

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ КОМПЛЕКСНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ АМИНОКИСЛОТЫ

© 2013 Л. В. Сапронова, Н. В. Соцкая, О. В. Долгих

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: nvs@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 03.09.2013 г.

Аннотация. Проведено сравнительное исследование кинетики восстановления ионов никеля из электролитов, содержащих аминокислоты: глицин, α -аланин и серин. Показано, что независимо от природы лиганда изучаемый процесс является необратимым, имеет адсорбционные осложнения и протекает в режиме смешанной кинетики. В разряде участвуют все существующие в растворе комплексы. Природа аминокислот влияет на скорость процесса в основном за счет различия их адсорбционных свойств и ионного состава электролита.

Ключевые слова: никель, электровосстановление, кинетика, комплексы, аминокислоты.

ВВЕДЕНИЕ

Электролиты никелирования, содержащие аминокислоты, представляются весьма перспективными для использования в различных электрохимических технологиях, так как лиганды аминокислот являются нетоксичными и способны образовывать стабильные комплексы с ионами никеля. В [1, 2] изучены закономерности электроосаждения никеля из глицинсодержащих электролитов с различными значениями pH в зависимости от различных факторов. Установлено, что процесс осаждения никеля сильно зависит от анионного состава электролита, который существенно усложняется при добавлении аминокислот к стандартному электролиту никелирования и влияет на кинетику процесса. В [3] на основании кинетических исследований отмечается целесообразность использования α -аланина в электролитах никелирования. Сопоставление литературных данных затруднено из-за разных условий проведения эксперимента. Целью данной работы явилось сравнительное исследование кинетических закономерностей электроосаждения никеля из растворов, содержащих лиганды аминокислот: глицина ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$), α -аланина ($\text{CH}_3\text{-(NH}_2\text{)CH-COOH}$) и серина ($\text{HO-CH}_2\text{-(NH}_2\text{)CH-COOH}$) при постоянном pH электролита, равном 5.5. Выбранные кислоты различаются длиной углеродной цепи и природой функциональных групп, что должно влиять на состав, прочность образуемых

ими комплексов с ионами никеля и другие характеристики.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили в электролитах состава $0.08 \text{ M NiCl}_2 + y \text{ M HL}$ (pH 5.5), где L — Gly⁻, Ala⁻, Ser⁻. Концентрацию аминокислот изменяли от 0.02 до 0.60 M. Растворы готовили на бидистиллированной воде из реактивов квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.». Значения pH 5.5 достигали прибавлением 10%-ного раствора NaOH и контролировали универсальным иономером ЭВ-74. Поляризационные кривые снимали методом линейной вольтамперометрии при помощи потенциостатического комплекса ИРС—Сомраст в стандартной трехэлектродной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. В качестве рабочих электродов применяли литой никель статичный и вращающийся дисковый (ВДЭ), вспомогательного — платину. Электрод сравнения — хлоридсеребряный. Все потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода. Перед исследованиями рабочий электрод зачищали шлифовальной бумагой, затем полировали мягкой замшей, обезжировали этиловым спиртом. После каждой операции электрод тщательно промывали дистиллированной водой. Подготовленный электрод опускали в раствор, дожидались установления постоянного значения потенциала, принимаемого за стационарное (E_{st}), а затем регистрировали потенциодинамические кривые.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Типичные вольтамперограммы, регистрируемые в электролитах никелирования с различными аминокислотами, показаны на рис. 1. Они характеризуются наличием катодного максимума, отвечающего процессу восстановления ионов Ni (II). Параметры пика зависят от природы и концентрации исследуемых аминокислот. По скорости электроосаждения никеля из соответствующих электролитов, их можно расположить следующим образом: $\text{HGly} \geq \text{HAla} > \text{HSer}$.

