

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 65 – 73

M.B. Dergacheva, G.M. Khussurova, K.A. Urazov

D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan

Email: m_dergacheva@mail.ru, gulnur_k@bk.ru, u_kazhm@mail.ru

THE INVESTIGATION OF COPPER ELECTRODEPOSITION FROM ELECTROLYTES ON BASE SULFUR AND SULFOSALICYLIC ACIDS BY QUARTZ MICROGRAVIMETRY AND VOLTAMETRY METHODS

Abstract. It was studied the electrodeposition of copper on gold and carbon electrodes in electrolytes based on sulfuric or sulfosalicylic acids simultaneously by cyclic voltammetry (CV) and quartz microbalance. During microgravimetry investigation it was established the dependence of the change in mass of the electrode from potential at the linear change imposed potential from 0 to -600mV, and in the opposite direction to +400 mV (Ag/AgCl). Two peaks of recovery current experimentally detected by $E_1 = -200$ mV and $E_2 = -400$ mV. The first stage corresponds to UPD-process on Au-electrode and the second - the deposition of copper (II). This effect is observed in both sulfuric and sulfosalicylic acids at Au electrode. The accumulation of precipitate on the electrode, proportional to reducing the frequency of its oscillations, is much higher in the sulfosalicylic acid. Unlike CV relationships obtained on a gold electrode it was shown that there was only one peak of reduction current on the carbon electrode $E_{max} = -250$ mV. The peak of current in more negative potentials was absent. The amount of copper on the electrode depends on the concentration of the copper ions (II) in the electrolyte and interval sweep of potential. Comparison values of $d\Delta m/dQ$ electrodes with theoretically calculated was made it possible to conclude about preferential recovery of bivalent copper ions.

Key words: electrodeposition, copper, voltammetry, quartz microgravimetry.

УДК 541.13

М.Б. Дергачева, Г.М. Хусурова, К.А. Уразов

Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского, Алматы, Казахстан

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ СЕРНОЙ И СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТ МЕТОДАМИ КВАРЦЕВОГО МИКРОБАЛАНСА И ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Аннотация. Исследовано электроосаждение меди на золотом и углеродном электродах в электролитах на основе серной или сульфосалициловой кислот одновременно методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и кварцевого микробаланса. В ходе микрогравиметрического исследования установлена зависимость изменения массы электрода от потенциала при линейном изменении налагаемого потенциала от 0 до -600мВ и в обратном направлении до +400мВ (Ag/AgCl). Экспериментально обнаружены два пика тока восстановления при $E_1 = -200$ мВ и $E_2 = -400$ мВ. Первый отвечает подпотенциальному восстановлению меди на Au-электроде (UPD-процесс) без существенного изменения массы электрода, второй - осаждению меди (II). Этот эффект наблюдается как в серной, так и в сульфосалициловой кислоте на Au электроде. Накопление осадка на электроде заметно выше в сульфосалициловой кислоте. В отличие от ЦВА зависимостей, полученных на золотом электроде, показано, что на углеродном электроде наблюдается только один пик тока восстановления с E_{max} пика = - 250мВ. Количество меди на электроде зависит от концентрации ионов меди (II) в электролите и интервала развертки потенциала. Сопоставление величины

$d\Delta m/dQ$ электродов с теоретически рассчитанной позволило сделать заключение о преимущественном восстановлении ионов двухвалентной меди.

Ключевые слова: электроосаждение, медь, вольтамперометрия, кварцевая микрогравиметрия.

Введение

Особенностям процесса электроосаждения и растворения меди в кислых электролитах посвящено много работ [1-8], в которых поведение меди изучается методами вольтамперометрии различных модификаций. Несмотря на большое количество исследований электроосаждения меди, полученную информацию о закономерностях этого процесса нельзя считать полной. Сопоставление результатов различных исследований часто оказывается затруднительным. При описании кинетики и механизма электродных реакций многовалентных металлов используют различные модели процесса переноса электронов в системе электрод-электролит, априори предполагая возможность образования ионов низшей валентности [7]. Прямое определение образования промежуточных соединений $Cu(I)$, на возможное появление которых указывают многие авторы [3,9,10], не удается с помощью обычных методов в отсутствие комплексообразующих агентов.

Электрохимический кварцевый микробаланс – перспективный прибор для изучения процессов осаждения и растворения металлов, осложненных образованием промежуточных соединений, позволяет определить изменение массы электрода непосредственно в электрохимическом процессе с точностью до наногرامмов. Кварцевый резонатор, включенный в электрическую цепь, образует колебательный контур, изменение резонансной частоты (Δf) которого пропорционально изменению массы осадка (Δm). В сочетании с вольтамперометрией, кварцевый микробаланс позволяет сделать заключения о механизме и кинетике процессов, протекающих в электрохимической системе.

Цель данной работы - сопоставление электрохимического поведения меди (II) на золотом и углеродном электродах методом циклической вольтамперометрии и методом кварцевого микробаланса в одном эксперименте и в различных электролитах на основе серной и сульфосалициловой кислот.

