

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ С ГЛИЦИНОМ

© 2001 г. Н.В. Соцкая, Л.Ю. Демина, Ю.Б. Шамарина, О.В. Бочарова

Воронежский государственный университет

Исследовано влияние pH и концентрации глицина на кинетику электрохимического восстановления никеля. Описан механизм процесса. Установлено, что восстановление происходит одновременно из всех видов глицинатных комплексов. Показано, что лимитирует процесс стадия переноса электронов, которой предшествует химическая диссоциация комплексных ионов.

ВВЕДЕНИЕ

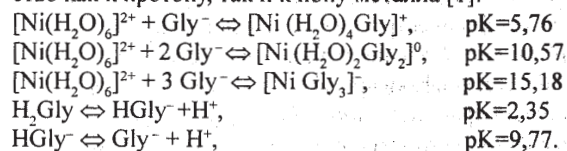
Глицин (α – аминокислота) используется при химическом и электрохимическом осаждении никеля и его сплавов в качестве буферизирующей и комплексообразующей добавки. Механизм и кинетика электровосстановления комплексов никеля с глицином исследовались в ряде работ [1-16], однако единого взгляда на этот процесс не существует. Некоторые авторы [1, 11, 12] считают, что разряд комплексов как на твердом никелевом, так и на капельном ртутном электродах происходит непосредственно без каких-либо химических превращений. Другие исследователи [13] показывают, что электроактивной частицей является моноглицинатный комплекс $(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Gly})^+$, а разряд комплексов иного состава протекает через химическую стадию диссоциации. Электровосстановление комплексных соединений никеля осуществляется при этом непосредственно до металла и является необратимым процессом [14, 15]. Столь же неоднозначные суждения имеются и о лимитирующей стадии процесса. В [16] установлено, что предельный ток имеет диффузионную природу, тогда как в [14] говорится о наличии кинетических ограничений в присутствии малых концентраций глицина.

Таким образом, разряд комплексных ионов может быть осложнен несколькими факторами: существованием в электролите нескольких типов электроактивных частиц и наличием медленной предшествующей химической стадии диссоциации комплексного иона на поверхности электрода.

Целью настоящей работы является изучение кинетики и механизма электровосстановления никеля при различных значениях pH и концентраций глицина.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В глицинатных растворах в зависимости от pH и концентрации аминокислоты устанавливаются сложные ионные равновесия, обусловленные наличием в молекуле глицина двух донорных атомов разной природы – азота и кислорода, имеющих различное сродство как к протону, так и к иону металла [1]:



Образуя комплексные соединения, аминокислота координируется через амино- и карбоксильную группы и благодаря хелатному эффекту ведет себя как бидентатный лиганд, дающий в водных растворах с никелем ряд комплексов различного заряда, состав которых в значительной мере определяется кислотностью среды и концентрацией глицина. На основании приведенных констант равновесия были рассчитаны степени накопления X соединений никеля (II) в зависимости от pH (при фиксированной концентрации аминокислоты) и от концентрации аминокислоты (при фиксированном pH) (рис. 1, 2). Расчет был проведен при использовании уравнений материального баланса по ионам никеля (II) и глицина, протонного равновесия и уравнения электронейтральности [2, 4]. Из рис. 1 видно, что в области сильнокислых растворов (pH 0–3) никель в основном существует в виде аквакомплексов $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, тогда как глицин находится в форме монополярного катиона, который при подщелачивании переходит через форму биполярного цвиттер-иона в монополярный анион [1, 3]. При pH 3–8 в растворе обнаруживаются комплексы никеля различного состава: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Gly}]^+$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Gly}_2]^0$, $[\text{NiGly}_3]^{3-}$.

