

С.М. Кузьмин*, С.А. Чуловская*, В.И. Парфенюк**,**

ОСОБЕННОСТИ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИИ МЕДИ ИЗ ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТА МЕДИ

*Институт химии растворов РАН,

ул. Академическая, 1, 153045, г. Иваново, Россия, vip@isc-ras.ru

**Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Ф. Энгельса, 7, 153000, г. Иваново, Россия,

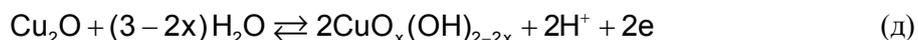
Введение

Исследование состояния межфазной границы в условиях протекания электрохимического процесса имеет принципиальное значение как для решения фундаментальных вопросов электрохимии, так и для дальнейшей их практической реализации. Настоящая работа служит продолжением цикла исследований электрохимического получения наноразмерных медьсодержащих порошков из водно-органических растворов электролитов [1–5]. При этом показано, что применение неводного компонента принципиально меняет физико-химические характеристики синтезированных медьсодержащих порошков [3, 4].

Протекание процесса электроосаждения меди в водных средах изучено достаточно хорошо [6–9]. При этом отмечено, что электрохимическая стадия протекает по двухстадийному механизму:



Лимитирующей стадией электроосаждения как в кислых, так и в нейтральных средах является реакция присоединения первого электрона (а). В ряде случаев отмечено формирование пассивирующего слоя при взаимодействии осажденной меди с молекулами воды [10, 11]:



Влияние состава электролита на протекание электродного процесса способно существенно изменить соотношение оксидов меди, образующихся в процессе формирования рыхлых катодных осадков [3].

Цель данной работы – исследование процесса электровосстановления меди в водно-этанольных растворах сульфата меди с применением вольтамперометрического метода и спектроскопии электрохимического импеданса.

Методика эксперимента

Для изучения кинетики электрохимического восстановления проводились поляризационные измерения. Поляризация рабочего электрода осуществлялась от потенциостата ПИ-50-1 (в комплекте с программатором ПР-8). Поляризационные кривые регистрировались на самопишущем двухкоординатном потенциометре ПДА-1.

Исследования проводились в трехэлектродной ячейке. Рабочим электродом служила торцевая часть медного цилиндра, впрысванного во фторопластовую втулку. Вспомогательным электродом выбран платиновый электрод, а электродом сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод.

Для уменьшения омической ошибки при измерениях использовался капилляр Луггина, который подводился к электроду на расстояние, равное его внешнему диаметру (50 мкм). Контроль расстояния между капилляром и исследуемой поверхностью осуществлялся с помощью измерительного микроскопа МПБ–2 с точностью 0,01 мм.

Коэффициенты диффузии определялись путем поляризационных измерений на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) при скоростях вращения 0, 200, 400, 900 и 1600 об/мин.

Измерения электрохимического импеданса выполнены при помощи анализатора Solartron 1260А. В процессе эксперимента амплитуда накладываемого переменного напряжения имела вели-

чину 10 мВ. Диапазон частот составил от 0,1 до $2 \cdot 10^7$ Гц. Электрохимическая ячейка подключалась к импедансметру по двухэлектродной четырехпроводной схеме, что позволило исключить импеданс токопроводящих проводов из полного импеданса системы. Полученные спектры импеданса исследуемых систем обрабатывались с помощью программы ZView 2, позволяющей моделировать импеданс электрохимической ячейки эквивалентными схемами, содержащими до 20 различных элементов. Параметры модели определяли с помощью поиска коэффициентов сложной функции симплекс-методом. Значения элементов эквивалентных схем, полученные в нескольких опытах, усреднялись.

Электрохимическая ячейка (рис. 1), использованная для импедансных измерений ДЭС, представляет термостатированный стеклянный сосуд с исследуемым раствором (1), в котором на расстоянии 5 мм друг напротив друга размещены рабочий (2) и вспомогательный (из платинированной платины (3)) электроды.

