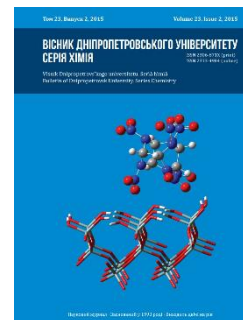




Вісник Дніпропетровського університету. Серія хімія
Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

p-ISSN 2306-871X, e-ISSN 2313-4984
journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 541.13

EFFECT OF ACRYLONITRILE ON THE ELECTRODE PROCESSES INVOLVING COPPER CATIONS

Viktor F. Vargalyuk, Volodymyr A. Polonsky, Olga S. Kramska*, Anatoly I. Shchukin
Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 72 Gagarin Ave., Dnipropetrovsk 49010, Ukraine

Received 29 October 2015; revised 22 December 2015; accepted 22 December 2015, available online 17 March 2016

Abstract

Based on the results of cyclic voltammetry and study of deposits morphology, it has been shown that acrylonitrile does not have significant effect on the mechanism of $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$ reaction. This distinguishes acrylonitrile from the unsaturated polyfunctional organic substances (acrylic acid, acrylamide) which forms stable complexes with Cu^{2+} ions. Acrylonitrile just inhibits cathodic process by adsorbing on the surface of electrode thus blocking its active sites. But the presence of acrylonitrile significantly changes the mechanism of the anodic process. It has been found that acrylonitrile interacts with surface copper atoms thus forming thermodynamically stable $[\text{Cu} \pi\text{-AN}]^0$ π -complexes. Ionization potential of these π -complexes is more negative if compare to copper atoms. As the result acceleration of anodic process takes place in the low polarization area. However, since the chemisorption is a slow process the presence of acrylonitrile mainly affects dissolution of the first surface layers of copper atoms. Further ionization of copper atoms runs out directly and requires higher polarization.

Keywords: copper electrodeposition; anodic processes; acrylonitrile; cyclic voltammetry.

ВПЛИВ АКРИЛОНІТРИЛУ НА ЕЛЕКТРОДНІ ПРОЦЕСИ ЗА УЧАСТІ КАТІОНІВ КУПРУМУ

Віктор Ф. Варгалюк, Володимир А. Полонський, Ольга С. Крамська*, Анатолій І. Щукін

Дніпропетровський національний університет імені Олесь Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпропетровськ 49010, Україна

Анотація

На основі аналізу результатів кінетичних вимірювань та дослідження морфології осадів, показано, що на відміну від поліфункціональних ненасичених органічних речовин, здатних утворювати стійкі комплекси з іонами Cu^{2+} (акрилова кислота, акриламід), акрилонітрil суттєво не впливає на механізм реакції $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$. Він лише гальмує катодний процес за рахунок адсорбції на поверхні електрода та блокування його активних центрів. Механізм анодного процесу змінюється істотноше. Встановлено, що акрилонітрil взаємодіє з поверхневими атомами міді, утворюючи термодинамічно стійкі π -комплекси $[\text{Cu} \pi\text{-AN}]^0$. За рахунок того, що потенціал іонізації цих π -комплексів більш від'ємний, ніж у атомів міді, спостерігається прискорення анодного процесу в області малих поляризацій. Однак вплив акрилонітрil обмежується в основному розчиненням першого поверхневого шару міді внаслідок малої швидкості процесу хемосорбції. Подальше розчинення міді відбувається безпосередньо та потребує більшої поляризації.

Ключові слова: електроосадження міді; анодні процеси; акрилонітрil; циклічна вольтамперометрія.