Экспериментальная часть

Измерения были проведены с помощью кварцевого микробаланса QCM-10M и потенциостата Interface 1000 (Gamry instruments) в трехэлектродной тefлоновой ячейке с насыщенным хлоридсеребряным электродом сравнения $Ag/AgCl$ (нас. KCl), противоэлектрод – Pt-проволока. Рабочим электродом служил кварцевый кристалл (резонансная частота кристалла 10МГц), покрытый пленкой золота или углерода. Площадь электрода ($S=0,205cm^2$). Програмное обеспечение позволяло одновременно регистрировать изменение тока, потенциала, количества электричества и сдвиг частоты колебаний (Δf) электрода во времени. Циклические вольтамперные (ЦВА) и Δf -E- зависимости получали при линейном изменении потенциала в потенциодинамическом режиме. Осаждение меди на пленочном золотом электроде проводилось из растворов, содержащих - 10 мМ или 5мМ $CuSO_4$, на фоне 1М H_2SO_4 (pH=0,75) и 0,2 М сульфосалициловой кислоты (pH=1,75), приготовленных из реактивов квалификации «ч.д.а» и дистиллированной воды при комнатной температуре в режиме 2-х кратного циклирования при скорости развертки потенциала 50 мВ/с и 20 мВ/с.

Результаты и обсуждение

Золотой электрод является одним из подходящих электродов для электрохимических исследований, т.к. обладает широкой областью потенциалов от +1,0В до -1,0В в серной и сульфосалициловой кислоте, в которых вплоть до выделения водорода не обнаруживаются посторонние электрохимические процессы. Для анализа электроосаждения меди на электроде использовали комбинацию циклической амперометрии и кварцевого микробаланса.

Электрохимический микробаланс облегчает определение потенциальной зоны, в которой поток зарядов связан с изменением массы электрода и подтверждает характер электродного процесса (например адсорбция, подпотенциальное восстановление или восстановление при перенапряжении). Связь между изменением частоты колебаний электрода (Δf) и изменением массы описывается уравнением Саурбрэя [11]:

$$\Delta f = -\frac{2f^2}{A(\mu\rho)^{1/2}} \Delta m \quad (1)$$

где Δf – изменение частоты колебаний кварцевого кристалла (электрода), Hz; f^0 – резонансное колебание кварцевого кристалла, Hz; Δm – изменение массы, г.; A – площадь кварцевого кристалла, cm^2 ; μ – модуль сдвига кварцевого кристалла, GPa; ρ – плотность кварца, г/см^3 .

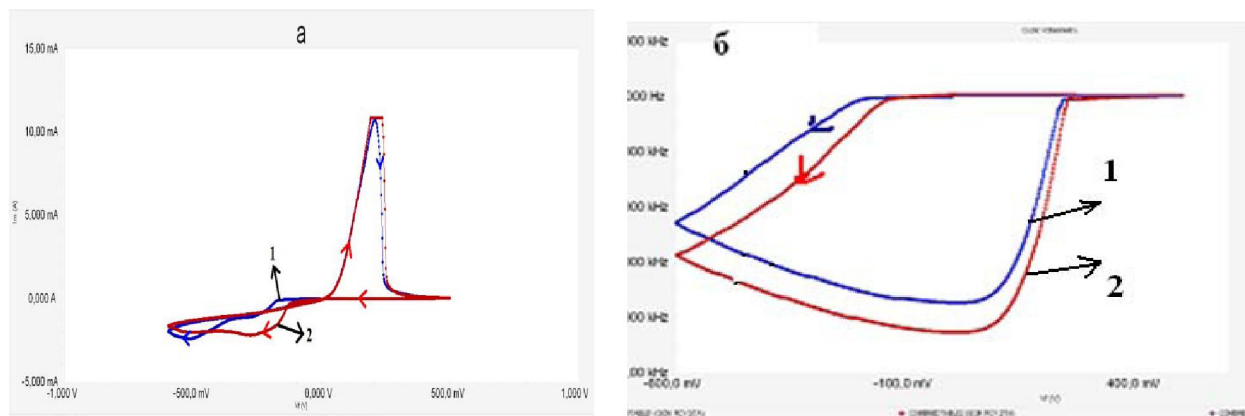
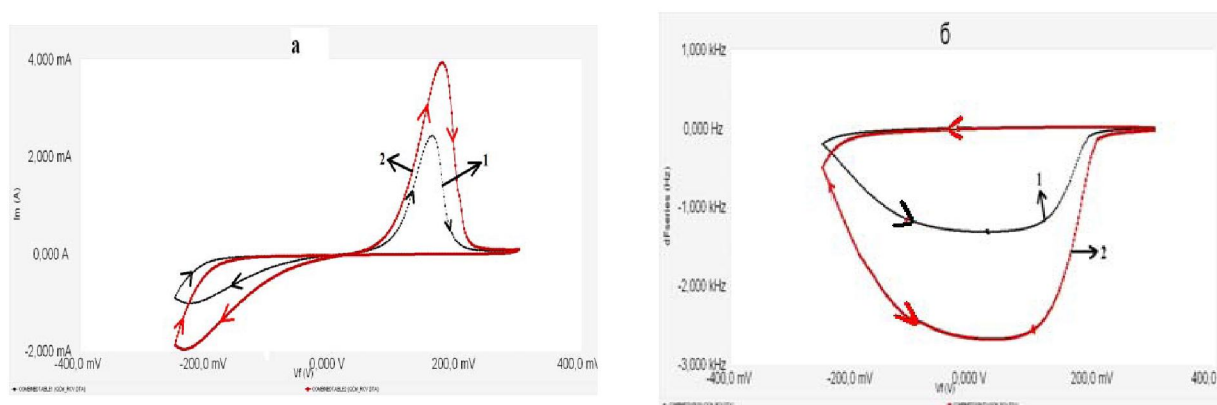


