ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГЛИЦИНА ПРИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИИ ИОНОВ КАДМИЯ

О. А. Дуран Дельгадо, Л. М. Скибина

*Кафедра электрохимии, skibina@sfedu.ru;
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»,
г. Ростов-на-Дону, Россия*

Ключевые слова: адсорбция тетрагидрофурана; атомно-силовая микроскопия; водно-органические электролиты; метод импеданса; хронопотенциометрия; электрохимически активные комплексы.

Аннотация: Анализ данных хронопотенциометрии и импеданса свидетельствует о решающей роли адсорбции тетрагидрофурана (ТГФ) в кинетике электровосстановления ионов кадмия из водно-органических электролитов. Показано, что участие в разряде предварительно адсорбированных электрохимически активных комплексов приводит к ускорению катодной реакции. Наибольшее торможение катодной реакции в присутствии глицина отмечено в водных растворах. Добавление ТГФ приводит к снижению его эффективности. Результаты атомно-силовой микроскопии покрытий кадмия, сформированных из электролитов переменного состава, показывают уменьшение размеров зерен осадка в процессе электроосаждения из растворов, содержащих ТГФ и глицин. В таких покрытиях намного ниже шероховатость поверхности и высота пиков неровностей, чем в осадках, полученных из фонового электролита.

Введение

Вода является наиболее распространенным растворителем и в большинстве случаев наиболее подходящим с точки зрения состава гальванических ванн. Однако применение воды в качестве растворителя вызывает такие негативные явления, как уменьшение значений рабочего интервала потенциалов, сродство к некоторым металлам, значительное выделение водорода и т.д. В случае, когда выделение металла ограничено в водных растворах, применяются другие способы для его получения, например, использование водно-органических электролитов, что позволяет увеличить рабочий интервал плотностей тока и температур, осуществить процесс электроосаждения в условиях, исключающих выделение водорода, а также использовать весьма перспективные органические добавки, не растворяющиеся в воде, но значительно улучшающие как физические, так и механические свойства покрытий [1 – 3].

Эффекты образования и разрушения структуры водно-органических смесей при изменении условий сольватации ионов заметно сказываются на характере процессов, протекающих на границе раздела «кадмий – смешанный растворитель». Анализ влияния состава жидкой фазы (на примере смесей воды с тетрагидрофураном (ТГФ)) на параметры процесса электровосстановления ионов кадмия

позволяет получить новую информацию о кинетике и механизме электродных реакций в растворителях переменного состава. Известно, что при малых концентрациях органического компонента смешанного растворителя, благодаря способности его молекул встраиваться в водный каркас, структура воды упрочняется (так называемая область стабилизации структуры воды), что может быть причиной существенного изменения кинетики катодного процесса и, как следствие, микроструктуры и свойств формирующихся покрытий.

Крайне важным фактором при протекании процесса электроосаждения в смешанных электролитах является конкурентная адсорбция органической и водной фаз на поверхности электрода. Вытеснение молекул воды из двойного электрического слоя зависит от большого числа различных факторов, которые могут оказывать влияние как по отдельности, так и в совокупности [4].

Для электролитов, содержащих ТГФ, при небольшой концентрации органического растворителя молекулы эфира включаются в структуру молекул воды. При увеличении концентрации ТГФ до мольной доли 20 % молекулы органического растворителя уже не могут распределяться между молекулами воды, что приводит к образованию динамических флуктуаций. При большой концентрации ТГФ наблюдается противоположная картина – молекулы воды распределяются между молекулами эфира [5].

В чистой воде сетка водородных связей может иметь слабые места, что вызвано невозможностью полного заполнения пространства тетраэдрическими молекулами воды, при этом небольшое количество органического растворителя может встраиваться в такие пустоты, тем самым стабилизируя структуру воды [6, 7], что напрямую влияет на кинетику и механизм электроосаждения металлов. При этом электроосаждение протекает в условиях конкурентной адсорбции анионов и молекул органического растворителя. Аминокислоты в качестве добавок при электроосаждении металлов представляют весьма большой интерес, благодаря своей способности образовывать стабильные комплексы с ионами металлов. Некоторые аминокислоты имеют дополнительную функциональную группу в боковой цепи, также способную к связыванию с металлом, что приводит к образованию комплексов различной структуры. Глицин – одна из наиболее используемых в электроосаждении аминокислот из-за проявления высоких комплексообразующих и буферных свойств, что позволяет поддерживать постоянство pH прикатодного слоя [8].