ВЛИЯНИЕ АКРИЛОНИТРИЛА НА ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ КАТИОНОВ МЕДИ

Виктор Ф. Варгалюк, Владимир А. Полонский, Ольга С. Крамская*, Анатолий И. Щукин

Днепропетровский национальный университет имени Олесь Гончара, просп. Гагарина, 72, Днепропетровск 49010, Украина

Аннотация

На основе анализа результатов кинетических измерений и исследования морфологии осадков показано, что в отличие от полифункциональных ненасыщенных органических веществ, способных образовывать устойчивые комплексы с ионами Cu^{2+} (акриловая кислота, акриламид), акрилонитрил существенно не влияет на механизм реакции

*Corresponding author: tel.: +380502772714; e-mail address: olga010585@gmail.com

© 2015 Oles Honchar Dnipropetrovsk National University

doi: 10.15421/081514

$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$. Он лишь тормозит катодный процесс за счет адсорбции на поверхности электрода и блокирования его активных центров. Механизм же анодного процесса изменяется существенно. Установлено, что акрилонитрил взаимодействует с поверхностными атомами меди, образуя термодинамически устойчивые π -комплексы $[\text{Cu} \pi\text{-AN}]^0$. За счет того, что потенциал ионизации этих π -комплексов более отрицательный чем у атомов меди наблюдается ускорение анодного процесса в области малых поляризаций. Однако влияние акрилонитрила ограничивается в основном растворением первого поверхностного слоя меди вследствие малой скорости процесса хемосорбции. Дальнейшее растворения меди происходит непосредственно и требует большей поляризации.

Ключевые слова: электроосаждение меди; анодные процессы; акрилонитрил; циклическая вольтамперометрия.

Вступ

В электроліті для осадження мідних покриттів певного функціонального призначення як правило вводять речовини, що утворюють комплексні сполуки з іонами міді. В окрему групу серед таких речовин можна виділити органічні сполуки, які містять подвійний C=C-зв'язок, наприклад, акрилова кислота, акриламід, аліловий спирт тощо, механізм дії яких вивчався у роботах [1–3]. Вплив таких речовин на процес електровідновлення катіонів Cu^{2+} , а також на структуру осаджуваних покриттів пов'язують з утворенням стійких π -комплексів катіонів Cu^+ з ненасиченими органічними речовинами. Однак у роботі [4] авторами було висловлено припущення, що наявність подвійного зв'язку в органічній молекулі є важливою, але недостатньою умовою для того, щоб комплексотворення з проміжними частинками суттєво змінило механізм електродної реакції.

Дана робота присвячена дослідженню впливу акрилонітрилу на електродні процеси за участю катіонів Cu^{2+} та Cu^+ . Принципова відмінність цього представника ненасичених органічних речовин від вже досліджених обумовлена відсутністю функціональної групи, здатної зв'язувати вихідну форму реагенту, тобто – катіони Cu^{2+} .

Методика дослідження

Кінетичні вимірювання проводилися в потенціостатичному режимі за допомогою потенціостата ПІ-50-1. Потенціали задавалися від програматора ПР-8. Зміни потенціалу та струму реєстрували за допомогою двоканального USB-осцилографа ВМ8020 в режимі самописця. Використовували скляну трьохелектродну комірку об'ємом 50 мл. Робочий та допоміжний електроди – платинові, електродом порівняння слугував хлорсрібний напівелемент, розміщений у 3 М розчині калій хлориду та під'єднаний до електрохімічної комірки за допомогою капіляру Луггіна. Усі потенціали, наведені у роботі, відраховуються відносно хлорсрібного електроду. Дослідження проводилися при температурі $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

Базовий робочий розчин містив: 0.1 М CuSO_4 на фоні 1 М H_2SO_4 . У ході експерименту у робочий об'єм комірки мікропіпеткою вводили акрилонітрил для отримання необхідної концентрації. Розчин перемішували за допомогою магнітної мішалки. Використовувались: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, очищений за методикою [5]; двічі перегнаний акрилонітрил (АН); сульфатна кислота (H_2SO_4) «х.ч.», у вигляді розчину концентрацією 1 моль/л (фоновий електроліт). Усі розчини готувалися на двічі дистильованій воді.

Для вивчення особливостей кристалізації у присутності акрилонітрилу проводилось осадження міді у гальваностатичних умовах на індиферентну підложку за густини струму, набагато меншій за граничну. Зразки дисперсних осадів отримували на пластинках зі сталі площею 1 cm^2 , покритих шляхом вакуумного наплення шаром титан нітриду. Морфологію осадів досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) з використанням растрового електронного мікроскопа РЕМ-106И.

