

УДК 544.653

А.А. Майзелис, Б.И. Байрачный, Л.В. Трубникова

ЦИКЛИЧЕСКАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)-\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$

Национальный политехнический университет «Харьковский политехнический институт»

Получены циклические вольтамперные зависимости в аммиакатных, пирофосфатных и аммиакатно-пирофосфатных растворах, содержащих ионы меди. Выявлен характер влияния лигандов на процессы растворения меди и восстановления ее соединений. Идентифицированы пики катодных и анодных ветвей циклических вольтамперограмм. В смешанном электролите наблюдаются волны последовательного разряда меди из аммиачных и смешанных комплексов, а на анодных ветвях присутствуют пики, соответствующие растворению меди и в аммиакатном, и в пирофосфатном электролитах.

Рассмотрению циклических вольтамперных зависимостей (ЦВА) в растворах, содержащих аммиачные комплексы меди, вблизи стационарного потенциала посвящен ряд публикаций [1–5]. Однако не рассмотрены процессы, наблюдаемые в более широкой области потенциалов. Кроме того, в литературе не приводятся ЦВА в пирофосфатных и аммиакатно-пирофосфатных медьсодержащих растворах. Такие исследования были бы полезны при анализе условий получения покрытий медью и ее сплавами, их растворения, образования различных соединений, пассивации, коррозии в соответствующих растворах.

Методика эксперимента

ЦВА получали на платине и меди в моноли-

гандных и полилигандных растворах системы $\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)-\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ в отсутствие и в присутствии ионов Cu^{2+} и Cl^- . В фоновых растворах, содержащих лиганды, сканирование потенциалов на медном электроде начинали в анодном направлении, а в растворах, содержащих ионы меди, — на платине, в катодном направлении. Стрелки на ЦВА указывают направление сканирования потенциалов. Скорость сканирования потенциалов 50 мВ/с. Содержание ионов Cu^{2+} в растворах — 0,05 моль/дм³. Растворы имели pH 8,5. Потенциалы на ЦВА приведены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены ЦВА на платине в

растворе, содержащем ионы меди и лиганд — аммиак в виде 0,5 моль/дм³ раствора сульфата аммония. Потенциал электрода изменяли от стационарного в катодном направлении до различных значений, затем в анодном — до 1 В. В случае катодной границы при потенциалах не ниже –0,4 В (рис. 1,а) после первого катодного пика неполного восстановления ионов Cu(NH₃)₄²⁺ при потенциале –0,15 В появляется анодный пик окисления образовавшихся соединений Cu(I) при 0,08 В. Постоянство анодного отклика, который не меняется и при задержках потенциала на 50–100 с в диапазоне потенциалов этого первого катодного пика, свидетельствует, очевидно, о поверхностных явлениях в процессе. Если сканирование потенциалов с катодной границей –0,4 В не выявляет присутствие металлической меди на электроде, то после задержки потенциала даже при менее отрицательном потенциале –0,35 В на анодной ветви ЦВА уже наблюдается пик одноэлектронного окисления металлической меди, которая накопилась на платиновом электроде. По мере продвижения катодной границы сканирования потенциалов в область более отрицательных значений и увеличения времени задержки потенциала в диапазоне потенциалов второго катодного пика, осажденная металлическая медь растворяется в пике –0,1 В все с большей его высотой. Затем наблюдается доокисление соединений Cu(I) во втором анодном пике.

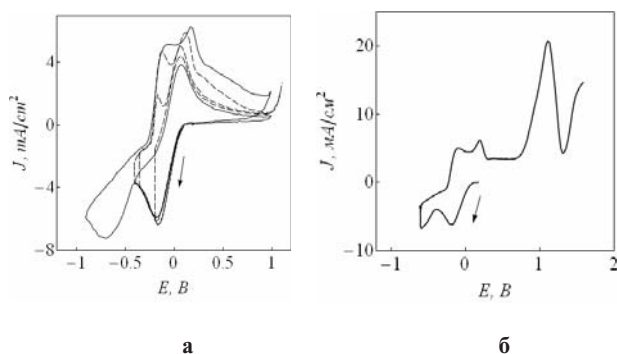


Рис. 1. ЦВА в системе Cu²⁺–NH₄⁺(NH₃)–SO₄²⁻ на платиновом электроде. Время задержки потенциалов: а – 100 с при потенциале –0,2 В и –0,35 В; 50 с при потенциале –0,4 В; б – 50 с при потенциале –0,6 В

В соответствии с [1] первый катодный пик представляет реакцию восстановления комплексов Cu(II) до комплексов Cu(I):

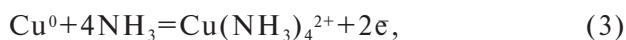


второй катодный пик — электроосаждение меди, сначала — из частично восстановленных комплексов меди:

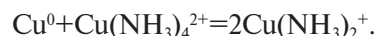


затем — непосредственно из находящихся в объеме комплексов Cu(II).

