

О.Л. СМИРНОВА, канд. техн. наук, доц., НТУ “ХПИ”,
Ю.Л. КУТЕНКО, студ., НТУ “ХПИ”,
А.С. КОВАЛЬЧУК, студ., НТУ “ХПИ”,
О.Л. МАТРУНЧИК, студ., НТУ “ХПИ”

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В КИСЛЫХ ТИОКАРБАМИДНО-ЦИТРАТНЫХ РАСТВОРАХ

В работе рассмотрены электродные процессы на меди в тиокарбамидных растворах в присутствии цитратной кислоты. Установлено образование комплексных соединений меди (I) в указанных растворах, изучены основные кинетические закономерности процессов, показано влияние органических веществ, их концентраций и режима поляризационных исследований на скорость реакций.

Ключевые слова: анод, растворение, катод, восстановление, медь, тиокарбамид, цитратная кислота, концентрация, потенциал, плотность тока.

Введение. Медь является одним из важнейших металлов, известных человечеству с древних времён, и в настоящее время занимает второе место (после алюминия) по объёму промышленного производства. Она обладает уникальными свойствами и является основным компонентом многих сплавов, характеризующихся хорошей электропроводностью, пластичностью, прочностью и коррозионной стойкостью. В гальванотехнике популярны покрытия медью и её сплавами. Медь играет важную роль во многих биохимических процессах, протекающих в организме, и является индикатором некоторых заболеваний. Электрохимические процессы на металлах подгруппы меди в тиокарбамидных растворах до настоящего времени ограничивались вопросами переработки рудных концентратов [1].

Электролиты на основе комплексов меди (II) с органическими кислотами широкого промышленного применения пока не нашли. Они обычно позволяют осаждать медь в сравнительно узком интервале плотностей тока и не отличаются стабильностью в работе [2].

Целью данной работы было изучение кинетики электродных реакций, протекающих на меди в растворах тиокарбамида в присутствии цитратной кислоты.

Введение в тиокарбамидные электролиты цитратной кислоты способствует стабилизации растворов, а её общеизвестное активное биологическое

© О.Л. Смирнова, Ю.Л. Кутенко, А.С. Ковальчук, О.Л. Матрунчик, 2014

действие позволяет расширить диапазон практического использования изучаемых электрохимических процессов.

Методика проведения эксперимента.

Электродные процессы изучали в стандартной электрохимической ячейке типа ЯСЭ-2. В качестве электрода сравнения использовали хлоридно-серебряный электрод. Значения электродных потенциалов пересчитывали относительно водородного электрода. Вспомогательным служил платиновый электрод (марка Пл 99,9) с поверхностью 2 см^2 . Рабочие электроды были изготовлены из меди марки ММ и представляли собой пластинки с рабочей поверхностью 1 см^2 . Перед экспериментом поверхность электродов тщательно обезжировали и химически активировали в стандартных растворах. Поляризационные измерения осуществляли с помощью импульсного потенциостата ПИ 50-1.1 с программатором ПР-8. Изменения тока и напряжения фиксировали на самопишущем приборе ЛКД-4. Величину силы электрического тока соотносили с рабочей площадью поверхности исследуемого образца металла.

Результаты эксперимента и их обсуждение.

В растворах тиокарбамида медь образует достаточно устойчивые комплексные соединения [3]. В избытке реагента ионы меди (II) восстанавливаются до ионов меди (I). Цитратная кислота образует с Cu (II) различные комплексы в зависимости от pH среды. В кислой среде комплексообразование идет по карбоксильным группам. Поэтому при анодной поляризации меди в нейтральных и кислых тиокарбамидных растворах наблюдается её электрохимическое растворение, в котором важную роль играет состав применяющегося электролита и концентрация его компонентов.

На рис. 1 представлены анодные поляризационные зависимости, снятые на медном электроде в 0,05 – 0,2 молярных растворах цитратной кислоты. Как видно из графиков, с увеличением концентрации кислоты скорость растворения меди увеличивается, а стационарный потенциал меди в данном случае сдвигается в область отрицательных значений от 0,215 В до 0,125 В.