Результати та їх обговорення

Дослідження впливу акрилової кислоти на процес електровідновлення катіонів Cu^{2+} [6] показали, що у її присутності EE -механізм катодної реакції змінюється на ECE . Це проявляється у розділенні катодних піків одноелектронних стадій на поляризаційних залежностях. Проміжну хімічну стадію було пов'язано з реорганізацією електронної оболонки центрального іона та внутрішньої координаційної сфери інтермедіату з утворенням π -комплексу катіонів Cu^+ . У присутності акрилонітрилу спостерігається принципово інша картина. Як видно з рис. 1, на катодній частині циклічної i, E -кривої розділення піків не відбувається, а реєструється одна хвиля, яка відповідає двоелектронному переходу, про що свідчать результати кулонометричних вимірювань. З підвищенням концентрації АН катодний пік стає більш вираженим та гострим. Його початок зміщується в бік більш від'ємних потенціалів, а максимум – в бік додатних.

Поява плато, яке реєструється на вольтамперограмі у розчині без органічних речовин за потенціалів від 0 до -100 мВ (рис. 1), може бути пояснена з позиції утворення поверхневого сплаву Pt/Cu [7]. Подальше електровідновлення катіонів Cu^{2+} відбувається на поверхні сплаву. Цьому процесу відповідає розмитий катодний пік за потенціалів від -150 до -300 мВ.

Зміна форми катодного піку в присутності АН обумовлена його адсорбцією на поверхні електрода, в результаті якої поверхневе сплавотворення стає неможливим. Зсув початку катодного піку в бік більш від'ємних потенціалів вказує на деяке гальмування процесу електровідновлення, однак виникнення у ньому додаткових проміжних стадій не фіксується.