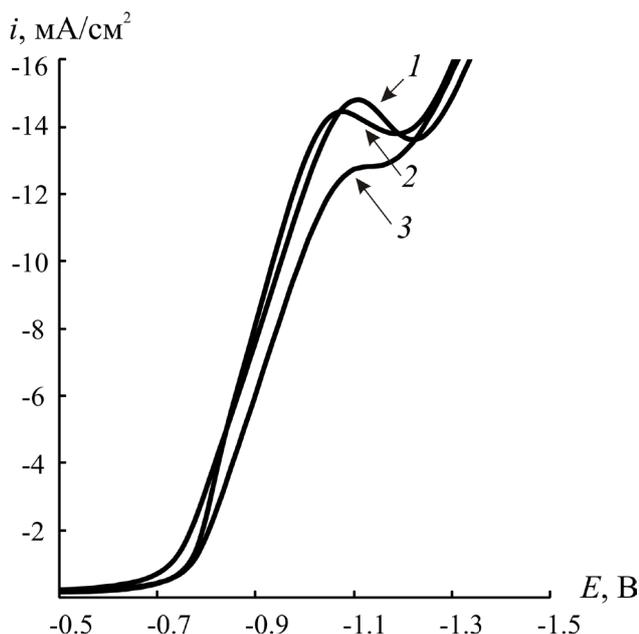


Рис. 1. Вольтамперные кривые, полученные из электролитов никелирования, содержащих различные аминокислоты: 1 — HGly; 2 — HAla; 3 — HSer; $C(\text{HL}) = 0.20 \text{ M}$; $\nu = 0.05 \text{ B/c}$

Исследования влияния скорости сканирования потенциала и скорости вращения дискового электрода на параметры катодных вольтамперограмм проводили в электролитах, содержащих изомольные концентрации аминокислот ($C(\text{HL}) = 0.20 \text{ M}$). Из данных, приведенных на рис. 2 видно, что во всех электролитах наблюдается рост тока пика (i_p) с увеличением скорости сканирования потенциала пропорционально $\nu^{0.5}$, что характерно для обратимых процессов, контролируемых как диффузией, так и стадией переноса заряда. Обращает внимание тот факт, что зависимости $i_p \sim \nu^{0.5}$ не экстраполируются в начало координат, что свидетельствует о вкладе побочной реакции выделения водорода (РВВ) в процесс осаждения никеля. Однако величина вклада РВВ в суммарный процесс невелика,

что позволяет пренебречь отклонениями в рассчитываемых параметрах и относить их к самой реакции электроосаждения никеля [1, 2].

Так значения скоростного критерия Семерано $X_\nu = \left(\frac{\partial \lg i_p}{\partial \lg \nu}\right)_C$ для растворов с глицином, аланином и серином составляют 0.35, 0.35 и 0.38 соответственно, что указывает на необратимость процесса восстановления ионов никеля в этих растворах [4]. Свидетельством в пользу контроля процесса стадией переноса заряда является смещение потенциала пика в исследуемых электролитах при увеличении скорости сканирования потенциала в отрицательную сторону и линейная зависимость его от $\lg \nu$ (рис. 2 — врезка).

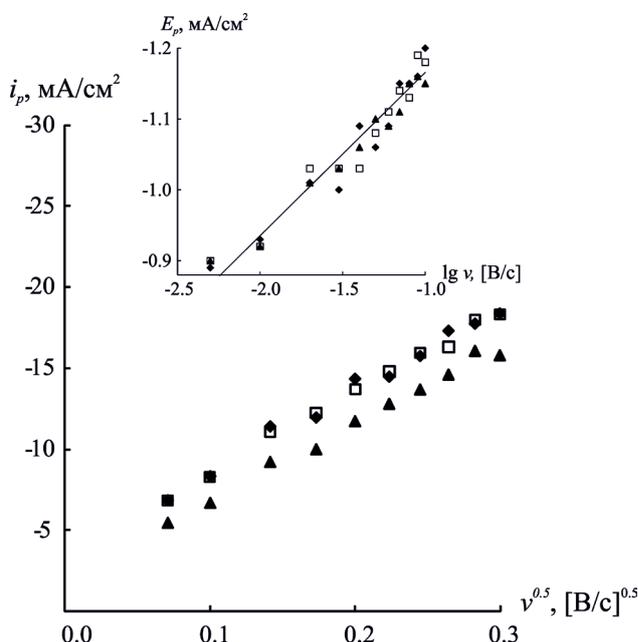


Рис. 2. Влияние скорости сканирования потенциала на плотность тока пика и потенциал пика (E_p) вольтамперограмм, полученных из электролитов никелирования, содержащих различные аминокислоты: (\square) — HGly; (\diamond) — HAla; (\blacktriangle) — HSer; $C(\text{HL}) = 0.20 \text{ M}$

