

УДК 541.145

КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕДИ (II) ИЗ НИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА С МАЛЫМ КОЛИЧЕСТВОМ ЛИГАНДА

© 2002 А.А.Правда, А.П.Радченкова, В.И.Ларин

Работа содержит результаты дальнейшего изучения кинетики и механизма электроосаждения меди из нитратного электролита в присутствии малых количеств лигандов. Гальваностатическими поляризационными измерениями обнаружено отсутствие влияния малых количеств вводимых в нитратный электролит лигандов на начальной стадии электровосстановления меди (II). Установлена природа замедленной стадии и рассчитаны кинетические параметры вышеупомянутой реакции.

Ранее [1] нами были проведены расчеты ионного равновесного состава нитратного электролита меднения (НЭМ) в присутствии Трилона Б и лимонной кислоты при различных значениях рН (0.9-1.7). Данные расчеты были осуществлены для вышеупомянутых добавок, так как с достаточной достоверностью известны константы образования присутствующих в растворе комплексов. Результаты расчета показывают, что состав НЭМ весьма сложен, но в исследуемой области рН во всех случаях преобладают свободные ионы меди (0.117 – 0.124 моль/л). Количества непротонированных и слабопротонированных форм лигандов являются минимальными (10^{-8} – 10^{-22} моль/л). Лиганды находятся преимущественно в виде высокопротонированных форм, поскольку их концентрации на несколько порядков выше (10^{-3} – 10^{-4} моль/л). Это объясняется высокой кислотностью электролита. Концентрации более протонированных комплексов меди также на 2-3 порядка выше, чем концентрации менее протонированных комплексов.

Поскольку в НЭМ с исследуемыми лигандами на катоде параллельно с электроосаждением меди идет реакция восстановления нитрат-ионов ($ВТ_{\text{к}}\text{Cu} < 100\%$), протекание которой влечет за собой повышение значения рН в адсорбируемой части двойного электрического слоя (ДЭС), то, вероятнее всего, изменение рН вызывает перераспределение концентраций комплексов. Таким образом, равновесия в ДЭС не соответствуют равновесиям в объеме и, возможно, в процессе электролиза концентрации комплексов в ДЭС возрастают, а электровосстановление меди идет не только из гидратированных ионов меди, но и из ее комплексов с лигандами.

Экспериментальная проверка этого предположения и изучение влияния добавок на кинетику электроосаждения меди из НЭМ были проведены методом снятия поляризационных кривых. Методика измерений была описана ранее [2]. Как известно [3], образование комплексов в растворе смещает равновесный потенциал металла в отрицательную сторону за счет уменьшения концентрации его свободных ионов. Исследуемый нами электролит не является комплексным. Как показали расчеты равновесного состава, концентрации лиганда не хватает для того, чтобы в объеме раствора в результате реакции комплексообразования ощутимая доля ионов Cu^{2+} (тем большая, чем ниже константа нестойкости) присутствовала в виде сложных ионов. Это объясняет отсутствие сдвига обратимого потенциала электрода в отрицательную сторону на поляризационных кривых, снятых в присутствии исследуемых комплексообразователей (рис.1).

Если учесть наше предположение о перераспределении концентраций комплексов в связи с изменением рН ДЭС, а также то, что в растворах с небольшим избытком лиганда концентрации металлсодержащих комплексов в некоторой области $i_{\text{к}}/i_{\text{пред}}$ растут с увеличением катодной плотности тока [4] то, вероятно, влияние лигандов начинает проявляться на следующих стадиях процесса электрокристаллизации меди, что и подтверждено ходом поляризационных кривых.

С целью установления природы замедленной стадии реакции электровосстановления меди в НЭМ с исследованными лигандами была проведена линеаризация экспериментальных поляризационных кривых. Правильность установления природы замедленной стадии проверяли анализом сходности заданных значений с теоретической кривой. Прямолинейная зависимость от i_k в случае восстановления меди из НЭМ устанавливается в координатах $\eta - \ln \frac{i \cdot i_{np}}{i_{np} - i}$.

