

INFLUENȚA UNOR AMINE AROMATICE ASUPRA CINETICII PROCESELOR CATODICE DE DEPUNERE A CUPRULUI ȘI DE DEGAJARE A HIDROGENULUI DIN SOLUȚII PE BAZĂ DE ACID SULFURIC

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la
Universitatea "Politehnica" din Timișoara
în domeniul INGINERIE CHIMICĂ
de către

Ing. Constantin Claudiu Văduva

Conducător științific: prof.univ.dr.ing Nicolae Vaszilcsin
Referenți științifici: C.P.I Nicolae Mirica
prof.univ.dr.ing. Petru Ilea
conf.univ.dr.ing. Florica Manea

Ziua susținerii tezei: 24.01.2013

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|------------------------|---|
| 1. Automatică | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie | 8. Inginerie Industrială |
| 3. Energetică | 9. Inginerie Mecanică |
| 4. Ingineria Chimică | 10. Știința Calculatoarelor |
| 5. Inginerie Civilă | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 6. Inginerie Electrică | |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2012

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității „Politehnica” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității mele în cadrul Departamentului de Chimie Aplicată și Ingineria Compușilor Anorganici și a Mediului al Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din cadrul Universității „Politehnica” din Timișoara.

Îmbunătățirea continuă a calității electrodepunerilor de cupru pe PCB (printed circuit board), în special din soluții acide, a condus la folosirea unor substanțe superficial-active, cum sunt compușii organici cu azot, care să asigure o creștere continuă și cât mai uniformă a depozitelor catodice. Majoritatea studiilor arată că astfel de compuși acționează ca și inhibitori pentru procesele de depunere a cuprului pe cale electrochimică, prin adsorbția la interfața metalului și blocarea microasperităților de la suprafața acestuia.

Particulele acestor substanțe superficial-active, nu sunt adsorbite definitive pe zonele catodului; ele se desorb la un moment dat și se adsorb pe alte porțiuni ale electrozului, porțiuni în dreptul cărora concentrația cationilor a scăzut. În locurile rămase libere în urma desorbției moleculelor de substanță superficial-activă, se formează, în continuare, cu ușurință noi germeni de cristalizare. Multe dintre aceste substanțe, din cele prezentate mai sus, funcție de aciditatea sau bazicitatea soluției de electrolit, pot polimeriza sau pot forma diverși oligomeri, la potențialul de reducere a ionilor de Cu^{2+} . De aceea, este foarte importantă alegerea și compoziția acestora.

Pe lângă importanța procesului catodic de depunere a cuprului trebuie subliniată și importanța unui proces care se desfășoară în paralel, anume reacția de degajare a hidrogenului, cu relevanță pentru obținerea unor noi vectori energetici. Cataliza prin vectori de protoni a fost descoperită de A. Frumkin pe mercur pe care suprapotențialul de degajare a hidrogenului este foarte mare. Cercetările noastre preliminare au arătat însă că efectul catalitic se manifestă și pe metale care pot fi folosite ca și catalizatori în reactoarele de degajare a hidrogenului, oferind astfel o nouă perspectivă practică de obținere a hidrogenului.

Obiective:

- Identificarea unor noi agenți de nivelare din clasa aminelor pentru băile de cuprare acidă care să evite contaminarea cu S a peliculelor depuse pe plăcile pentru circuite imprimate;
- Corelații între structura electronică și comportarea electrochimică a aminelor în soluție pe bază de H_2SO_4 ;
- Determinarea parametrilor cinetici ai procesului de depunere catodică a Cu în prezența aminelor;
- Studiul catalizei prin vectori de protoni a reacției de degajare a H_2 .

Timișoara, ianuarie 2013

Constantin Claudiu Văduva

Mulțumiri,

Doresc să aduc deosebite mulțumiri și profundă recunoștință conducătorului de doctorat, Prof.dr.ing. Nicolae Vaszilcsin, pentru încrederea și sprijinul moral acordate pe parcursul elaborării tezei, amintind de șansa acordată încă timpul studenției.

Aduc mulțumire întregului colectiv al Laboratorului de Electrochimie, unde mi-am desfășurat activitatea de cercetare științifică.

Mulțumesc de asemenea d-lui Prof.dr.ing. Mihai Medeleanu din cadrul CAICON UPT pentru implicarea activă și directă în obținerea unor date importante prin tehnica modelării moleculare, d-nei dr. Paula Sfârloagă din cadrul Institutului EMC Timișoara pentru obținerea imaginilor SEM și d-nului Dan Rujan, responsabil calitate Yazaki Arad, prin intermediul căruia au fost realizate spectrele FTIR.

Nu în ultimul rând, țin să mulțumesc familiei mele, aducând aminte cu deosebita recunoștință de soție, pentru susținerea de orice natură pe întreg parcursul elaborării tezei.

Văduva, Constantin Claudiu

Efecte inhibitoare / stimulative ale unor amine aromatice asupra proceselor catodice la polarizarea electrodului de cupru în soluții acide

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 69, Editura Politehnica, 2013, 130 pagini, 39 figuri, 27 tabele.

ISSN: 1842-8223

ISBN: 978-606-554-615-8

Cuvinte cheie:

băi acide de cuprare, electrod de cupru, agenți de inhibare, degajarea hidrogenului, purtători de protoni, amine aromatice, modelare moleculară

Rezumat,

Teza elaborată are un accentuat caracter practic și răspunde unei necesități industriale producătoare de electronice și energie, prin utilizarea soluțiilor de electrolit acide în prezența unor amine aromatice ca și suport electrolitic de depunere galvanică respectiv de accelerare a procesului de degajare a hidrogenului.

Aditivii utilizați în acest studiu au fost anilina (A), benzilamina (BA), *N*-metilanilina (MA), *N,N*-dimetilanilina (DMA), *N*-etilanilina (EA), *N,N*-dietilanilina (DEA), *o*-toluidina (*o*T), *m*-toluidina (*m*T) respectiv *p*-toluina (*p*T), în general compuși din grupa aminelor aromatice.

CUPRINS

Cuvânt înainte	3
Lista de abrevieri	6
Introducere	7
Cap. I. Considerații teoretice asupra interfeței Cu / sol de electrolit.....	9
I.1. Echilibre termodinamice.....	9
I.2. Cinetica proceselor de electrod.....	17
I.3. Degajarea catodică a hidrogenului din soluții apoase	19
Cap. II. Tehnici de investigare și caracterizare utilizate	21
Cap. III. Corelații între structura electronică și comportarea electrochimică a aminelor studiate în soluție acidă de electrolit	24
III.1. Prezentare generală	24
III.2. Modelare moleculară	26
III.3. Comportare electrochimică	28
Cap. IV. Reducerea catodică a ionilor Cu^{2+} din soluții acide în prezența aminelor aromatice	36
IV.1. Comportarea electrodului de cupru în mediu acid.....	36
IV.2. Justificarea alegerii aminelor aromatice și a soluției de cuprare	44
IV.3. Influența adaosului de amine aromatice și a soluției de cuprare	47
IV.3.1. Influența naturii și concentrației aminelor aromatice asupra depunerii Cu	47
IV.3.2. Influența combinată a ionilor clorură și a aminelor aromatice asupra depunerii Cu	69
IV.3.3. Studiul prin impedanță electrochimică a depunerilor Cu	77
IV.3.4. Caracterizarea morfologică și structurală a depunerilor de cupru	83
Cap. V. Studiul procesului de degajare a hidrogenului din soluții acide în prezența adaosurilor organice	94
V.1. Generalități ale procesului de degajare a hidrogenului din soluție de H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} pe electrod de Pt în prezența agenților organici.....	94
V.2. Efectul catalitic al benzilaminei asupra procesului de degajare a hidrogenului din soluție de H_2SO_4 1,0 mol L^{-1}	99

V.3. Efectul catalitic al anilinei, derivaților <i>N</i> -substituiți ai anilinei și toluidinelor asupra procesului de degajare a hidrogenului din soluție de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	103
Concluzii generale	111
Bibliografie	115
Anexa 1	127
Anexa 2	128
Anexa 3	129
Anexa 4	130

Lista de abrevieri

A – anilină
AH – ion anilinium
BA – benzilamina
BAH – ionul benzilanilinium
MA – *N*-metilanilina
MAH – ionul *N*-metilanilinium
EA – *N*-etilanilina
EAH – ionul *N*-etilanilinium
DMA – *N,N*-dimetilanilina
DMAH – *N,N*-dimetilanilinium
DEA – *N*-dietilanilina
DEAH – ionul *N,N*-dietilanilinium
oT – *o*-toluidina
oTH – ionul *o*-toluidinium
mT – *m*-toluidina
mTH – ionul *m*-toluidinium
pT – *p*-toluidina
pTH – ionul *p*-toluidinium

Cap. I. Considerații teoretice asupra interfeței Cu / soluție de electrolit.

I.1. Echilibre termodinamice.

În vederea înțelegerii modului de descărcare a ionilor de metal și formare a unui strat cristalin, este necesară cunoașterea proceselor de:

- transfer de sarcină, pentru formarea adatomilor (sau adionilor);
- difuzie la suprafața electrodului a adatomilor;
- depunere a adatomilor pe locurile active de la suprafața electrodului.