В 0,1 молярном растворе тиокарбамида (pH = 5,5) смещение потенциала меди от стационарного значения $-0,295 \text{ В}$ сопровождается незначительным переходом меди в раствор и малыми плотностями тока ($0,1 - 0,3 \text{ мА/см}^2$), т.е. активного растворения меди в данном случае (кр. 1, рис. 2) не наблюдается.

Однако присутствие в растворе одновременно и цитратной кислоты, и тиокарбамида при pH = 2,5 резко изменяет характер поляризационной кривой растворения меди (кр. 2, рис. 2).

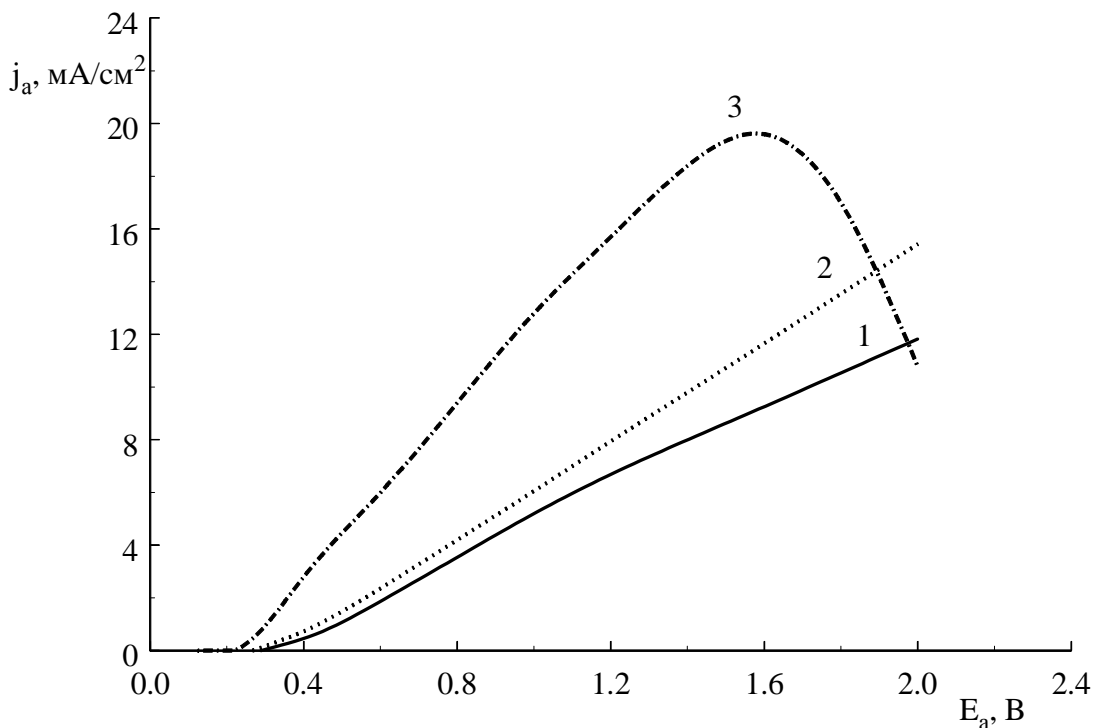


Рис. 1 – Анодные потенциодинамические зависимости, снятые на медном электроде при $v_p = 10^{-2}$ В/с в растворах $C_6H_8O_7$ с концентрацией (моль/дм³): 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,2.

Регистрируемый стационарный потенциал медного электрода равен – 0,3 В. Смещение потенциала электрода под током приводит к плавному увеличению плотности тока. При потенциале +0,75 В достигается предельная анодная плотность тока, равная 3,5 мА/см². При дальнейшей поляризации электрода анодная плотность тока снова растёт. Перегиб кривой свидетельствует об изменении характера анодного процесса и смене протекающих электрохимических реакций. Первый участок (до $j_{пр.}$) указывает на ионизацию меди с образованием $Cu(I)$, а второй (после $j_{пр.}$) – на дальнейшее окисление до $Cu(II)$. Увеличение концентрации меди в электролите существенно не влияет на вид поляризационной зависимости, однако смещает потенциалы в сторону положительных значений (кр.3, рис. 2).