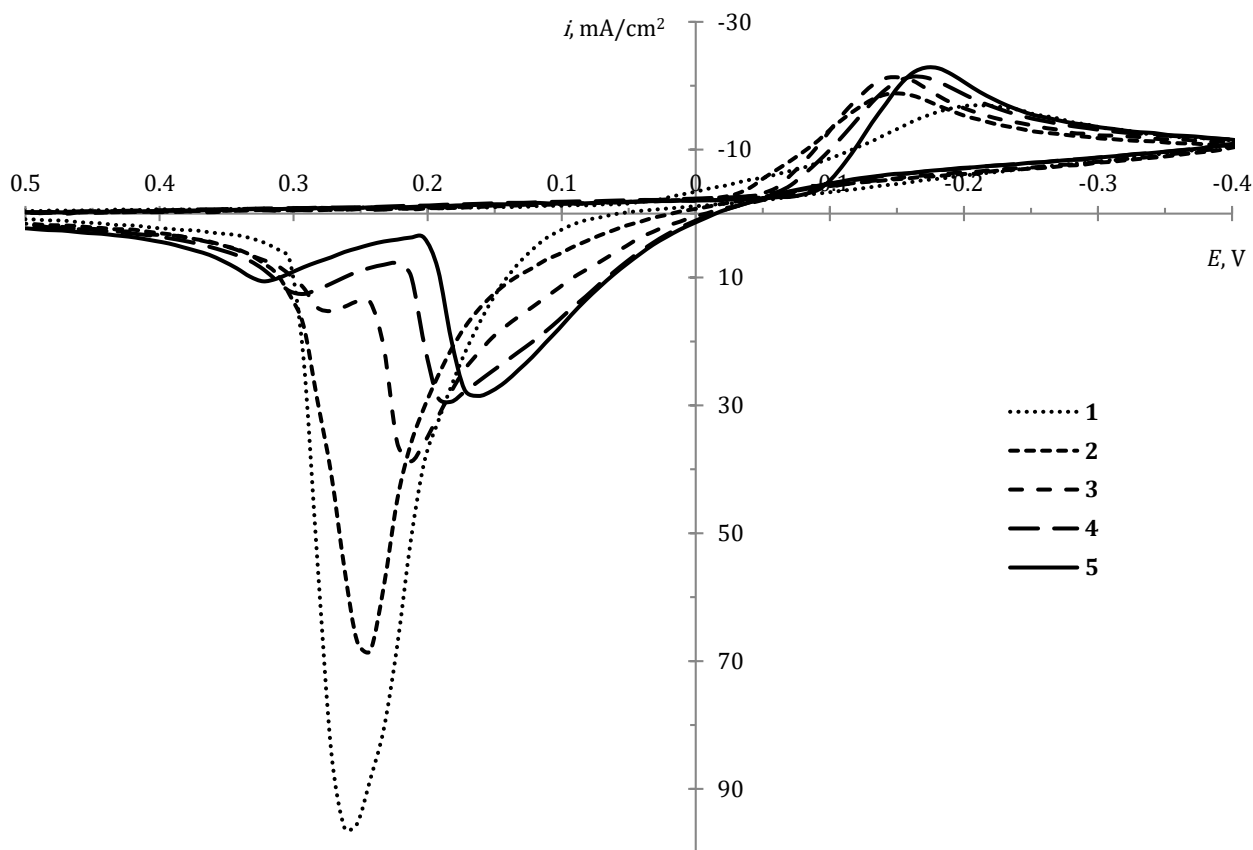


Fig. 1. Cyclic voltammograms measured in base solution (1) and in the presence of acrylonitrile (mol/L): 2 – 0.05; 3 – 0.10; 4 – 0.15; 5 – 0.20 ($V = 100$ mV/s)

Рис. 1. Циклічні вольтамперограми, виміряні у базовому розчині (1) та у присутності акрилонітрилу (моль/л): 2 – 0.05; 3 – 0.10; 4 – 0.15; 5 – 0.20 ($V = 100$ мВ/с)

При порівнянні СЕМ-мікрографій осадів, отриманих з базового розчину (рис. 2a) та у присутності АН (рис. 2b), можна відзначити, що введення останнього приводить до утворення меншої кількості зародків, внаслідок чого утворюються кристали більшого розміру. Однак, загальний вигляд та форма кристалів не змінюється. Викладене вище свідчить про блокування молекулами АН активних центрів електрода за рахунок його адсорбції на поверхні, а також відсутність іншого впливу органічного компонента на кристалізаційну стадію.

Значно суттєвіше АН впливає на анодний процес. Так, анодний пік на циклічних вольтамперограмах (рис. 1) при додаванні до робочого розчину АН розділяється на два піки, які зі збільшенням концентрації органічного компонента поступово розходяться від умовного

центру. Це вказує на те, що анодний процес у присутності АН перебігає за двома незалежними стадіями.

У роботі [8] нами була показана принципова можливість існування стійких π -комплексів катіонів купруму(I) та навіть атомів купруму(0) з акрилонітрилом. Саме утворенням аналогічних комплексів пояснювалась зміна механізму електровідновлення катіонів Cu^{2+} у присутності акрилової кислоти з EE на ECE [6; 8].

Припускається, що хімічною реакцією у даному випадку є перехід від σ - до π -комплексу. Вочевидь, у присутності АН не створюються необхідні умови для початкового утворення достатньої кількості σ -комплексів під час проходження катодного процесу, а значить π -комплекси $[\text{Cu } \pi\text{-AN}]^+$ також не утворюються і у подальшому не впливають на електровідновлення.

