

УДК 541.138.3

© 1990 г.

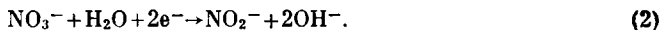
*А. В. Сокирко, Ю. И. Харкац***О ВОЗМОЖНОМ МЕХАНИЗМЕ УВЕЛИЧЕНИЯ ПРЕДЕЛЬНОГО ТОКА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ**

Проведен теоретический анализ взаимного влияния процессов осаждения ионов меди Cu^{2+} и восстановления анионов NO_3^- с учетом возможного образования $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Исследуется влияние концентрации ионов H^+ на скорость процесса осаждения $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

В работе [1] был экспериментально исследован процесс электроосаждения меди из подкисленных нитратных растворов и показано, что предельный ток реакции осаждения меди возрастает с ростом концентрации ионов водорода. В сервокислых растворах ток осаждения меди практически не зависит от pH раствора. В качестве возможного объяснения наблюдаемого эффекта в [1, 2] было указано, что он может быть обусловлен протеканием параллельной реакции восстановления ионов NO_3^- и взаимодействием двух указанных процессов за счет механизма диффузионно-миграционного сопряжения при подводе к электроду реагентов и отводе продуктов реакции.

В ряде работ [3–5] были теоретически проанализированы механизмы влияния процесса восстановления ионов NO_3^- при различных возможных схемах протекания этого процесса в кислых средах. В этих работах было показано, что при различных механизмах восстановления ионов NO_3^- должно наблюдаться влияние концентрации ионов H^+ на процесс осаждения меди. Это влияние может приводить как к увеличению, так и к уменьшению скорости осаждения меди, однако ускорение последнего процесса должно быть не очень значительным.

В настоящей работе рассматривается возможность протекания параллельного осаждения меди и восстановления ионов NO_3^- по схеме:



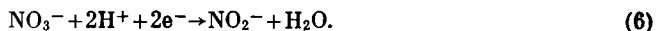
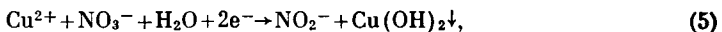
В случае когда концентрация ионов водорода в растворе не слишком велика, ионы H^+ , двигаясь к электроду из объема раствора, вступают в реакцию рекомбинации с анионами OH^- , получающимися в реакции (2) и двигающимися от электрода в объем раствора:



Будем считать, что катионы Cu^{2+} аналогично катионам H^+ , вступают в реакцию с ионами гидроксила, образуя нерастворимый гидроксид:

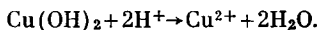


При достаточно больших концентрациях катионов H^+ и Cu^{2+} области протекания гомогенных реакций смещаются вплотную к электроду. Таким образом, можно говорить, что реакции (2)–(4) происходят у самой поверхности электрода, что позволяет их формально рассматривать как последовательные стадии ((2), (3) и (2), (4)) двух параллельных электродных реакций:



Для протекания реакции (6) необходимо, чтобы концентрация H^+ в объеме раствора была достаточно велика, так чтобы реакция (3) протекала у поверхности электрода. С другой стороны, концентрация H^+ не должна быть слишком большой, так чтобы не изменилась схема реакции восстановления NO_3^- . Лучшим способом экспериментального подтверждения схемы (1), (5), (8) явилось бы прямое обнаружение $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Укажем, что в описанных в [1, 2] экспериментах вещество $\text{Cu}(\text{OH})_2$ не наблюдалось, что было обусловлено использованием метода наложения гальваностатических импульсов малой длительности. Ток через систему пропускался в течение короткого промежутка времени, достаточного для образования некоторого количества $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Во время пауз между импульсами тока у электрода повышается концентрация ионов H^+ и происходит растворение гидроксида меди¹:

¹ Отметим, что $\text{Cu}(\text{OH})_2$ обладает каталитическими свойствами [6] по отношению к реакции диссоциации-рекомбинации воды, которые могут влиять на протекание реакций (2), (3) и (5).



В результате при прохождении в системе электрического тока на электроде могут протекать три параллельные реакции (1), (2), (5).

В первой реакции происходит обычное осаждение меди, а в двух других (2) и (5) восстанавливаются ионы NO_3^- в одном случае с участием ионов водорода, а в другом — с участием катионов.