Для уточнения механизма процесса использовался метод вращающегося дискового электрода. На рис. 3 представлены зависимости тока от скорости вращения дискового электрода. На кривых можно выделить два участка. На участке ab в широком диапазоне скоростей вращения (2—17 об/с) наблюдается линейная зависимость $i_p \sim \omega^{1/2}$, свидетельствующая о наличии диффузионных ограничений. Вместе с тем, на участке bc при скоростях вращения дискового электрода (17—25 об/с), ток практически не зависит от скорости вращения электрода, что говорит о протекании процесса

в кинетическом режиме [4]. Таким образом, можно предположить, что электровосстановление ионов никеля протекает в режиме смешанной кинетики.

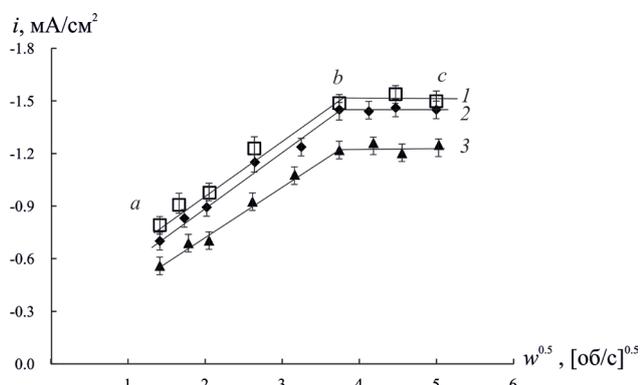


Рис. 3. Влияние скорости вращения дискового электрода на плотность тока вольтамперограмм, полученных из электролитов никелирования, содержащих различные аминокислоты: 1 — HGly; 2 — HAla; 3 — HSer; $C(\text{HL}) = 0.20 \text{ M}$; $\nu = 0.05 \text{ B/c}$; $E = -0.60 \text{ V}$

Информацию о механизме процесса можно получить из анализа влияния концентрации аминокислоты $C(\text{HL})$ на параметры вольтамперных кривых. Зависимости величины тока пика (i_p) от концентрации аминокислоты приведены на рис. 4. Особенностью всех исследуемых систем является ускорение реакции в небольшом интервале концентраций 0.02..0.04 M. С увеличением концентрации скорость катодного процесса снижается. Прямой пропорциональности между скоростью процесса и концентрацией аминокислоты не наблюдается. В изменении потенциала пика также не удалось выявить определенной закономерности.

Значения концентрационного критерия Семerano $X_c = (\partial \lg i_p / \partial \lg C(\text{HL}))_v$ составляют -0.23 , -0.26 и -0.30 соответственно для электролитов с глицином, аланином, серином. Значения параметра $X_c < 1$ указывают на наличие адсорбционных осложнений процесса. Об этом же свидетельствует и быстрый рост отношения $i_p / C(\text{HL})$ при малых концентрациях кислот (рис. 4 — врезка).

Таким образом, на основании проведенного выше анализа можно предположить, что процесс восстановления ионов никеля из растворов с глицином, аланином, серином является необратимым и протекает в режиме смешанной кинетики, осложненной адсорбцией.

На основании экспериментальных зависимостей параметров вольтамперограмм от скорости

развертки потенциала был рассчитан коэффициент переноса заряда αn_α , используя уравнение [4]:

$$\alpha n_\alpha = -\frac{2.3RT}{F(\partial E_p / \partial \lg \nu)}, \quad (1)$$

Найдено, что коэффициенты αn_α составляют 0.26, 0.27 и 0.28 для электролитов с аланином, глицином и серином. Такие значения αn_α могут указывать на наличие процессов, осложняющих осаждение никеля, таких как адсорбция, химическая реакция и др.

