

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 544.6.018+546.56:546.811

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА В ДИФФУЗИОННОМ СЛОЕ
ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ МЕДИ (II) ИЗ ЩЕЛОЧНОГО ЦИТРАТНОГО
ЭЛЕКТРОЛИТА**

© 2002 Ю.С.Японцева*, В.С.Кублановский*

В рамках теории Нернста рассчитан ионный состав щелочного цитратного электролита меди в прикатодном слое в зависимости от плотности поляризующего тока, соотношения основных компонентов и pH раствора. Установлены основные формы существования ионов меди (II) и лиганда в прикатодном слое. Высказано предположение о том, что механизм разряда форм меди (II) различный.

Введение

В инженерной гальванотехнике в последнее время широко используются электролиты, содержащие в качестве лиганда лимонную кислоту (H_4L), которая образует прочные комплексные соединения с ионами металлов в широком диапазоне pH [1]. В данной работе нами исследовался цитратный электролит меди. Выбор цитратного электролита обусловлен такими его достоинствами, как нетоксичность, относительно низкая стоимость и возможность получения качественных осадков большой толщины, в отличие от других комплексных электролитов. При исследовании кинетики и механизма электрохимического восстановления ионов металлов из комплексных соединений, а также для обоснования выбора электролита необходимо знать его ионный состав в объеме раствора, а также изменения, которые происходят в прикатодном слое. Установление таких данных, а также кинетических параметров процесса и механизма протекающих реакций позволяет управлять электродными процессами и получать покрытия с заданными свойствами.

Теоретическая часть

В данной работе приведены результаты исследования концентрационных изменений на поверхности электрода и в диффузионном слое при электрохимическом восстановлении меди (II) из щелочного цитратного электролита. Поскольку лимонная кислота образует целый ряд комплексов с медью во всем диапазоне pH, то необходимо выбрать область с наиболее стабильным ионным составом. В кислой области pH образуется несколько протонированных комплексов меди и форм лиганда, что значительно затрудняет исследование такой системы, а процесс осаждения качественных осадков не является стабильным; в нейтральной среде образуется только комплекс $[CuL^{2-}]$, но такой электролит также нестабилен, так как значение pH легко сдвигается в любую сторону. На основании расчета ионного состава раствора, исходя из законов материального баланса и электронейтральности, с учетом констант нестойкости комплексных соединений был сделан вывод о том, что оптимальным с точки зрения стабильности значения pH является электролит с pH 11.2. В таком растворе существуют два комплекса меди: $[CuL^{2-}]$ и $[CuL_2(OH)_2]^{8-}$, а также свободный лиганд и его протонированная форма [12]. Процессы, происходящие в системе медь (II) – цитрат – вода при протекании электрического тока и в его отсутствие, можно схематически представить в виде графа (схема 1), из которого видны равновесия, имеющие место в этой системе при высоком значении pH, и возможные пути выделения металла и водорода, а также подщелачивание приэлектродного слоя. На основании данных равновесий и значений констант образования рассчитан ионный состав цит-

* Институт общей и неорганической химии имени В.И.Вернадского НАН Украины, проспект Палладина 32/34, 03680 г Киев-142 Украина, e-mail: pirsky@ionc.kar.net

ратного электролита меднения в объеме раствора и в прикатодном слое. Значения констант нестойкости комплексных соединений [1] приведены в табл.1.

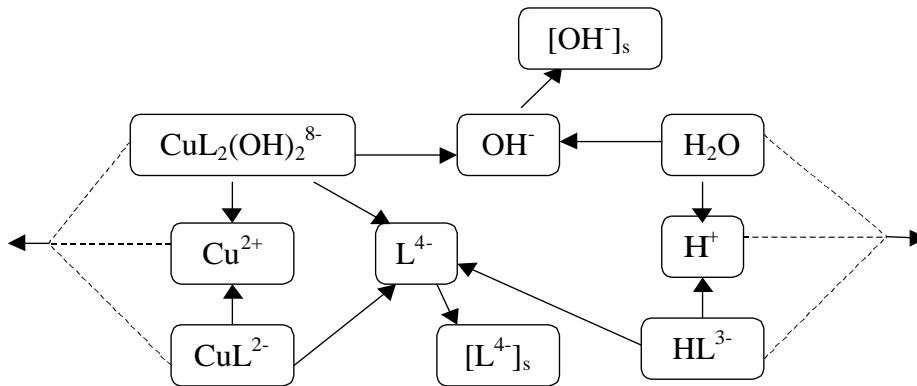


Схема 1.