Adatomii se pot încărca cu câteva sarcini pozitive care sunt descărcate în momentul includerii acestora în stratul cristalin. Rata de depunere a metalului este în general considerată ca fiind determinată fie de faza inițială de transfer de sarcină, fie de suprafața de difuzie a adatomilor [1,2]. În depunerea cuprului din soluții acide, Mattson și Bockris [3] au arătat că etapa determinantă de viteză la densități de curent mici ($i_0 \sim 3 \text{ mA cm}^{-2}$) o reprezintă difuzia adatomilor, în timp ce la densități de curent mari o reprezintă procesul de transfer de sarcină.

Din punct de vedere termodinamic, se poate discuta despre formarea și stabilitatea speciilor ionice ale cuprului în sistemul Cu-H₂O, funcție de natura, temperatura, respectiv pH-ul soluției de electrolit [4].

S-a constatat că [5] rata electrodepunerii cuprului crește considerabil cu creșterea temperaturii, astfel că procesul se poate identifica cu un proces de *tip Arrhenius*, parametrii de activare ai procesului putându-se determina conform relației:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (1)$$

în care:

k – constantă ce caracterizează viteza procesului electrochimic;

A – factor pre-exponențial;

E_a – energia de activare, J;

R – constanta universală a gazelor ($R = 8,314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$);

T – temperatura, K.

Respectând relația de mai sus, pot fi determinate mărimile termodinamice: entalpia liberă (ΔG), entalpia (ΔH) respectiv entropia (ΔS) reacției, în conformitate cu ecuația [6]:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2)$$

Analiza unor astfel de mărimi coincide de cele mai multe ori cu obținerea unor date importante cu privire la natura procesului electrochimic. Vis-a-vis de această interpretare, a fost elaborată teoria conform căreia semnul pozitiv al ΔH coincide cu endotermicitatea procesului, negativitatea ΔS coincide cu formarea de complex Cu-ligand (Cu-L). Determinarea ΔG , prin cunoașterea ΔH și a ΔS , coincide cu determinarea forței electromotoare a sistemului studiat [7].

Relatările din literatura de specialitate [8-23] au arătat că, funcție de pH-ul soluției de electrolit și de compoziția acesteia, în sistemul Cu - H₂O principalele forme sub care se găsește cuprul sau care se formează sunt: Cu⁰, Cu⁺ (Cu₂O, CuOH sau HCuO_2^-) și Cu²⁺ (CuO, Cu(OH)₂ sau CuO_2^{2-}).

10 Considerații teoretice

Pe baza acestor considerente, cunoscând compuşii ionici și neionici ai cuprului din sistemul Cu – H₂O, a fost trasată diagrama Pourbaix, la al cărei calculul au fost luați în considerare șapte compuşii ai cuprului, care au fost împărțiți în trei categorii: trei substanțe solide, Cu, CuO și Cu₂O, și patru specii ionice dizolvate, Cu⁺, Cu²⁺, HCuO₂⁻ și CuO₂²⁻. Este necesar ca electrolitul să conțină și alți compuşii, anioni, sau cationi, necesari variației pH-ului soluției, dar care să nu participe la nicio reacție a cuprului.

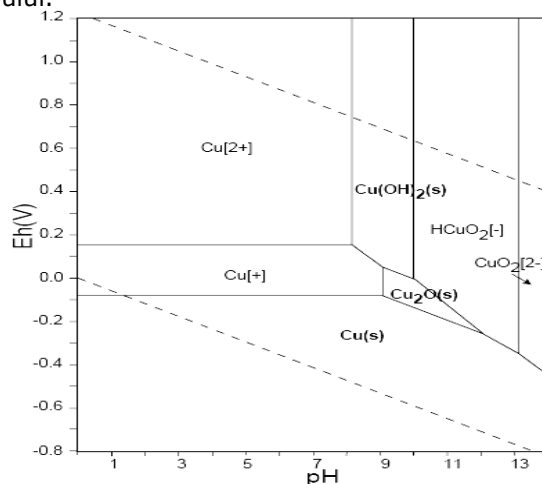


Fig. 1.1. Diagrama Pourbaix pentru sistemul Cu – H₂O [24].

Conform acestei diagrame, în sistemul Cu – H₂O pot avea loc următoarele reacții :

1. $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCuO}_2^- + 3 \text{H}^+$;
2. $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuO}_2^{2-} + 4 \text{H}^+$;
3. $\text{HCuO}_2^- \rightleftharpoons \text{CuO}^{2-} + \text{H}^+$;
4. $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{e}^-$;
5. $\text{Cu}^+ + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCuO}_2^- + 3 \text{H}^+ + \text{e}^-$;
6. $\text{Cu}^+ + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuO}_2^{2-} + 4 \text{H}^+ + \text{e}^-$;
7. $2 \text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$;
8. $\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuO} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$;
9. $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{CuO} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$;
10. $2\text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + 2 \text{H}^+$;
11. $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuO} + 2 \text{H}^+$;
12. $\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCuO}_2^- + \text{H}^+$;
13. $\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuO}_2^{2-} + 2 \text{H}^+$;
14. $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{e}^-$;
15. $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$;
16. $\text{Cu} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCuO}_2^- + 3 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$;

17. $\text{Cu} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuO}_2^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$;
 18. $\text{Cu}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$;
 19. $\text{Cu}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{HCuO}_2^- + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$;
 20. $\text{Cu}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{CuO}_2^{2-} + 6 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$;
 21. $\text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuO} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$.

a căror interpretare se poate rezuma la :

- a) reacții în care nu este implicat transferul de electroni, sunt reacțiile 1 – 3, 10 – 13. Aceste reacții rearanjează sarcinile ionilor în soluția de electrolit. Cum nicio sarcină nu este transferată către electrod, condițiile de echilibru ale acestora sunt independente de acțiunea câmpului electric exterior aplicat sistemului. Limitele corespunzătoare acestor reacții pe diagrama Pourbaix, sunt trasate cu linii verticale la valori exacte ale pH – ului ;
 b) reacțiile 4, 14 și 15 nu depind de concentrația ionilor de hidrogen; pe diagrama Pourbaix zonele acestor reacții sunt trasate cu linii orizontale ;
 c) restul reacțiilor implică atât transferul de electroni cât și concentrația ionilor de hidrogen. Aceste reacții sunt reprezentate pe diagrama Pourbaix prin ecuațiile lui Nernst ca segmente a căror pantă este un multiplu simplu de 0,059; factorul de multiplicare depinde de stoechiometria coeficienților ionilor H^+ și a electronilor e^- implicați în reacție.

Cunoașterea speciilor, precum și a domeniilor de pH referitoare la formarea/disocierea acestora, a permis obținerea de date termodinamice legate de comportarea cuprului în sistemul $\text{Cu} - \text{H}_2\text{O}$. Astfel, au fost calculate și valorile energiilor libere Gibbs, la temperatura de 25°C și presiunea de 1 atm [17,25].

Tabelul 1.1. Date termodinamice pentru sistemul $\text{Cu}-\text{H}_2\text{O}$, la 25°C

Specie	ΔG_f^0 [kJ mol ⁻¹]	Specie	ΔG_f^0 [kJ mol ⁻¹]
H^+	0	CuO_2^{2-}	-183,6
HO^-	-117,244	HCuO_2^-	-258,6
H_2O	-237,129	$\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$	-316,54
H_2	0	$\text{CuOH}_{(\text{aq})}$	-122,32
O_2	0	$\text{Cu}(\text{OH})_2^-$	-333,05
Cu^+	49,98	CuOH^+	-126,66
Cu^{2+}	65,04	$\text{Cu}(\text{OH})_3^-$	-493,98
Cu	0	$\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$	-657,48
CuO	-128,29	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$	-285,1
Cu_2O	-147,9	$\text{Cu}_3(\text{OH})_4^{2+}$	-633,0

12 Considerații teoretice

În particular a fost studiată și termodinamica proceselor ce au loc în sistemul Cu - H₂O - Cl⁻. Motivul constă în faptul că electrodepunerile cuprului metallic din soluții de electrolit acide, au un anumit conținut de ioni Cl⁻, care influențează, la modul general, cinetica procesului de reducere a ionilor Cu²⁺/ Cu⁺.

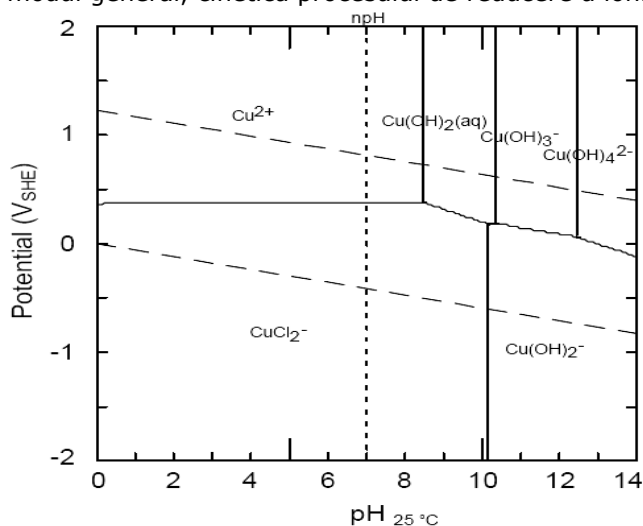


Fig. 1.2. Diagrama Pourbaix pentru sistemul Cu - H₂O - Cl⁻ [25].