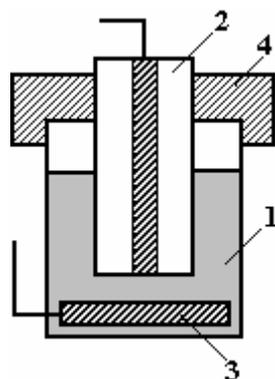


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки. 1 – раствор электролита; 2 – рабочий электрод; 3 – вспомогательный электрод; 4 – винипластовая крышка

Рабочим электродом служил медный стержень диаметром 3 мм, запрессованный во фторопластовую втулку с внешним диаметром 10 мм. Жесткое крепление рабочего электрода в ячейке обеспечено при помощи фторопластовой крышки (4). Применение вспомогательного электрода из платинированной платины в виде диска $\varnothing 25$ мм позволяет пренебречь его ёмкостью из-за большой поверхности (при этом плотность тока на вспомогательном электроде пренебрежимо мала).

Стационарный потенциал рабочего электрода в исследуемых растворах определяли по отношению к хлорсеребряному электроду с помощью цифрового рН-метра (Precision Digital pH OP-208/1, Венгрия). Стабилизация значений потенциала происходила \sim через 10 минут после погружения рабочего электрода.

Для приготовления растворов брали соль $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ квалификации «чда» и этанол марки «хч», которые подвергали дополнительной очистке согласно [12]. Растворы готовили на дистиллированной воде весовым методом. Взвешивание навески соли производили на лабораторных весах ВЛР-200 г–М с максимально допустимой погрешностью взвешивания $\pm 0,5$ мг. Взвешивание растворителей – на лабораторных электронных весах ВЛ-Э144 с максимально допустимой погрешностью взвешивания ± 30 мг.

Обсуждение результатов

На рис. 2 представлены поляризационные кривые осаждения меди из водно-этанольных растворов 0,1 м сульфата меди. Поляризационные кривые имеют классический вид, характерный для многостадийных процессов, протекающих с диффузионным контролем. Это проявляется в наличии горизонтальных площадок, соответствующих предельным значениям токов.

С увеличением концентрации органического компонента наблюдается снижение предельных катодных токов. Следующий за этими участками подъем тока обусловлен выделением водорода. Для растворов с содержанием этилового спирта до 0,1 м. д. наблюдаются максимумы на поляризационных кривых, обусловленные наличием катодной пассивации. Снижение величины максимума и смещение его положения в отрицательную область с добавлением этилового спирта в раствор электролита (рис. 3) указывают на существенное влияние органического компонента на формирование пассивированного слоя на поверхности электрода.

Поляризационные кривые, снятые при разной частоте вращения дискового электрода (рис. 4), показывают, что перемешивание электролита значительно повышает катодные токи. Это позволяет предположить, что диффузионный перенос электроактивных ионов к поверхности электрода является лимитирующей стадией электродного процесса.

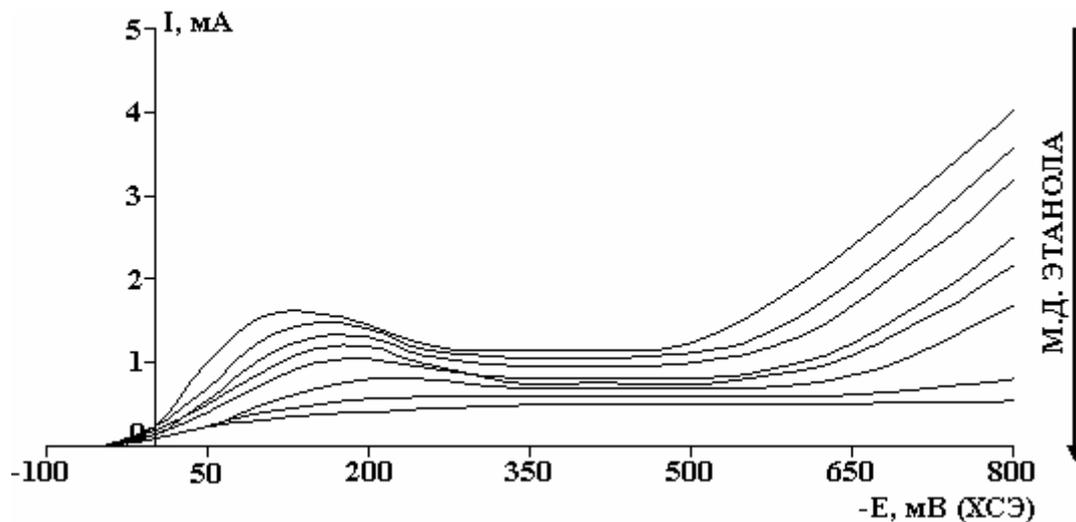


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые осаждения меди. Содержание C_2H_5OH : 0,00; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,12; 0,14 м.д.