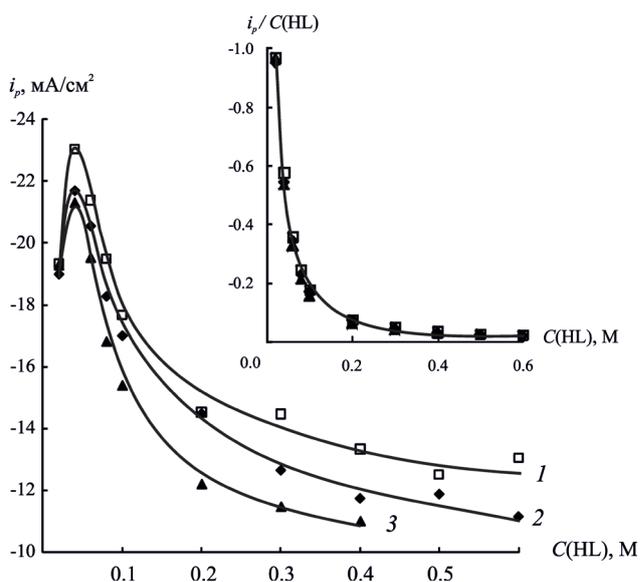


Рис. 4. Зависимости плотности катодного тока пика поляризационных кривых и параметра $i_p / C(\text{HL})$ (врезка) от концентрации аминокислот: 1 — HGly (\square); 2 — HAla (\diamond); 3 — HSer (\blacktriangle); ($\nu = 0.05 \text{ B/c}$)

Основное отличие исследуемых систем друг от друга проявляется в скорости процесса осаждения, которая уменьшается при переходе от глицинатного электролита к раствору с серином. Уменьшение скорости может быть связано с несколькими факторами. Одним из них является мера компактности аминокислот — чувствительный индикатор асимметрии формы молекулы, который может влиять на их адсорбционные характеристики. В работе [5] показано, что в ряду $\text{HGly} \leq \text{HAla} < \text{HSer}$ значение указанной величины увеличивается, что коррелирует с изменением скорости процесса осаждения в исследуемых электролитах, т. е. чем больше фактор компактности, тем меньше скорость осаждения никеля. Поскольку процесс осложнен стадией адсорбции, то различные адсорбционные свой-

ства аминокислот влияют на скорость процесса. Известно, что все исследуемые аминокислоты могут адсорбироваться на поверхности электрода бидентатно (через один атом кислорода карбоксильной группы и атом азота аминогруппы) или тридентатно (через два атома кислорода карбоксильной группы и атом азота аминогруппы) в зависимости от структуры, предварительной подготовки подложки и температуры среды [6—11]. При этом только серин способен к образованию дополнительных водородных связей $\text{OH}\cdots\text{OH}$, а также октамерных нестабильных кластеров на поверхности электрода [10—11], что может приводить к увеличению его адсорбции.

Основным фактором, влияющим на скорость электроосаждения никеля, является состав и прочность комплексов, образующихся в растворах. Со всеми используемыми аминокислотами никель образует комплексы различного состава и прочности. Так в растворах, помимо аквакомплексов $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, присутствуют частицы с анионами аминокислот¹: $[\text{NiL}]^+$, $[\text{NiL}_2]^0$, $[\text{NiL}_3]^-$ — для электролитов с глицином, аланином и серином. Все образующиеся комплексы являются хелатными. Координация лиганда осуществляется по карбоксильной группе и аминогруппе [12—13].

Определить области преобладания того или иного вида комплексных частиц можно с помощью термодинамического анализа ионных равновесий, реализующихся в данных электролитах (табл. 1). Термодинамический анализ проведен с использованием уравнений материального баланса по ионам никеля и лигандов, протонного равновесия и условия электронейтральности по стандартной процедуре, описанной в [14].