Tabelul 1.2. Date termodinamice pentru sistemul Cu-H₂O-Cl⁻, la 25°C

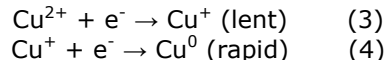
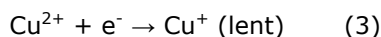
Specie ionică	ΔG_f^0 [kJ mol ⁻¹]
$CuCl_{(aq)}$	-94,3
$CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_{2(s)}$	-1339,5
$CuCl_2^-$	-246,0
$CuCl_3^{2-}$	-373,4
$CuCl^+$	-69,83
$CuCl_{2(aq)}$	-200,83
$CuCl_3^-$	-327,5
$CuCl_4^{2-}$	-452,42

Concluziile găsite în literatură, ce fac referire la termodinamica cuprului în sistemul Cu - H₂O, au fost întărite prin diverse metode de investigare și analiză, amintind XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), ISS (ion-scattering spectroscopy), XAS (X-ray adsorbtion spectroscopy), RIXS (rezonant inelastic X-ray spectroscopy), XRD (x-ray diffraction), EQCM (electrochemical quartz crystal microbalance), SEM (scanning electron microscopy) sau AFM (atomic force microscopy), cu mențiunea că, majoritatea acestora au fost detaliate și concentrate asupra primei stări de oxidare a cuprului, anume procesul Cu²⁺/Cu⁺.

I.2. Cinetica proceselor de electrod.

Prezența unor liganzi care pot coordina și forma legături cu oricare dintre cei doi ioni ai cuprului, poate intermedia și influența acest echilibru, funcție de forma sub care aceștia se găsesc în soluția de electrolit.

În ceea ce privește comportarea electrochimică a cuprului în soluții apoase, se crede că procesul de transfer de sarcină este etapa determinantă la suprapotențiale mari, iar mecanismul acceptat, în acest caz, la depunerea cuprului este:



Suprapotențialul de transfer de sarcină η , este determinat de densitatea de curent conform relației Tafel:

$$\eta = a + b \cdot i \quad (5)$$

Studiile au arătat că etapa determinantă în electrodepunere variază cu regiunea suprapotențialului [25], astfel că realizarea unei interfețe metal – soluție de electrolit corespunde cu adsorbția ionilor metalici și apoi descărcarea catodică a acestora. De cele mai multe ori, transferul de sarcină se realizează printr-o succesiune de etape elementare, în care intervin specii intermediare.

Mecanismul transferului de sarcină se bazează în principal pe relația dintre curentul I și potențialul catodic E . Momentul în care suprapotențialul asociat transferului de sarcină este mult mai mare decât suprapotențialele celorlalte etape ale procesului global, dependența densității de curent ($i = \frac{I}{S}$) față de suprapotențial devine guvernată de *relația Butler – Volmer*.

$$i = i_0 \left[e^{\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT}} \right] \quad (6)$$

în care:

η - suprapotențialul de transfer de sarcină;

i_0 - curent de schimb;

z - numărul de electroni implicați în procesul electrochimic;

F - numărul lui Faraday ($F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$);

R - constanta universală a gazelor ($R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$);

α - coeficient de transfer în sens anodic;

$(1 - \alpha)$ - coeficient de transfer în sens catodic.

Relația poate fi particularizată pe două domenii ale suprapotențialului de transfer:

- domeniul suprapotențialelor mari, $\eta \gg 0$, când:

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha \cdot z \cdot F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha \cdot z \cdot F} \ln i \quad (7)$$

14 Considerații teoretice

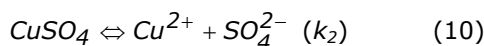
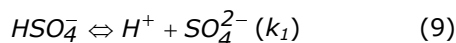
- domeniul suprapotențialelor mici, $\eta < 0$, când:

$$\eta = \frac{RT}{(1-a) \cdot z \cdot F} \ln i_0 - \frac{RT}{(1-a) \cdot z \cdot F} \ln |i| \quad (8).$$

Etapă transferului de sarcină este caracterizată de parametrii cinetici i_0 , a sau $(1-a)$. Cea mai uzuală metodă pentru determinarea acestor parametri o reprezintă *metoda pantei Tafel*.

Se știe că o nucleație progresivă (creșterea cristalelor de cupru pe fețele unui cristal deja format) a cuprului pe un strat de carbon, ce are loc în condiții de transfer de sarcină combinată cu difuzia limită de creștere superficială a cristalelor de cupru, necesită un anumit curent atât pentru transportul ionic, cât și pentru transferul de sarcină, chiar dacă creșterea acestor cristale se face independent unul față de celălalt [14]. Astfel rezultă un exces de ioni Cu^+ , din care o parte va difuza în masa soluției de electrolit, având ca rezultat apariția unui gradient de concentrație între suprafața electrodului și masa soluției; o altă parte din acești ioni se descarcă și se încorporează în depozitul format la suprafața electrodului.

La modul general, soluțiile de electrolit diferă de cele mai multe ori prin compoziția de bază (anionică), dar și prin acele adaosuri (de cele mai multe ori organice), cu care cuprul se leagă coordinativ formând diverși complecși de tipul Cu-L (L - ligand) [26-43]. Astfel, studiind o soluție de electrolit a cărei componentă principală este H_2SO_4 , o serie de specii, ca CuSO_4 (aq) sau HSO_4^- nu disociază în totalitate, datorită constantei de disociere mici, constantă ce depinde de activitatea fiecărei specii implicate [22]:



$$\ln k_1 = \frac{2852,2}{T} - 14,032 \quad (11)$$

$$\ln k_2 = -\frac{21,9808}{T} - 5,3607 \quad (12)$$

unde: T - este temperatura la care se lucrează.

S-a constatat că aceste constante de disociere, k_1 și k_2 , depind de temperatura soluției de electrolit, conform relației (13) respectiv (14):

$$k_1 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{HSO}_4^-}} \quad (13)$$

$$k_2 = \frac{a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{CuSO}_4}} \quad (14)$$

La concentrații scăzute de H_2SO_4 , disocierea ionului HSO_4^- este ridicată iar totalul de SO_4^{2-} este, în mare parte, generat de disocierea CuSO_4 (aq). Prin creșterea

concentrației de H_2SO_4 , are loc însă o creștere a SO_4^{2-} care suprimă disocierea $CuSO_4$ (aq), ținând cont de faptul că în soluție concentrațiile Cu^{2+} și SO_4^{2-} sunt aproximativ egale în concentrația $CuSO_4$ (aq). În absența H_2SO_4 , gradientul de disociere a $CuSO_4$ scade cu creșterea concentrației $CuSO_4$ [23, 24]. Prezența oxigenului dizolvat în soluția de electrolit poate oxida o parte din suprafața electrodului de cupru la ioni Cu (II), cu dizolvarea acestora la suprafața electrodului și formarea unor complecși cu ionii sulfat din imediata vecinătate. Complecșii formați pot adera la structura depozitelor obținute, cu rezultate nefavorabile. În absența oxigenului în soluția de electrolit, dizolvarea cuprului este evitată, dar lucrul acesta nu împiedică adsorbția anionilor sulfati în timpul electrolizei [25].

O importanță deosebită asupra formării respectiv disocierii speciilor prezente în sistemul $Cu - H_2O$ (pH > 5,5), a fost dată de A.M. Abd El Haleem, acesta afirmând că, „din punct de vedere electrochimic, reacțiile sunt controlate difuziv, cu modificarea potențialului de electrod funcție de activitatea acestuia”. A fost astfel emisă o teorie conform căreia:

$$E = E^0 - \frac{0,0218}{z} + \frac{0,059}{z} \log HO^- \quad (15)$$

relație valabilă cazului în care reacțiile nu sunt reversibile; pentru cazul reacțiilor reversibile, relația devine dependentă și de viteza de polarizare (v):

$$E = const - \frac{0,03}{a \cdot z} \log v \quad (16)$$

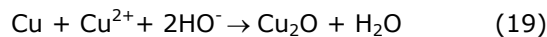
Conform [20], ionii de Cu^+ pot fi generați și din interacția dintre ionii Cu^{2+} și suprafața electrodului:



Procesul poate ajunge la echilibru, dacă concentrația ionilor Cu^+ nu depășește concentrația critică, dată de relația:

$$\log[Cu^+]_{max} = -0,84 - pH \quad (18)$$

Dacă totuși se depășește această concentrație, excesul va reacționa cu HO^- formând Cu_2O .



Este evident că, concentrația ionilor Cu^{2+} este factorul principal care controlează rata de formare a Cu_2O .

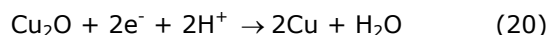
Echilibre în sistemul $Cu-H_2O$ sunt redată în tabelul 1.3.

16 Considerații teoretice

Tabelul 1.3.