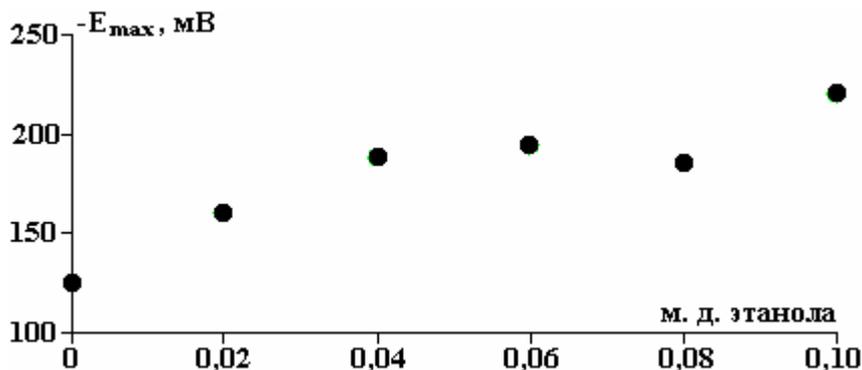


Рис. 3. Влияние концентрации этанола на положения максимума при поляризационных исследованиях

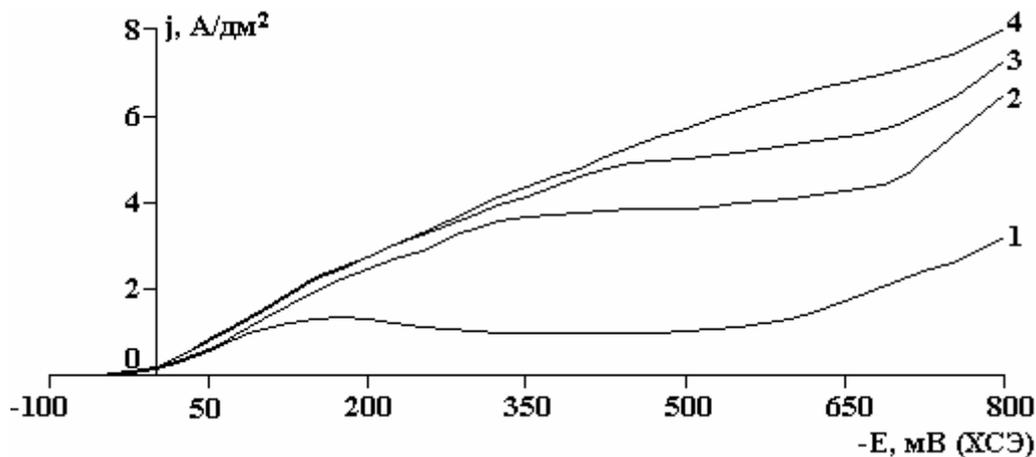


Рис. 4. Поляризационные кривые катодного осаждения меди. Скорость ВДЭ, об/мин: 1 – 0; 2 – 200; 3 – 400; 4 – 900

Перемешивание раствора приводит к уменьшению толщины диффузного слоя и, как следствие, повышает интенсивность массопереноса реагентов в диффузионном слое. При достижении плотности предельного тока зависимость j от $\sqrt{\omega_{вр}}$ подчиняется уравнению Левича [13]:

$$j = \pm 0,62zFD_k^{2/3}\omega_{вр}^{1/2}\nu^{-1/6}C_k^0 = k\omega_{вр}^{1/2}, \quad (1)$$

где z – число электронов в электродной реакции, $F= 96487$ Кл/моль – число Фарадея, D_k – эффективный коэффициент диффузии электроактивного иона, $\omega_{вр}$ – угловая скорость вращения электрода; ν – кинематическая вязкость раствора, C_k^0 – концентрация электроактивных ионов в объеме электролита.

