N E W S
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 SULFOSALYCILIC 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} = -250mV. 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 dΔm/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 $E_{макс}$ пика = - 250мВ. Количество меди на электроде зависит от концентрации ионов меди (II) в электролите и интервала развертки потенциала. Сопоставление величины

dΔm/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 отсутствии 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 нанограммов. 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 тефлоновой 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 ($S=0,205 cm^2$). 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 (Δ*f*) и изменением массы описывается уравнением Саурбрэя [11]:

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

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; μi – модуль сдвига кварцевого кристалла, GPa; ρi плотность кварца, г/$см^3$.

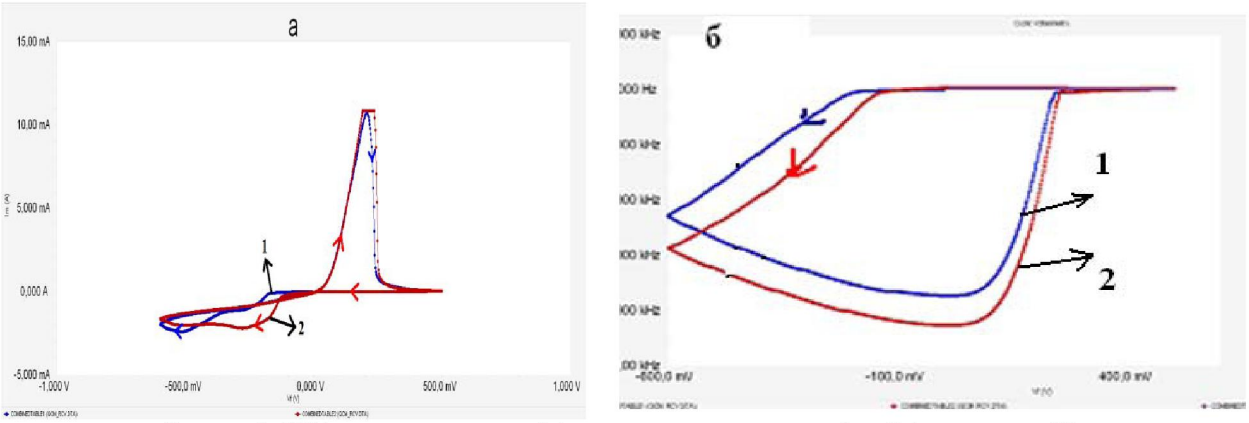
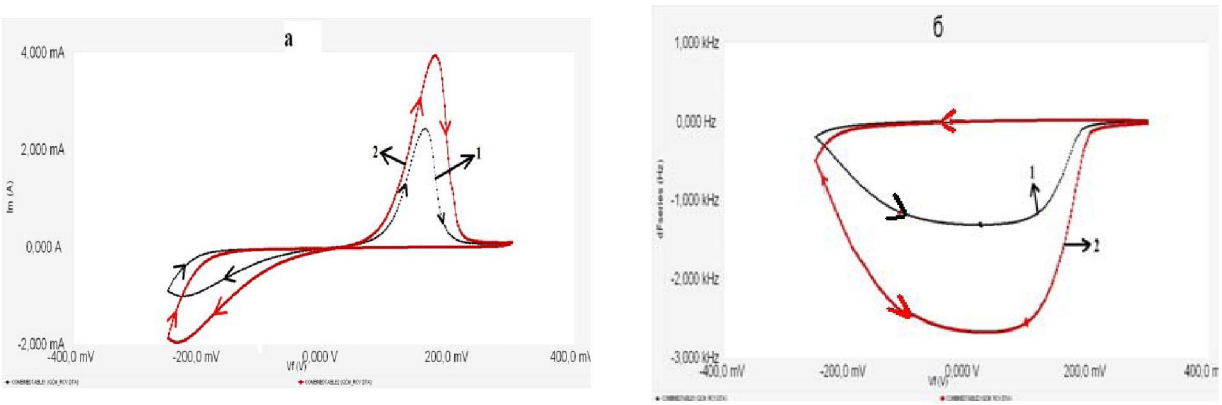


Рисунок 1- ЦВА золотого электрода(а) и изменение частоты колебаний Au электрода (б) в растворе 10мМ $CuSO_4$ + 1М H_2SO_4.1,2- циклы сканирования



Линейное изменение потенциала от 0мВ до до -250мВ и обратно до +250мВ в растворе 10мМ $CuSO_4$ + 1М H_2SO_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).

$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^o$ $E^o = 0{,}337$ В (2)

$Cu^{2+} + e \rightarrow Cu^+$ $E^o = 0{,}153$ В (3)

$Cu^+ + e \rightarrow Cu^o$ $E^o = 0{,}521$ В (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).