Влияние скорости развертки потенциала на кинетику анодных реакций на меди показана на рис. 3, из которого следует, что с ростом скорости изменения потенциала анодная плотность тока пропорционально увечивается, а потенциал достижения предельной плотности тока по реакции $Cu - e \rightarrow Cu^+$ равномерно смещается в область положительных значений. Зависимость предельных плотностей тока ионизации меди с образованием комплексов $Cu(I)$ от режима (скорости) поляризации при построении имеет линейный вид. Это указывает на то, что скорость растворения меди, прежде всего, ли-

митируется концентрационными ограничениями, которые могут быть связаны и со стадией диффузии, и со стадией химической реакции.

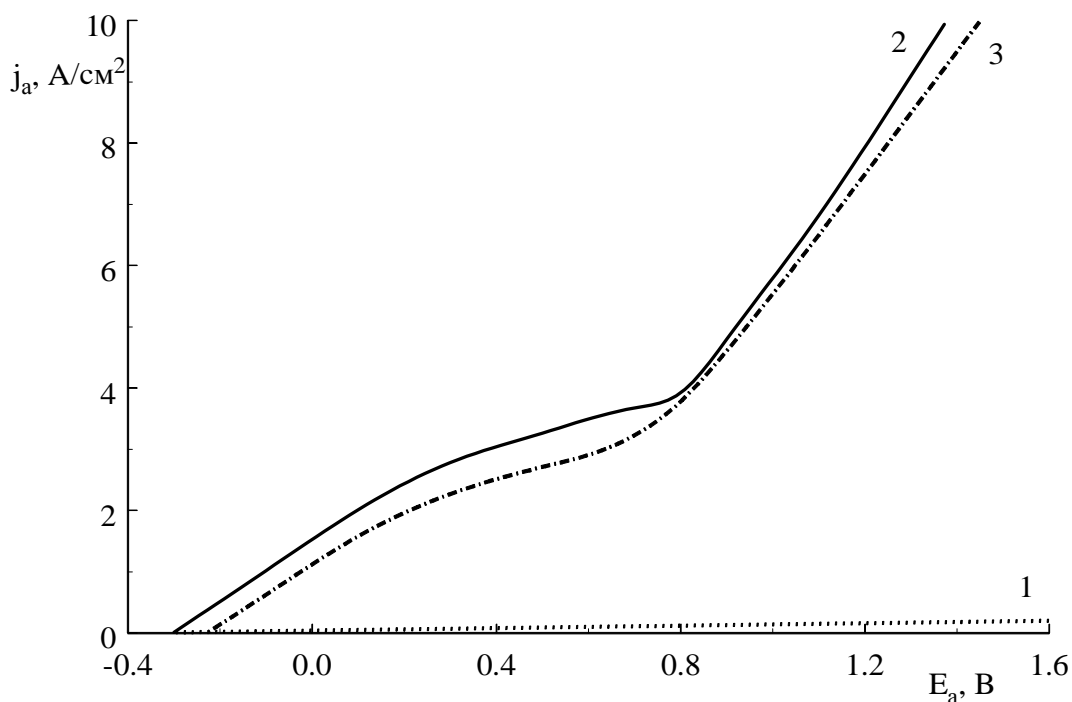


Рис. 2 – Анодные потенциодинамические зависимости, снятые на медном электроде при $v_p = 10^{-2}$ В/с в растворах: 1 – 0,1 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$; 2 – 0,1 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 0,1 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$; 3 – 0,25 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 0,1 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 1 г/дм³ Cu (мет.).