Система электродиффузионных уравнений, описывающих параллельное протекание на электроде реакций (1), (2) и (5), дается уравнениями:

$$\frac{dc_1}{dx} + 2c_1 \frac{d\Psi}{dx} = \frac{i_1 L}{2FD_1 c^0} + \frac{i_2 L}{2FD_1 c^0} \equiv j_1, \quad (7)$$

$$\frac{dc_2}{dx} + c_2 \frac{d\Psi}{dx} = \frac{i_3 L}{FD_2 c^0} \equiv j_2, \quad (8)$$

$$\frac{dc_3}{dx} - c_3 \frac{d\Psi}{dx} = \frac{i_2 L}{2FD_3 c^0} + \frac{i_3 L}{2FD_3 c^0} \equiv j_3, \quad (9)$$

$$\frac{dc_4}{dx} - c_4 \frac{d\Psi}{dx} = \frac{-i_2 L}{2FD_4 c^0} - \frac{i_3 L}{2FD_4 c^0}, \quad (10)$$

$$2c_1 + c_2 = c_3 + c_4, \quad (11)$$

Здесь c_i — безразмерные концентрации ионов Cu^{2+} , H^+ , NO_3^- , NO_2^- соответственно, обезразмеренные на c^0 — концентрацию Cu^{2+} в растворе; D_i — соответствующие коэффициенты диффузии, i_1 , i_2 и i_3 — плотности токов реакций (1), (2) и (5) соответственно; $\Psi = FE/RT$ — безразмерный потенциал, L — толщина диффузионного слоя Нернста, F — число Фарадея, x — безразмерная координата ($0 \leq x \leq 1$), j_1 , j_2 , j_3 — безразмерные потоки соответствующих компонентов. Уравнение (11) описывает условие локальной электронейтральности. Ниже для простоты будем считать, что коэффициенты диффузии ионов NO_2^- и NO_3^- равны, т. е. $D_3 = D_4$.

В качестве граничных условий к системе (7)–(11) будем считать концентрации компонентов на границе диффузионного слоя ($x=1$) равными их объемным значениям, а потенциал равным нулю:

$$c_1(1)=1, \quad c_2(1)=k, \quad c_3(1)=2+k, \quad c_4(1)=0, \quad \Psi(1)=0, \quad (12)$$

где k — отношение концентрации H^+ к концентрации Cu^{2+} в перемешиваемой части раствора.

Выразим величины плотностей токов $i_{1,2,3}$ через $j_{1,2,3}$, используя определения безразмерных потоков (7)–(9):

$$i_1 = \frac{FD_2 c^0}{L} \left(2 \frac{D_1}{D_2} j_1 + j_2 - 2 \frac{D_3}{D_2} j_3 \right), \quad (13)$$

$$i_2 = \frac{FD_2 c^0}{L} \left(2 \frac{D_3}{D_2} j_3 - j_2 \right), \quad (14)$$

$$i_3 = \frac{FD_2 c^0}{L} j_2. \quad (15)$$

Отметим, что диффузионно-миграционный транспорт ионов, описываемый системой уравнений (7)–(11), учитывает как взаимное влияние потоков различных компонентов друг на друга за счет эффекта электромиграции, так и связи, налагаемые на концентрации компонентов стехиометрией реакций (1), (2) и (5).

Чтобы отчетливее увидеть роль стехиометрических ограничений, допустим, что в системе имеется избыток фоновое электролита, так что электромиграцией можно пренебречь ($d\Psi/dx \approx 0$). В этом случае профили концентраций всех компонентов линейны, а безразмерные потоки в режиме предельных токов по соответствующим компонентам совпадают со зна-

чениями безразмерных концентраций этих компонентов в объеме раствора.

В предельном случае, когда концентрация ионов водорода в объеме раствора пренебрежимо мала, ток реакции (2) i_2 стремится к нулю. При этом формально ток реакции (1) i_1 , как следует из соотношения (13), с учетом того, что концентрации $c_1(1)$ и $c_3(1)$ связаны соотношениями (11) и (12), становится отрицательным. Физически это обусловлено тем, что ионы Cu^{2+} не могут подходить к электроду, а вступают в реакцию (3) еще не доходя до электрода. Такого рода реакции, протекающие внутри диффузионного слоя, были проанализированы в [5, 7]. По мере увеличения концентрации ионов H^+ в растворе область, где протекает реакция (4), приближается к поверхности электрода; начиная с некоторой концентрации H^+ ток i_1 становится положительным (т. е. на электроде начинает протекать реакция (5)) и линейно возрастает с ростом k , т. е. с ростом концентрации H^+ .

