

1. Горбунова К. М. Осаждение металлических покрытий химическим восстановлением.— Журн. Всесоюз. хим. о-ва, 1980, 25, № 2, с. 175—188.
2. Кузьминская Г. Е., Кублановская А. И., Кублановский В. С. Комплексообразование в системе никель(II) — ацетат — вода.— Укр. хим. журн., 1979, 45, № 10, с. 941—944.
3. Кублановская А. И., Кузьминская Г. Е., Кублановский В. С. Комплексообразование в системе никель(II)—глицин—вода.— Укр. хим. журн., 1979, 45, № 1, с. 26—29.
4. Кублановский В. С., Кузьминская Г. Е., Кублановская А. И. Кислотность приповерхностного слоя при химическом разложении гипофосфита натрия.— Укр. хим. журн., 1976, 42, № 10, с. 1099—1101.
5. Кублановская А. И., Кузьминская Г. Е., Кублановский В. С. Влияние добавок на рН приэлектродного слоя при химическом разложении гипофосфита и выделении никеля.— Укр. хим. журн., 1979, 45, № 2, с. 107—110.
6. Садаков Г. А., Горбунова К. М. Об электрохимическом механизме химического восстановления металлов.— Электрохимия, 1980, 2, № 16, с. 230—235.
7. Norigiki Ohnake, Hiroaki Matsuda. Polarographic studies on the electrode kinetics of the nickel (II) complexes with glucine and some of its derivatives. Cicine complexes.— J. Electroanal. Chem., 1975, 62, N 1, p. 245—257.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР

Поступила
22 июня 1982 г.

УДК 541.138:541.135.8

МЕХАНИЗМ ИНГИБИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ АДСОРБЦИИ ИХ КОМПЛЕКСОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Ю. М. Лошкарев, В. Ф. Варгалюк, А. Я. Пикельный

При электроосаждении меди и других металлов широко используются поверхностно-активные органические вещества (ПАВ), образующие комплексы с восстанавливающимися ионами. Некоторые авторы считают, что одной из возможных причин торможения электроосаждения меди является образование комплексов ионов меди с органическими добавками [1—3].

Применяя описанные в [4—6] методы, мы исследовали процессы электровосстановления ионов меди и цинка на ртутном и твердом электродах в присутствии ряда поверхностно-активных лигандов, предложенных в качестве добавок для улучшения структуры катодных отложений. Адсорбционные измерения (определение емкости двойного слоя C или пограничного натяжения ртути γ) показали, что

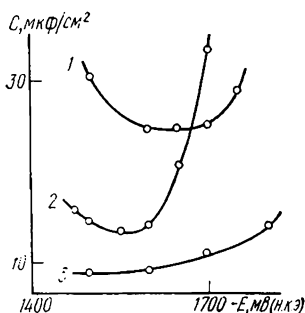


Рис. 1. Зависимость дифференциальной емкости цинкового электрода от потенциала. Состав растворов: 1 — 0,5 М Na_2SO_4 ; 2 — 0,5 М Na_2SO_4 + 3 г/л ПЭПА; 3 — 0,5 М Na_2SO_4 + 3 г/л ПЭПА + 0,001 М ZnSO_4 .

ингибирующее действие всех исследованных ПАВ обусловлено адсорбцией не свободных лигандов, а их комплексов с ионами меди. Изменение C или γ при введении восстанавливающихся ионов в индифферентный электролит с ПАВ свидетельствует о вхождении ионов металла в адсорбционный слой, вероятно, вследствие образования комплексных соединений с добавками [7].

Характерным примером является процесс электроосаждения цинка из щелочного электролита с добавкой полиэтиленполиамина (ПЭПА). При введении ионов Zn^{2+} в щелочной раствор с ПЭПА в достаточно широком интервале потенциалов наблюдалось значительное понижение C , обусловленное адсорбцией комплексов Zn^{2+} с ПЭПА (рис. 1). Вследствие изменения знака заряда при переходе от индивидуального

ПЭПА к его комплексу с ионами Zn^{2+} область адсорбции добавки значительно расширяется в сторону отрицательных потенциалов, что позволяет эффективно применять ПЭПА в щелочных электролитах цинкования [5].