Однако в научной литературе вопрос влияния состава водно-органического растворителя, а также природы и строения органических добавок в смешанных электролитах на кинетику электровосстановления ионов многих металлов освещен недостаточно полно. Таким образом, цель исследования – изучение влияния глицина на электроосаждение кадмия в смешанных электролитах.

Методика экспериментов

Для хронопотенциометрических исследований применяли сульфатные электролиты состава 10^{-2} М $\text{CdSO}_4 + 0,1$ М Li_2SO_4 .

Электролиз осуществляли в трехэлектродной ячейке объемом 100 мл. При измерениях использовали капилляр Луггина, вплотную подведенный к катоду. В качестве рабочего электрода применяли стационарный платиновый электрод площадью 1 см^2 , который перед каждым опытом обезжиривали этанолом, промывали дистиллированной водой, высушивали, далее покрывали кадмием из стандартного электролита при плотности тока 12 мА/см^2 в течение 10 мин. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод ЭСП-10101; вспомогательные электроды – кадмиевые пластины.

Перед каждым опытом электролит продували аргоном в течение 10 мин. Хронопотенциограммы (ХПГ) снимали не менее трех раз в одном и том же растворе и при одинаковой плотности тока. Полученные ХПГ обрабатывали по методу Делакса [9, 10], определяя переходное время τ .

В методе импеданса в качестве фонового электролита использовали раствор 0,1 М Li_2SO_4 . Для импедансных измерений расчеты проводили согласно методике [11]. В качестве органической добавки применяли глицин в концентрациях $0 \dots 10^{-2}$ моль/л; органический растворитель для смешанных электролитов – ТГФ с мольной долей $x_2 = 0,02$.

Для стационарного электролиза применяли сульфатные электролиты, моль/л: $\text{CdSO}_4 - 0,5$; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 0,2$; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - 0,07$. Подложка – медная пластина, которую предварительно травили в 50%-ном растворе HNO_3 .

Полученные микроstructures исследовались на приборах: атомно-силовом микроскопе (АСМ) Solver P47 (NT-MDT, г. Зеленоград, Россия) в прерывисто-контактном режиме; сканирующем растровом электронном микроскопе (РЭМ) VEGA TESCAN (Чешская Республика) с вольфрамовым катодом.

Результаты и их обсуждение

Анализ зависимости τ от плотности тока i показал, что при достижении переходного времени в случае отсутствия добавок величина $i\tau^{1/2}$ для водного сульфатного электролита не изменяется при увеличении i (рис. 1, а, кривая 1). Известно, что произведение $i\tau^{1/2}$ является независимым от i при неизменной концентрации деполяризатора, электровосстановление которого происходит в условиях полубесконечной линейной диффузии [12]. При добавлении глицина происходит снижение значений $i\tau^{1/2}$ с ростом i (см. рис. 1, а, кривые 2, 3), что является следствием замедленной диссоциации комплексов с участием аминокислоты на поверхности электрода. В случае водно-органического электролита ($x_2 = 0,02$) добавление глицина (лиганда) в концентрациях $c_L^0 > 10^{-3}$ моль/л (см. рис. 1, б, кривые 3, 4) приводит к изменению кинетики процесса: в отличие от водного раствора произведение $i\tau^{1/2}$ увеличивается с ростом i , что, по-видимому, связано с разрядом на электроде адсорбированных электрохимически активных комплексов (ЭАК) ионов Cd^{2+} .