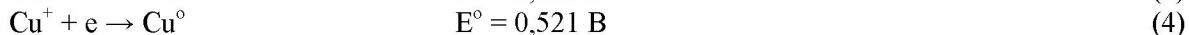
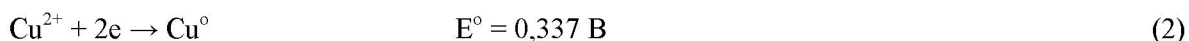
Рисунок 1- ЦВЗ золотого электрода (а) и изменение частоты колебаний Au электрода (б) в растворе $10\text{mM CuSO}_4 + 1\text{M H}_2\text{SO}_4$, 1,2- циклы сканирования



Линейное изменение потенциала от 0 мВ до до -250 мВ и обратно до +250 мВ в растворе $10\text{mM CuSO}_4 + 1\text{M H}_2\text{SO}_4$ на золотом кварцевом электроде; 1,2- циклы сканирования

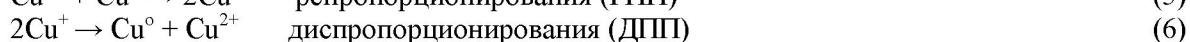
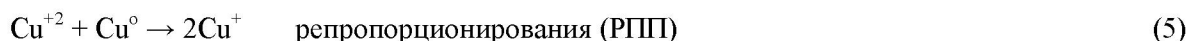
Рисунок 2- Циклические вольтамперные кривые (а) и –изменение частоты колебаний Au электрода (б)

Основные электрохимические реакции, которые протекают при восстановлении меди в сернокислом электролите отвечают уравнениям (2-4).



В сернокислых растворах устойчивые формы одновалентных ионов меди обычно не наблюдаются [12]. Стадийный механизм процесса разряда – ионизации меди наиболее наглядно проявляется на вольтамперной кривой в виде двух пиков катодного тока в электролитах, способных связать ионы одновалентной меди в комплексные соединения [12-14].

Интерес к процессу начальной стадии электрокристаллизации меди на инородных подложках [3,15] вызвал необходимость исследования количества электричества, которое тратится на перезарядку ионов по реакции (3) и непосредственное осаждение меди. Необходимо учесть, что константы скорости разряда одновалентной меди и перезарядки ионов существенно различаются. Процессы с участием одновалентной меди хорошо изучены [10-15]. Они помимо перечисленных реакций (2-4) включают, также реакции: (5,6).



Подтверждено, что ионы одновалентной меди в сернокислых растворах находятся в свободном недимеризованном состоянии. При изменении концентрации серной кислоты концентрация одновалентных ионов изменяется незначительно. Репропорционирование (РПП) меди в сернокислых растворах смещено влево. Равновесная концентрация ионов Cu^{+} в сернокислых растворах, содержащих $(0,36-0,72)\text{M Cu}^{2+} + 1,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ при 55°C составляет $(1,38-2,11) \cdot 10^{-3}\text{M}$ [10,12]. Константа равновесия реакции диспропорционирования (ДПП) ионов Cu^{+} в этих растворах определена, как $(1,88-1,61)10^5 \text{ M}^{-1}$. Эти данные подтверждают, что количество одновалентных ионов меди в сернокислом растворе CuSO_4 может быть невелико.

Анализ полученных экспериментальных ЦВА (рис. 1а) показал, что при линейном изменении потенциала от 0 мВ до -600 мВ и обратно до +500 мВ со скоростью 50 мВ/с восстановление меди на Au –электроде в растворе, содержащем 10 мМ CuSO_4 и 1М H_2SO_4 , характеризуется появлением двух областей тока восстановления и одного анодного пика тока. Анализ потенциалов восстановления и окисления свидетельствует, что процесс восстановления-окисления меди на золотом электроде протекает необратимо.

В первом цикле ЦВА зависимости (рис. 1а) отчетливо виден первый пик тока восстановления в области потенциалов -100÷ -200 мВ и второй при потенциалах отрицательнее -400 мВ. На втором цикле наблюдается один пик тока восстановления с максимумом тока при -250 мВ. Анодный пик тока окисления только один, с максимумом при потенциале +250 мВ.

Анализ результатов по уменьшению колебаний электрода подтверждает, что накопление осадка меди начинается только при потенциале -250мВ, о чем свидетельствует увеличение массы электрода (m) (рисунок 1б), пропорциональное уменьшению резонансной частоты колебаний электрода (f). На зависимости $\Delta f - E$ можно выделить несколько участков с различными наклонами. Первый участок соответствует увеличению катодного потенциала от 0 до - 250мВ, на котором частота колебаний и масса электрода практически не изменяются. Второй участок от -270 мВ до - 600В демонстрирует быстрое увеличение количества меди на электроде и соответственно уменьшение резонансной частоты колебаний электрода. Третий участок соответствует обратному направлению линейного изменения потенциала от - 600 до +500 мВ, на котором продолжается увеличение количества меди на электроде. После достижения потенциала +500 мВ и увеличения анодных токов растворения электрод резко теряет массу меди за счет процесса окисления и частота колебаний электрода возрастает.