Полученные распределительные диаграммы для исследуемых систем показаны на рис. 5, откуда видно, что при $C(\text{HL}) < 0.08 \text{ M}$ в растворах с глицином и серином и при $C(\text{HL}) < 0.10 \text{ M}$ в растворе с аланином преобладают аквакомплексы $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Отметим, что доли аквакомплексов никеля ($X_{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}}$) при $C(\text{HL}) = 0.20 \text{ M}$ составля-

ют 0.212, 0.155, 0.093 в растворах с HGly, HAla и HSer соответственно. Эти значения коррелируют со снижением скорости осаждения никеля на вольтамперных кривых (рис. 1). В интервале концентраций $0.08 \text{ M} < C(\text{HGly}) < 0.50 \text{ M}$ ионы никеля в основном находятся в виде монолигандных ча-

стиц с глицином (рис. 5а), а при $C(\text{HGly}) > 0.50 \text{ M}$ — билигандных. В электролите с серином область преобладания комплексов $[\text{NiSer}]^+$ уже и составляет $0.08 \text{ M} < C(\text{HSer}) < 0.30 \text{ M}$ (рис. 5в). В аланинатых растворах поле доминирования частиц никеля с одним анионом аминокислоты практически незаметно и при $C(\text{HAla}) > 0.10 \text{ M}$ происходит резкое накопление частиц $[\text{NiAla}_2]^0$ (рис. 5б).

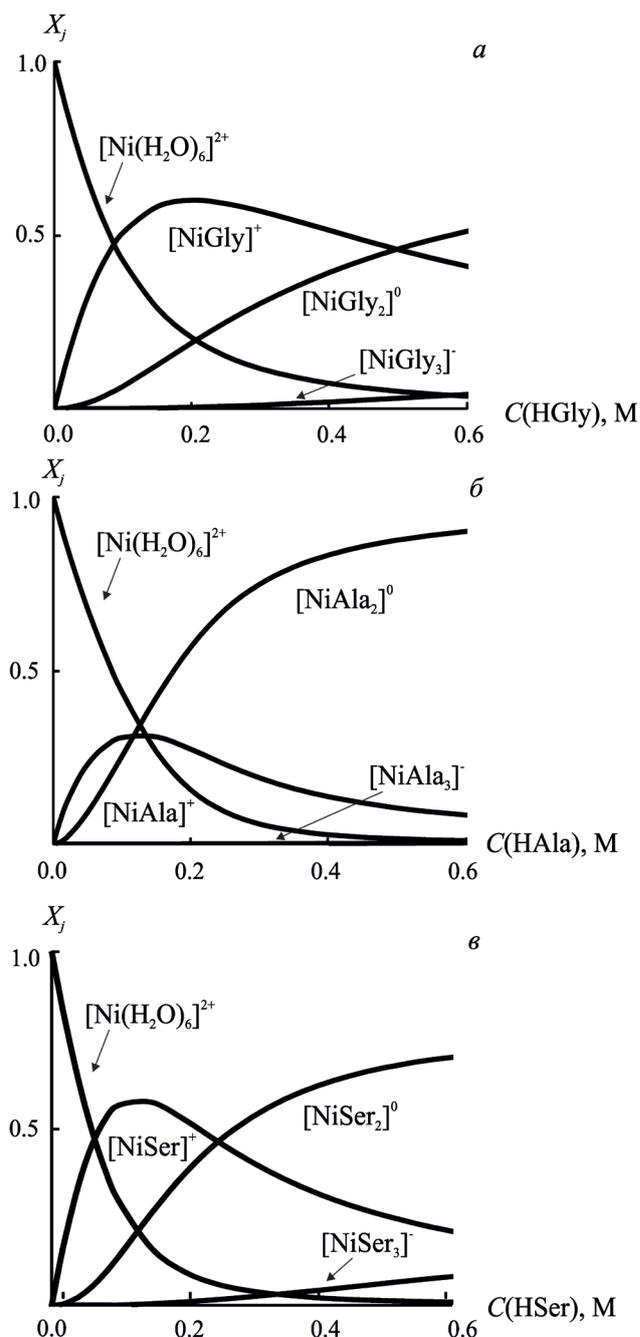


Рис. 5. Зависимости долей комплексов никеля в электролитах состава $0.08 \text{ M NiCl}_2 + y \text{ M HL}$ (pH 5.5) от концентрации аминокислот: а — HGly; б — HAla; в — HSer

¹ Для простоты мы здесь не указываем молекулы воды, входящие в состав всех комплексов.