Таким образом, возрастание тока осаждения меди при увеличении концентрации ионов водорода в этом специфическом (избыток фонового электролита) случае можно наглядно объяснить тем, что с ростом концентрации ионов H^+ увеличивается скорость процесса (2), на который расходуется все большее количество ионов NO_3^- , и как следствие этого замедляется реакция (5). При этом уменьшается потребление меди в процессе (5) и появляется возможность увеличения скорости осаждения меди в процессе (1).

Формулы (13)–(15) позволяют в условиях избытка фонового электролита теоретически вычислить предельные токи реакций (1), (5) и (6), скорость которых можно измерить экспериментально. Система электродиффузионных уравнений (7)–(11) с граничными условиями (12) была решена в [4], где были получены в параметрическом виде зависимости $c_l(x)$ и в неявном виде зависимость $\Psi(x)$.

В рассматриваемой системе трех электродных реакций (1), (2) и (5) в принципе возможен переход к режиму предельного тока по каждому из компонентов c_1 , c_2 и c_3 . Каждое из условий

$$c_l(0) = 0, \quad l = 1, 2, 3 \quad (16)$$

накладывает определенную связь на допустимые значения безразмерных токов реакций $I_l = i_l L / F D_2 c^0$ и безразмерных потоков j_l .

Каждому из условий (16) соответствует в трехмерном пространстве $j_1 \geq 0, j_2 \geq 0, j_3 \geq 0$ некоторая поверхность, и всем допредельным режимам протекания реакций $c_l(0) > 0$ соответствует область, ограниченная этими поверхностями. Условиям режима предельного тока одновременно по двум компонентам соответствует кривая пересечения двух поверхностей, соответствующих условиям $c_m(0) = 0$ и $c_n(0) = 0$. Отметим, что одновременное выполнение условий предельного тока по компонентам 1 и 2, т. е. $c_1(0) = 0$ и $c_2(0) = 0$, влечет за собой в силу условия электронейтральности обращение в нуль величин $c_3(0) = 0$ и $c_4(0) = 0$, что соответствует режиму «полностью предельного тока». Дополнительные ограничения на область стационарного протекания процесса следуют из условий $I_l \geq 0$, из которых, как нетрудно убедиться, вытекают неравенства $j_l \geq 0$.

Условия $c_1(0) = 0$ и $c_2(0) = 0$ с помощью решений системы (7)–(11) [4] могут быть представлены в параметрическом виде соотношениями

$$j_1 = \left\{ 3 + 2k - 2(2 + k) \left[\frac{2k - 3J}{4 + 2k} \right]^{\frac{2+J}{4+3J}} \right\} / (1 + J), \quad (17)$$

$$j_1 = \left\{ 3 + 2k - 1,5(2 + k) \left[\frac{3J - 2k}{1,5J(2 + k)} \right]^{\frac{2+J}{4+3J}} \right\} / (1 + J), \quad (18)$$

соответственно, где $j_2 = J j_1$. Определяемые уравнениями (17) и (18) поверхности в пространстве j_1, j_2, j_3 являются цилиндрическими (не зави-

сят от значения j_3) и пересекаются по вертикальной прямой $j_1=3$, $j_2=2k$ (рисунок).

Условию $I_1 \geq 0$ соответствует в пространстве j_1, j_2, j_3 , область под плоскостью, уравнение которой следует из (13):

$$j_3 = j_1/\eta + j_2/\nu, \quad (19)$$

где $\eta = D_3/D_1$ и $\nu = 2D_3/D_2$. Условию $I_2 \geq 0$ соответствует в пространстве j_1, j_2, j_3 область над плоскостью, уравнение которой следует из (14):

$$j_3 = j_2/\nu. \quad (20)$$

Условию $I_3 \geq 0$ соответствует $j_2 \geq 0$. Приведенные условия определяют область, имеющую клинообразную форму с двумя искривленными боковыми поверхностями (рисунок).

Наиболее сложный вид имеет поверхность, определяемая условием $c_3(0)=0$. Она может быть представлена в параметрическом виде соотношениями:

$$j_1 = A(1 - e^{\Psi_0}) + B(1 - e^{\lambda\Psi_0}), \quad (21)$$

$$j_2 = Jj_1, \quad (22)$$

$$j_3 = \frac{(2+k)j_1}{B \frac{\lambda}{\lambda-1} (1 - e^{(\lambda-1)\Psi_0}) - A\Psi_0}, \quad (23)$$