В условиях стационарного состояния системы и отсутствия замедленных химических стадий уравнение общего переноса тока по металлу по нормали к поверхности электрода имеет вид:

$$\frac{j_{Cu}}{2F} = D_{Cu^{2+}} \frac{\partial [Cu^{2+}]}{\partial x} + D_{CuL_2(OH)_2^{8-}} \frac{\partial [CuL_2(OH)_2^{8-}]}{\partial x} + D_{CuL^{2-}} \frac{\partial [CuL^{2-}]}{\partial x} + \frac{F}{RT} \frac{\partial E}{\partial x} (2D_{Cu^{2+}} [Cu^{2+}] - 8D_{CuL_2(OH)_2^{8-}} [CuL_2(OH)_2^{8-}] - 2D_{CuL^{2-}} [CuL^{2-}]). \quad (1)$$

а перенос тока по водороду:

$$\frac{j_H}{F} = D_{H^+} \frac{\partial [H^+]}{\partial x} - D_{OH^-} \frac{\partial [OH^-]}{\partial x} + D_{HL^{3-}} \frac{\partial [HL^{3-}]}{\partial x} + \frac{F}{RT} \frac{\partial E}{\partial x} (D_{H^+} [H^+] - D_{OH^-} [OH^-] - 3D_{HL^{3-}} [HL^{3-}]). \quad (2)$$

Для ионов лиганда и фонового электролита ($0.5M Na_2SO_4$), которые не переходят границу раздела фаз металл/электролит, явления переноса вещества, обусловленные диффузией и миграцией ионов в электрическом поле, должны компенсировать друг друга, т.е. диффузионный и миграционный потоки равны и противоположны по знаку:

$$D_{HL^{3-}} \frac{\partial [HL^{3-}]}{\partial x} + D_{L^{4-}} \frac{\partial [L^{4-}]}{\partial x} + D_{CuL^{2-}} \frac{\partial [CuL^{2-}]}{\partial x} + 2D_{CuL_2(OH)_2^{8-}} \frac{\partial [CuL_2(OH)_2^{8-}]}{\partial x} + \frac{F}{RT} \frac{\partial E}{\partial x} (-3D_{HL^{3-}} [HL^{3-}] - 4D_{L^{4-}} [L^{4-}] - 2D_{CuL^{2-}} [CuL^{2-}] - 8D_{CuL_2(OH)_2^{8-}} [CuL_2(OH)_2^{8-}]) = 0 \quad (3)$$

$$\frac{\partial [Na^+]}{\partial x} + \frac{F}{RT} \frac{\partial E}{\partial x} [Na^+] = 0 \quad (4)$$

$$\frac{\partial [SO_4^{2-}]}{\partial x} - 2 \frac{F}{RT} \frac{\partial E}{\partial x} [SO_4^{2-}] = 0. \quad (5)$$

В этих уравнениях D , $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ – коэффициент диффузии компонента; $E(x)$ – электрический потенциал, В; x – расстояние от поверхности электрода, м; j_{Cu} , j_H – токи разряда ионов меди и водорода, соответственно, $\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$. Остальные обозначения общепринятые.