Рис. 1. Зависимость произведения $i\tau^{1/2}$ от плотности тока i при электровосстановлении ионов кадмия из водных растворов без ТГФ (а) и при мольной доле ТГФ $x_2 = 0,02$ (б) с концентрацией глицина c_L^0 , моль/л:
 $1 - 0$; $2 - 10^{-4}$; $3 - 10^{-3}$; $4 - 5 \cdot 10^{-3}$; $5 - 10^{-2}$

Таблица 1

Зависимость кинетических параметров электровосстановления ионов Cd^{2+} в водно-органическом электролите ($x_2 = 0,02$) от концентрации глицина

c_L^0 , моль/л	i^0 , mA/cm^2	b_k , В	α
0	1,20	0,26	0,12
10^{-4}	1,05	0,23	0,13
10^{-3}	1,46	0,25	0,12
$5 \cdot 10^{-3}$	1,91	0,30	0,10
10^{-2}	1,62	0,26	0,11

Примечание: i^0 – плотность тока обмена; b_k – угловой коэффициент тафелевой зависимости, В; α – коэффициент переноса.

В состав данных комплексов, помимо глицина, могут входить молекулы растворителя, находящиеся в двойном электрическом слое. Образование таких смешанных комплексов может приводить к снижению их прочности и ускорению катодной реакции. Высказанное предположение подтверждают величины основных кинетических параметров электровосстановления ионов Cd^{2+} , которые приведены в табл. 1.

На примере водно-тетрагидрофурановых электролитов кадмирования, содержащих глицин, показана зависимость скорости электродного процесса от концентрации и химической природы лигандов.

Согласно данным хронопотенциометрии, при переходе от водных к водно-органическим электролитам, содержащим ТГФ, в разряде участвуют не только диффундирующие из объема раствора простые гидратированные ионы, но и адсорбированные комплексы Cd^{2+} с молекулами ТГФ.

В водно-тетрагидрофурановых растворах такой характер кинетики сохраняется при малых концентрациях глицина. Увеличение же концентрации глицина $c_L^0 > 10^{-3}$ моль/л приводит к участию в электродной реакции комплексных частиц, восстанавливающихся из адсорбционного слоя. Полученные зависимости позволяют предположить, что в состав электроактивных комплексов, подвергающихся разряду на катоде, могут входить как молекулы аминокислоты, так и ТГФ, а ускорение электродной реакции (см. табл. 1) может быть следствием их малой устойчивости. В какой-то мере это подтверждают данные импедансных измерений, E – потенциал электрода, В; C_n – емкость электрода, мкФ; S – площадь поверхности, cm^2 (рис. 2).

Согласно полученным данным, добавление глицина в сульфатный электролит приводит к снижению дифференциальной емкости катода и высоты пиков адсорбции-десорбции, которые исчезают при $c_L^0 > 10^{-3}$ моль/л (см. рис. 2, а), что свидетельствует об усилении адсорбции аминокислоты с ростом ее концентрации в растворе. Увеличение поверхностной концентрации молекул добавки может быть причиной изменения кинетики катодного процесса в присутствии глицина. В присутствии ТГФ изменения емкости кадмиевого катода при введении в раствор глицина не отмечено (см. рис. 2, б). Это указывает на то, что поверхность занята молекулами органического растворителя, который эффективно адсорбируется на кадмии. При этом в отличие от водного электролита, критерий Семерано X монотонно увеличивается с ростом c_L^0 (рис. 3), что говорит о снижении прочности ЭАК с участием молекул глицина. Это приводит к облегчению электродной реакции и подтверждается опытным путем.

Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости C_n/S кадмиевого катода в сульфатном электролите без (а) и в присутствии (б) ТГФ

с мольной долей $x_2 = 0,02$ и глицина c_L^0 , моль/л:

1 – 0; 2 – 10^{-4} ; 3 – 10^{-3} ; 4 – $5 \cdot 10^{-3}$; 5 – 10^{-2}

С помощью атомно-силовой микроскопии получены результаты кристаллографии зерен (рис. 4), которые показали, что при электролитическом осаждении кадмия из сульфатных электролитов с глицином и ТГФ, бразуемые зерна имеют меньшие размеры по сравнению с размерами зерен покрытия из фонового электролита. Это также повлияло на шероховатость покрытий: из сульфатных электролитов с глицином и ТГФ покрытия имеют меньшие значения высоты пика неровностей профиля (рис. 5).