Reacții ionice în sistemul Cu – H ₂ O	E vs. ESC [V]
2Cu + H ₂ O ⇌ Cu ₂ O + 2H ⁺ + 2e ⁻	E ₀ = 0,229 – 0,059pH
Cu + H ₂ O ⇌ CuO + 2H ⁺ + 2e ⁻	E ₀ = 0,328 – 0,059pH
Cu + 2H ₂ O ⇌ CuO·H ₂ O + 2H ⁺ + 2e ⁻	E ₀ = 0,367 – 0,059pH
Cu ₂ O + H ₂ O ⇌ 2CuO + 2H ⁺ + 2e ⁻	E ₀ = 0,427 – 0,059pH
Cu ₂ O + 2 H ₂ O ⇌ 2CuO·H ₂ O + 2H ⁺ + 2e ⁻	E ₀ = 0,505 – 0,059pH
Intervalul de pH	Speciile cuprului
3 ≤ pH ≤ 5,5	Cu ²⁺ , CuO, Cu(OH) ₂
5,5 ≤ pH ≤ 10,3	Cu(OH) ₂
10,3 ≤ pH ≤ 14	CuO, CuO ₂ ²⁻ , HCuO ₂ ⁻

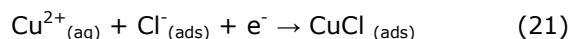
Relația 18 care se referă la concentrația ionilor Cu⁺ la suprafața electrodului rămâne valabilă și în cazul polarizării catodice la care are loc reacția:



Prezența unor liganzi de tipul *glicinei* [34], a *o-anisidinei* sau *o-toluidinei* [1,2], a *tioureei* [30, 32, 47, 48], a *benzotriazolului* [37-39, 43], a *acidului picolinic* [40-42] sau a *tolilriazolului* [43], și foarte probabil a multor alora, în special a unor compuși ce pot coordina și forma legături Cu-L, schimbă oarecum mecanismul formării respectiv disocierii speciilor ionice ale cuprului prin implicarea directă a acestora în procesele respective (de formare respectiv disociere). Alegerea unui astfel de compus organic ține, în general, de existența unui electron de tip π, cu care se poate adsorbi și complexa la suprafața catodului de cupru, blocând acele zone active (legătură π Cu – aditiv) [49]. S-a constatat că, în general prezența grupărilor HO⁻ în structura compușilor organici, grupări ce pot detașa protoni în special din soluțiile bazice, determină formarea unor liganzi complecși cu diferiți ioni metalici [50-53].

Cuprul, la fel ca și argintul sau aurul, posedă o adsorbanță chimică scăzută; majoritatea aditivilor nu se chemosorb puternic într-o manieră covalentă, la suprafața neutră a atomilor de cupru, ci interacționează cu forma oxidantă a acestora, a suprafeței active, formând complecși care împiedică mai departe reacțiile de reducere [54]. S-a constatat totuși, că în soluțiile de electrolit cu valori ale pH-ului extrem de scăzute, majoritatea compușilor organici, sunt foarte puțin sau deloc coordinați cu ionii de cupru, datorită echilibrelor, în special acido-bazice, ce au loc în aceste condiții [33, 35, 36]. Stabilitatea acestor complecși crește semnificativ cu deprotonarea grupărilor hidroxil, legăturile ionilor de Cu făcându-se prin atomii de oxigen [55-57]. Astfel, chiar și în soluții acide au fost găsiți complecși monoliganzi de tipul CuL⁺, condiția necesară formării acestui monoligand constând în prezența în moleculă a atomilor de oxigen [58].

Un caz aparte îl reprezintă prezența în soluția de electrolit a ionilor Cl⁻, care formează la interfață un strat acoperitor de CuCl_(ads) (relația 21). Formarea CuCl_(ads), mai degrabă decât a ionilor Cu⁺_(ads), reduce câmpul electric pozitiv generat de Cu²⁺ și repulsia electrostatică a acestora din imediata vecinătate a interfeței, prin urmare este favorizată reacția de obținere a CuCl_(ads) [59].



Schimbarea mecanismului reacției $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ asociat cu prezența Cl^- , poate schimba natura depozitului inițial [59]. Determinările făcute de J. W. Gallaway și A. C. West au arătat că, în prezența Cl^- , agenții organici folosiți au format un monostrat adsorbit la suprafața cuprului, strat a cărui grosime a depins de volumul moleculei organice; în lipsa Cl^- s-a constatat o minimă adsorbție. Un alt motiv pentru care se folosește Cl^- în electrodepunerea cuprului, ținând cont că etapa lentă în acest proces este $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, este reprezentat de stabilitatea speciilor Cu^+ în prezența Cl^- , prin formare de complecși (Cu^{2+} și Cl^- formează complecși instabili) [59]. Prezența Cl^- în soluțiile de electrolit alături de cantități rezonabile de compuși organici, are efect inhibitor numai asupra reacției de transfer de electron $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$; reacția Cu^+/Cu^0 rămâne practic aceeași [60]. Depunerile din soluții puternic acide sunt preferate datorită evitării formării filmului de Cu_2O la suprafața electrodului, care ar duce la pasivarea acestuia.

Prezența în soluția de electrolit a acestor substanțe, amintite mai sus, care să inhibe procesele de oxido-reducere a ionilor cuproși / cuprici, determină de asemenea modificări ale cineticii proceselor de electrod, prin adsorbție la suprafața electrodului, adsorbție ce depinde mult de domeniu de potențial, astfel că majoritatea formelor sub care ajung la electrod fiind reduse în zona potențialului de degajare a H_2 . Reacția de transfer de electron $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ are loc în zona de potențial la care aditivii sunt adsorbiți, puternic inhibată de aceștia. Mecanismul de inhibare implică fie formarea unui strat Cu(I) – aditiv, în formă polimerică, ce aderă la suprafața electrodului [48], fie blocarea prin adsorbție preferențială pe microvârfuri în detrimentul microadânciturilor de la suprafața electrodului [62-64].

Funcție de prezența în soluția de electrolit a unor ioni cum sunt clorurile și / sau a compușilor organici, cum s-a discutat mai sus, fie că vorbim de procese de oxidare sau de reducere, procesele de nucleație respectiv, creștere a cristalelor, sunt puternic influențate.

Această influență s-a constatat și în cazul studiilor făcute de G. Carneval când la depunerea electrochimică a cuprului, obținută în aceleași condiții dar din săruri diferite (anioni diferiți), au fost găsite diferite grosimi de depozit catodic [65]. O corelare între natura anionului și grosimea depozitului (la care se poate observa o structură policristalină), este aceea legată de grosimea epitaxială (grosimea unui film monocristalin obținută pe un substrat monocristalin), care scade la creșterea volumului anionului [26]. Efectul acțiunii anionului asupra depunerilor electrochimice este același cu cel al acțiunii agenților nivelatori.

I.3. Degajarea catodică a hidrogenului din soluții apoase

Perspectivile hidrogenului de a deveni unul dintre cei mai importanți vectori energetici stimulează cercetările, pe de o parte, în vederea descoperirii unor metode mai economice de obținere a acestuia, pe de altă parte, de îmbunătățire a procedeelelor existente. Se pune accent în special pe metodele care folosesc resursele de energie regenerabilă. Printre acestea, un rol de prim rang îl ocupă procesul electrochimic datorită avantajelor pe care le prezintă: stabilitate în controlul parametrilor tehnologici, siguranță în exploatare, nevătămătoare mediului înconjurător și, mai ales, posibilitatea de a opera la variații mari ale energiei de alimentare, caracteristice surselor regenerabile, cum sunt vântul, energia solară sau energia produsă de valurile marine. Dezavantajul major al procedeeului electrochimic este reprezentat desigur de consumul mare de energie electrică în procesul de electroliză, motiv pentru care cercetările sunt în continuare orientate pe modalitățile

de intensificare a reacției de degajare a hidrogenului. Cu toate acestea, reacția catodică de degajare a hidrogenului suscită în continuare un mare interes întrucât, rămâne procedeul cel mai „curat” de obținere a acestuia.

Reducerea tensiunii de lucru și în consecință a costurilor de producere a hidrogenului s-a realizat, până în prezent, prin stimularea catalitică a reacției de degajare a hidrogenului, respectiv a oxigenului, conducerea procesului la temperaturi și presiuni ridicate, precum și utilizarea unui electrolit cu bune proprietăți conductoare. Introducerea membranelor schimbătoare de ioni la echiparea reactoarele electrochimice a dat un nou impuls cercetărilor efectuate pentru minimizarea costurilor de producție. Intensificarea catalitică a procesului de degajare a hidrogenului reprezintă una dintre căile cele mai disponibile de eficientizare a procesului de electroliză a apei, putând fi realizată, pe de o parte, prin modificarea materialelor electrodice, iar pe de altă parte, prin introducerea unor aditivi în soluția de electrolit în calitate de vectori de protoni.

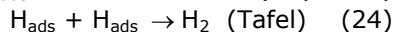
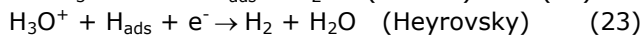
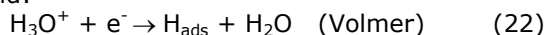
Procesul de degajare a hidrogenului, a fost intens studiat pe diferite metale [66-69], aliaje [70-75] sau pelicule oxidice [76, 77]. Deși studiile sistematice efectuate de-a lungul anilor de numeroși cercetători au relevat faptul că metalele din grupa platinei sunt excelenți catalizatori în procesul de degajare a hidrogenului [78, 79], datorită prețului prohibitiv, acestea nu sunt folosite la confecționarea catodilor care echipează reactoarele electrochimice pentru electroliza apei. O metodă de micșorare a acestor costuri constă în realizarea unor pelicule pe bază de metale platinice pe un suport de metal nenobil, însă în aceste cazuri intervine stabilitatea precară a acestor filme superficiale [69, 80]. Cu toate că nu posedă o activitate catalitică la nivelul metalelor platinice, în prezent cel mai utilizat metal în calitate de catod este nichelul [81-84], în special în mediu bazic unde prezintă o bună rezistență la coroziune datorită pasivării [68, 85]. De altfel, dezvoltarea reactoarele electrochimice pentru electroliza apei se realizează cu catozi pe bază de nichel [86, 87]. Performanțele acestui metal pot fi îmbunătățite prin scheletare [76, 84, 85, 88, 89], prin aliere [90-93] sau prin asociere în materiale compozite [94, 95].