В нашем случае зависимости $j - \sqrt{\omega_{вр}}$ линейны и экстраполируются в начало координат для потенциалов $E= - 0,4 \div - 0,6$ В. Тангенс угла наклона прямой (угловой коэффициент k) уменьшается при увеличении концентрации спирта и достигает практически постоянной величины при 0,08 м.д. этилового спирта (рис. 5). Наблюдаемое изменение наклона зависимости плотности тока j от $\sqrt{\omega_{вр}}$, на наш взгляд, следует связать с изменением эффективного коэффициента диффузии в приэлектродном пространстве при переходе от водного раствора электролита к водно-органическим средам, поскольку согласно соотношению (1) зависимость плотности тока от вязкости среды достаточно слабая.

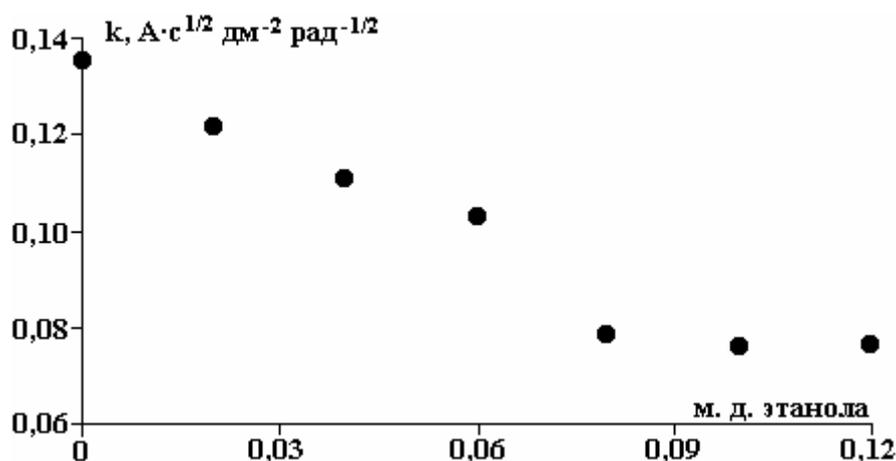


Рис. 5. Влияние концентрации этилового спирта на угловой коэффициент линейной зависимости $j - \sqrt{\omega_{вр}}$

Близкая к постоянному значению величина k при достижении концентрации этилового спирта $\sim 0,08$ м.д. спирта может быть объяснена, если предположить, что, начиная с этой концентрации, диффузионный слой в приэлектродном пространстве практически полностью состоит из молекул спирта. Это предположение согласуется, в частности, с данными Якушевского [14].

Иной подход к изучению свойств межфазной границы и особенностей протекания электродного процесса в водно-органических средах возможен на основании использования метода электродного импеданса. Годографы импеданса для системы медный электрод – водно-этанольный раствор сульфата меди при различных потенциалах представлены на рис. 6. Видно, что при высоких частотах ($1 \cdot 10^7 - 6 \cdot 10^4$ Гц), соответствующих релаксационным процессам в объеме раствора и протеканию электрохимической стадии переноса заряда на поверхности электрода, годограф имеет вид полуокружности со смещенным центром, радиус которой возрастает с увеличением потенциала. При более низких частотах наблюдается участок годографа, отвечающий диффузионным и адсорбционным процессам на границе раздела фаз. Причем при потенциалах $-0,6 \div -0,8$ В форма диффузионной ветви потенциала наиболее близка к зависимости Варбурга, что согласуется с выходом на предельные токи на поляризационных кривых в этой же области потенциалов.

В случае поляризации электрода потенциалом около $-0,6$ В низкочастотная область импеданса с достаточной точностью аппроксимируется схемой, содержащей последовательно соединенные активное сопротивление (Z_R) и обобщенный элемент Варбурга (W_s) (рис. 7).

Величина Z_R эквивалентна длине отрезка, отсекаемого высокочастотным краем годографа на оси абсцисс (рис. 6). Полученная в условиях электровосстановления меди зависимость Z_R от мольной доли этанола (рис. 8) монотонно возрастает с увеличением концентрации спирта. При этом полученная зависимость хорошо согласуется с классическими представлениями об изменении электропроводности при изменении вязкости среды [15], согласно которым выполняется соотношение

$$\lambda \eta^\alpha = \text{const}, \quad (2)$$

где λ – удельная электропроводность; η – вязкость; α – постоянная величина, меньшая или равная 1. Величина вязкости водно-этанольных смесей линейно возрастает с увеличением мольной доли спирта [16] в исследуемом интервале концентраций, поэтому зависимость логарифма сопротивления раствора Z_R от мольной доли спирта должна быть близка к линейной, что в нашем случае выполняется с высокой степенью достоверности (рис. 8).