Таблица 1. Константы ионных равновесий в электролитах никелирования с различными аминокислотами [12, 13]

| Электролит | Равновесие | lg K | Равновесие | lg β |
|-----------------------------------|--|--------------|--|------------------------|
| С участием ионов Gly ⁻ | H ⁺ + Gly ⁻ ⇌ HGly H ⁺ + HGly ⁺ ⇌ H ₂ Gly ⁺ | 9.72 2.56 | Ni ²⁺ + Gly ⁻ ⇌ [NiGly] ⁺ Ni ²⁺ + 2Gly ⁻ ⇌ [NiGly ₂] ⁰ Ni ²⁺ + 3Gly ⁻ ⇌ [NiGly ₃] ⁻ | 5.87 10.54 14.26 |
| С участием ионов Ala ⁻ | H ⁺ + Ala ⁻ ⇌ HAla H ⁺ + HAla ⇌ H ₂ Ala ⁺ | 9.87 2.34 | Ni ²⁺ + Ala ⁻ ⇌ [NiAla] ⁺ Ni ²⁺ + 2Ala ⁻ ⇌ [NiAla ₂] ⁰ Ni ²⁺ + 3Ala ⁻ ⇌ [NiAla ₃] ⁻ | 5.41 9.89 12.99 |
| С участием ионов Ser ⁻ | H ⁺ + Ser ⁻ ⇌ HSer H ⁺ + HSer ⇌ H ₂ Ser ⁺ | 9.05 2.10 | Ni ²⁺ + Ser ⁻ ⇌ [NiSer] ⁺ Ni ²⁺ + 2Ser ⁻ ⇌ [NiSer ₂] ⁰ Ni ²⁺ + 3Ser ⁻ ⇌ [NiSer ₃] ⁻ | 5.32 8.40 12.70 |

Равновесный состав исследуемых электролитов можно так же количественно охарактеризовать с помощью функции Бьеррума, которая представляет собой среднее координационное число ионов металла в растворе:

$$\bar{n} = \frac{[L^-] \cdot \partial \Phi(L) / \partial [L^-]}{\Phi(L)}, \quad (2)$$

где $\Phi(L) = 1 + \sum_m m \cdot \beta_m [L^-]^m$ — функция, характеризующая глубину протекания комплексообразования в данной системе; β_m — константа устойчивости комплекса; $m = 1, 2, 3$. Значения функции Бьеррума для различных концентраций кислот представлены в табл. 2. В исследуемом диапазоне концентраций величина \bar{n} изменяется от 0 до 2 с ростом C (HL). Причем в ряду HGly — HSer — HAla происходит более быстрое накопление билигандных частиц.

Сложность ионного состава исследуемых электролитов ставит вопрос о природе электроактивного комплекса. Для ответа мы воспользовались подходом, предложенным авторами [15]. Он основан на расчете среднего координационного числа по разряжающемуся иону k из экспериментальных зависимостей стационарного потенциала рабочего электрода и плотности тока при постоянном потенциале $i_{(-)}$ от концентрации лиганда по уравнению:

$$\bar{k} = \frac{\partial \ln i_{(-)}}{\partial \ln [L^-]} + \frac{\partial \ln \Phi(L)}{\partial \ln [L^-]} + \frac{\alpha n_\alpha F}{RT} \cdot \frac{\partial E_{st}}{\partial \ln [L^-]} \quad (3)$$

и сопоставлении полученных зависимостей $\bar{k} = f(C_L)$ и $\bar{n} = f(C_L)$. Значения параметра \bar{k} ,

найденные для различных концентраций исследуемых кислот, приведены в табл. 2. Из ее анализа следует, что величины \bar{n} и \bar{k} практически совпадают. Этот факт говорит о том, на электроде разряжаются те же частицы, которые находятся в объеме электролита или в прикатодном слое.