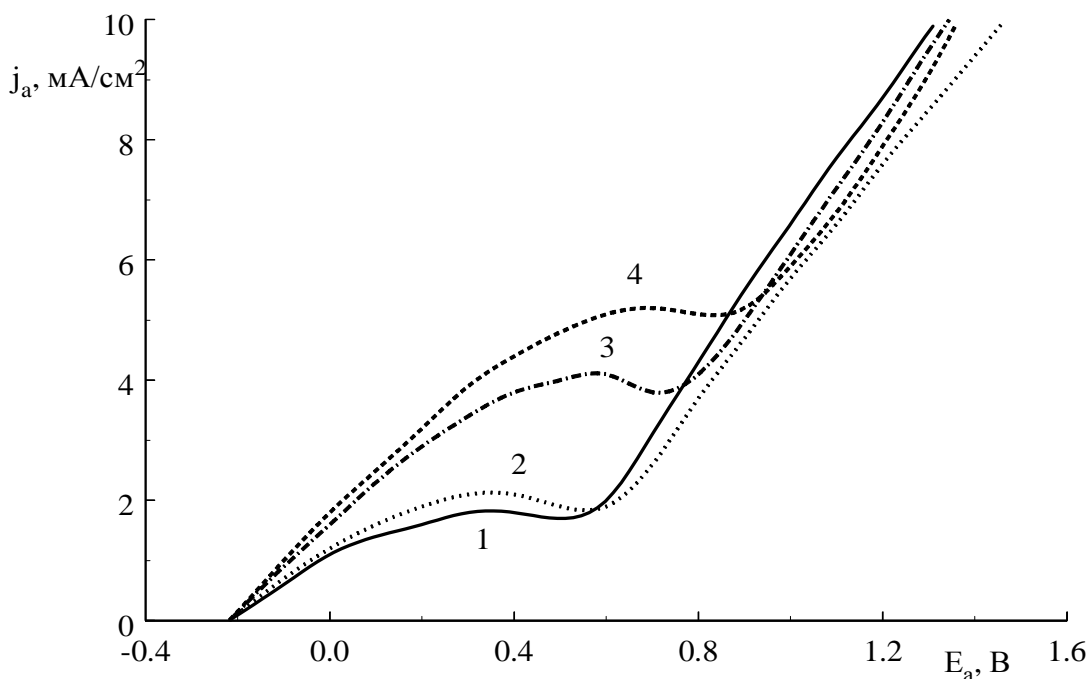


Рис. 3 – Анодные потенциодинамические зависимости, снятые на меди в растворе, содержащем: 0,25 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 0,1 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 1 г/дм³ Cu (мет.), с различной скоростью развёртки потенциала (v_p): 1 – $0,5 \cdot 10^{-2}$ В/с; 2 – $1 \cdot 10^{-2}$ В/с; 3 – $0,5 \cdot 10^{-1}$ В/с; 4 – $1 \cdot 10^{-1}$ В/с.

Увеличение концентрации тиокарбамида в кислом цитратном электролите (кр. 1, рис. 4) приводит к росту скорости анодной реакции за счет комплексообразования для ионов меди. С увеличением скорости снятия поляризационных кривых (кр. 2, рис. 4) скорость процесса закономерно растет.

