copper and zinc electrodeposition in the presence of acrylamide, tartar and asparaginic acids has been investigated by chronopotentiometric and potentiodynamic methods. It is shown that kinetic limitation of rate of the electrode process arises

during zinc ions discharge in the presence of the all organic substances. Copper electroreduction is complicated by preceding chemical reaction only in the presence of acrylamide. In the presence of tartar and asparaginic acids the kinetic of electrode process is determined by adsorption activity of the additives and stability of their complexes with Cu^{2+} .

1. *Иванко В.С., Варгальок В.Ф., Ефименко Е.В.* // Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Хімія. -Вип. 5. -2000. -С. 46—48.
2. *Стромберг А.Г., Картушинская А.И.* // Изв. СО АН СССР. -1961. -№ 11. -С. 88—97.
3. *Кравцов В.И.* // Электрохимия. -1968. -4, № 4. -С. 486—488.

4. *Делахей П.* Новые приборы и методы в электрохимии. М.: Изд.-во иностр. лит., 1957.
5. *Семерано Дж., Вианелло Е.* // VIII Меделеевский съезд. Докл. иностр. ученых. -М.: Изд-во АН СССР, 1959. -С. 87—90.
6. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974.
7. *Кравцов В.И.* Электродные процессы в растворах комплексов металлов. -Ленинград: Изд-во Ленинград. ун-та, 1969.
8. *Иванко В.С., Варгальок В.Ф., Ефименко Е.В., Лукьяненко Т.В.* // Вопросы химии и хим. технологии. -2004. -№ 1. -С. 26—28.
9. *Иванко В.С., Ефименко Е.В.* // Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Хімія. -Вип. 6. -2001. -С. 101—104.

Днепропетровский национальный университет

Поступила 25.02.2005