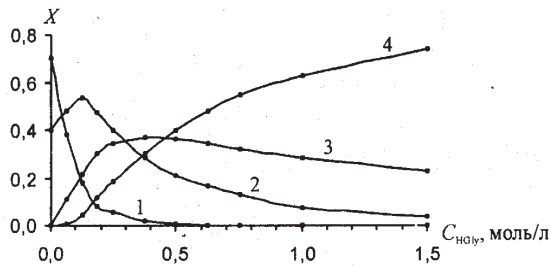


Рис. 1. Распределительная диаграмма для системы $\text{NiCl}_2\text{-H}_2\text{O-HGly}$ в зависимости от концентрации аминокислотной кислоты; $C_0[\text{Ni(II)}] = 0,08$ моль/л; pH 5,5: 1 – $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; 2 – $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Gly}]^+$; 3 – $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Gly}_2]^0$; 4 – $[\text{NiGly}_3]^-$

Дальнейшее повышение pH (8–10) приводит к тому, что никель (II) находится преимущественно в виде $[\text{NiGly}_3]^-$. Рассчитанные диаграммы находятся в соответствии с [19], где было проведено изучение глицинатных комплексов никеля (II) методом ЯМР. Область полной закомплексованности никеля выявляется лишь при большом избытке аминокислотной кислоты и высоких значениях pH.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования применялись растворы с постоянной концентрацией хлорида никеля 0,08 моль/л при изменении концентрации глицина от 0,02 до 2,00 моль/л и pH от 3 до 7. Концентрации глицина были выбраны с учетом специфики процессов комплексообразования. В качестве фона использовался сульфат натрия, концентрация которого варьировалась для поддержания постоянства ионной силы раствора (1 = 2). Используемые в работе реактивы имели марку «ХЧ». Взвешивание проводилось на аналитических весах ВРН-200г-М с точностью до $5 \cdot 10^{-5}$ г. Измерение pH осуществлялось универсальным иономером ЭВ-74 с ошибкой $5 \cdot 10^{-2}$; нуж-

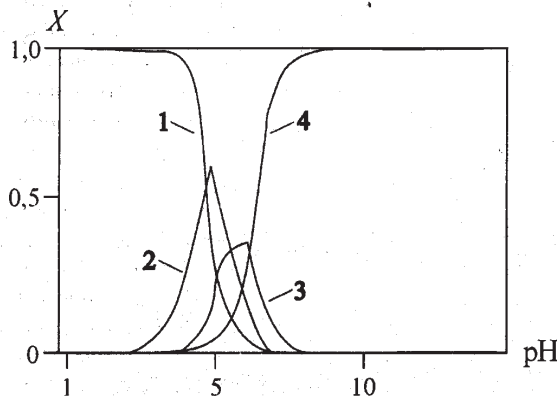


Рис. 2. Распределительная диаграмма для системы $\text{NiCl}_2\text{-H}_2\text{O-HGly}$ в зависимости от pH раствора; $C_0[\text{Ni(II)}] = 0,08$ моль/л; $C_0[\text{HGly}] = 0,2$ моль/л: 1 – $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; 2 – $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Gly}]^+$; 3 – $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Gly}_2]^0$; 4 – $[\text{NiGly}_3]^-$

ная величина достигалась добавлением 10%-ных растворов NaOH и HCl.

Эксперименты по исследованию проводились в трехэлектродной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. Рабочим электродом служил твердый никелевый электрод площадью $0,11 \text{ см}^2$; вспомогательным – платиновая сетка; в качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод. Значения потенциалов в работе приведены относительно нормального водородного электрода.

Циклические вольтамперные кривые снимались с помощью потенциостата ПИ-50-1 и двухкоординатного самописца ПДА-1 со скоростью сканирования потенциала $V = 5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-1} \text{ В/с}$. Задачиком напряжения служил программатор ПР-8. Все эксперименты проводились при температуре $20 \pm 2^\circ \text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим влияние кислотности среды на кинетику электровосстановления никеля (рис. 3). На катодных кривых наблюдается пик при потенциалах от $-0,640$ до $-0,980 \text{ В}$. Как видно из рис. 3, с ростом pH уменьшается величина тока пика катодного осаждения никеля и меняется форма вольтамперной кривой. Все это может указывать на снижение скорости восстановления металла и изменения в механизме процесса, связанные с переходом от одних комплексных форм никеля к другим. Чтобы определить, какой тип комплексов: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Gly}]^+$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Gly}_2]^0$ или $[\text{NiGly}_3]^-$ принимает непосредственное участие в разряде, были построены зависимости тока пика от доли возможных комплексов в растворе (рис. 4). Предполагалось, что величина I_p должна быть прямо пропорциональна концентрации тех ионов, из которых непосредственно происходит восстановление металла. Как видно из рис. 4, ни в одном из случаев линейная зави-