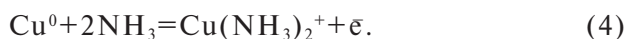
Первый анодный пик, по мнению [1], соответствует реакции окисления металлической меди до Cu(II):



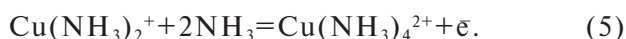
образующиеся частички, не успевшие продиффундировать от поверхности электрода, окисляют медь по реакции:



Однако большинство авторов публикаций считает, что при потенциалах первого пика происходит окисление металлической меди до Cu(I):



И все авторы сходятся во мнении, что второй пик соответствует доокислению Cu(I):



При дальнейшем увеличении количества осажденной меди, например после задержки потенциала –0,6 В на 50 с (рис. 1,б), высота первых двух анодных пиков уже не увеличивается, но медь растворяется с отдачей 2-х электронов, начиная формировать третий анодный пик при 0,7 В. Высота и площадь третьего анодного пика возрастает с увеличением количества электричества, которое было затрачено на осаждение меди при катодном сканировании.

Сравнение ЦВА, полученных на медном электроде в растворах лиганда аммиака, который вводился в виде хлорида и сульфата аммония, представлено на рис. 2. Соединения Cu(II), которые образовались при потенциалах анодной ветви вольтамперограмм, восстанавливаются до соединений Cu(I) в 1-ом катодном пике, затем до металлической меди — во втором. После пиков одноэлектронного растворения и доокисления поверхность меди пассивируется. Ее реактивация в растворе сульфата аммония наступает после сканирования потенциалов в анодном направлении до 0,5 В, а в хлоридном область потенциалов пассивации значительно шире, реактивация наблюдается после 1,5 В.

Если в аммиакатно-сульфатном электролите медь растворяется в виде соединений Cu(II) с более высокой предельной плотностью тока, чем при ступенчатом ее растворении вблизи стационарного потенциала, то в аммиакатно-хлоридном электролите, наоборот, высота пика растворения меди в виде соединений Cu(I) выше, чем допустимая плотность тока растворения в виде соединений Cu(II) после реактивации электрода. Более высо-

кие значения величин тока первого катодного пика и первого анодного в случае хлорида аммония обеспечивает более высокую движущую силу коррозии меди в хлоридсодержащем растворе.

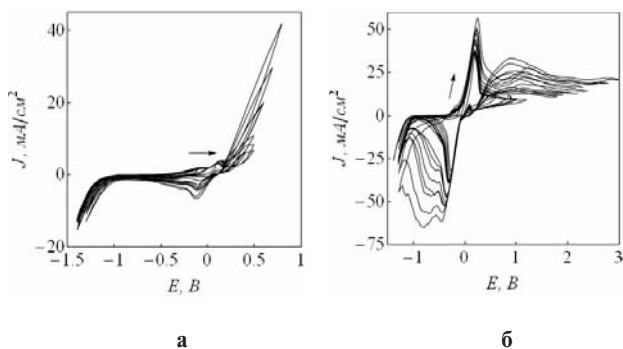


Рис. 2. ЦВА в системе $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3) - \text{SO}_4^{2-}$ (а) и $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3) - \text{Cl}^-$ (б) на медном электроде

В растворе другого лиганда – пиррофосфата в виде $0,25 \text{ моль/дм}^3$ раствора пиррофосфата калия – медный электрод растворяется, отдавая 2 электрона, в одном пике (рис. 3,а), который имеет плечо, связанное с пассивацией поверхности монопиррофосфатом меди и ее оксидом. При обратном сканировании с анодной границей в области потенциалов восходящей ветви анодного пика не наблюдается гистерезис, а первый катодный пик отсутствует. Продукты растворения медного электрода восстанавливаются в виде двухступенчатой волны при потенциалах от $-0,6 \text{ В}$ до $-0,9 \text{ В}$ и от $-1,0 \text{ В}$ до $-1,1 \text{ В}$. Затем появляется более высокая волна при $-1,3 \div -1,5 \text{ В}$.

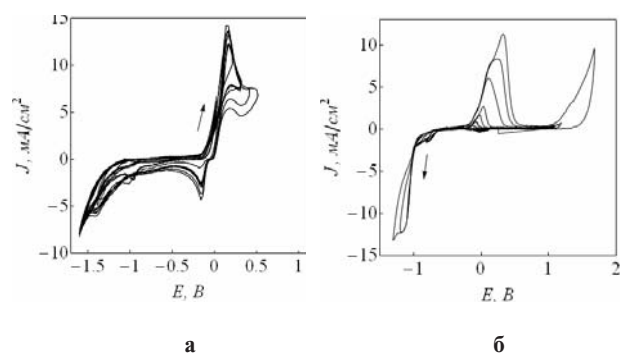


Рис. 3. ЦВА в системе $\text{Cu}^{2+}-\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ на медном (а) и платиновом (б) электродах

При увеличении анодной границы сканирования потенциалов при обратном сканировании наблюдается частичная реактивация процесса растворения медного электрода в области потенциалов его активного растворения при прямом ходе, а в катодной области – пик восстановления оксидов при потенциале $-0,16 \text{ В}$. Медь при этом не корродирует.