Уравнения (1) – (5), дополненные соответствующими уравнениями закона действующих масс для соответствующих равновесий, условием электронейтральности в объеме раствора $\sum z_i c_i = 0$ и ионным произведением воды $[H^+] [OH^-] = K_w$, описывают изменение концентраций всех форм ионов, присутствующих в щелочном цитратном электролите меднения. Эта система уравнений численно проинтегрирована методом Рунге-Кutta [2,3] с

помощью компьютера при следующих граничных условиях: $[c_i]_{x=\delta} = [c_i]_0$; $[c_i]_{x=0} = [c_i]_s$, где $[c_i]_0$ и $[c_i]_s$ – концентрация i -го компонента в объеме электролита и на поверхности электрода соответственно.

Исходные данные для расчета при 25°C следующие: $D_{\text{H}^+} = 9.34 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$; $D_{\text{OH}^-} = 5.28 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ [4]; $D_i = 4 \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ [5]; $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$ [6]; $\delta = 2.57 \times 10^{-5} \text{ м}$; $c_{\text{Cu}^{2+}} = 0.1$; $c_{\text{H}_4\text{Cit}} = 0.5$ и $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0.5 \text{ M}$; $0 \leq j_{\text{Cu}} \leq 0.3 \text{ A/дм}^2$, где D_i – коэффициент диффузии цитратных комплексов меди (предполагалось, что коэффициенты диффузии лимонной кислоты и ее комплексов не должны сильно различаться).

При интегрировании учитывалось, что толщина диффузионного слоя при естественной конвекции зависит от плотности тока $\delta = \delta_0 j^{-0.2}$ [7]. Толщину диффузионного слоя определяли экспериментально из зависимости величины предельного тока диффузии j_d от объемной концентрации восстанавливющихся ионов $\delta_0 = nFD_i c_{\text{Cu}^{2+}} / j_d$ [8,9].

Методика эксперимента

Для изучения щелочного цитратного электролита эксперименты проводились при трех различных значениях pH. Исследование проводили в растворах, содержащих 0.1 M Cu^{2+} , 0.5 M цитрата натрия и 0.5 моль·л⁻¹ Na_2SO_4 . Для приготовления растворов использовались соли квалификации “ч.д.а.”. Значение pH определялось с помощью pH-метра и корректировалось добавлением NaOH или H_2SO_4 . В качестве рабочего электрода использовали платиновую пластину, поверхность которой перед каждым опытом покрывали слоем меди 10 мкм из стандартного кислого сульфатного электролита. Перед регистрацией вольтамперных зависимостей рабочий электрод поляризовали в рабочем электролите. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока, а в качестве электрода сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод. Все эксперименты проводились в терmostатированной ячейке при температуре 25°C. Для получения $j - E$ зависимостей использовались потенциостат ПИ-50-1.1, программатор ПР-8 и двухкоординатный самописец ЛКД4-003. Регистрация кривых проводилась в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 2 мВ·с⁻¹.

Результаты и их обсуждение

Стационарные поляризационные кривые представлены на рис.1. Основным объектом исследования является электролит, имеющий pH 11.2, т. к. предыдущие исследования [12] показали, что в таком электролите комплексы $[\text{CuL}^{2-}]$ и $[\text{CuL}_2(\text{OH})_2^{8-}]$ содержатся приблизительно в равном количестве, вместе с тем наличие в электролите избытка свободного лиганда и его протонированной формы обеспечивает проявление буферных свойств.

Для того, чтобы корректно интерпретировать форму поляризационной кривой такого сложного электролита, дополнительно проводились аналогичные исследования в растворах, содержащих только один из вышеуказанных комплексов. Так, при pH 8 в объеме раствора содержится только комплекс $[\text{CuL}^{2-}]$, а при pH 13 – только $[\text{CuL}_2(\text{OH})_2^{8-}]$.

Как видно из рис.1, стационарная поляризационная кривая для комплекса $[\text{CuL}^{2-}]$ (кривая 1) имеет начальное торможение ~0.8 В, обусловленное, вероятно, поверхностными и адсорбционными явлениями; затем наблюдается подъем до одной четко выраженной площадки предельного тока, дальнейший подъем обусловлен выделением водорода. В этом

Таблица 1. Значения констант образования комплексов (β) и протонированных форм лиганда (β^{H}), использованные при расчетах.