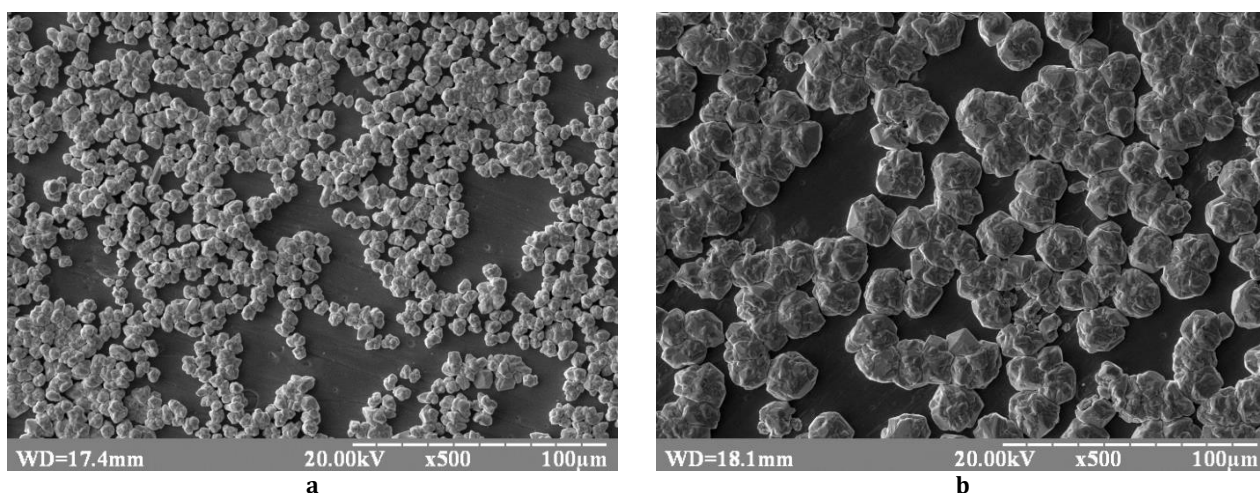


Fig. 2. SEM of cathodic copper deposits obtained under current density of 2 mA/cm² from base solution (a) and in the presence of 0.20 mol/L acrylonitrile (b)

Рис. 2. СЕМ-мікрофотографії катодних мідних осадів, отриманих за густини струму 2 мА/см² з базового розчину (а) та у присутності 0.20 моль/л акрилонітрилу (б)

Але при розгляді анодного процесу, правомірним буде припустити, що за час експозиції осаду в робочому розчині на поверхні електрода встигають утворитися комплекси [Cu π-AN]⁰, і це проявляється в ефекті прискорення іонізації міді (рис. 1).

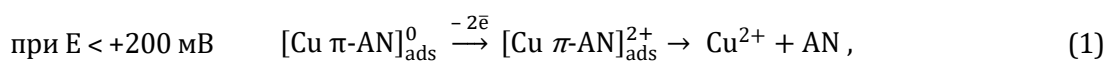
Резонно було б віднести анодний пік за потенціалу 150 мВ до одноелектронного процесу окиснення міді з утворенням гідратованих π-комплексів [Cu π-AN]⁺. Для перевірки цього припущення провели потенціостатичне осадження (–300 мВ) та послідує розчинення (150 мВ) міді у базовому розчині з додаванням 0.2 моль/л акрилонітрилу з реєстрацією відповідних хроноамперограм.

Розраховане співвідношення анодної кількості електрики до катодної виявилось рівним 0.98. Тобто, у присутності АН за потенціалу 150 мВ відбувається двоелектронне електро-

окиснення атомів міді.

Специфічний характер анодного процесу, на нашу думку, пов'язаний з хемосорбцією органічного компонента на поверхні міді з утворенням поверхневих π-комплексів [Cu π-AN]⁰. Такі комплекси є термодинамічно стійкими (енергетичний ефект їх утворення становить близько 300 кДж/моль [6]), однак вони здатні легко іонізуватися, причому не лише до [Cu π-AN]⁺, а й до Cu²⁺.

Різне зниження анодного струму в інтервалі потенціалів від 150 до 200 мВ є результатом того, що всі поверхневі комплекси окислились, а нові не встигають утворитись. Електроокиснення міді, не зв'язаної з АН, стає можливим лише при подальшому збільшенні анодного потенціалу. Таким чином, два анодних піки на хроновольтамперограмах, з нашої точки зору, відповідають наступним процесам анодного розчинення міді:



Слід зазначити, що наявність першого піка (при $E = 150$ мВ) можна було б пов'язати, з електрохімічною активністю адсорбованого на поверхні електрода АН чи комплексних сполук з ним, утворених під час катодного процесу. Для перевірки першого припущення зареєстрували циклічну i, E -криву у фоновому розчині з додаванням 0.2 моль/л АН. На ній не реєструється жодного піку в дослідженому діапазоні потенціалів, що доводить електрохімічну інертність органічного компонента. Для перевірки другого припущення експеримент з анодною іонізацією катодного осаду повторили наступним чином: на платиновий електрод осадили

мідь з базового розчину, а потім анодно розчинили її за швидкості розгортки потенціалу 100 мВ/с. При цьому, на i, E -кривих (рис. 3) чітко видно пік за потенціалу 350 мВ, що відповідає розчиненню міді за реакцією (2), а також пік за потенціалу 150 мВ, який відповідає реакції (1). Під час розчинення різної кількості міді (рис. 3, криві 1 та 2) пік, що відповідає реакції (2), зростає пропорційно росту кількості катодної електрики, тоді як пік, співвіднесений з реакцією (1), змінюється мало. Наведені результати підтверджують хемосорбційну природу першого анодного піку, пов'язаного з іонізацією поверхневих π-комплексів [Cu π-AN]⁰.

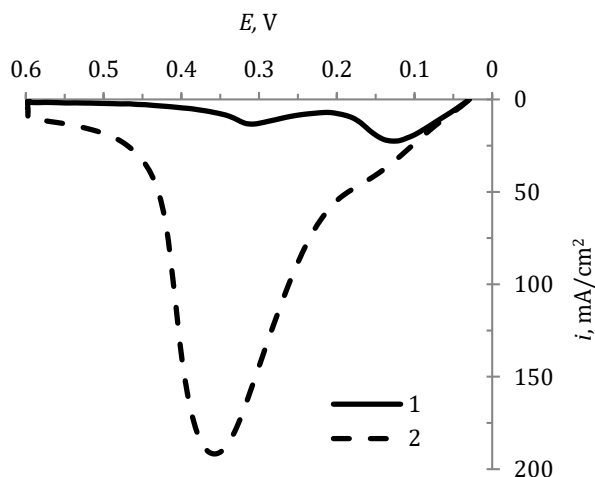


Рис. 3. Анодні вольтамперограми розчинення міді у базовому розчині з додаванням 0,20 моль/л акрилонітрилу ($V = 100$ мВ/с). Мідь осаджена при пропусканні різної кількості електрики (мКл/см²): 1 – 125; 2 – 535

Fig. 3. Anodic voltammograms of copper dissolution in base solution with the addition of 0.20 mol/L acrylonitrile ($V = 100$ mV/s). Copper was deposited by passing 125 mC/cm² (1) and 535 mC/cm² (2) quantity of charge

Висновки

Показано, що акрилонітрил суттєво не впливає на механізм електровідновлення іонів Cu^{2+} , оскільки не утворює з ним стійких σ -комплексів, здатних далі перетворюватись на π -комплекси, як це спостерігалось для акрилової кислоти та акриламиду. Відзначається лише гальмування катодного процесу за рахунок адсорбції АН на поверхні електрода та блокування активних центрів.

Однак у присутності АН суттєво змінюється механізм електроокиснення міді. У результаті взаємодії винільного фрагменту АН з поверхневими атомами катодного осаду, утворюються термодинамічно стійкі π -комплекси $[\text{Cu } \pi\text{-AN}]^0$, що мають більш від'ємний потенціал іонізації, ніж металічна мідь. При цьому в області малих поляризацій спостерігається прискорення анодного процесу. Після розчинення поверхневого шару з адсорбованим АН цей ефект зникає, а подальша іонізація решти осаду потребує більшого анодного потенціалу.