В присутствии ионов меди на платине (рис. 3,б) при сканировании в катодном направлении наблюдается сначала первый предельный

ток восстановления в районе потенциалов $-0,75 \div -1 \text{ В}$, затем второй – в районе потенциалов $-1,2 \div -1,3 \text{ В}$, которые соответствуют разряду ионов меди из моно- и дипиррофосфатных комплексов меди с присоединением двух электронов. Восходящая ветвь активного растворения слоя осажденной меди имеет 2 перегиба, соответствующих наличию еще двух близко расположенных пиков окисления меди. Высота первого анодного пика почти не увеличивается при увеличении границы катодного сканирования потенциалов, а окисление продолжается во втором пике, затем переходит в 3-й, после чего слой меди, осажденный в катодный период, снимается полностью, не успев за пассивироваться, как в случае с литым медным электродом.

В присутствии ионов аммония в пиррофосфатном электролите (рис. 4,а) для осаждения меди при сканировании в катодном направлении на платиновом электроде разряд ионов меди начинается с видимой скоростью при потенциалах положительнее примерно на 300 мВ , а высота предельных токов увеличивается. Осажденная медь растворяется более легко. Медь после первой катодной волны растворяется в первом анодном пике, затем он переходит во второй, в котором происходит основное растворения меди, осажденной в течение 2-х катодных волн. На ниспадающей ветви второго пика появляется плечо, которое совпадает по потенциалам с 3-м пиком в пиррофосфатном растворе. После 3-го пика медь успевает раствориться полностью.

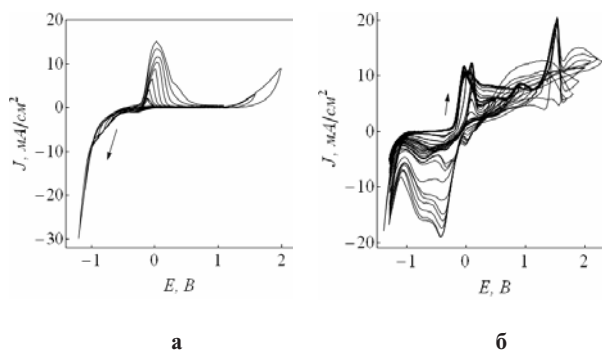


Рис. 4. ЦВА в системе $\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_4^+(\text{NH}_3) - \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ на платиновом (а) и медном (б) электродах

Медный электрод при анодном направлении сканирования потенциалов (рис. 4,б) начинает растворяться также с меньшим перенапряжением в виде комплексов, которые при обратном сканировании восстанавливаются при $-0,(2)3 \text{ В}$. После 2-х анодных пиков наступает область пассивации и затем транспассивного растворения с допустимой плотностью тока, которая в 1,7 раза превышает токи 2-х первых пиков. Область потенциалов начала последнего анодного пика соответствует потенциалам реактивации электрода.

Выводы

Таким образом, на катодных ветвях ЦВА в медьсодержащих монолигандных растворах наблюдаются 2 волны, соответствующие в аммиакатном растворе последовательному присоединению электронов, а в пирофосфатном — разряду меди из комплексов с различным координационным числом. В смешанном электролите наблюдаются волны, соответствующие, очевидно, последовательному разряду меди из аммиачных и смешанных комплексов. Первичное растворение меди в присутствии ионов аммония связано с последовательной отдачей электронов. При более положительных потенциалах в аммиакатных растворах наблюдается растворение меди с отдачей 2-х электронов, скорость которого в растворе хлорида аммония существенно ниже по сравнению с одноэлектронным окислением. В полилигандном электролите на анодных ветвях ЦВА присутствуют пики, соответствующие растворению меди и в аммиакатном, и в пирофосфатном электролитах. В области транспассивации медь растворяется с допустимой плотностью тока, которая в 1,7 раза превышает токи 2-х первых пиков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grujicic D., Pesic B.* Reaction and nucleation mechanisms of copper electrodeposition from ammoniacal solutions on vitreous carbon // *Electrochimica Acta.* — 2005. — № 50. — P.4426-4443.
2. *Vazquez-Arenas J., Lazaro I., Cruz R.* Electrochemical study of binary and ternary copper complexes in ammonia-chloride medium // *Electrochimica Acta.* — 2007. — № 52. — P.6106-6117.
3. *Nila C., Gonzfilez I.* The role of pH and Cu(II) concentration in the electrodeposition of Cu(II) in NH_4Cl solutions // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* — 1996. — № 401. — P.171-182.
4. *Darchen A., Drissi-Daoudi R., Irzho A.* Electrochemical investigations of copper etching by $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ in ammoniacal solutions // *Journal of Applied Electrochemistry.* — 1997. — № 27. — P.448-454.
5. *Электрохимическое растворение меди и ее сплавов в растворах различного состава технологических процессов регенерации отработанных травильных растворов : монография / Ларин В.Н., Хоботова Э.Б., Даценко В.В. и др. — Х.: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2009. — 204 с.*

Поступила в редакцию 3.07.2013