Частица	$\lg(\beta)$
CuL^{2-}	13.0
CuLH^-	16.8
CuLH_2	19.5
CuLH_3^+	22.1
$\text{Cu}(\text{LH})_2^{4-}$	29.7
$\text{Cu}(\text{LH}_2)_2^{2-}$	36.6
$\text{CuL}_2(\text{OH})_2^{8-}$	19.3
LH^{3-}	10.8
LH_2^{2-}	16.3
LH_3^-	20.7
LH_4	23.8

случае происходит, очевидно, разряд цитрата меди $[\text{CuL}^{2-}]$ с замедленным присоединением второго электрона [10] ($b_k = 0.040 \text{ В}$, $b_a = 0.120 \text{ В}$, $i_o = 1.5 \times 10^{-21} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$).

Для электролита со значением pH 11.2 наблюдается две площадки предельных токов, первая из которых связана с появлением щелочного цитратного комплекса.

При pH 13 виден процесс, идущий с диффузионным контролем по совершенно иному механизму, который требует еще дополнительных исследований.

Наличие эффекта буферности при pH 11.2 наглядно видно на рис.2, где приведена зависимость рассчитанного pH_s от плотности тока. Кривая 2 показывает, что при pH 11.2 pH_s практически не зависит от j , в то время как прикатодный слой в электролите с pH 8 (кривая 1) сильно подщелачивается и в конечном итоге стремится достичь щелочности буферной смеси. В электролите с pH 13 прикатодный слой также практически не изменяется с увеличением плотности тока. Буферная емкость [10] такого электролита равна 0.03 моля щелочи или кислоты на единицу pH, что в три раза меньше емкости стандартного ацетатного буфера [11]. При расчете предполагалось, что компоненты $[\text{HL}^{3-}]$ и $[\text{CuL}^{2-}]$ играют роль кислот, а $[\text{CuL}_2(\text{OH})_2^{8-}]$ – основания.

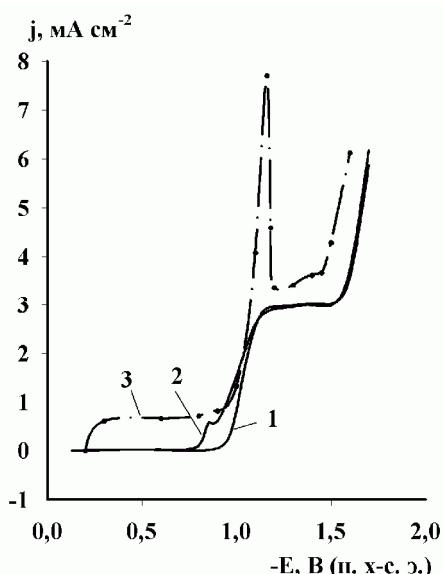


Рис.1. Стационарные поляризационные кривые выделения меди из щелочного цитратного электролита, содержащего, М: 0.1 CuSO₄, 0.5 Na₃Cit, 0.5 Na₂SO₄ при разных значениях pH: 1 – 8, 2 – 11.2, 3 – 13.

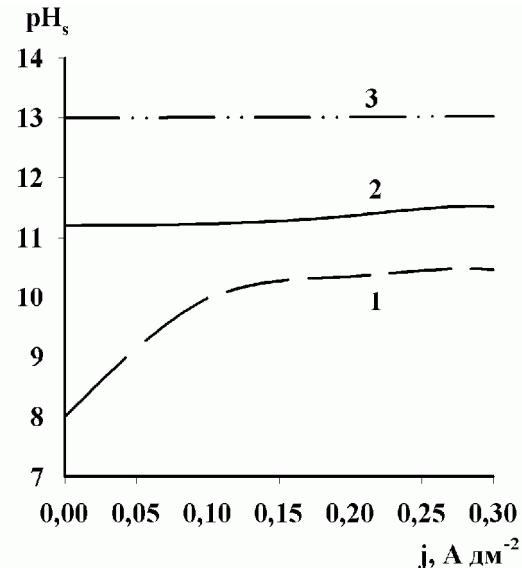


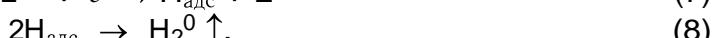
Рис.2. Зависимость рассчитанной величины pH_s от плотности тока при различном значении pH в объеме электролита: 1 – 8, 2 – 11.2, 3 – 13.