Un alt tip de catozi activi pentru obținerea hidrogenului a fost realizat de A. Dörner, din cobalt dopat cu paltină [96]. De asemenea, s-a constatat că ruteniul îmbunătățește proprietățile electrocatalitice ale cobaltului [97]. Aliajele ternare ale fierului cu manganul și diverse lantanide au fost de asemenea studiate în calitate de catozi pentru obținerea hidrogenului [98]. Au fost identificate și materiale compozite cu activitate catalitică pentru procesul de degajare a hidrogenului [99, 100], dar și diverse nanotuburi de carbon simple sau funcționalizate [101].

Efectul catalitic al acestor catozi modificați constă în depunerea unor pelicule active pe suprafața catodului [102-106], prin depunerea pe catod a unui strat de plimer electrolit în care se încorporează compuși care intermediază reducerea protonului [107-109] sau prin imobilizarea enzimelor hidrogenaze pe suprafața catodului [110].

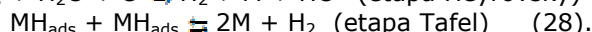
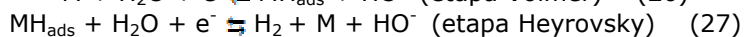
Funcție de natura electrolitului, a fost propus un mecanism conform căruia reacția de degajare a hidrogenului decurge conform următoarelor etape:

- în mediu acid:



O parte a atomilor de hidrogen se pot adsorbi la suprafața electrodului, alterând astfel proprietățile catalitice [82].

- în mediu neutru / bazic [87]:

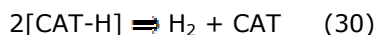


Mult mai puțin studiată a fost stimularea reacției de degajare a hidrogenului cu catalizatorii care acționează în soluția de electrolit. Un asemenea efect de cataliză pseudo-omogenă a fost observat pentru prima dată pe electrod picurător de mercur, nu numai datorită perfecționării tehnicii polarografice în anii 30', ci mai ales datorită suprapotențialului de degajare a hidrogenului foarte mare [109]. Tot pe electrodul de mercur, dar în prezența unor compuși organici, a fost sesizat fenomenul de depolarizare a undelor polarografice de degajare a hidrogenului [110]. Unul dintre primii catalizatori utilizați a fost albumina din serul sangvin uman. Acțiunea catalitică a albuminei a fost interpretată ca un transfer de protoni mediat din soluție la electrod [111]. Heyrovsky a extins studiul catalitic și la alte peptide și proteine [112, 113]. Un efect similar a fost constatat și în cazul metilviologenului [114].

Efectul catalitic al unor baze organice în reacția de degajare a hidrogenului pe mercur a fost analizat cu mult timp în urmă și de către A.N. Frumkin [115], a cărui interpretare pune accentul pe implicarea directă a bazei organice, procesul de transfer de electroni fiind reversibil:



Reacția consecutivă de formare a moleculei de hidrogen este ireversibilă:



În continuare, molecula de bază organică este protonată în soluția de electrolit, sursa de protoni fiind ionii de hidroniu. Ușurința cu care se desfășoară reacțiile succesive este responsabilă pentru efectul catalitic. Trebuie remarcat faptul că baza protonată, intermediarul de reacție și baza organică se găsesc temporar în stare adsorbită la interfața metal – soluție de electrolit, procesul decurgând printr-un mecanism de „adsorbție – desorbție” [116].

Catalizatorul se comportă astfel ca un vector de protoni, aceștia fiind transportați din masa soluției la nivelul dublului strat electric de la interfață, mai exact în stratul Helmholtz interior. Pentru ca o specie chimică să îndeplinească un astfel de rol este necesar ca aceasta să posede în stratul de valență o pereche de electroni neparticipanți, la care să se atașeze protonul provenit de la sursa din soluție [113].

Este necesară să se facă o distincție netă între acest tip de cataliză „pseudo-omogenă” realizată de acești purtători de protoni și cataliza prin intermediul unor compuși pe catod, care nu acționează asupra etapei de transport a protonilor din soluție în dublul strat electric. Acesta este motivul pentru care efectul benefic al ionilor de sulfură în procesul de degajare a hidrogenului pe platină nu se încadrează în cataliza „pseudo-omogenă”, ci în cataliza heterogenă, datorită formării unui strat adsorbit stabil de sulfură pe suprafața platinei [116].

Cele mai relevante efecte catalitice pentru procesul de degajare a hidrogenului au fost constatate la compușii organici cu N, O, P sau S [113]. Semnificativ în acest sens este efectul catalitic al famotidinei, un compus care conține în moleculă atomi de N, S și O [117]. Cu toate acestea, pe electrod de

argint, deși în mediu acid, unde teoretic molecula de tiouree este complet protonată, aceasta nu prezintă efect catalitic pentru reacția de degajare a hidrogenului, acesta manifestându-se doar în soluții neutre [118]. Cercetătorii E. Dayalan și R. Narayan admit că între atomul de azot și moleculele de apă se formează legături de hidrogen, mediindu-se astfel descărcarea protonilor [119]. O astfel de teorie reiese și din [120], unde a fost detaliat modul după care se formează și se intensifică procesul de degajare a hidrogenului din soluții apoase pe electrod de platină.

Efecte catalitice au fost observate și în soluții neapoase, în calitate de catalizatori fiind menționați trifenilfosfina, trifenilarsina și trifenilstibina [121] sau tetrafluoroboratul de tetra-n-butilamoniu [122].

Pe baza considerentelor de mai sus, cercetările au fost extinse și la utilizarea altor electrozi, de exemplu cupru în soluții pe bază de acid sulfuric, soluții în care s-au folosit drept catalizatori diverse amine [123, 124]. Capacitatea acestor amine de a îndeplini rolul de vectori de protoni se datorează faptului că în soluție acidă aminele sunt protonate, iar datorită momentului dipol apreciabil, ele se orientează cu atomul de azot protonat spre suprafața catodului, astfel încât reacția de reducere $R-N^+H_3 + e^- \rightarrow H_{(ads)} + R-NH_2$ se desfășoară cu ușurință. Efectul catalitic al acestor amine pentru procesul de degajare a hidrogenului este explicat prin adsorbția și orientarea preferențială a ionilor protonați la interfața catod – soluție de electrolit, datorită căreia concentrația protonilor în dublul strat electric de la interfață este mărită. Pe de altă parte, micșorarea suprapotențialului de degajare a hidrogenului pe cupru în prezența acestor amine oferă perspectiva utilizării acestui metal în calitate de catod în procesele de electroliză a soluțiilor apoase.

Cap. II. Tehnici de investigare și caracterizare utilizate.

În vederea obținerii informațiilor necesare elaborării acestui studiu, au fost folosite diverse tehnici moderne coroborate cu aparatură de ultimă generație. Dintre cele mai utilizate tehnici amintim: voltametria liniară și ciclică, spectroscopia de impedanță electrochimică și cronoamperometria, ale căror rezultate au fost puse în concordanță cu metode de analiză dimensională cum sunt: microscopia electronică de baleiaj sau metoda adsorbției în IR. Ca și aparatură, în determinările experimentale s-au folosit:

- potențiostat – galvanostat PAR 2273, echipat cu modul de impedanță;
- ultrasunet: Transsonic 310;
- termostat: Thermoscientific DC 10;
- modul electrod disc rotitor: Ring Disc Electrode System 636;
- sistem depunere metalică, format dintr-o celulă de electroliză, o sursă de tensiune, reostat (rezistență variabilă) și instrumente de măsură și control (ampermetru, galvanometru);
- microscop: FEI INSPECT S;
- spectrofotometru FTIR: Vetex 70/70v;
- dispozitiv de pregătire metalografică: Struers LapoPol-21;
- generator de azot.

S-au folosit programele: PowerCV – pentru tehnicile de voltametrie liniară și ciclică, PowerSine – pentru înregistrarea spectrelor de impedanță electrochimică, PowerPulse – pentru cronoamperometrie, Firefly – pentru modelarea moleculară, respectiv programe de tehnoredactare Origin 7.5 și Microsoft Office.

Reactivii folosiți pe parcursul determinărilor au fost substanțe pure Merck: H_2SO_4 95-97% *p.a.*, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ *p.a.* și aminele (anilina, benzilamina, *N*-metilanilina, *N*-etilanilina, *N,N*-dimetilanilina, *N,N*-dietilanilina, *o*-toluidina, *m*-toluidina și *p*-toluidina) > 99%.

Ansamblul electrochimic folosit în timpul determinărilor a constat din:

- celulă termostată cu volum de 40 cm³ prevăzută cu capac;
- contraelectrozi din fir de platină;
- electrod de referință, Ag/AgCl, KCl_{sat};
- capilară Luggin;
- barbotor de azot *p.a.*;
- electrod de lucru – bară de Cu teflonată astfel încât suprafața de contact cu soluția de electrolit să fie de 0,5 cm².