Бібліографічні посилання

- [1] Гамали И. В. Исследование влияния акриловой кислоты на электроосаждение и коррозию меди зондовым индикаторным микроэлектродом / И. В. Гамали, А. И. Самсонов // Электрохимия. – 1984. – Т. 20, N 11. – С. 1488–1492.
- [2] Варгалоук В. Ф. Кинетика и механизм электровосстановления ионов меди (II) в присутствии некоторых ненасыщенных органических соединений. Аллиловый спирт / В. Ф. Варгалоук, Ю. М. Лошкарёв,

- В. А. Полонский, Н. В. Хорошавкина // Электрохимия. – 1986. – Т. 22, N 9. – С. 1229–1231.
- [3] Варгалоук, В. Ф. Структура та властивості мідних покриттів, електроосадження із сульфатнокислих розчинів, що містять акрилову кислоту та акриламід / В. Ф. Варгалоук, В. А. Полонський, О. С. Стець, О. К. Балалаєв // Укр. хім. журн. – 2013. – Т. 79, N 3. – С. 51–58.
- [4] Варгалоук В. Ф. Электроосаждение меди в присутствии π -связывающих органических соединений / В. Ф. Варгалоук, В. А. Полонский, О. С. Стець, А. И. Шукин // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво. Збірник наукових праць. – Х.: НТУ «ХПІ», 2015. – С. 234–235.
- [5] Карякин Ю. В. Чистые химические вещества / Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов – М.: Химия, 1974. – 408 с.
- [6] Стець О. С. Электрохімічні властивості комплексів Купруму з акриловою кислотою та її похідними: автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.05 / О. С. Стець – Д., 2013. – 20 с.
- [7] Данилов А. И. Формирование адатомных слоев меди на поликристаллической платине. Адсорбция или двумерный рост? / А. И. Данилов, Е. Б. Молодкина, Ю. М. Полукаров // Электрохимия. – 1998. – Т. 34, N 12. – С. 1387–1394.
- [8] Orlenko O. S. The Quantum-Chemical Modeling of the Process of Copper Aqua Complexes Electroreduction in the Presence of Acrylonitrile / O. S. Orlenko, V. F. Vargaljuk, V. A. Polonsky // Abstracts of 8th Southern School on Computational Chemistry and Materials Science. – Jackson. – 2008. – P. 135–137.

References

- [1] Gamaly, I. V., & Samsonov, A. I. (1984). [Investigation of the effect of acrylic acid on the copper electrodeposition and corrosion using probe indicator microelectrode]. *Russian Electrochemistry*, 20(11), 1488–1492.
- [2] Vargalyuk, V. F., Loshkarev, Y. M., Polonsky, V. A., & Horoshavkina, N. V. (1986). [Kinetics and mechanism of copper (II) electroreduction in the presence of some unsaturated organic compounds. Allyl alcohol]. *Russian Electrochemistry*, 22(9), 1229–1231.
- [3] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Stets, O. S., & Balalaev, O. K. (2013). [Structure and properties of copper electrodeposited from sulphate solutions with acrylic acid and acrylamide]. *Ukr. Chem. J.*, 79(3), 51–58.
- [4] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Stets, O. S. & Shchukin, A. I. (2015). [Copper electrodeposition in the presence of π -bonding organic compounds]. *Modern problems of electrochemistry: education, science and industry. Collected Works, Kharkiv*, 234–235. (in Russian).
- [5] Karyakyn, Yu. V. & Anhelov, I. I. (1974). [Pure chemical substances]. Moscow, USSR: Khimiya (in Russian).
- [6] Stets, O. S. (2013). [Electrochemical properties of copper complexes with acrylic acid and its derivatives] (Unpublished doctoral dissertation). Dnipropetrovsk National University, Dnipropetrovsk, Ukraine (in Ukrainian).
- [7] Danilov, A. I., Molodkina, E. B. & Polukarov, Yu. M. (1998). [Formation of Copper Adatom Layers on Polycrystalline Platinum: Adsorption or Two-Dimensional Growth?]. *Russ. J. Electrochem.*, 34(12), 1249–1256.
- [8] Orlenko, O. S., Vargaljuk, V. F. & Polonsky, V. A. (2008). The Quantum-Chemical Modeling of the Process of Copper Aqua Complexes Electroreduction in the Presence of Acrylonitrile. *Abstracts of 8th Southern School on Computational Chemistry and Materials Science, Jackson*, 135–137.