Увеличение массы электрода за счет выделившейся меди может происходить по реакциям (2) или (4). Образование ионов одновалентной меди по реакции (3) может протекать без изменения массы электрода. Согласно рис. 1а в первом цикле ЦВА в области потенциалов от 0 до -200 мВ наблюдается небольшой пик тока, который может соответствовать реакции (3), без увеличения массы электрода (рис.1б). Последующее увеличение массы осадка может быть связано с восстановлением в условиях нестационарной диффузии присутствующих в приэлектродном слое ионов одновалентной меди. Когда их концентрация в приэлектродном слое падает до нуля, то рост массы на предельном токе до потенциала -500 мВ может определяться доставкой из объема раствора двухвалентных ионов меди и их разрядом по реакции (2) как описано в работе [2]. Это подтверждается ростом массы электрода и может быть проверено путем сопоставления выделившегося количества меди с электрохимическим эквивалентом. Однако, на втором цикле (рис1а,б) не наблюдается первого пика тока восстановления($E = -250\text{мВ}$) и роста осадка в области его потенциалов. Для проверки высказанного предположения о возможности восстановления по уравнениям (2-4) были выполнены эксперименты с электроосаждением меди при линейном изменении потенциала в узком интервале потенциалов от 0 до -250 мВ.

ЦВА при тех же концентрациях и скорости развертки показывает ясно выраженный катодный ток в области потенциалов первого пика восстановления (рисунок 2,а). Однако количество осадка на электроде увеличивается только после обратного изменения потенциала от -250 до +50 мВ. Наблюдаемый пик тока восстановления и отсутствие увеличения массы электрода в области потенциалов от 0 до - 250 мВ в ряде работ объясняют процессом формирования адатомных слоев меди на Au электроде при потенциалах положительнее равновесных (underpotential deposition) -

процесс UPD, который предшествует нуклеации и росту зародышей новой фазы и может незначительно увеличивать вес электрода в области потенциалов от 0 до – 250 мВ [16,17]. Второй цикл электроосаждения без обновления поверхности электрода (рисунки 1а и 2а) показывает увеличение токов на вольтамперной кривой и увеличение количества осадка на электроде. Во втором цикле восстановления наблюдается небольшой сдвиг максимального потенциала пика в положительную сторону.

Были выполнены эксперименты с уменьшенной концентрацией CuSO_4 (5мМ) в электролите. При этом наблюдается резкое уменьшение токов восстановления (рисунок 3а) и уменьшение резонансной частоты колебаний электрода, связанное с уменьшением количества осадка на электроде. Величина пиков тока при первом и втором циклах развертки потенциала отличается на меньшую величину, чем при высокой концентрации меди (10 мМ) в электролите. Появление плеча тока на анодной части ЦВА (рисунок 3а) может свидетельствовать об окислении части меди, более прочно связанной с золотым электродом.

Был выполнен расчет количества меди, выделившейся на электроде для сопоставления с электрохимическим эквивалентом меди (таблица 1).

Для того чтобы рассчитать массу осадка использовали формулу Сауэрбрея в виде уравнения (9) [11].

$$\Delta f = C_f \Delta m, \quad (9)$$

где Δf -изменение резонансной частоты, Гц; C_f – фактор чувствительности используемого кристалла. Для использованного в данном исследовании прибора, при 10МГц кварцевого кристалла, величина C_f составляет 232 Гцсм²/мкг при комнатной температуре.

Таблица 1 – Расчетное количество меди, выделившейся на электроде, в области потенциалов, определенной согласно рисункам (2,4,6)

№ рисунка. Область потенциалов E_0 - E_k мВ	Изменение колебаний электрода Δf , Гц	Увеличение массы электрода Δm , мкг/см ²	Количество электричества, Q, мКл.	Экспер.количество вещества/мКулон $\Delta m/Q \times 0,205$, мкг/мКл	Электро-химический эквивалент меди мкг/мКл
Au электрод / 10 мМ CuSO_4 + 1М H_2SO_4					
Рис.2 0 ÷ -250 Au	1100	4,7	2,53	0,39	(Cu^{2+}) 0,318
Au электрод / 10 мМ CuSO_4 + 0,2М сульфосалициловая кислота					
Рис.4 0 ÷ -200 Au	100	0,4	1,04	0,088	
Рис.4 0 ÷ - 600 Au	1950	8,4	3,95	0,436	(Cu^{2+}) 0,318 (Cu^{1+}) 0,636
С- электрод/10 мМ CuSO_4 + 0,2М сульфосалициловая кислота					
Рис.6 0 ÷ -500 С	5 000	21,5	11,8	0,369	(Cu^{2+}) 0,318

Из данных таблицы следует, что при восстановлении меди на золотом электроде в электролите 10 мМ CuSO_4 + 1М H_2SO_4 по данным рисунка 2 в первые 5 секунд может происходить перезарядка ионов 2х валентной меди до одновалентной. Количество выделившейся меди (0,39 мкг/мКл) несколько превышает теоретически рассчитанный электрохимический эквивалент для восстановления ионов Cu^{2+} . Это позволяет предположить восстановление одновалентной меди, образовавшейся в приэлектродном пространстве за счет перезарядки по уравнению (3).

Сделанные заключения были проверены в электролите на основе сульфосалициловой кислоты. Типичный вид циклических вольтамперных зависимостей для процесса осаждения меди в растворе 10мМ CuSO_4 + 0,2М сульфосалициловой кислоты представлен на рисунке 4, а.

Параллельно с записью ЦВА фиксировалась зависимость изменения частоты колебаний и веса электрода от потенциала с помощью кварцевого микробаланса.