Premergător determinărilor, soluțiile de electrolit au fost tratate cu azot în vederea eliminării O₂ dizolvat, în timpul efectuării acestora deasupra soluției de electrolit menținându-se continuu o perdea de azot. Temperatura electrolitului a fost de asemenea monitorizată și menținută constant, funcție de cerințele determinărilor.

Voltametrie liniară și ciclică

Voltametria este cea mai utilizată tehnică pentru studiul diverselor aspecte ale proceselor de electrod, atât în cazul reacțiilor de oxidare, cât și în cazul celor de reducere. Limitele anodice respectiv catodice sunt date de reacțiile de degajare a oxigenului respectiv de reacția de degajare a hidrogenului.

Poate fi folosită de asemenea în electroanaliza termodinamică a proceselor redox, a cinetici reacțiilor heterogene de transfer de electron cuplate cu reacțiile chimice sau cu procesele de adsorbție.

Voltametria, liniară sau ciclică, presupune aplicarea unei perturbări a potențialului urmată de înregistrarea răspunsului sistemului electrochimic sub forma unei reprezentări curent – potențial denumită voltamogramă. Forma tipică a unei voltamograme este caracterizată de apariția unui maxim al densității de curent (pic) urmată de descreșterea valorii densității de curent cauzată de modificări ale stratului de difuzie în imediata vecinătate a electrodului. Una dintre cele mai importante aplicații ale acestei tehnici o reprezintă analiza calitativă a reacțiilor chimice ce preced sau succed procesele redox, cu importanță deosebită în determinarea mecanismului de reacție.

Tehnica voltametrică este în primul rând o metodă calitativă însă poate fi aplicată și în analize cantitative, în special în cazul proceselor monoelectronice simple. Cu toate acestea, de multe ori este dificilă determinarea corectă a intensității curentului de pic anodic și catodic ca urmare a interferențelor datorate curentului capacitiv. Într-o voltamogramă reală curentul faradaic este suprapus peste curentul de încărcare capacitiv. Din acest motiv citirea curentului de pic se face ținând cont de linia de bază, ceea ce duce la obținerea unor valori incerte. Ca urmare voltametria ciclică nu reprezintă o metoda cantitativă extrem de precisă.

Spectroscopie de impedanță electrochimică

Spectroscopia electrochimică de impedanță reprezintă o tehnică electrochimică nestaționară, care se bazează pe suprapunerea unui semnal alternativ de joasă amplitudine peste potențialul electrodului și urmărirea răspunsului interfeței la această perturbație. Răspunsul sistemului electrochimic este descris de impedanță, care reprezintă rezistența în curent alternativ.

Prin măsurarea valorilor impedanței sistemului electrochimic în funcție de frecvență se obține un *spectru de impedanță*. Reprezentarea grafică a spectrelor de impedanță se poate face sub forma diagramelor Nyquist sau Bode. În diagrama Nyquist se reprezintă partea reală a impedanței Z_{Re} în funcție de partea imaginară Z_{Im} . În diagramele Bode se reprezintă valoarea absolută a impedanței și unghiul de fază în funcție de logaritmul frecvenței.

Utilizarea reprezentărilor Nyquist prezintă atât avantajul că sunt ușor de recunoscut datorită formei lor caracteristice. Dezavantajele constă în principal în faptul că nu apar informații referitoare la frecvența caracteristică fiecărui punct măsurat, iar valorile măsurate la frecvențe mari apar aglomerate.

Cronoamperometrie

Cronoamperometria reprezintă o tehnică electrochimică ce presupune aplicarea unui salt de potențial urmată de înregistrarea curentului faradaic în funcție de timp. Potențialului electrodului de lucru este modificat de la o valoare la care curentul faradaic este zero adică nu au loc reacții de electrod.

Rezultatul constă într-o scădere a curentului în timp, transportul de masă realizându-se în aceste condiții doar prin difuzie, astfel încât curba ce definește dependența curentului de timp reflectă schimbarea gradientului de concentrație din imediata vecinătate a suprafeței electrodului. Acest lucru coincide cu creșterea grosimii stratului de difuzie asociată cu epuizarea reactantului și are ca rezultat scăderea curbei corespunzătoare în timp.

Modelare moleculară

Pentru modelarea moleculară trebuie pornit de la un concept fundamental: structura compușilor organici determină structura lor. Acest fapt a fost „postulat” de „părinții” chimiei organice Butlerov, Kekule, Couper (și alții) și este atât de evident încât nimeni nici nu încearcă se demonstreze că e așa sau nu. Ceea ce e mai puțin cunoscut (sau poate neluat în seamă) este că din studiul proprietăților se poate reconstrui structura compușilor (a se vedea analizele chimice ale produșilor de reacție, analizele spectroscopice, etc.).

Problema fundamentală care apare este că proprietățile sunt caracterizate numeric (prin măsurile măsurate), iar structura este un ansamblu de concepte care definesc fiecare câte ceva, astfel că se realizează o „descriere” a structurii. Rezolvarea cea mai simplă ar fi ca structura să fie și ea cuantificată în numere și atunci am avea o relație matematică de forma $y=f(x_i)$, unde y este proprietatea măsurată iar x_i sunt descriptorii moleculari (mărimi care descriu numeric structura).

Fiecare model se aplică pentru scopuri corespunzătoare. De exemplu dacă doresc să fac o analiză conformațională a unor compuși nepolari (alcani) sau chiar polari (proteine) atunci folosesc mecanica moleculară (mai ales la proteine care sunt molecula foarte mari și alte metode nu sunt fezabile). Dacă mă interesează energiile orbitale, atunci folosesc modelul cuantic, etc.

Microscopie electronică de baleiaj (SEM)

Pentru analiza morfologică a depozitelor obținute în urma proceselor electrochimice de depunere a cuprului, a fost utilizată microscopia electronică de baleiaj (SEM), cuplată cu analiza elementală cu dispersie de raze X (EDAX).

Una din aplicațiile interesante ale microscopiei electronice de baleiaj, este aceea că această tehnică poate fi folosită în investigarea cineticii reacțiilor heterogene. Acest lucru se face posibil datorită formării unei perechi de electroni la nivelul extremității substratului conductor. O astfel de configurație induce o rată mare de transfer de masă și conduce la limitarea curenților de la nivelul extremității substratului conductor.

Spectroscopia de dispersie energetică a razelor X este o tehnică analitică folosită în analiza elementară sau caracterizarea chimică a unei probe. Se bazează pe interacțiunile dintre radiația electromagnetică și materie, și analiza razelor X emise de materie, un răspuns al particulelor încărcate.

De cele mai multe ori ambele tehnici sunt folosite simultan rezultând astfel o analiză morfologică elementară complexă.

Spectrometrie IR cu Transformată Fourier (FTIR)

Tehnică folosită pentru a obține în infraroșu un spectru de absorbție sau emisie a unei probe în stare lichidă, solidă sau gazoasă. Un spectrometru FTIR colectează simultan date spectrale într-o gamă spectrală largă. Acest lucru conferă un avantaj semnificativ față de un spectrometru de dispersie care măsoară intensitatea într-un interval îngust de lungimi de undă la un moment dat.

Prin FTIR s-au înregistrat spectre dispersive în infraroșu, ale compușilor organici puri respectiv ale depunerilor metalice, pentru a constata incorporarea adaosurilor organice utilizate în depozitele catodice obținute.

Cap. III. Corelații între structura electronică și comportarea electrochimică a aminelor studiate în soluție acidă de electrolit

III.1. Prezentare generală

Cercetările ce fac obiectul prezentei teze au fost îndreptate spre utilizarea unor amine aromatice ca *benzilamina* (BA), *anilina* (A), *N-metilanilina* (MA), *N,N-dimetilanilina* (DMA), *N-etilanilina* (EA), *N,N-dietilanilina* (DEA), *o-toluidina* (*o*-T), *m-toluidina* (*m*-T) și *p-toluidina* (*p*-T) ca inhibitori în obținerea depozitelor catodice de cupru din soluție pe bază de sulfat de cupru și acid sulfuric, dar și ca promotori în reacția catodică de degajare a hidrogenului din soluție de acid sulfuric.

În acest sens, a fost necesară cunoașterea unor caracteristici ale acestor compuși, precum caracterul acido-bazic, comportarea electrochimică și caracteristicile moleculare.

În Tabelul 3.1 sunt prezentate câteva proprietăți ale acestor compuși organici, respectiv structura moleculară, densitatea și caracterul acido-bazic. Se poate constata că, exceptând *benzilamina*, acești compuși organici se protonează într-un interval restrâns de pH, anume $0 \div 5,23$. Se observă că *benzilamina* se protonează pe un interval mult lărgit față de celelalte amine ($0 \div 9,35$), cel mai probabil, datorită faptului că gruparea amino nu este legată direct de nucleul aromatic, așa cum se va observa și în cazul polimerizării acesteia.