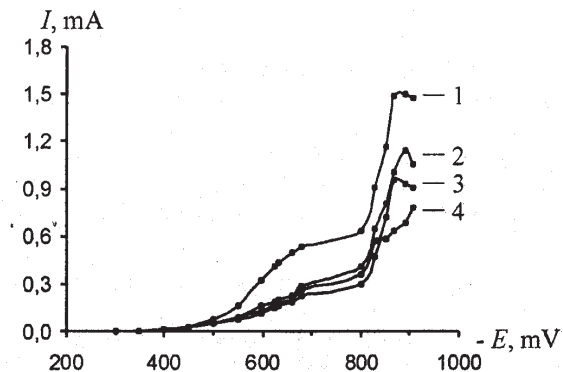


Рис. 3. Вольтамперограммы, снятые в растворе $C_0[\text{Ni(II)}] = 0,08$ моль/л; $C_0[\text{HGly}] = 0,2$ моль/л при различных pH: 1 – pH 3; 2 – pH 4; 3 – pH 5,5; 4 – pH 7. ($V = 2 \cdot 10^{-2} \text{ В/с}$)

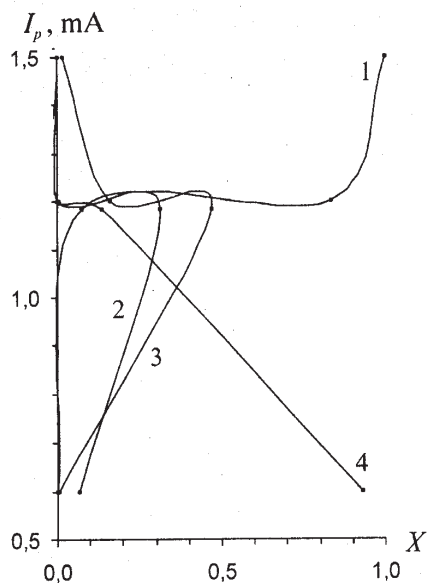


Рис. 4. Зависимость тока пика вольтамперограмм от доли комплексов в растворе: 1 – $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; 2 – $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Gly}]^+$; 3 – $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Gly}_2]^\circ$; 4 – $[\text{NiGly}_3]^-$. $C_0[\text{Ni(II)}] = 0,08$ моль/л; $C_0[\text{HGly}] = 0,2$ моль/л; $v = 2 \cdot 10^{-2}$ В/с; pH 3–7

симость I_p – X не наблюдается, что свидетельствует об одновременном участии всех комплексов в электродном процессе. Однако основная роль в восстановлении никеля отводится тем комплексным ионам, которые преобладают в растворе при заданных pH и концентрациях глицина. С изменением pH в кислую сторону возрастает доля аквакомплексов, скорость выделения никеля при этом увеличивается. В нейтральных средах в растворе находятся преимущественно $[\text{NiGly}_3]^-$ и наблюдается уменьшение скорости восстановления металла. Таким образом, увеличение кислотности среды вызывает снижение скорости катодного осаждения, что обусловлено переходом от водных комплексов никеля к глицинатным.

Для подтверждения полученных данных исследуем влияние концентрации глицина на кинетику процесса в случае одновременного присутствия в растворе комплексных ионов всех видов, что достигается при pH 5,5 [2] (рис. 2). Во всем интервале концентраций аминокислоты на катодных кривых фиксируется один пик восстановления, потенциал которого смещается в сторону более отрицательных значений с ростом концентрации глицина. При этом заметно концентрационное влияние аминокислотной кислоты на величину тока пика: I_p понижается с увеличением концентрации глицина (рис. 5), что аналогично зависимости при изменении pH. Действительно, при высоких концентрациях аминокислотной кислоты в растворе преимуще-