где

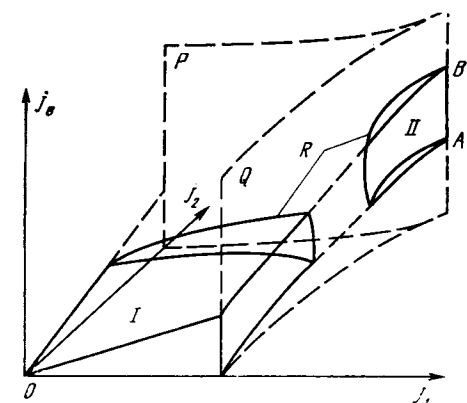
$$A = \frac{6(2+k)}{4+3J}, \quad B = \frac{2k-3J}{(4+3J)(1+J)}, \quad \lambda = -\frac{2(1+J)}{2+J}, \quad (24)$$

и переменными параметрами служат J и Ψ_0 ($0 < J < \infty$; $-\infty < \Psi_0 < 0$).

Исследование показывает, что поверхность $c_3(0)=0$ пересекается сложным образом с указанной клинообразной областью, так что результирующая область допустимых потоков j_1, j_2, j_3 , удовлетворяющих всем

приведенным выше шести условиям $c_l(0) \geq 0$ и $I_l \geq 0$ ($l=1, 2, 3$), является в общем случае двухсвязной (рисунок). Отметим, что существование двухсвязных областей допустимых потоков (токов) для случая двух параллельных электродных процессов было показано в [4]. Физический реализуемой области стационарности протекания процессов (1), (2) и (5) при монотонном возрастании токов I_1, I_2, I_3 или потоков j_1, j_2, j_3 соответствует показанная на рисунке область I , примыкающая к началу координат.

При увеличении концентрации ионов водорода в объеме раствора, т. е. при росте параметра k , происходит деформация допустимых областей. Как следует из формул (17) и (18), она сводится в первую очередь к растяжению клинообразной области вдоль оси j_2 и увеличению расстояния между участками поверхностей $c_2(0)=0$ и $c_3(0)=0$, находя-



Расположение областей, допустимых для физической реализации в пространстве потоков j_1, j_2, j_3 . Линия AB соответствует состоянию полностью предельного тока. P — поверхность, соответствующая условию $c_2(0)=0$; Q — поверхность, соответствующая условию $c_1(0)=0$; R — поверхность, соответствующая условию $c_3(0)=0$

щимися внутри клинообразной области и ограничивающими область I . Это должно приводить к увеличению предельного тока восстановления i_t при росте концентрации ионов H^+ .

В частности, в режиме полностью предельного тока по всем трем

сортам ионов $c_1(0) = c_2(0) = c_3(0)$, соответствующего отрезку AB на рисунке, зависимости I_1 от k даются соотношением

$$I_1 = 3/\eta + 2k - j_s/\nu,$$

где $2k \leq j_s/\nu \leq 3/\eta + 2k$.

Таким образом, проведенный анализ показал, что в рассматриваемой системе должны реализоваться эффекты, близкие по своей природе к эффекту экзальтации миграционного тока. Особенность рассматриваемых процессов заключается в том, что здесь имеет место «конкурирующая экзальтация» токов — ток осаждения меди возрастает с ростом концентрации (или потока) ионов водорода, участвующих в реакции восстановления ионов NO_3^- , тем самым уменьшая скорость процесса (5).

Проведенный анализ позволяет качественно объяснить наблюдаемое в [1, 2] увеличение предельного тока осаждения меди с ростом концентрации H^+ . Для количественной проверки развитой теории было бы желательно поставить эксперимент в избытке фоновой электролита с контролем всех продуктов реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуревич Ю. Я., Донченко М. И., Мотронюк Т. И. и др. // Электрохимия. 1989. Т. 25. С. 784.
2. Антропов Л. И., Донченко М. И., Мотронюк Т. И. // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по электрохимии. М.: ВИНТИ, 1988. Т. 1. С. 246.
3. Сокирко А. В., Харкац Ю. И. // Электрохимия. 1989. Т. 25. С. 1299.
4. Сокирко А. В., Харкац Ю. И. // Электрохимия. 1989. Т. 25. С. 1306.
5. Сокирко А. В., Харкац Ю. И. // Электрохимия. 1990. Т. 26. С. 36.
6. Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В., Гнусин Н. П. // Успехи химии. 1988. Т. 57. С. 1403.
7. Сокирко А. В., Харкац Ю. И. // Электрохимия. 1989. Т. 25. С. 34.

Институт электрохимии им. А. Н. Фрумкина
Академии наук СССР, Москва

Поступила в редакцию
29.12.88