Вычисленные значения концентраций основных компонентов щелочного цитратного электролита меднения на поверхности электрода в зависимости от плотности тока, протекающего через данную систему, приведены на рис.3.

Как видно из рис.3, при pH 11.2 концентрация обоих комплексов меди с увеличением плотности тока уменьшается, а концентрация свободного лиганда закономерно увеличивается. Содержание протонированной формы лиганда достигает максимума при плотности тока 0.1 A·dm⁻². Следует также заметить, что количество частиц CuL²⁻ уменьшается по квадратичному закону, а количество CuL₂(OH)₂⁸⁻ – по линейному. Можно предположить, что на поверхности имеет место переход:



и до плотности тока 0.1 A·dm⁻² протонированная форма лиганда накапливается в поверхностном слое и понижение выхода по току меди обусловлено разрядом молекул воды. А при плотности тока более 0.1 A·dm⁻² накопившаяся HL³⁻ начинает разряжаться, повышая выход по току водорода по уравнению:



Распределение основных форм существования ионов меди и лиганда в диффузионном слое в щелочном цитратном электролите ($\text{pH } 11.2$) представлено на рис.4.

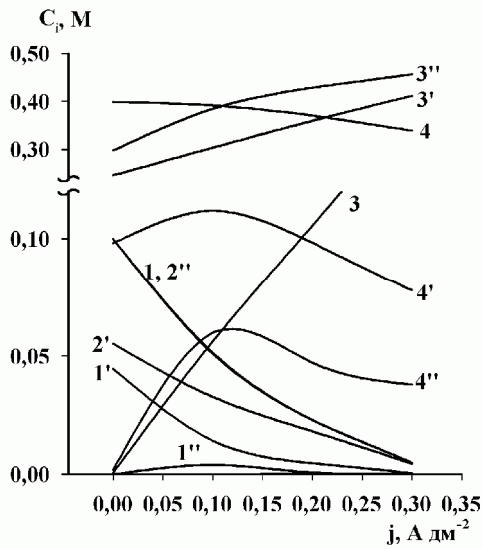


Рис.3. Концентрации компонентов щелочного цитратного электролита меднения на поверхности электрода в зависимости от плотности тока при трех значениях pH : 1 – CuL^{2-} ; 2 – $\text{CuL}_2(\text{OH})_2^{8-}$; 3 – L^{4-} ; 4 – HL^{3-} ; 1 – 4 – $\text{pH } 8$; 1' – 4'' – $\text{pH } 11.2$; 1''' – 4''' – $\text{pH } 13$.

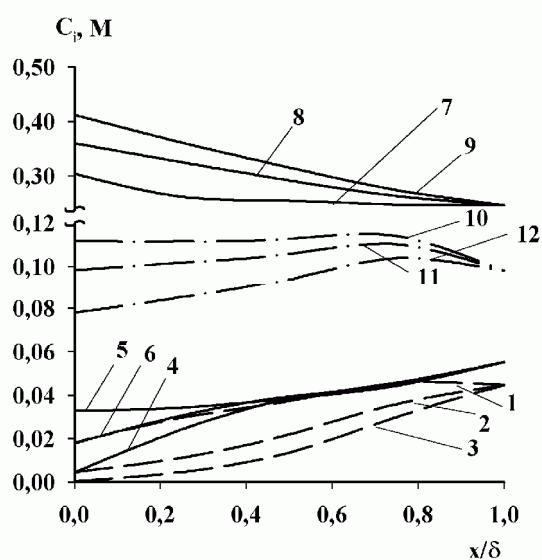


Рис.4. Зависимость концентрации ионов в диффузионном слое от расстояния до поверхности электрода при различных плотностях поляризующего тока: 1-3 – CuL^{2-} ; 4-6 – $\text{CuL}_2(\text{OH})_2^{8-}$; 7-9 – L^{4-} ; 10-12 – HL^{3-} ; 1,4,7,10 – $0.1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$; 2,5,8,11 – $0.2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$; 3,6,9,12 – $0.3 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$.