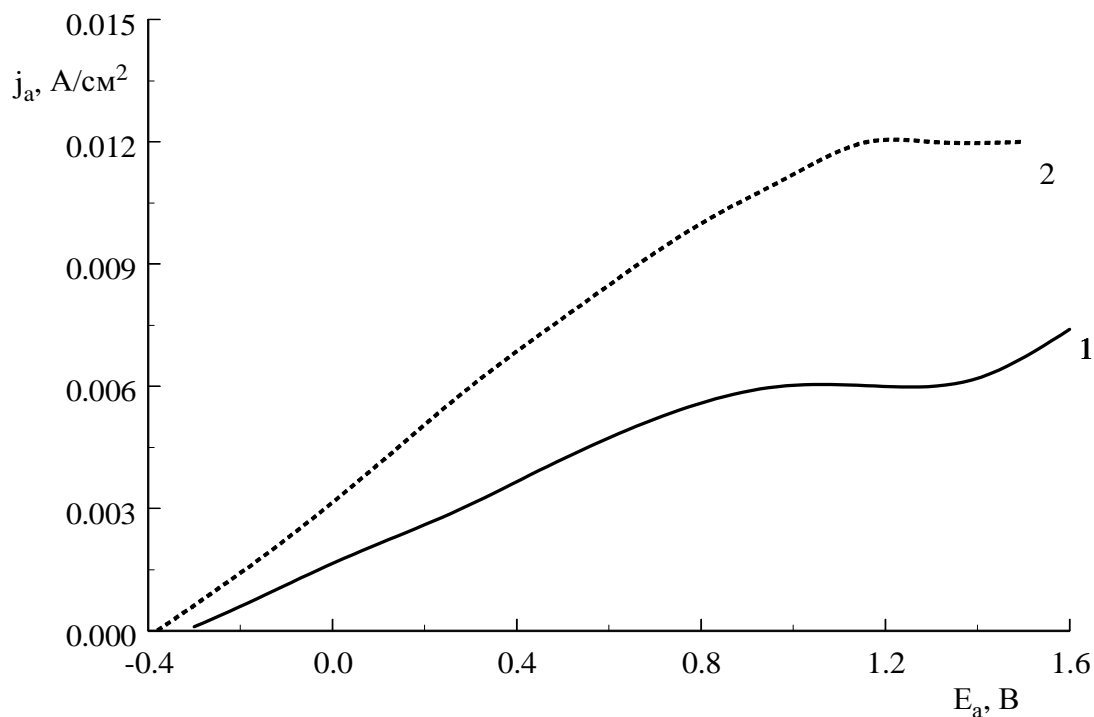


Рис. 4 – Анодные потенциодинамические зависимости, снятые на меди в кислом тиокарбамидно-цитратном электролите, содержащем 0,25 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 0,1 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, при разных скоростях развертки потенциала (v_p): 1 – 10^{-2} В/с ; 2 – 10^{-1} В/с.

Растворение меди в гальваностатическом режиме (рис. 5) протекает достаточно стабильно, т.к. анодный потенциал электрода при поляризации токами ниже предельной плотности тока сохраняет устойчивое значение в течение заданного времени.

Анодный выход по току при этом составляет 78 – 98 %, причем максимальные значения выхода по току достигаются при плотностях тока, приближающихся к предельной плотности тока. Полученные значения для выхода по току соответствуют образованию в растворе ионов одновалентной меди.

В целом анодное растворение меди в кислых тиокарбамидно-цитратных растворах, как показала графоаналитическая обработка поляризационных кривых, подчиняется закономерностям смешанной кинетики.

Интерпретация кр. 2 (рис. 2) в координатах электрохимической кинетики показала, что существует начальный прямолинейный участок, из которого

можно рассчитать коэффициент b уравнения Тафеля и число электронов z , принимающих участие в реакции. Рассчитанные значения равны: $b = 0,55$ В и $z = 0,89$. Округляя z до 1, получаем, что медь растворяется с отдачей одного электрона. А это значит, что в растворе образуются комплексы меди (I) типа $[\text{Cu}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_2(\text{H}_2\text{O})]^+$.

Также получены значения плотности тока обмена анодной реакции $j_o = 6,73 \cdot 10^{-6}$ А/см² и коэффициент переноса заряда $\beta = 0,12$.