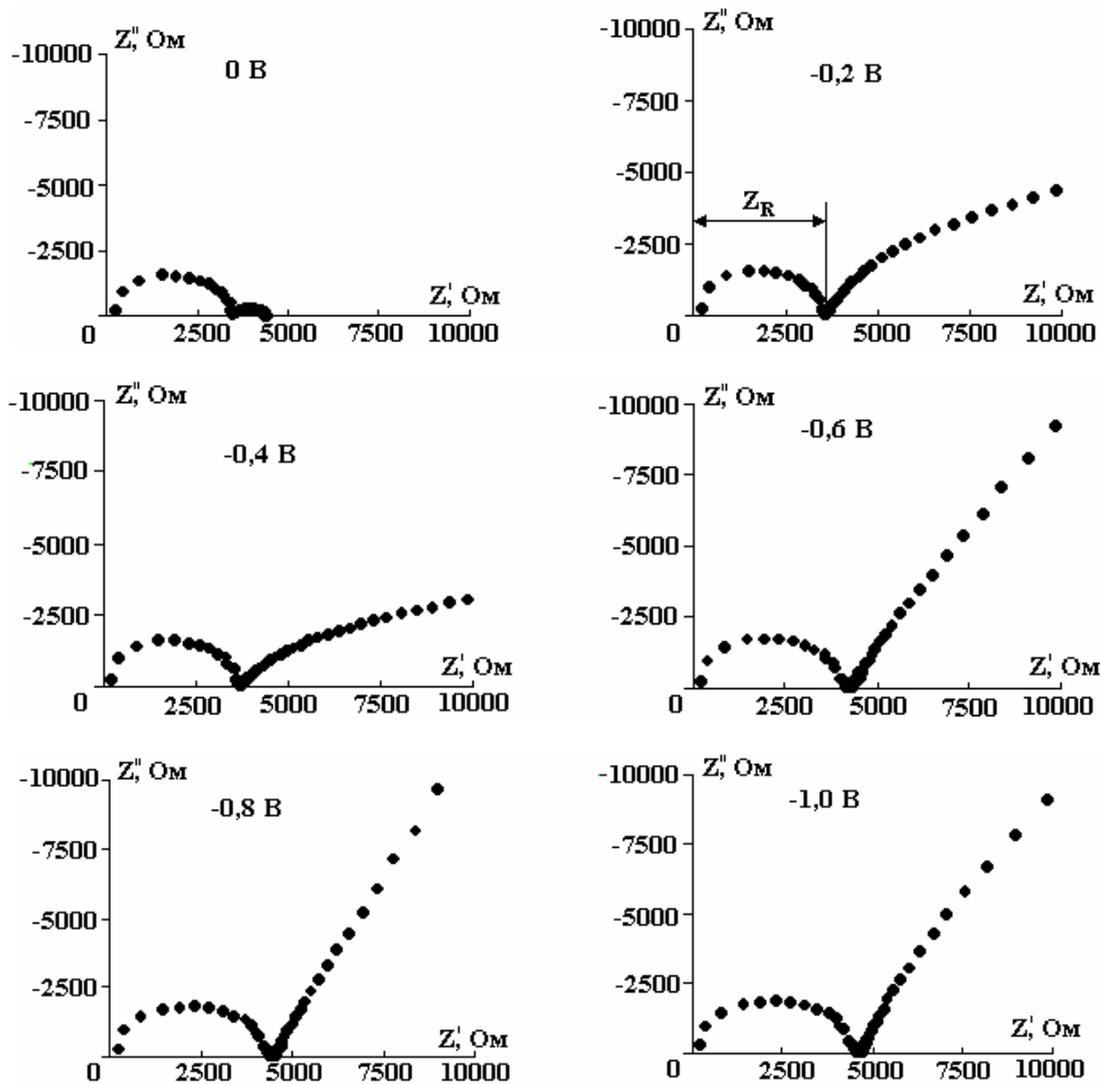


Рис. 6. Частотный спектр импеданса водно-этанольных растворов сульфата меди. Мольная доля спирта равна 0,04