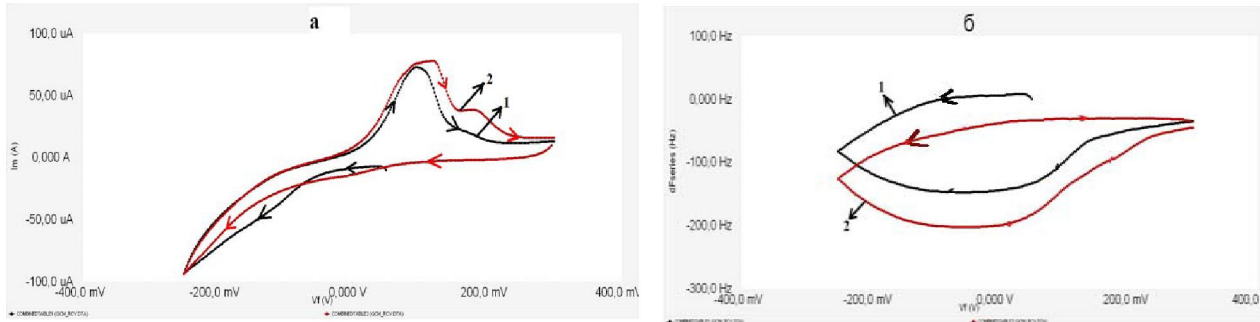


Рисунок 3 – ЦВА золотого электрода (а) и изменение частоты колебания в растворе 5мМ CuSO₄ + 1 М H₂SO₄. v = 50 мВ/с

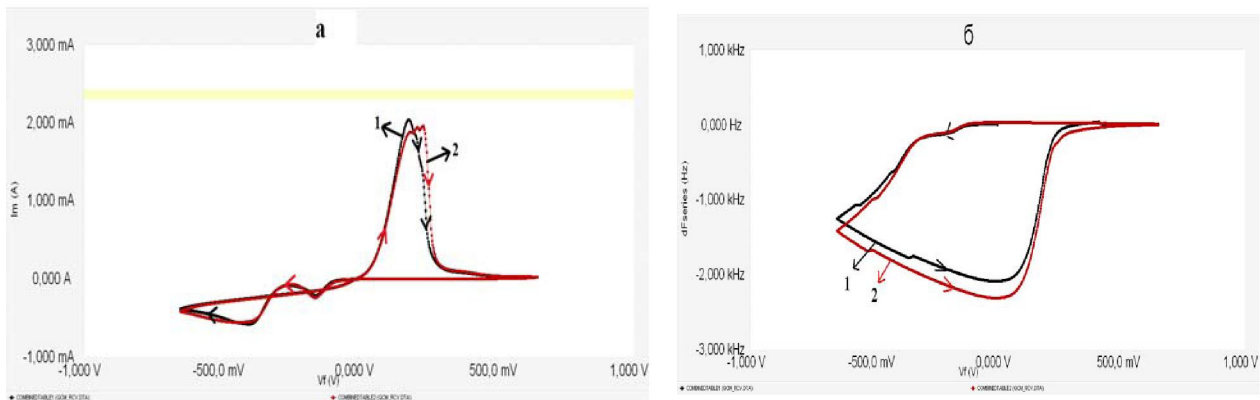


Рисунок 4 – ЦВА золотого электрода (а) и изменение частоты колебания электрода в растворе 10 мМ CuSO₄ + 0,2 М сульфосалициловой кислоты .v= 50 мВ/с

Как видно из рисунка 4а, на катодной части вольтамперной кривой также наблюдается два пика тока восстановления меди на золотом электроде, потенциалы максимумов которых совпадают с рисунками 3а и 4а. Первый пик катодного тока наблюдается при -200 мВ и сопровождается незначительным увеличением массы электрода (рис. 4б). Количество меди, которая выделилась в области потенциалов 0 -200 мВ, очень мало, составляет 0,088 мкг/мкл (табл. 1) и не может быть сопоставлено с электрохимическим эквивалентом одновалентной меди. Толщина осадка, покрывающего электрод (с учетом удельного веса меди = 8,9 г/см³), составила 0,48 нм.

При дальнейшем увеличении отрицательного потенциала наблюдается резкое увеличение массы электрода, которое происходит при тех же потенциалах, что и в серной кислоте (Рис. 4 и 1). Расчетное количество выделившейся меди (табл.1) несколько выше, чем электрохимический эквивалент двух валентной меди, но намного ниже, чем требуется, если в процессе восстановления участвуют только ионы одно валентной меди.

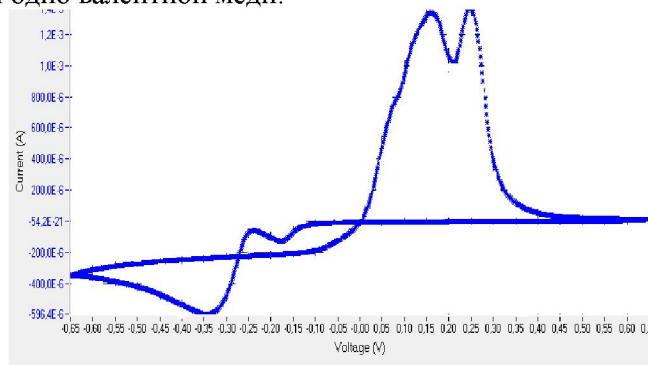


Рисунок 5 – ЦВА золотого электрода в растворе 10 мМ CuSO₄ + 0,2 М сульфосалициловой кислоты. v=20мВ/с

При уменьшении скорости линейного изменения потенциала до 20 мВ/с и восстановлении меди из электролита 10 мМ CuSO₄ + 0,2 М сульфосалициловой кислоты (рис. 5), на катодной ветви ЦВА наблюдается два пика тока восстановления, потенциалы которых близко совпадают с потенциалами на рисунке 4а. При уменьшении скорости развертки потенциала на анодной ветви появляются два пика тока окисления, которые могут быть отнесены к ступенчатому окислению осадка элементной меди.