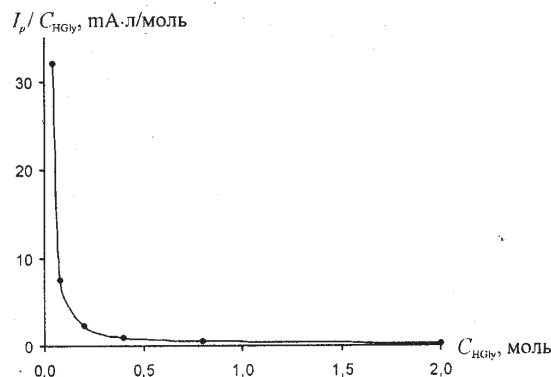


Рис. 5. Зависимость тока пика вольтамперограмм от концентрации глицина. $C_0[\text{Ni(II)}] = 0,08$ моль/л; pH 5,5; $v = 2 \cdot 10^{-2}$ В/с

ственно находятся трилигандные комплексы никеля с глицином (рис. 1), электровосстановление металла из которых затруднено. На рис. 6 показана взаимосвязь тока пика со степенью накопления комплексов в растворе, из которой видно, что с наибольшей скоростью на электроде разряжаются аквакомплексы, затем – моно-, би- и триглицинатные ионы. Таким образом, катодное осаждение никеля замедляется по мере связывания его ионов в комплексы с глицином.

Важной задачей работы являлись конкретизация механизма и определение лимитирующей стадии процесса. С этой целью экспериментальные данные интерпретировались в соответствии с рядом критериев [17]. Критерий Семерано позволяет диагностировать лимитирующую стадию процесса. В нашем случае для твердого стационарного электрода $X_v = 0,5$; это указывает на то, что контролирующей стадией может быть диффузия, химическая реакция или перенос заряда. Для более точного определения лимитирующей стадии рассмотрим дополнительные критерии. Если контролирующей является диффузия, то отношение I_p/C_{HGly} не должно зависеть от концентрации глицина, а $I_p/V^{1/2}$ от V , согласно уравнению:

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot S \cdot D_0^{1/2} \cdot C_0 \cdot V^{1/2}, \quad (1)$$

где n – число электронов, участвующих в данной стадии электродного процесса; s – поверхность электрода; D – коэффициент диффузии; C_0 – концентрация деполаризатора; V – скорость развертки потенциала.

Однако из рис. 6, 7 видно, что I_p/C_{HGly} уменьшается в области больших концентраций аминокислоты, а с увеличением скорости сканирования потенциала снижается $I_p/V^{1/2}$. Следовательно, только массоперенос не может быть лимитирующей стадией. Кроме того, характер зависимости $I_p/C_{\text{HGly}} - C_{\text{HGly}}$ свидетельствует о замедленности стадии адсорбции комплексов на электроде. В том случае, если наиболее медленной является стадия переноса заряда, потенциал пика должен сдвигаться

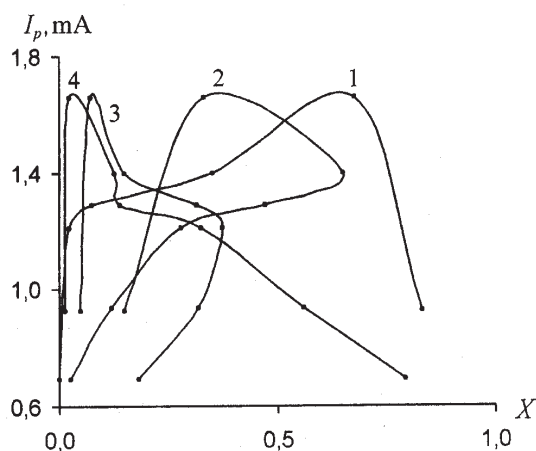
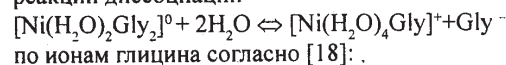


Рис. 6. Зависимость тока пика вольтамперограмм от доли комплексов в растворе: 1 – $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; 2 – $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Gly}]^+$; 3 – $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Gly}_2]^0$; 4 – $[\text{NiGly}_2]$. $C_0[\text{Ni}(\text{II})] = 0,08$ моль/л; pH 5,5; $v = 2 \cdot 10^{-2}$ В/с; $C_0[\text{HGly}] = 0,02\text{--}2,00$ моль/л