Рис. 7. Эквивалентная схема для анализа характеристик диффузионной ветви импеданса

Величина обобщенного импеданса Варбурга [17] описывается соотношением

$$W_s = \frac{R_d \cdot \tanh\left((iB\omega)^P\right)}{(iB\omega)^P}, \quad (3)$$

где $R_d = \frac{RT}{\sqrt{2z^2 F^2 D_k c_k^0 S}}$ – сопротивление диффузионного массопереноса, $B = \frac{L^2}{D_k}$ – характеристическое время диффузионного переноса, P – безразмерный показатель степени, который может принимать значения от 0 до 1. Здесь R – универсальная газовая постоянная, S – эффективная площадь электрода,

T – температура, L – эффективная толщина диффузионного слоя. Остальные обозначения соответствуют знакам, принятым в формуле (1).

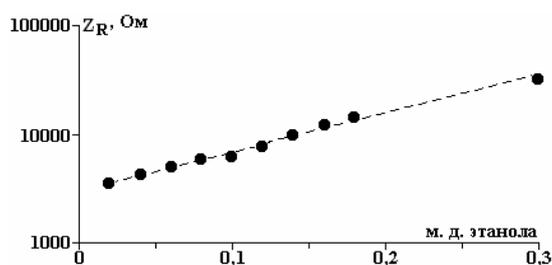
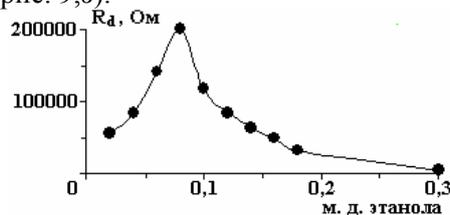


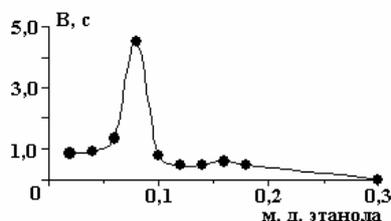
Рис. 8. Влияние мольной доли этанола на активное сопротивление Z_R электрохимической ячейки. $y = 3031, 8e^{8,1766x}$; $R^2 = 0,9925$

В случае переноса электроактивных частиц между двумя параллельными однородными границами величина P будет близка к 0,5, в случае $p \neq 0,5$ следует предположить более сложный процесс диффузионного переноса, например диффузию к нерегулярной поверхности [18].

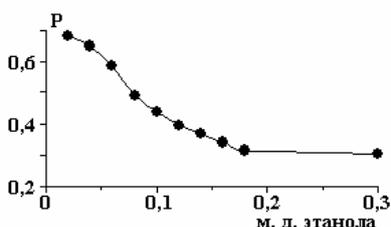
Как следует из данных, представленных на рис. 9,а, сопротивление диффузионного массопереноса R_d возрастает в области 0–0,08 м.д. спирта, затем уменьшается. Характеристическое время диффузионного переноса (рис. 9,б) также имеет резкий максимум при концентрации спирта 0,08 м.д. Показатель степени P оказался наиболее близок к величине 0,5 в растворах с концентрацией этанола вблизи 0,08 м.д. При этой же концентрации наклон зависимости этого параметра от мольной доли спирта оказался максимальным (рис. 9,в).



а



б



в

Рис. 9. Зависимости параметров диффузионного импеданса от м.д. этанола

В рассматриваемом случае следует полагать, что зависимость величины R_d от мольной доли спирта характеризуется прежде всего изменением коэффициента диффузии ионов меди в приэлектродном пространстве. Причем величина коэффициента диффузии ионов меди при концентрации этилового спирта около 0,08 м.д. принимает минимальное значение. Наиболее вероятно, что изменение коэффициента диффузии в приэлектродном пространстве связано со структурной перестройкой приэлектродного слоя при данной концентрации спирта. Резкое увеличение времени диффузии можно связать также с увеличением эффективной толщины диффузионного слоя в этой области концентраций этанола, что также может быть следствием структурной реорганизации приэлектродного пространства.

Отметим, что представленные на рис. 5 данные поляризационных измерений подтверждают резкое изменение приэлектродного пространства при тех же концентрациях спирта. На это указывает

резкое уменьшение тангенса угла наклона линейной зависимости $j-\sqrt{\omega}$ при концентрациях этанола 0,06–0,08 м.д., которое объясняется уменьшением эффективного коэффициента диффузии.