Однако изменение γ или C обнаруживается далеко не во всех случаях и не может служить единственным критерием, позволяющим различить эффекты адсорбции свободных ПАВ и их комплексов с ионами

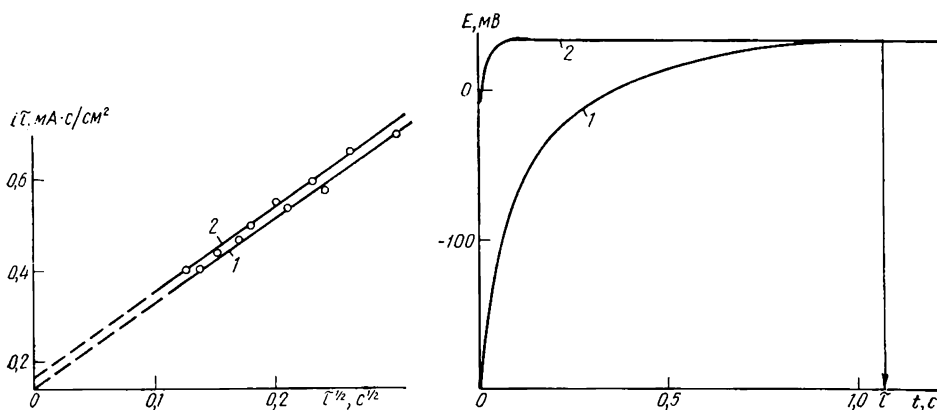


Рис. 2. Обработка переходного времени катодной хронопотенциометрии в координатах $i\tau-\tau^{1/2}$. Электролит 0,005 М $CuSO_4$, 0,5 М H_2SO_4 с добавками СЭФДК, М: 1 — $2 \cdot 10^{-5}$; 2 — $1 \cdot 10^{-4}$.

Рис. 3. Анодные хронопотенциограммы, зарегистрированные в 0,5 М H_2SO_4 , $1 \cdot 10^{-3}$ М СЭФДК (1) и в присутствии 0,001 М $CuSO_4$ (2). Плотность тока 0,007 mA/cm^2 .

металлов. Так, адсорбция комплексов Cu^{2+} с закрепителем ДЦУ на медном электроде, установленная независимым методом, не сопровождается сколько-нибудь значительным изменением C по сравнению с раствором без ионов Cu^{2+} .

Для определения поверхностной концентрации Γ адсорбированных комплексов нами использованы методы катодной и анодной хронопотенциометрии [6]. Преимуществом анодной хронопотенциометрии является возможность находить Γ для электронеактивных комплексов. Сущность этого метода состоит в том, что при наложении импульса анодного тока на металлический электрод в индифферентном электролите с поверхностно-активным лигандом на E, t -кривой регистрируется задержка потенциала τ , соответствующая образованию адсорбированного комплекса, из длительности которой по уравнению $i\tau = nF\Gamma$ можно определить величину Γ (рис. 2, 3). Полученные методами катодной и анодной хронопотенциометрии величины Γ комплексов Cu^{2+} с ω -сульфонатом натрия этилового эфира N,N -этилфенилдитиокарбаминовой кислоты (СЭФДК) на твердом электроде равны $2,8 \cdot 10^{-10}$ и $2,1 \times 10^{-10}$ моль/ cm^2 соответственно. Хорошее совпадение найденных различными методами значений Γ подтверждает возможность использования анодной хронопотенциометрии для количественного определения адсорбции комплексов. Приведенные величины поверхностных концентраций адсорбированных комплексов соответствуют обычно наблюдаемым при монослойной адсорбции. Этот вывод подтверждается также измерениями емкости двойного слоя.

При высоких степенях заполнения поверхности адсорбированными комплексами возможны два различных механизма торможения электровосстановления ионов металлов. Если при потенциалах восстановления катионов металлов адсорбированные комплексы электрохимически инертны, их действие на электродный процесс подобно влиянию электронеактивных ПАВ и проявляется в торможении разряда, например при электроосаждении меди из сернокислого раствора в присутствии диэтанолдитиокарбамината калия и унитиола. Установлено, что ингибирование электродного процесса в этом случае обусловлено не

блокировкой поверхности, а возникновением дополнительного энергетического барьера для разряда аква-ионов металлов [7].