Таким образом, наибольшее торможение катодной реакции в присутствии глицина отмечено в водных растворах. Добавление ТГФ приводит к снижению его эффективности, возможно, в результате эффективной адсорбции эфира на поверхности катода или образования нестойких смешанных комплексов катионов кадмия (II), о чем свидетельствует анализ данных хронопотенциометрии и импеданса.

Согласно данным атомно-силовой микроскопии, покрытия кадмия, сформированные из электролитов с глицином, имеют наиболее мелкокристаллическую структуру, чему способствует эффективная адсорбция его молекул на границе раздела фаз, когда кинетика разряда определяется замедленной диссоциацией ЭАК катионов кадмия с глицином на поверхности электрода.

Данные о влиянии состава жидкой фазы и природы поверхностно-активных веществ на кинетику осаждения и микроструктуру Cd-покрытий в водно-тетрагидрофурановых электролитах охватывают лишь зону стабилизации структуры

Рис. 3. Зависимость критерия Семерано X от концентрации глицина при электровосстановлении ионов кадмия из сульфатного электролита, содержащего ТГФ с мольной долей $x_2 = 0,02$

Рис. 4. Профиль поверхности кадмия, полученной из фонового электролита (а, б) в присутствии ТГФ и глицина (в, з) с масштабом 100 (а, в) и 10 (б, з) микрон, после снятия нагрузки

Рис. 5. Трехмерная визуализация поверхности кадмия

воды ($x_2 \leq 0,2$). Однако в области более высоких концентраций ($x_2 > 0,2$) из-за низкой растворяющей способности смеси не удалось получить электролиты с электропроводимостью, обеспечивающей проведение электролиза в требуемом режиме.

Таким образом, в сульфатных водно-органических электролитах наиболее равномерному распределению металла и формированию покрытий с минимальной шероховатостью и совершенной микроструктурой способствует участие в разряде электроактивных комплексов кадмия с глицином, а также образование на катоде плотной адсорбционной пленки из молекул органического растворителя и добавки. Подобные условия создаются при совместном присутствии в электролите ТГФ ($x_2 = 0,02$) и глицина.

Список литературы

1. Effect of Water and Organic Solvents on the Ionic Dissociation of Ionic Liquids / W. Li [et. al.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2007. – Vol. 111. – P. 6452 – 6456.
2. Zarkadas, G. M. Silver Electrodeposition from AgNO₃ Solutions Containing Organic Additives: Electrodeposition from Binary Water – Methanol Solvent Systems in the Presence of Tartaric Acid / G. M. Zarkadas, A. C. Stergiou, G. Papanastasiou // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2004. – Vol. 34. – P. 607 – 615.
3. Seleim, S. M. Electroplating in Steel in Presence of Isopropanol-Water Mixture / S. M. Seleim, A. M. Ahmed, A. F. El Adl // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2014. – Vol. 9, No. 4. – P. 2016 – 2028.
4. Beacom, S. E. Further Studies of Leveling Using Radiotracer Techniques / S. E. Beacom, B. J. Riley // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1960. – Vol. 107. – P. 785 – 787.
5. Origin of Cononsolvency Based on the Structure of Tetrahydrofuran – Water Mixture / J. Hao [et. al.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 2010. – Vol. 132. – 9 p.
6. Menzies, I. A. The Electrodeposition of Copper from Non-Aqueous Solutions: I. General Review and Preliminary Studies / I. A. Menzies, T. Broughton, V. O. Nwoko // *Transactions of the IMF*. – 1965. – Vol. 43. – P. 9 – 23.
7. Бяллозор, С. Г. Катодное выделение некоторых переходных металлов из органических растворителей на платиновом микроэлектроде. IV / С. Г. Бяллозор // *Электрохимия*. – 1970. – Т. 6, № 8. – С. 1194 – 1197.
8. Gupta, O. P. A Study of the Effects of Amino Acids as Surfactants on the Electrodeposition of Sn-Fe Alloys / O. P. Gupta, R. Loomba, M. Chauhan // *Surface Technology*. – 1984. – Vol. 22, No. 2. – P. 175 – 180.
9. Delahay, P. *New Instrumental Methods in Electrochemistry* / P. Delahay. – Interscience Publishers, 1954. – 437 p.
10. Delahay, P. Theory of Electrolysis at Constant Current with Partial or Total Control by Diffusion – Application to the Study of Complex Ions / P. Delahay, T. Berzin // *Journal of the American Chemical Society*. – 1953. – Vol. 75, No. 10. – P. 2486 – 2493. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01106a061>
11. Kinetics of Electroreduction of Cadmium Ions in Aqueous-Acetonitrilic Iodide Baths / V. V. Kuznetsov [et. al.] // *Защита металлов*. – 1998. – Т. 34, № 5. – С. 465 – 469.
12. James, P. L. Chronopotentiometry / P. L. James, D. G. Peters // *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*. – 1971. – Vol. 1, Issue. 4. – P. 587 – 634.