Анализ известных данных о комплексообразовании меди с сульфосалициловой кислотой свидетельствует о существовании равновесия [18,19] Cu(ssal)(2)(2⁺)/Cu(ssal)(2)(1⁺) с константой диссоциации комплекса двухвалентной меди, равной 0,08·10⁻⁴.

Полученные результаты оказались сложными для трактовки из-за возможного образования промежуточного продукта меди с золотом и процесса UPD за счет энергии взаимодействия меди с золотом. Поэтому были выполнены исследования восстановления меди на углеродном электроде. В отличие от ЦВА зависимостей, полученных на золотом электроде, показано, что на углеродном электроде наблюдается только один пик тока восстановления с E_{макс} пика = -250 мВ. Это подтверждает возможное протекание процесса восстановления меди на золоте в условиях недонапряжения, которое отсутствует на углеродном электроде.

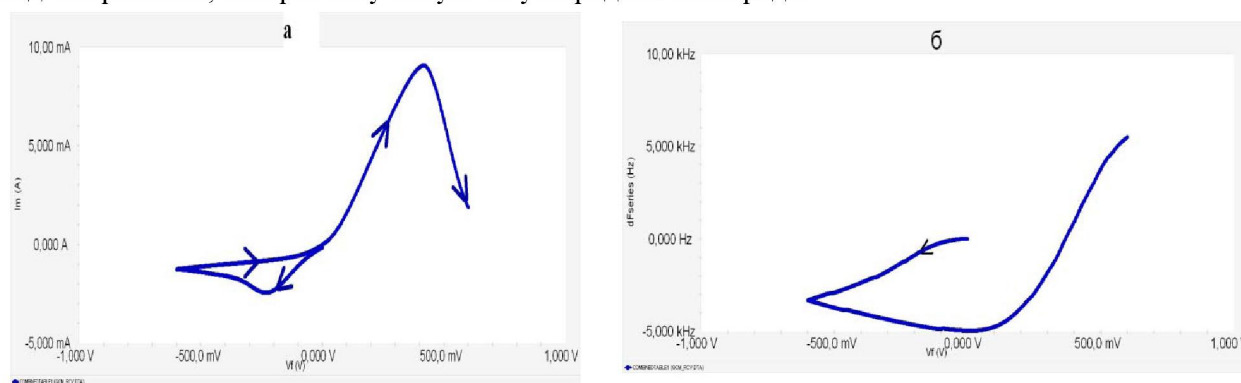


Рисунок 6 – ЦВА углеродного электрода (а) и изменение частоты колебания электрода (б) в растворе 10 мМ CuSO₄ + 0,2 М сульфосалициловой кислоты; V=50 мВ/с

В таблице 1 приведены экспериментальные данные по определению количества меди, выделившейся на электроде и значения электрохимического эквивалента меди для двух или одноэлектронного процесса восстановления. Сопоставление этих величин свидетельствует, что основной вклад в процесс осаждения вносит восстановление ионов двух валентной меди по уравнению (2).

Заключение

- Исследовано катодное осаждение меди на золотом и углеродном электродах и последующее ее растворение в электролитах на основе серной или сульфосалициловой кислот методом вольтамперометрии и кварцевого микробаланса.

- Накопление осадка меди на электроде, сопровождается пропорциональным уменьшением частоты колебаний электрода и зависит от концентрации ионов меди (II) в электролите и интервала развертки потенциала.

- Экспериментально обнаружены два пика восстановления меди на золотом электроде при E₁= -200 мВ и E₂= -400 мВ. Первый пик может быть связан с процессом подпотенциального восстановления меди на Au-электроде. Второй пик соответствует осаждению меди с участием двух электронов. Этот эффект наблюдается как в серной, так и в сульфосалициловой кислоте на Au электроде. Накопление осадка на электроде заметно выше в сульфосалициловой кислоте.