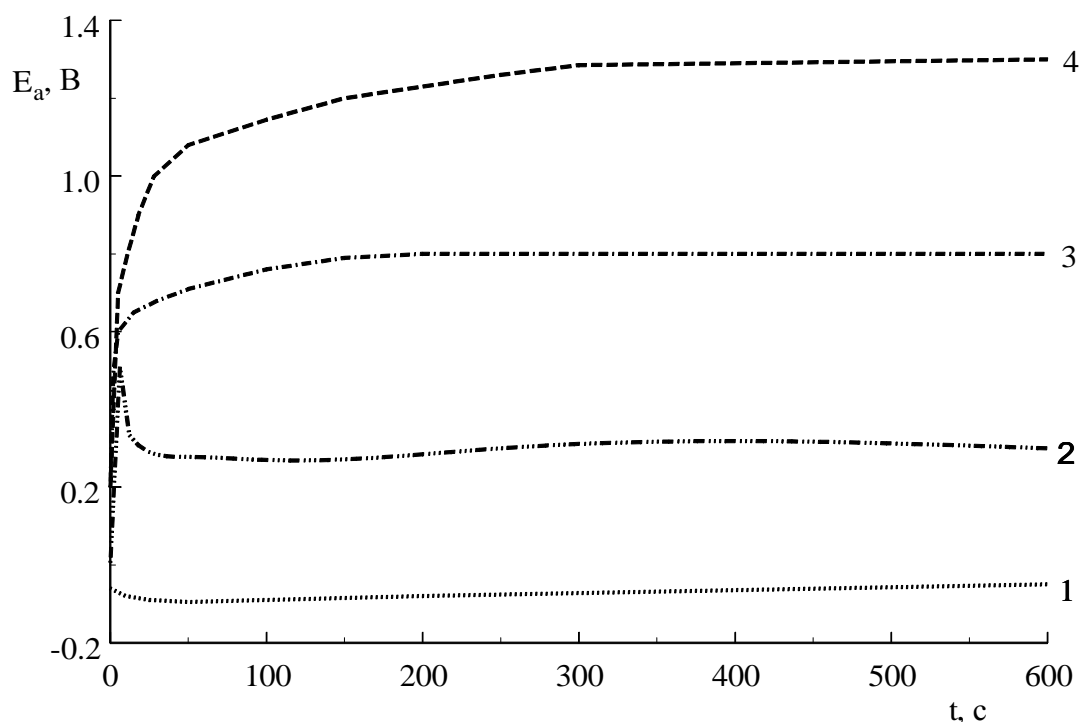


Рис. 5 – Анодные хронопотенциограммы, снятые на меди в растворе, содержащем 0,25 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 0,1 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ при постоянной плотности тока: 1 – 2 А/см², 2 – 4 мА/см², 3 – 6 мА/см², 4 – 8 мА/см².

На рис. 6 представлены катодные поляризационные зависимости, полученные в одном из рассматриваемых растворов, содержащих медь в виде комплексных соединений.

Стационарный потенциал меди равен $-0,2$ В.

Кривые имеют характерный перегиб, делящий зависимости на два участка. Первый из них отвечает восстановлению ионов меди путем разряда комплексных катионов $[\text{Cu}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_2(\text{H}_2\text{O})]^+$, а второй – совместному выделению на катоде меди и водорода.

При увеличении скорости развертки потенциала скорость катодной реакции, как и в случае анодной реакции для меди, увеличивается.

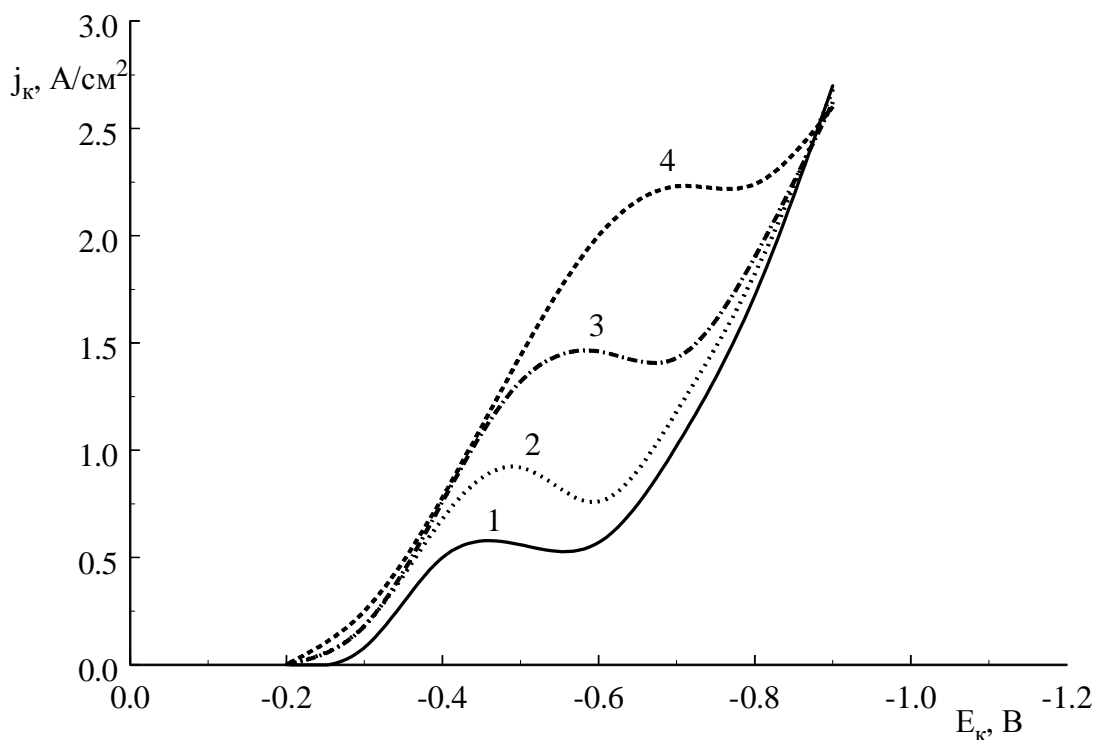


Рис. 6 – Катодные потенциодинамические зависимости, снятые на меди в растворе, содержащем: 0,25 М $C_6H_8O_7$, 0,1 М $CS(NH_2)_2$, 1 г/дм³ Cu (мет.), с различной скоростью развёртки потенциала (v_p): 1 – $0,5 \cdot 10^{-2}$ В/с; 2 – $1 \cdot 10^{-2}$ В/с; 3 – $0,5 \cdot 10^{-1}$ В/с; 4 – $1 \cdot 10^{-1}$ В/с.