Таблица 2. Среднее координационное число ионов металла в растворе (\bar{n}) и среднее координационное число по разряжающемуся иону (\bar{k}) в электролитах с различными аминокислотами.

| C (HL), М | HGly | | HAla | | HSer | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | \bar{n} | \bar{k} | \bar{n} | \bar{k} | \bar{n} | \bar{k} |
| 0.02 | 0.16 | 0.12 | 0.16 | 0.14 | 0.20 | 0.12 |
| 0.04 | 0.30 | 0.31 | 0.33 | 0.37 | 0.39 | 0.39 |
| 0.06 | 0.43 | 0.44 | 0.50 | 0.54 | 0.56 | 0.57 |
| 0.08 | 0.54 | 0.56 | 0.66 | 0.71 | 0.71 | 0.74 |
| 0.10 | 0.64 | 0.67 | 0.82 | 0.87 | 0.84 | 0.88 |
| 0.20 | 0.99 | 0.91 | 1.42 | 1.25 | 1.30 | 1.17 |
| 0.30 | 1.21 | 1.23 | 1.70 | 1.70 | 1.54 | 1.53 |
| 0.40 | 1.36 | 1.43 | 1.81 | 1.89 | 1.68 | 1.72 |
| 0.50 | 1.47 | 1.44 | 1.87 | 1.97 | —* | —* |
| 0.60 | 1.56 | 1.67 | 1.90 | 2.00 | —* | —* |

* — ограниченная растворимость серина

Однако, несмотря на то, что все частицы в исследуемых электролитах являются электроактивными, их вклад в скорость электроосаждения никеля, скорее всего, будет разным, поскольку константы устойчивости комплексов различаются. Для оценки вклада различных комплексных ионов в скорость процесса разряда экспериментальные данные по изменению плотности тока пика (i_p) и потенциала пика (E_p) в зависимости от концентрации ионов никеля и аминокислот сопоставляли с величинами равновесных концентраций комплексов никеля, рассчитанными на основании термодинамического анализа ионных равновесий. Было установлено, что наиболее четкие корреляции параметров поляризационных кривых удается получить с концентрацией свободных ионов никеля (аквакомплексов). При этом с ростом концентрации $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ плотность тока пика увеличивается, а сам пик сдвигается в область более отрицательных потенциалов (рис. 6). Увеличение концентрации нейтральных и отрицательно заряженных комплексов никеля приводит к снижению плотности тока пика и смещению потенциала пика в положительном направлении.