- на углеродном электроде наблюдается один пик восстановления меди с максимумом тока при E= -250 мВ, количество выделившейся меди несколько превышает расчетные значения по электрохимическому эквиваленту.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Овчинникова С.Н., Александрова Т.П., Вайс А.А. Исследование электрохимического поведения меди в кислых хлоридных растворах методами кварцевой микрогравиметрии и вольтамперометрии // Электрохимия. 2004. Т.40. С.866.
- [2] Соловьева Т.Г., Малев В.В., Никифорова Т.Г. Исследование электроосаждения меди из кислых сульфатных и перхлоратных электролитов методами спектроскопии фарадеевского импеданса // Электрохимия. 2008. Т.44. С.1388.
- [3] Danilov A.I., Molodkina E.B., and Polukarov Yu.M. Effect of Adsorption of Anions on the Kinetics of the Copper Adatom Layer Formation at Polycrystalline Platinum // Russian J. Electrochem. 2000. V.36. N.9. P.976-986.
- [4] Овчинникова С.Н., Александрова Т.П., Вайс А.А. Исследование коррозии меди в кислых хлоридных растворах методом кварцевой микрогравиметрии // Электрохимия. 2005. Т.41. С.1329.
- [5] Moreau A. Etude du mecanisme d'oxydo-reduction du cuivre dans les solutions chlorures acides – II. Systemes Cu-CuCl-CuCl₂ et Cu-Cu₂(OH)₃Cu-CuCl⁺ Cu²⁺ // Electrochim.Acta. 1981. V.26. №11. P.1609-1616.
- [6] Smyrl W.H. Digital Impedance for Faradaic Analysis. II. Electrodeposition of Cu in HCl // J.Electrochem.Soc. 1985. V.132. №7. P.1555-1562.
- [7] Lee H.P., Nobe K. Kinetics and Mechanisms of Cu Electrodeposition in Chloride Media // J.Electrochem.Soc. 1986. V.133. №10. P.2035-2043.
- [8] Deslouis C., Tribollet B. Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. I. Steady-state investigation // J. Appl. Electrochem. 1988. V.18. P.374-383.
- [9] Diard J.P., Le Canut J.M., Lee Corres B., Montella C. Copper electrodeposition in 1 M HCl at low current densities. I. General steady-state study // Electrochim.Acta. 1998. V.43. P.2469-2483.
- [10] Козин Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. Киев. Наукова Думка. 1989. 462 С.
- [11] Sauerbrey G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. Z. für Physik. 1959. Bd.155. №2. S.206-222.
- [12] Ciavatta L., Ferri D., Palombari R. On the equilibrium $\text{Cu}^{2+} = \text{Cu}(s) = 2 \text{Cu}^+$ // J.Inorg. and Nucl. Chem. 1980. V.42. N.4. P.593-598.
- [13] Макаров Г.В., Сонгина О.А., Букетов Е.А. Изучение равновесия в системе $\text{Cu}^{++} + \text{Cu}^0 \leftrightarrow 2\text{Cu}^+$ в серноокислой среде // Изв.АНКазССР. Сер.хим. 1968. №5. С.17-23.
- [14] Молодов Г.М., Маркосян Г.М., Люмжис И.П., Лосев В.В. Изучение влияния концентрации одновалентной меди на бестоковый потенциал меди // Электрохимия. 1973. Т.9. Т10. С.1460-1467.
- [15] Danilov A.I., Molodkina E.B., Polukarov Yu.M. Initial Stages of Copper Electrocrystallization from Sulfate Electrolytes: Cyclic Voltammetry on a Platinum Ring-Disk Electrode // Russian J. Electrochem. 2000. V.36. N.9. P. 987-997.
- [16] Watanabe M., Uchida H., Miura M., Ikeda N. Electrochemical quartz crystal microbalance study of copper ad-atoms on highly ordered Au(111) electrodes in sulfuric acid // J.Electroanal.Chem. 1995. V.384. P.191-195.
- [17] Marlot A., Vedel J. Electrodeposition of Copper-Selenium Compounds onto Gold Using a Rotating Electrochemical Quartz Crystal Microbalance // J.Electrochem.Soc. 1999. V.146. P.177.
- [18] Turner S.E., Anderson R.C. Spectrophotometric Studies on Complex Formation with Sulfosalicylic Acid. III with Copper (II) // J.Am.Chem.Soc., 1949. V.71(3), P.912-914.
- [19] Wang Y.L., Lin Y.E., Yang. Electrochemical cleavage of DNA in presence of copper-sulfosalicylic complex // Bioelectrochemistry. 2004. V.65(1). P.77-81

REFERENCES

- [1] Ovchinnikova S.N., Aleksandrova T.P., Vays A.A. Issledovaniye elektrokhimicheskogo povedeniya medi v kisl'nykh khloridnykh rastvorakh metodami kvartsevoy mikrogravimetrii i voltamperometrii // Elektrokhiimiya. 2004. T.40. S.866 (in Russ.).
- [2] Solovyeva T.G., Malev V.V., Nikiforova T.G. Issledovaniye elektroosazhdeniya medi iz kisl'nykh sulfatnykh i perkhloratnykh elektrolitov metodami spektroskopii faradeyevskogo impedansa // Elektrokhiimiya. 2008. T.44. S.1388 (in Russ.).
- [3] Danilov A.I., Molodkina E.B., and Polukarov Yu.M. Effect of Adsorption of Anions on the Kinetics of the Copper Adatom Layer Formation at Polycrystalline Platinum // Russian J. Electrochem. 2000. V.36. N.9. P.976-986 (in Eng.).
- [4] Ovchinnikova S.N., Aleksandrova T.P., Vays A.A. Issledovaniye korrozii medi v kisl'nykh khloridnykh rastvorakh metodom kvartsevoy mikrogravimetrii // Elektrokhiimiya. 2005. T.41. S.1329 (in Russ.).
- [5] Moreau A. Etude du mecanisme d'oxydo-reduction du cuivre dans les solutions chlorures acides – II. Systemes Cu-CuCl-CuCl₂ et Cu-Cu₂(OH)₃Cu-CuCl⁺ Cu²⁺ // Electrochim.Acta. 1981. V.26. №11. P.1609-1616 (in Eng.).
- [6] Smyrl W.H. Digital Impedance for Faradaic Analysis. II. Electrodeposition of Cu in HCl // J.Electrochem.Soc. 1985. V.132. №7. P.1555-1562 (in Eng.).
- [7] Lee H.P., Nobe K. Kinetics and Mechanisms of Cu Electrodeposition in Chloride Media // J.Electrochem.Soc. 1986. V.133. №10. P.2035-2043 (in Eng.).
- [8] Deslouis C., Tribollet B. Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. I. Steady-state investigation // J. Appl. Electrochem. 1988. V.18. P.374-383 (in Eng.).
- [9] Diard J.P., Le Canut J.M., Lee Corres B., Montella C. Copper electrodeposition in 1 M HCl at low current densities. I. General steady-state study // Electrochim.Acta. 1998. V.43. P.2469-2483 (in Eng.).
- [10] Kozin L.F. Elektroosazhdeniye i rastvoreniye mnogovalentnykh metallov. Kiyev. Naukova Dumka. 1989. 462 S (in Russ.).
- [11] Sauerbrey G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. Z. für Physik. 1959. Bd.155. №2. S.206-222 (in Germ.).