Tabelul 3.1. Caracteristici generale ale aminelor luate în studiu

Substanță organică	Compoziție atomică	Densitate [kg L ⁻¹]	Caracterul acido-bazic (pK _a)
Benzilamina (BA)	C ₇ H ₉ N	0,98	9,35
Anilina (A)	C ₆ H ₇ N	0,99	4,65
N-metilanilina (MA)	C ₇ H ₉ N	0,99	4,85
N,N-dimetilanilina (DMA)	C ₈ H ₁₁ N	0,96	5,15
N-etilanilina (EA)	C ₈ H ₁₁ N	0,96	5,09
N,N-dietilanilina (DEA)	C ₁₀ H ₁₅ N	0,93	5,20
o-toluidina (o-T)	C ₇ H ₇ N	0,99	4,57
m-toluidina (m-T)	C ₇ H ₇ N	0,99	4,96
p-toluidina (p-T)	C ₇ H ₇ N	1,00	5,23

Acești compuși organici sunt insolubili sau foarte puțin solubili în apă; în soluții apoase acide, protonarea moleculelor acestor amine determină creșterea solubilității, funcție de natura fiecărei amine luate în calcul, așa cum reiese și din figura 3.1. Figurile au fost obținute pe baza dezvoltării relației pK_a funcție de valoare pH-ului soluției de electrolit (relația 31). A fost detaliată această comportare pe întreg domeniul de pH.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[R-NH_2]}{[R-NH_3^+]}\right) \quad (31)$$

unde: *R-NH₂*- amina, *R-NH₃⁺* - amina protonată.

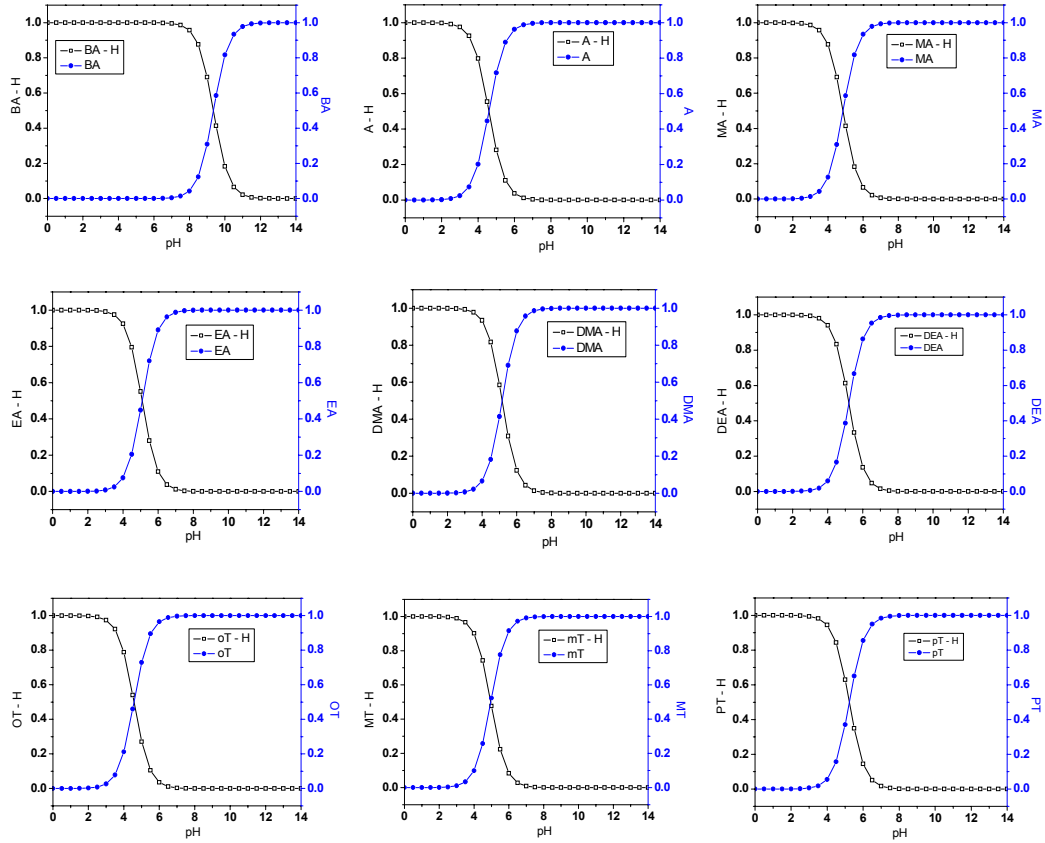
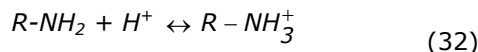


Fig. 3.1 Caracterul acido-bazic al aminelor aromatice. Determinarea gradului de protonare funcție de aciditatea soluției de electrolit.

III.2. Modelare moleculară

Informații adiționale despre comportarea aminelor la interfața metal – soluție de electrolit, au fost obținute prin modelare moleculară. Metode computaționale au fost folosite pentru a determina afinitatea față de protoni în faza gazoasă a aminelor, conform reacției generale:



și comparată cu afinitatea față de protoni a apei.

Această afinitate a fost calculată din energia electronică E_{el} și energia în punctul zero (ZPE – zero point energy) la 298,15 K conform ecuației [125]:

$$PA = (\Delta E_{el} - \Delta ZPE + \frac{5}{2}RT) \quad (33)$$

$$\text{unde: } \Delta E_{el} = E_{R-NH_3^+} + E_{R-NH_2} \quad (34)$$

$$\Delta ZPE = ZPE_{R-NH_3^+} + ZPE_{R-NH_2} \quad (35)$$

$R-NH_2$ fiind baza iar $R-NH_3^+$ fiind baza protonată [126].

Un exemplu edificator îl reprezintă obținerea valorii afinității de protoni de 226,4 kcal mol⁻¹ pentru benzilamină comparativ cu cea obținută pentru apă, 167,7 kcal mol⁻¹.

S-a constatat că proprietățile definatorii ale acestor amine, pentru care acești compuși organici au fost aleși în acest studiu, sunt dipolul momentului, suprafața de acoperire respectiv volumul molecular [123].

Pe baza acestor premize, au fost calculați *Ab-initio* parametrii amintiți, folosind un program Firefly, în vederea optimizării geometriei moleculelor și calculul dipol momentului la nivelul 6-31G(d,p). Modelul obținut se bazează pe optimizarea geometriei moleculei, fapt ce a condus la posibilitatea obținerii parametrilor van der Waals [127].

În figura 3.2 sunt redate imaginile modelate, funcție de caracteristicile moleculare proprii fiecărei amine, și de modul în care aceasta poate exista în soluția de electrolit. Speciile prezentate sunt:

- a = anilină ; a' = aniliniu;
- b = benzilamină; b' = benzilaniliniu;
- c = *N*-metilanilină; c' = *N*-metilaniliniu;
- d = *N,N*-dimetilanilină; d' = *N,N*-dimetilaniliniu;
- e = *N*-etilanilină; e' = *N*-etilaniliniu'
- f = *N,N*-dietilanilină; f' = *N,N*-dietilaniliniu;
- g = *o*-toluidină; g' = *o*-toluidiniu;
- h = *m*-toluidină; h' = *m*-toluidiniu;
- i = *p*-toluidină; p' = *p*-toluidiniu.

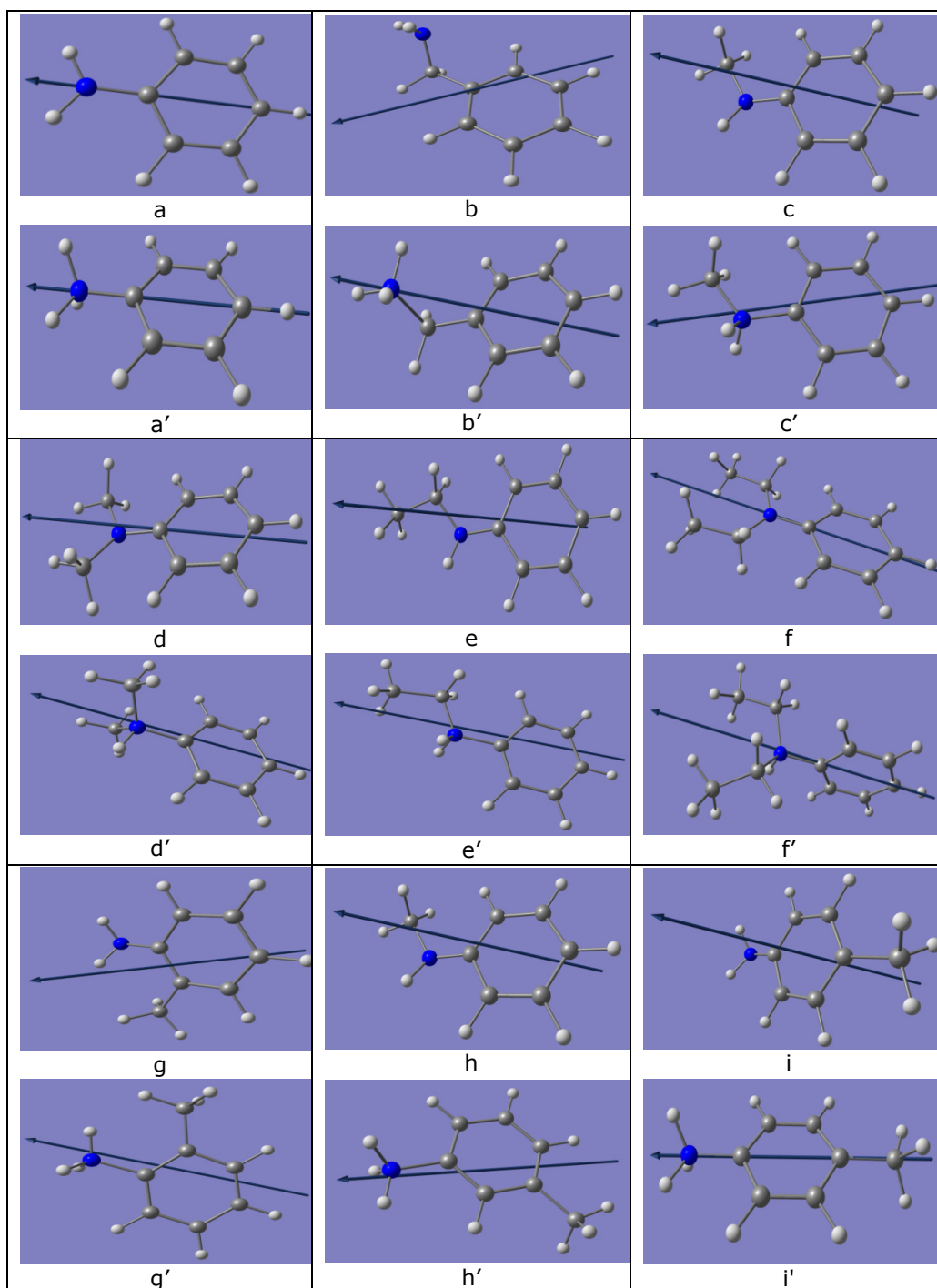


Fig. 3.2. Modelarea moleculară a aminelor aromatice luate în studiu. Săgeata reprezintă direcția dipol momentului.