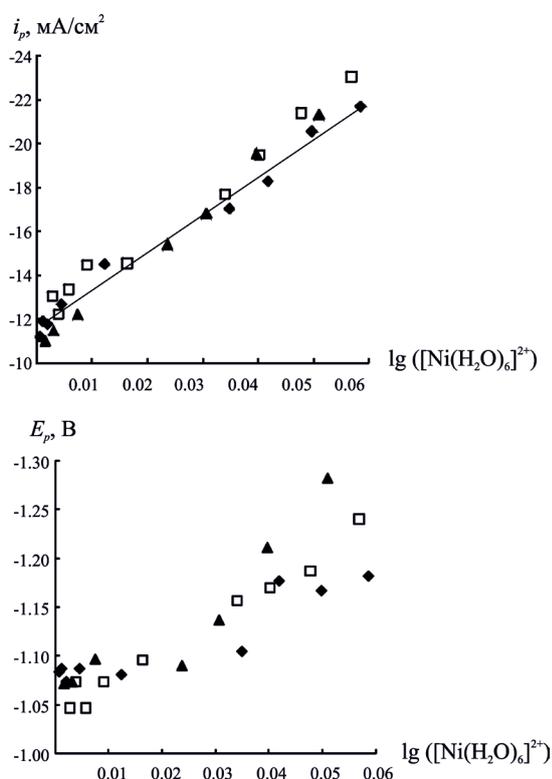


Рис. 6. Зависимости плотности тока пика (i_p) и потенциала пика (E_p) от концентрации аквакомплексов никеля ($[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) в электролитах с различными аминокислотами: HGly — (□); HAla — (◆); HSer — (▲)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что скорость электроосаждения никеля из растворов с глицином, α -аланином и серином снижается с увеличением компактности молекул аминокислот, их адсорбционной способностью и уменьшением доли аквакомплексов в исследуемых растворах. Предложена схема возможного механизма процесса восстановления ионов никеля из электролитов с аминокислотами, согласно которой осаждение никеля является необратимым и протекает в режиме смешанной кинетики, осложненной адсорбцией. Выявлено, что в разряде принимают участие все комплексные частицы, присутствующие в растворе, однако, именно аквакомплексы никеля вносят основной вклад в скорость разряда, что может быть обусловлено их меньшей устойчивостью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соцкая Н. В., Долгих О. В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. № 5. С. 514. (Sotskaya N. V., Dolgikh O. V. // Protection of metals. 2008. V. 44. № 5. P. 479.)
2. Долгих О. В., Соцкая Н. В., Ву Тхи Зуен и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 6. С. 636. (Dolgikh O. V., Sotskaya N. V., Vu Thi Duyen, Kotlyarova E. A., Agapov B. L. // Protection of metals and physical chemistry of surface. 2009. V. 45. № 6. P. 718.)
3. Иванов С. В., Герасимова О. О. // Защита металлов. 1997. Т. 33. № 5. С. 510.
4. Bard A. J. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons. Inc. 2001. P. 833.
5. Кондратьев М. С., Самченко А. А., Комаров В. М. и др. // МКО. 2005. Т. 3. С. 899—915.
6. Kanazawa K., Yoshida S., Taninaka A. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 2008. V. 47. № 7. P. 6153.
7. Kang. J. — H., Toomes R. L., Polcik M. et al. // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. № 13. P. 6059.
8. Zhao X., Gai Z., Zhao R. G. et al. // Surf. Sci. 1999. V. 424. P. L347.
9. Iwai H., Tobisawa M., Emori A. et al. // Surf. Sci. 2005. V. 574. P. 214.
10. Barlow S. M., Raval R. // Surface science reports. 2003. V. 50. P. 201.
11. Iwai H., Emori A., Egava C. // Surf. Sci. 2006. V. 600. P. 1670.
12. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов [New handbook of chemist and technologist. Chemical equilibrium. Solution properties]. С. — Пб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. С. 103.
13. Berthon G. // Pure&Appl. Chem. 1995. V. 67. № 7. P. 1117.

14. *Батлер Д. Н.* Ионные равновесия. Л.: Химия, 1973. С. 446. (Butler J. N. *Ionic equilibrium: a mathematical approach*. Addison-Wesley, 1964. P. 547.)

15. *Никитенко В. Н., Литовченко К. И., Кублановский В. С.* // Украинский химический журнал. 1987. Т. 53. № 3. С. 265.

Соцкая Надежда Васильевна — к. х. н., доцент кафедры физической химии химического факультета Воронежского Государственного Университета; тел.: (4732) 208538, e-mail: NVS@chem.vsu.ru

Sotskaya Nadezhda V. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Physical Chemistry Department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208-538, e-mail: NVS@chem.vsu.ru

Долгих Ольга Валериевна — к. х. н., ассистент кафедры физической химии химического факультета Воронежского Государственного Университета; тел.: (4732) 208538, e-mail: dov@chem.vsu.ru

Dolgikh Olga V. — Cand. Sci. (Chem.), Assistant of the Physical Chemistry Department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208538, e-mail: dov@chem.vsu.ru

Сапронова Людмила Викторовна — аспирантка 2-го года обучения кафедры физической химии химического факультета Воронежского Государственного Университета; тел.: (4732) 208538, e-mail: lynatikk@gmail.com

Sapronova Lyudmila V. — postgraduate student of the Physical Chemistry Department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208538, e-mail: lynatikk@gmail.com