Другой механизм торможения электродного процесса реализуется при электроосаждении меди в присутствии электроактивных комплексов Cu^{2+} с бензотриазолом или закрепителем ДЦУ. В этих системах на потенциодинамических кривых наблюдалась единственная смещенная в сторону отрицательных потенциалов волна элеткровосстановления Cu^{2+} , причем вследствие разряда адсорбированных комплексов

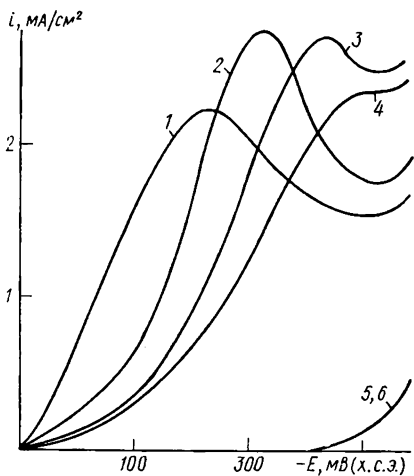


Рис. 4. Потенциодинамические кривые (80 мВ/с) электроосаждения меди из раствора 0,005 М CuSO_4 , 0,5 М H_2SO_4 (1) и с добавками ДЦУ, г/л: 2 — 0,01; 3 — 0,05; 4 — 0,1; 5 — 0,5 М H_2SO_4 ; 6 — 0,5 М H_2SO_4 + 0,1 г/л ДЦУ.

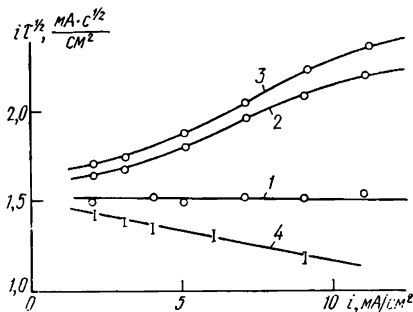


Рис. 5. Влияние режима электролиза на зависимости $i\tau^{1/2}$ от i в растворах 0,003 М CuSO_4 , 0,5 М H_2SO_4 (1) и с добавками ДЦУ, г/л: 2, 4 — 0,004; 3, 4 — 0,012 (1—3 — однопольный гальваностатический метод; 4 — двухимпульсный).

высота последней возростала по сравнению с раствором без добавки (рис. 4). Соответственно на гальваностатических E, t -кривых регистрировалось единственное переходное время, также увеличенное по сравнению с соответствующими значениями для чистого электролита. Определенные из E, t -кривых поверхностные концентрации адсорбированных комплексов изменялись в пределах $(3,7 \div 4,1) \cdot 10^{-10}$ моль/см² для закрепителя ДЦУ и $(3,1 \div 7,4) \cdot 10^{-10}$ моль/см² для бензотриазола (величины Γ приведены с учетом шероховатости поверхности медного электрода). Несмотря на вклад адсорбционного тока, угловой коэффициент бигарифмической зависимости пикового тока от скорости изменения потенциала (критерий Семерано X) был меньше 0,5, что свидетельствует о наличии медленной предшествующей разряду химической реакции. Характерно, что X закономерно уменьшается при увеличении концентрации закрепителя ДЦУ и достигает предельного значения (0,37) при сплошном заполнении поверхности ингибитором. Последнее указывает на то, что предшествующая химическая реакция протекает не в объемном реакционном слое, а на поверхности электрода с участием адсорбированных молекул ингибитора. В рассмотренных системах с большим избытком катионов металла эта стадия может соответствовать только образованию монолигандных комплексов Cu^{2+} с добавками. Здесь уместно было использовать хронопотенциметрический метод, позволяющий количественно изучить предшествующие разряду химические реакции.

Если стадия образования поверхностных комплексов реагирующих ионов с ингибитором является лимитирующей, переходное время должно иметь кинетическую природу и уменьшаться по сравнению с диффузионным. Однако в исследуемых системах этот эффект маскируется вследствие восстановления адсорбированных комплексов, приводящего к возрастанию τ по сравнению с чистым раствором. Чтобы исключить