гаться в сторону более отрицательных значений с ростом скорости развертки [17]. Наблюдаемая на рис. 8 зависимость подтверждает это предположение. Сдвиг потенциала полупика на величину $0,03/(\alpha n_a)$ при увеличении скорости сканирования на порядок [16] и возрастание тока пика с $V^{1/2}$ в соответствии с соотношением Делажея, описывающим процессы, контролируемые скоростью переноса заряда:

$$I_p = 2.99 \cdot 10^5 \cdot n \cdot S (\alpha n_a)^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot c_0 \cdot V^{1/2}, \quad (2)$$

где n – число электронов, участвующих в данной стадии электродного процесса; S – поверхность электрода; α – коэффициент переноса катодной реакции; n_a – число электронов, участвующих в наиболее замедленной стадии электродного процесса; D – коэффициент диффузии; C_0 – концентрация деполаризатора; V – скорость развертки потенциала; также свидетельствуют о том, что при электровосстановлении никеля из глицинатных комплексов процесс лимитирует стадия переноса заряда. Далее необходимо выяснить, является ли перенос электронов стадийным. Согласно [17], при протекании стадийного процесса потенциал пика и $I_p/V^{1/2}$ не должны зависеть от V . На рис. 7, 8 представлены зависимости E_p-V и $I_p/V^{1/2}-V$, которые указывают на отсутствие стадийности. Чтобы выяснить, осложняется ли разряд комплексов химической реакцией, был проведен расчет порядка реакции диссоциации



$$\Delta \lg I_p / \Delta \lg C_{\text{HGly}} = p - \alpha v (z/n), \quad (3)$$

где p – порядок реакции по ионам глицина; α – коэффициент переноса катодной реакции; v – стехиометричес-

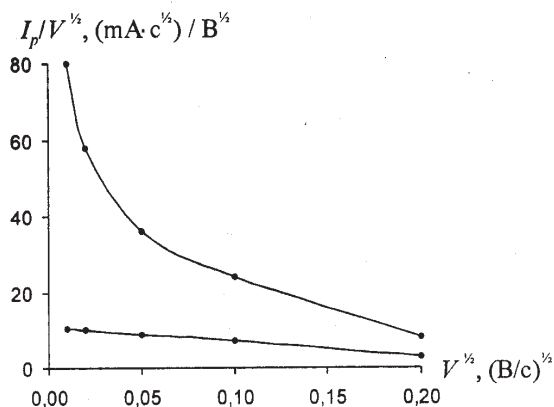


Рис. 7. Зависимость тока пика от скорости развертки потенциала:

1 – $C_0[\text{HGly}] = 0,02\text{--}0,08$ моль/л; 2 – $C_0[\text{HGly}] = 0,08\text{--}2,00$ моль/л. $C_0[\text{Ni}(\text{II})] = 0,08$ моль/л; pH 5,5

кий коэффициент; z – число электронов в элементарной стадии реакции; n – суммарное число электронов.

Полученная величина ($p=0,87$) позволяет заключить, что протекание химического превращения с участием глицинат-анионов имеет место перед электровосстановлением. Вторым критерием химической реакции является характерный вид зависимости $I_p/V^{1/2}-V$ (рис. 7). Кривая 1 на рис. 7, полученная для концентраций глицина ниже 0,08 моль/л, указывает на параллельное с переносом заряда протекание реакции. Вид кривой 2, построенной для $C_{\text{HGly}} > 0,08$ моль/л, характерен для химической реакции, предшествующей переносу заряда. Факт, что ток пика меняется при изменении скорости развертки потенциала говорит о том, что химическая стадия не лимитирует процесс.