- [12] Ciavatta L., Ferri D., Palombari R. On the equilibrium $\text{Cu}^{2+} = \text{Cu}(s) = 2 \text{Cu}^+$ // J.Inorg. and Nucl. Chem. 1980. V.42. N.4. P.593-598 (in Eng.).
- [13] Makarov G.V., Songina O.A., Buketov Ye.A. Izucheniye ravnovesiya v sisteme $\text{Cu}^{++} + \text{Cu}^0 \leftrightarrow 2\text{Cu}^+$ v semokisloy srede // Izv.ANKazSSR. Ser.khim. 1968. №5. S.17-23 (in Russ.).
- [14] Molodov G.M., Markosyan G.M., Lyumkis I.P., Losev V.V. Izucheniye vliyaniya kontsentratsii odnovalentnoy medi na bestokovy potentsial medi // Elektrokhimiya. 1973. T.9. T10. S.1460-1467 (in Russ.).
- [15] Danilov A.I., Molodkina E.B., and Polukarov Yu.M. Initial Stages of Copper Electrocrystallization from Sulfate Electrolytes: Cyclic Voltammetry on a Platinum Ring-Disk Electrode // Russian J. Electrochem. 2000. V.36. N 9. P. 987-997 (in Eng.).
- [16] M.Watanabe, H.Uchida, M.Miura, N.Ikeda. Electrochemical quartz crystal microbalance study of copper ad-atoms on highly ordered Au(111) electrodes in sulfuric acid // J.Electroanal.Chem. 1995. V.384. P.191-195 (in Eng.).
- [17] Marlot A., Vedel J. Electrodeposition of Cooper-Selenium Compounds onto Gold Using a Rotating Electrochemical Quartz Crystal Microbalance // J.Electrochem.Soc. 1999. V.146. P.177 (in Eng.).
- [18] Turner S.E., Anderson R.C. Spectrophotometric Studies on Complex Formation with Sulfosalicylic Acid. III with Copper (II) // J.Am.Chem.Soc., 1949. V.71(3), P.912-914.
- [19] Wang Y.L., Lin Y.E., Yang. Electrochemical cleavage of DNA in presence of copper-sulfosalicylic complex // Bioelectrochemistry. 2004. V.65(1). P.77-81

М.Б.Дергачева, Г.М. Хусурова, К.А. Уразов

Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан

КВАРЦТЫ МИКРОБАЛАНС ПЕН ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ӘДІСТЕРІМЕН КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛ ЖӘНЕ СУЛЬФОСАЛИЦИЛ ҚЫШҚЫЛ НЕГІЗІНДЕГІ ЭЛЕКТРОЛИТТЕРДЕН МЫСТЫҢ ЭЛЕКТРОТҰНДЫРУЫНЫҢ ЗЕРТТЕЛУІ

Аннотация. Циклді вольтамперометрия (ЦВА) мен кварцты микробаланс әдістерімен күкірт қышқыл және сульфосалицил қышқыл негізіндегі электролиттерден алтын мен көміртегі электродтарында мыстың электротұндыруы зерттелді. Микрогравиметриялық зерттеу барысында электродтың салмағы берілетін потенциалға байланысты өзгеретіні анықталды. Потенциал 0 ден -600 мВ-қа дейін және кері бағытта +400мВ (Ag/AgCl) дейін сызықты өзгертілді. Эксперимент арқылы тотықсыздану тоғының екі шыңы $E_1 = -200$ мВ және $E_2 = -400$ мВ бар екені анықталды. Бірінші шыңда мыстың тотықсыздануы UPD-үрдісі бойынша жүреді, бірақ электрод массасы өзгермейді және екінші шыңда мыстың тұнбасы түзіледі. Au электродында бұл әсер күкірт қышқылында да, сульфосалицил қышқылында да байқалады. Сульфосалицил қышқылында электрод бетіне тұнбаның түзілуі едәуір жоғары. Алтын электродында алынған ЦВА тәуелділіктеріне қарағанда, көміртегі электродында бір тотықсыздану тоғының шыңы $E_{\text{макс}} = -250$ мВ байқалады. Электрод бетіндегі мыстың мөлшері электролиттегі мыс(II) иондарының концентрациясына және потенциал жылдамдығына байланысты. Электродтың $d\Delta m/dQ$ өлшемі мен теориялық есептелген өлшеммен салыстыру кезінде екі валентті мыстың тотықсыздануы жүретіні туралы қорытынды жасауға мүмкіндік берді.

Түйін сөздер: электротұндыру, мыс, вольтамперометрия, кварцты микрогравиметрия.

Сведения об авторах:

Дергачева Маргарита Борисовна – г.н.с., д.х.н., проф., Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, 050010, Алматы, Кунаева 142, Тел: +7-727-291-58-08, e-mail: m_dergacheva@mail.ru

Хусурова Гулинур Марсовна – м.н.с., Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, 050010, Алматы, Кунаева 142, Тел: +7-727-291-58-08, e-mail: gulinur_k@bk.ru

Уразов Кажмухан Аманкелдиевич – н.с., Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, 050010, Алматы, Кунаева 142, Тел: +7-727-291-58-08, e-mail: u_kazhm@mail.ru