осложняющее влияние адсорбции электроактивных комплексов, мы применили двухимпульсный гальваностатический метод [4]. Первым коротким импульсом тока большой амплитуды восстанавливали адсорбированный реагент, а во время второго импульса малой амплитуды регистрировали переходное время, не осложненное адсорбционными явлениями. Для определения количества электричества первого импульса тока использовали данные по адсорбции комплексов, полученные одноимпульсным методом. Такая методика предполагает, что адсорбция комплексов достаточно медленна и не успевает произойти за время регистрации переходного времени. Последнее подтверждается тем, что для получения воспроизводимых результатов при электроосаждении меди в присутствии изученных ингибиторов (бензотриазол, закрепитель ДЦУ) необходима длительная (10—20 мин) экспозиция электрода в растворе с добавкой. Как и следовало ожидать, зарегистрированное с применением двухимпульсного гальваностатического метода переходное время оказалось меньше диффузионного. Произведение $it^{1/2}$ линейно уменьшалось с ростом i и не зависело от объемной концентрации ингибиторов (рис. 5), что указывает на протекание реакции взаимодействия Cu^{2+} с адсорбированными ПАВ в условиях сплошного заполнения поверхности добавками. По преобразованному из [8] уравнению были определены константы скорости k^+ взаимодействия Cu^{2+} с бензотриазолом ($5,1 \cdot 10^6 M^{-1} \cdot c^{-1}$) и закрепителем ДЦУ ($7,9 \cdot 10^4 M^{-1} \cdot c^{-1}$).

Подобная реакционная схема с медленной предшествующей разрядкой поверхностной химической реакцией реализуется и при каталитическом ускорении электровосстановления ионов металлов адсорбированными лигандами [9]. Таким образом, можно одинаково объяснить закономерности протекания электровосстановления катионов металлов в присутствии ингибирующих и ускоряющих разряд ПАВ. Изложенные соображения о действии адсорбированных комплексов имеют общее значение для ряда электрохимических систем, в которых возможно взаимодействие реагирующих ионов с ПАВ в объеме электролита и непосредственно в адсорбционном слое. Для технологии электроосаждения металлов весьма существенно, что растворы на основе простых солей с добавками поверхностно-активных лигандов сочетают положительные качества простых и комплексных электролитов и выгодно отличаются от последних малой объемной концентрацией лигандов.

1. Геренрот Ю. Е., Эйчис А. П. О механизме влияния бензотриазола на электрокристаллизацию меди.— Защита металлов, 1966, 2, № 5, с. 581—583.
2. Губин Н. В., Геренрот Ю. Е., Шапник М. С. Влияние тиомочевны на электрокристаллизацию меди.— Укр. хим. журн., 1967, 33, № 9, с. 854—858.
3. Поведение диметилтиомочевны в кислом сульфатном электролите меди / Л. И. Антропов, В. И. Сорокин, Л. Е. Срибный, О. Г. Срибная.— В кн.: Труды I Укр. респ. конф. по электрохимии. Ч. I: Тез. докл. Киев: Наук. думка, 1973, с. 119—124.
4. Варгалюк В. Ф., Пикельный А. Я., Лошкарев Ю. М. Использование двухимпульсного гальваностатического метода для исследования предшествующих химических реакций в условиях специфической адсорбции реагентов.— Электрохимия, 1981, 17, вып. 10, с. 1505—1510.
5. Электроосаждение цинка из щелочного электролита с добавками полиэтиленполиамина и тиосоединений / Г. П. Литовка, Ю. М. Лошкарев, В. В. Трофименко и др.— Электрохимия, 1979, 15, вып. 8, с. 1229—1233.
6. О роли адсорбированных комплексов металлов с органическими и неорганическими лигандами в электродных реакциях. IV. Адсорбция комплексов Cu^{2+} с диэтанолдтиокарбаминатом калия на медном электроде / В. Ф. Варгалюк, Ю. М. Лошкарев, В. А. Булавка и др.— Электрохимия, 1977, 13, вып. 8, с. 1246—1248.
7. Лошкарев Ю. М., Варгалюк В. Ф. Эффекты адсорбции комплексов при электровосстановлении ионов металлов.— В кн.: Полярография. Проблемы и перспективы. Рига, 1977, с. 174—188.
8. Фетгер К. Электрохимическая кинетика.— М.: Химия, 1967.— 856 с.
9. Лошкарев Ю. М., Варгалюк В. Ф. Механизм каталитического ускорения электровосстановления ионов металлов при адсорбции поверхностно-активных веществ.— В кн.: Современные аспекты электрохимической кинетики. Тбилиси, 1980, с. 123—128.

Днепропетровский
государственный университет

Поступила
7 июня 1982 г.