Таким образом, сопоставление электрохимического поведения и ионного состава растворов позволяет сде-

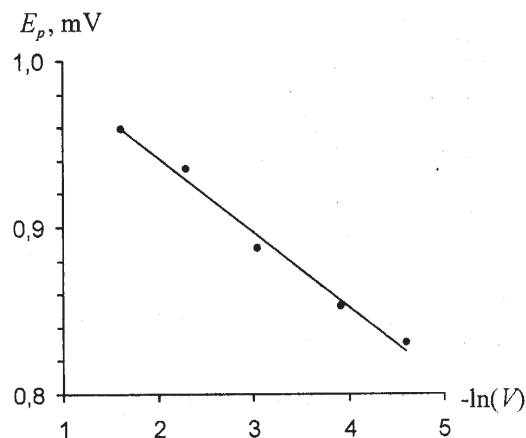
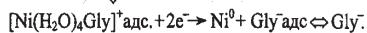
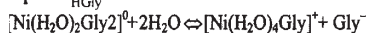


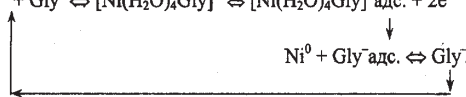
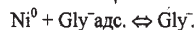
Рис. 8. Зависимость потенциала пика от скорости развертки. $C_0[\text{Ni}(\text{II})] = 0,08$ моль/л; $C_0[\text{HGly}] = 0,4$ моль/л; pH 5,5

лать вывод о том, что в случае электровосстановления ионов никеля из глицинсодержащего электролита лимитирует процесс стадия переноса заряда, которой при концентрации глицина $C_{\text{HGLy}} > 0.08$ моль/л предшествует химическая реакция диссоциации комплексов, а при $C_{\text{HGLy}} < 0.08$ моль/л параллельно протекает реакция взаимодействия аквакомплексов с анионами глицина, образовавшимися в результате электровосстановления никеля. В обоих случаях, перенос заряда осуществляется в одну стадию. Кроме того, процесс осложняется замедленной стадией адсорбции комплексов на электроде, что в общем виде можно представить схематически:

при $C_{\text{HGLy}} > 0.08$ моль/л:



при $C_{\text{HGLy}} > 0.08$ моль/л:



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов С.В., Манорик П.А., Глушко Т.И. // Укр. хим. журнал. 1990. 56. № 10 С. 1062–1068.
2. Булавин А.А., Соцкая Н.В., Кравченко Т.А. // Электрохимия. 1993. Т. 29. №7.
3. Иванов С.В. // Укр. хим. журнал. 1992. 57. № 8. С. 665–669.
4. Батлер Д.Н. Ионные равновесия. Л. Химия. 1973. 446 С. 3.
5. Эйхгорн Г. Неорганическая биохимия. М. Мир. 1978. 736 с.
6. Бек Р.Ю., Щураева Л.И. Роль эффектов миграции и комплексообразования при никелировании. 2. Хлоридные электролиты // Сиб. хим. журнал. 1992. Вып. 3.
7. Хьюи Дж. Неорганическая химия: строение вещества и реакционная способность. М. Химия. 1987. 695 с.
8. Угай Я.А. Неорганическая химия. М. Высш. школа. 1989. 398 с.
9. Barnetti A.P., Lim M.C., Nancolas G.H. // Journal of Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 19.
10. Raju E.V., Mathier H.B. // Journal of Inor. and Nucl. Chem. 1968. V. 30. № 8. P. 2181–2189.
11. Иванов С.В., Манорик П.А., Глушко Т.И. // Укр. хим. журнал. 1991. 57. № 1. С. 51–55.
12. Ohmaka N., Matsuda H. // J. Electroanal. Chem. 1975. 62. № 1, P. 245–257.
13. Городынский А.В., Кублановская А.И., Кузьминская Г.Е. Теоретические вопросы электрохимической кинетики / Сб. науч. тр. Киев. Наук. думка. 1984. 100 с.
14. Иванов С.В., Манорик П.А., Троцюк И.В. // Укр. хим. журнал. 1991. 57. № 11. С. 1144–1149.
15. Иванов С.В., Манорик П.А., Троцюк И.В. // Защита металлов. 1996. Т. 32. № 2. С. 184–189.
16. Будников Г.К., Михайлов В.А., Гайнутдинова Н.А., Белавин В.А. "Известия ВУЗов", химия и химическая технология. 1971. 14. 38.
17. Иванов С.В. // Химия и технология воды. 1996. Т. 18. № 1. С. 3–51.
18. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М. Мир. 1967. с. 736.
19. Березина С.И., Бурашева Л.В. и др. // Электрохимия. 1974. Т. 10. № 6. С. 948–951.