Выводы:

Таким образом, в кислых тиокарбамидно-цитратных растворах скорость анодного растворения меди зависит от концентраций двух компонентов – тиокарбамида и цитратной кислоты.

Первой стадией анодного процесса является реакция ионизации меди с отдачей одного электрона. Медь образует с тиокарбамидом устойчивые комплексные соединения, в которых она одновалентна, а цитратная кислота способствует их лучшей растворимости и стабильности раствора электролита. Выделения кислорода при низких значениях тока не происходит, так как поверхность меди находится в активном состоянии.

Восстановление комплексов меди при катодном процессе протекает при тех же равновесных потенциалах, что и при анодном для растворения меди. Отрицательное значение потенциала меди относительно нормального водородного электрода указывает на то, что медь присутствует в растворе в виде комплексов. Влияние скоростного режима при получении потенциодинамических зависимостей на скорость протекания электродных реакций напрямую указывает на то, что анодные и катодные процессы лимитируются концентрационными ограничениями на границе фаз электрод – электролит.

Список литературы: 1. Бек Р.Ю. Исследование электроосаждения золота, серебра и меди из тиомочевинных и цианистых электролитов на обновляемом электроде: автореф. дис. на соискание уч. степени докт. хим. наук: спец. 02.00.05 “Электрохимия” / Р.Ю. Бек. – М., 1978. – 32 с. 2. Пурин Б.А. Комплексные электролиты в гальванотехнике / [Б.А. Пурин, В.А. Цера, Э.А. Озола, И.А. Витиня]. – Рига: Лиесма, 1978. – 264 с. 3. Подчайнова В.Н. Аналитическая химия меди / В.Н. Подчайнова, Л.Н. Симонова. – М.: Наука, 1990. – 280с.

References: 1. Beck R.Y. Research of electroprecipitation of gold, silver and copper into thiourea and cyanide electrolytes on update electrode: syn. dis. for the degree of doc. of chem. sciences: special. 02.00.05 "Electrochemistry" / R.Y. Beck. – Moscow, 1978. – 32 p. 2. Purine B.A. Complex electrolytes in electroplating / [B.A. Purine, V.A. Cera, E.A. Ozola, I.A. Vitinya]. – Riga: Liesma, 1978. – 264 p. 3. Podchaynova V.N. Analytical chemistry of copper / V.N. Podchaynova, L.N. Simonova. – Moscow: Science, 1990. – 280 p.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 14.05.14

УДК 621.357.7

Электродные процессы на медном электроде в кислых тиокарбамидно-цитратных растворах / О.Л. СМІРНОВА, Ю.Л. КУТЕНКО, А.С. КОВАЛЬЧУК, О.Л. МАТРУНЧИК // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 135 – 142. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.

В роботі розглянуто електродні процеси на міді в тиокарбамидних розчинах в присутності цитратної кислоти. Встановлено утворення комплексних сполук міді (I) в указаних розчинах, вивчено основні кінетичні закономірності процесів, показано вплив органічних речовин, їх концентрацій і режиму поляризаційних досліджень на швидкість реакцій.

Ключові слова: анод, розчинення, катод, відновлення, мідь, тиокарбамид, цитратна кислота, концентрація, потенціал, густина струму.

UDC 621.357.7

Electrode processes on copper electrode in acidic thiourea-citrate solution / O.L. SMIRNOVA, Y.L. KUTENKO, A.S. KOVALCHUK, O.L. MATRUNCHIK // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 135 – 142. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0821.

This work considers the electrode processes on copper in thiourea solutions in the presence of citrate acid. Established the formation of complex compounds of copper (I) in the indicated solutions, studied basic kinetic regularities of processes, showed the influence of organic compounds, their concentration and mode polarization research on the reaction rate.

Keywords: anode, dissolution, cathode, reduction, copper, thiourea, acid citrate, concentration, potential, current density.