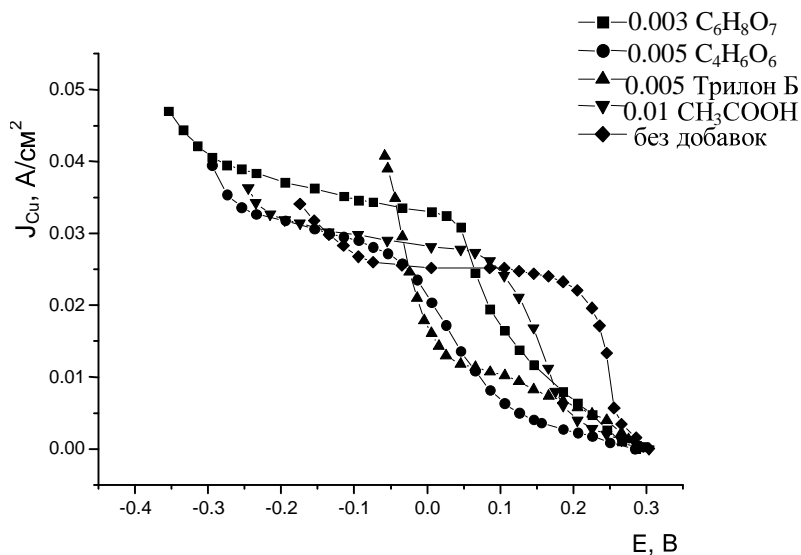


Рис.1. Поляризационные кривые электроосаждения меди из электролита состава (моль/ л): 0.125 Cu(NO₃)₂; 0.03 HNO₃; добавка.

Таким образом, можно сказать, что мы имеем дело со смешанной кинетикой, т.е. на затруднения электрохимической стадии накладываются торможения на стадии диффузии, а сдвиг потенциала под током от равновесного значения представляет собой сумму двух видов перенапряжения: электрохимического и диффузионного.

Анализ результатов расчета коэффициентов переноса (таблица 1) показывает, что в НЭМ с лигандами электроосаждение меди протекает с большими затруднениями, чем в НЭМ без добавок, поскольку значения в них намного меньше. Это подтверждает участие комплексов в электродном процессе.

Таблица 1. Значения кинетических параметров в зависимости от состава НЭМ и исходного значения pH

№	Состав электролита (моль/ л): 0.125 Cu(NO ₃) ₂ ; HNO ₃ ;	pH	i^0 , A/ см ²	α
1	Без добавок	0.9	$0.14 \cdot 10^{-7}$	0.83
2	0.005 Тр.Б	0.9	$0.12 \cdot 10^{-5}$	0.38
3	0,005 C ₄ H ₆ O ₆	0.9	$0.24 \cdot 10^{-5}$	0.22
4	0.003 C ₆ H ₈ O ₇	0.9	$0.51 \cdot 10^{-5}$	0.15
5	Без добавок	1.5	$0.15 \cdot 10^{-4}$	0.53
6	0.005 Тр.Б	1.5	$0.98 \cdot 10^{-5}$	0.2
7	0.005 C ₄ H ₆ O ₆	1.5	$0.48 \cdot 10^{-5}$	0.18
8	0.003 C ₆ H ₈ O ₇	1.5	$0.50 \cdot 10^{-5}$	0.31
9	0.01 CH ₃ COOH	1.5	$0.20 \cdot 10^{-5}$	0.48
10	Без добавок	1.7	$0.28 \cdot 10^{-5}$	0.84
11	0.003 C ₆ H ₈ O ₇	1.7	$0.13 \cdot 10^{-4}$	0.33

Литература

1. Правда А.А., Радченкова А.П., Ларин В.И. Вестник Харьк. нац. ун-та. 2001. №532. Химия. Вып. 7 (30). С.189-192.
2. Правда А.А., Радченкова А.П., Ларин В.И. Вестник Харьк. нац. ун-та. 2000. №495. Химия. Вып. 6 (29). С.157-158.
3. Антропов Л. Теоретична електрохімія. Київ: Либідь, 1993. 544 с.

4.Бек Р.Ю. Изв. Сиб. отд-ния АН СССР. 1976. №4. Вып.2. С.118-129.

Поступила в редакцию 7 мая 2002 г.

Kharkov University Bulletin. 2002. №573. Chemical Series. Issue 9(32). A.A.Pravda, A.P.Radchenkova, V.I.Larin. The kinetik aspects of copper (II) electroreduction from the nitrate electrolite with low ligand contents.

No influence of low quantities of added ligands at the initial stage of copper (II) electroreduction was detected by galvanostatik polarimetric experiments. The nature of the delayed stage was elucidated, kinetic parameters of the discussed reaction are calculated.