В области первого предельного тока (рис.1, кривая 2) мы взяли для расчетов плотность тока $0.1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, при которой в первой четверти диффузионного слоя величина $[\text{CuL}^{2-}]$ практически не изменяется, а при дальнейшем приближении к поверхности планомерно уменьшается; концентрация $[\text{CuL}_2(\text{OH})_2^{8-}]$, наоборот, до $x/\delta = 0.75$ уменьшается быстрее и вблизи поверхности имеет практически постоянное значение; $[\text{L}^{4-}]$ остается постоянной вплоть до приближения к электроду, где немого увеличивается, а $[\text{HL}^{3-}]$ достигает своей постоянной величины уже при $x/\delta = 0.75$.

В области подъема поляризационной кривой (рис.1) при $j = 0.2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ и второго предельного тока ($j = 0.3 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$) концентрация частиц, содержащих медь, закономерно уменьшается, но с разными градиентами, концентрация частицы HL^{3-} при увеличении плотности поляризующего тока также уменьшается, проходя через небольшой максимум, а значение $[\text{L}^{4-}]$ постоянно увеличивается за счет разряда комплексных частиц.

Выводы

В щелочном цитратном электролите, обладающем буферными свойствами, медь содержится в двух видах комплексов, которые разряжаются на поверхности электрода, но, вероятно, по разному механизму. Имеет место также взаимный переход этих комплексов друг в друга в зависимости от плотности поляризующего тока и расстояния до поверхности. Этот переход с учетом наличия протонированной формы лиганда представляет собой механизм регулирования pH в прикатодном слое, что обеспечивает определенную буферную емкость электролита.

Литература

1. Sillen L.G., Martel A.E. Stability Constants of Metal-Ion Complexes/ Special Publication 17 and 25. L.: Chemical Society. 1964. V.1-2.
2. Березин И.С., Жидков Н.П. Методы вычислений. Т.2. М.: Физматгиз, 1962. 620 с.
3. Камке Э. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М.: Наука, 1965. 697 с.
4. Справочник по электрохимии. / Под ред. А.М.Сухотина. Л.: "Химия", 1981, 485 с.

5. Сурвила А., Широнене Б. Электрохимия. 1992. Т.28. С.1756.
6. Справочник химика. Т.3. М.-Л.: Химия, 1964. 1005 с.
7. Ibl N., Barrada Y., Trumpler G. *Helv. chim. acta*. 1954. Bd.37. S.583.
8. Кравцов В.И. Электродные процессы в растворах комплексов металлов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1969. 192 с.
9. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высш. школа., 1975. 416 с.
10. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1981, 422 с.
11. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. М.: Высш. школа, 1968, 496 с.
12. Японцева Ю., Литовченко О., Кублановский В. Вісник Львівського Ун-ту. Сер. хім. 2002. Вип.42. Ч.2. С.14-16.

Поступила в редакцию 9 октября 2002 г.

Kharkov University Bulletin. 2002. №573. Chemical Series. Issue 9(32). Y.S.Yapontseva, V.S.Kublanovsky. Simulation of mass transfer processes in a diffusion layer in the reduction of copper (II) from an alkaline citrate electrolyte.

The ionic composition of an alkaline citrate electrolyte for copper plating in the cathode layer has been calculated as a function of polarizing current density, the ratio of the main constituents and solution pH within the framework of the Nernst theory. The main forms of copper (II) ions and ligand in the cathode layer have been established. It has been suggested that the discharge mechanism of different copper (II) forms is different.