Вывод

На основании поляризационных и импедансных измерений показано, что при концентрации спирта около 0,08 м.д. происходит структурная перестройка приэлектродного пространства, приводящая к затруднению транспорта ионов меди к поверхности электрода в процессе электровосстановления меди из водно-этанольных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чуловская С.А., Лилин С.А., Парфенюк В.И., Гиричев Г.В. Физико-химические свойства ультрадисперсных медьсодержащих порошков, полученных методом катодного восстановления // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 2. С. 332–335.
2. Чуловская С.А., Лилин С.А., Балмасов А.В., Парфенюк В.И. Электрохимическое получение ультрадисперсных медьсодержащих частиц из водно-органических растворов электролитов // Защита металлов. 2006. Т. 42. № 4. С. 430–433.
3. Чуловская С.А., Парфенюк В.И. Влияние состава электролитного раствора на процесс электрохимического синтеза наноразмерных медьсодержащих порошков // Электронная обработка материалов. 2008. № 1. С. 58–63.
4. Чуловская С.А., Парфенюк В.И. Влияние изопропилового спирта на процесс катодного осаждения ультрадисперсных медьсодержащих порошков из растворов электролитов // ЖПХ. 2007. Т. 80. № 6. С. 952–955.
5. Чуловская С.А., Кузьмин С.М., Парфенюк В.И. Морфологические и размерные характеристики ультрадисперсных порошков, полученных электрохимическим методом из растворов электролитов // Электронная обработка материалов. 2009. № 5. С. 24–29.
6. Мурашова И.Б., Останина Т.Н., Янкевич И.Н. Изменение условий электрокристаллизации дендритов около фронта роста рыхлого осадка при гальваностатическом электролизе // Электрохимия. 1992. Т. 28. № 7. С. 967–973.
7. Мурашова И.Б., Потапов О.А., Помосов А.В. Электроосаждение дисперсной меди однородной структуры // Порошковая металлургия. 1988. № 8. С. 5–11.
8. Krzewska S. Impedance investigation of the mechanism of copper electrodeposition from acidic perchlorate electrolyte // *Electrochimica Acta*. 1997. Vol. 42. № 23–24. P. 3531–3540.
9. Slaiman Q.J.M., Lorenz W.J. Investigations of the kinetics of Cu/Cu²⁺ electrode using the galvanostatic double pulse method // *Electrochem. Acta*. 1974. Vol. 19. P. 791–798.
10. Souto R.M., Gonzales S., Salvarezza R.C., Arvia A.J. Kinetics of copper passivation and pitting corrosion in Na₂SO₄ containing dilute NaOH aqueous solution // *Electrochem. Acta*. 1994. Vol. 39. P. 2619–2628.
11. Metikos-Hukovic M., Babic R., Paic I. Copper corrosion at various pH values with and without the inhibitor // *J. Appl. Electrochem.* 2000. Vol. 30. P. 617–624.
12. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
13. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, 2001. 624 с.
14. Jakuszewski B., Partyka S., Przasnyski M. Potencjały ładunku zerowego rtęci w mieszaninach etanolowo-wodnych // *Roczniki Chemii Ann. Soc. Chim. Polonorum*. 1972. Vol. 46. P. 921–927.
15. Робинсон Р, Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Иностран. лит., 1963. 647 с.
16. Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С., Волкова Т.В. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы. Часть II. Иваново, 1988.
17. Zplot for Windows. Electrochemical Impedance Software. Operating Manual version 2.4. Scribner Associates, Inc., 2001.
18. Pajkossy T., Nyikos L. Diffusion to Fractal Surfaces - II. Verification of Theory // *Electrochim. Acta*. 1989. Vol. 34. № 2. P. 171–179.

Поступила 25.05.10

Summary

The process of electroreduction of copper from the water-ethanol solutions of copper sulphate on the copper electrode was studied with the use of polarization and impedance techniques. It is shown that at potentials of the working electrode in the range $-0.6 \div -0.8$ V the rate-limiting step of the process is the diffusion of copper ions to the electrode surface. The diffusion coefficient of copper ions at ethanol concentration of about 0.08 ppm takes the minimum value due to restructuring of the pre-electrode layer at a given concentration of alcohol.