The Effect of Organic Solvent on the Effectiveness of Glycine in the Electroreduction of Cadmium Ions

O. A. Duran Delgado, L. M. Skibina

*Department of Electrochemistry, Southern Federal University,
skibina@sfedu.ru; Rostov-on-Don, Russia*

Keywords: tetrahydrofuran adsorption; atomic force microscopy; aqueous-organic electrolytes; impedance method; chronopotentiometry; electrochemical active complexes.

Abstract: The analysis of chronopotentiometry and impedance data indicates the decisive role of tetrahydrofuran (THF) adsorption in the kinetics of the electroreduction of cadmium ions from aqueous-organic electrolytes. It was shown that the participation in the discharge of pre-adsorbed electrochemical active complexes leads to an acceleration of the cathodic reaction. The greatest inhibition of the cathodic reaction in the presence of glycine was noted in aqueous solutions. The addition of THF leads to a decrease in its effectiveness. The results of atomic force microscopy of cadmium coatings formed from electrolytes of variable composition show a decrease in the size of precipitate grains during the process of electro-deposition from solutions containing THF and glycine. In such coatings, surface roughness and height of peaks of irregularities are much lower than in sediments obtained from the background electrolyte.

References

1. Li W., Zhang Zh., Han B., Hu S., X. Ye, Yang G. Effect of Water and Organic Solvents on the Ionic Dissociation of Ionic Liquids, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, vol. 111, pp. 6452-6456.
2. Zarkadas G.M., Stergiou A.C., Papanastasiou G. Silver Electrodeposition from AgNO₃ Solutions Containing Organic Additives: Electrodeposition from Binary Water - Methanol Solvent Systems in the Presence of Tartaric Acid, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2004, vol. 34, pp. 607-615.
3. Seleim S.M., Ahmed A.M., El Adl A.F. Electroplating in Steel in Presence of Isopropanol - Water Mixture, *International Journal of Electrochemical Science*, 2014, vol. 9, no. 4, pp. 2016-2028.
4. Beacom S.E., Riley B.J. Further Studies of Leveling Using Radiotracer Techniques, *Journal of The Electrochemical Society*, 1960, vol. 107, pp. 785-787.
5. Hao J., Cheng H., Butler P., Zhang Li, Han Ch.C. Origin of Cononsolvency Based on the Structure of Tetrahydrofuran - Water Mixture, *The Journal of Chemical Physics*, 2010, vol. 132, 9 p.
6. Menzies I.A., Broughton T., Nwoko V.O. The Electrodeposition of Copper from Non-Aqueous Solutions: I. General Review and Preliminary Studies, *Transactions of the IMF*, 1965, vol. 43, pp. 9-23.
7. Byalozor S.G. [Cathodic separation of certain transition metals from organic solvents on a platinum microelectrode. IV], *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 1970, vol. 6, no. 8, pp. 1194-1197. (In Russ.)
8. Gupta O.P., Loomba R., Chauhan M. A Study of the Effects of Amino Acids as Surfactants on the Electrodeposition of Sn-Fe Alloys, *Surface Technology*, 1984, vol. 22, no. 2, pp. 175-180.
9. Delahay P. New Instrumental Methods in Electrochemistry, *Interscience Publishers*, 1954, 437 p.
10. Delahay P., Berzin T. Theory of Electrolysis at Constant Current with Partial or Total Control by Diffusion - Application to the Study of Complex Ions, *Journal of the American Chemical Society*, 1953, vol. 75, no. 10, pp. 2486-2493.
11. Kuznetsov V.V., Skibina L.M., Loskutnikova I.N., Kucherenko S.S. Kinetics of Electroreduction of Cadmium Ions in Aqueous-Acetonitrilic Iodide Baths, *Zashchita metallov* [Protection of metals], 1998, vol. 34, no. 5, pp. 465-469. (In Eng., abstract in Russ.)
12. James P.L., Peters D.G. Chronopotentiometry, *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1971, vol. 1, issue. 4, pp. 587-634.

Wirkung des organischen Lösungsmittels auf die Wirksamkeit von Glycin bei der elektrischen Wiederherstellung der Cadmiumionen

Zusammenfassung: Die Analyse der Chronopotentiometrie- und Impedanzdaten zeugt von der entscheidenden Rolle der Tetrahydrofuran (THF)-Adsorption in der Kinetik der Elektrowiederherstellung der Cadmiumionen aus wässrigen organischen Elektrolyten. Es konnte gezeigt werden, dass die Beteiligung an der Entladung der voradsorbierten elektrochemisch aktiven Komplexe zu einer Beschleunigung der kathodischen Reaktion führt. Die größte Hemmung der kathodischen Reaktion in Gegenwart von Glycin wird in wässrigen Lösungen beobachtet. Die Zugabe von THF führt zu einer Abnahme seiner Wirksamkeit. Die Ergebnisse der Atomkraftmikroskopie der Cadmiumbeschichtungen, die aus Elektrolyten mit variabler Zusammensetzung gebildet worden sind, zeigen eine Verringerung der Größe der Niederschlagskörner während des Prozesses der Elektroabscheidung aus Lösungen, die THF und Glycin enthalten. In solchen Beschichtungen sind die Oberflächenrauheit und die Höhe der Spitzen von Unebenheiten viel geringer als in Sedimenten, die aus dem Hintergrundelektrolyt erhalten worden sind.

Influence du solvant organique sur l'efficacité de la glycine dans la récupération électrique des ions de cadmium

Résumé: L'analyse des données de la chronopotentiométrie et de l'impédance montre le rôle crucial de l'adsorption du tétrahydrofurane (THF) dans la cinétique de la récupération électrique des ions de cadmium à partir des électrolytes hydro-organiques. Il est démontré que la participation à la décharge des complexes actifs électrochromiques pré-adsorbés entraîne une accélération de la réaction cathodique. La plus grande inhibition de la réaction cathodique en présence de glycine est notée dans des solutions aqueuses. L'ajout de THF entraîne une diminution de son efficacité. Les résultats de la microscopie à force atomique des revêtements de cadmium formés d'électrolytes de composition variable montrent une diminution de la taille des grains de sédiments au cours du processus d'électrodéposition à partir de solutions contenant du THF et de la glycine. Dans de tels revêtements la rugosité de surface et la hauteur des pics d'irrégularités sont beaucoup plus faibles que dans les précipitations obtenues à partir de l'électrolyte de fond.

Авторы: *Дуран Дельгадо Оскар Андрес* – аспирант кафедры электрохимии; *Скибина Лилия Михайловна* – кандидат химических наук, доцент кафедры электрохимии, ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону, Россия.

Рецензент: *Уфлянд Игорь Ефимович* – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии, ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону, Россия.