Modelarea moleculară a permis obținerea unor astfel de date, valori ce sunt trecute în Tabelul 3.2. Se observă că protonarea moleculelor compușilor organici a condus la creșterea valorilor dipol momentului, respectiv a suprafeței de acoperire a acestora.

Tabelul 3.2. Caracteristicile electronice ale aminelor studiate

Moleculă / forma	EX [Å]	EY [Å]	EZ [Å]	Aria [Å ²]	Dipol [D]
Anilina (A)	4.696	4.470	1.980	27.805	1.603
Aniliniu (AH ⁺)	4.633	4.476	2.801	39.387	7.461
Benzilamina (BA)	4.821	4.599	3.431	49.572	1.344
Benzilaniliniu (BAH ⁺)	4.799	4.654	3.523	51.510	9.441
N-metilanelina (MA)	4.734	4.885	2.764	42.418	1.499
N-metilaneliniu (MAH ⁺)	4.832	5.005	2.865	45.048	6.320
N,N-dimetilanelina (DMA)	5.339	4.869	2.870	43.901	1.711
N,N-dimetilaneliniu (DMAH ⁺)	5.100	4.795	3.886	58.538	5.295
N-etilanelina (EA)	5.344	5.418	2.963	50.434	1.546
N-etilaneliniu (EAH ⁺)	5.295	5.675	2.865	51.079	4.848
N,N-dietilanelina (DEA)	5.984	5.617	2.869	50.627	1.871
N,N-dietilaneliniu (DEAH ⁺)	5.523	5.526	4.120	71.525	3.246
o-toluidina (o-T)	4.729	4.464	2.798	39.239	1.516
o-toluidiniu (o-TH ⁺)	4.749	4.464	2.866	40.193	6.917
m-toluidina (m-T)	4.616	4.857	2.866	43.731	1.460
m-toluidiniu (m-TH ⁺)	4.606	4.935	2.866	44.434	8.320
p-toluidina (p-T)	5.137	4.489	2.865	40.404	1.387
p-toluidiniu (p-TH ⁺)	5.101	4.500	2.866	40.517	8.848

Valorile mai mari ale dipol momentului, obținute pentru moleculele protonate față de moleculele neprotonate, determină nu numai o absorbție mai puternică a substratului organic ci și o orientare netă a cationului la interfață, cu gruparea $-N^+H_3$ către metal, favorizând în mod direct reacția de transfer de sarcină.

Aceasta adsorbție are loc după o ecuație de tipul $PA = (\Delta E_{el} - \Delta ZPE + \frac{5}{2} RT)$.

Datorită adsorbției puternice a ionilor $R-NH_3^+$, precum și datorită faptului că dipol momentului moleculei neutre are o valoare mult scăzută față de dipol momentului moleculei protonate, desorbția moleculelor neutre de la interfața cupru – soluție de electrolit și trecerea acestora în masa soluției, este un proces rapid.

III.3. Comportare electrochimică

Pentru a evidenția comportarea electrochimică a aminelor amintite, au fost trasate pe electrod de platină voltamograme ciclice pe un domeniu larg de potențial, atât anodic cât și catodic, în diferite condiții hidrodinamice.

Modificarea acestor condiții a fost asigurată de folosirea unui electrod disc rotitor (RDE). Astfel s-a constatat că la polarizarea catodică a electrodului, odată cu creșterea vitezei de rotație, a rezultat dispariția picului de oxidare a H_{ads} , fără o modificare a procesului de formare și degajare a H_2 . Motivul pentru care nu s-a mai

înregistrat picul de oxidare a H_{ads} , s-a datorat faptului că toate moleculele de H_2 de pe suprafața electrodului au părăsit sistemul. Astfel de observații reies din figura 4.3, unde este prezentată voltamograma pe platină în soluții de H_2SO_4 1 mol L^{-1} pe electrod de Pt, în condiții staționare și cu agitarea continuă a electrodului.

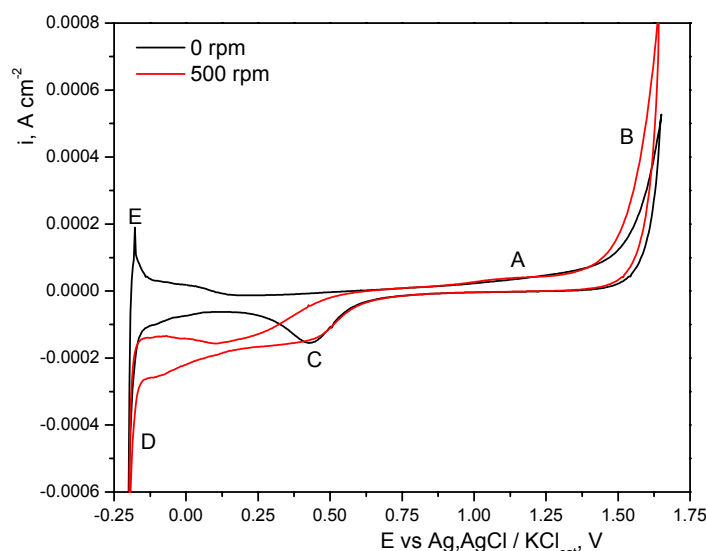


Fig. 3.3. Voltamogramă ciclică caracteristică degajării hidrogenului din soluție de H_2SO_4 1 mol L^{-1} pe electrod de Pt. Viteza de scanare $2,5 \text{ mV s}^{-1}$.

Comportarea electrodului de Pt în soluție de acid sulfuric, a fost intens studiată în literatură [128], picurile A, B, C, D respectiv E fiind atribuite, în ordinea dată, oxidării superficiale a Pt și degajării O_2 , reducerii formelor oxidate de la suprafața Pt, reducerii ionilor H^+ din soluție și adsorbția H_2 respectiv oxidarea H_{ads} .

Polarizarea ciclică a electrodului de Pt la adăugarea în soluția de electrolit a $0,5 \text{ mL L}^{-1}$ amină a condus la apariția unor picuri anodice, alte decât cele obținute la polarizarea electrodului din aceeași soluție, discutate anterior, atribuite oxidării substratului organic ajuns la suprafața electrodului, un proces ce are loc în două etape consecutive, și anume formarea cationilor și dicationilor radicali. Aceștia, odată formați, reacționează chimic foarte rapid între ei cu formarea oligomerilor: leucoemeraldina (forma redusă), emeraldina (forma conductoare) și pernigranilina (forma oxidată) [129-144].

S-a constatat că, moleculele organice care au în structură atomi de N, sunt atrase la suprafața electrodului prin punerea în comun a perechii de electroni neparticipanți [145, 146], rezultatul constând în formarea unui strat de polimer aderent, omogen și stabil din punct de vedere termodinamic [129]. Funcție de natura electrolitului, mecanismele de formare a polimerilor pe cale electrochimică sunt diferite, la fel ca și proprietățile polimerilor obținuți (în special activitatea electrochimică redox) [130, 131, 147, 148]. Astfel, în medii condiționate de valori ridicate ale pH-ului, principala formă de polimerizare o constituie cuplarea radicalilor cationi de tip *cap - cap* [149]. Reacțiile de polimerizare din soluții de electrolit acide, pentru aminele care au legat de atomul de N cel puțin un atom de H, au fost descrise prin legarea atomului de N de poziția *para* a nucleului benzenic (polimerizare de tip *cap - coadă*), fapt ce a determinat un grad mare de

polimerizare [133, 138, 150, 151]. Cazul aminelor cu două grupări $-\text{CH}_3$ sau $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ legate de atomul de N presupune ca principal mod de formare a lanțului polimeric, legarea pozițiilor *para* din nucleul aromatic [152]. S-a constatat că principalele reacții ale aminelor în soluții apoase, cu formarea radicalilor cationi, implică și dealchilări ale aminei la amină secundară sau terțiară, aldehydă și protoni [156, 157].

Polarizarea anodică a electrodului de Pt în prezența anilinei (figura 3.4), are ca rezultat apariția unui pic anodic (A) datorat oxidării acesteia (forma protonată) la radical-cation, urmat de un alt pic, mai pronunțat (B), proces intens studiat întrucât reprezintă faza de inițiere în formarea polianilinei [133, 143, 155, 156].

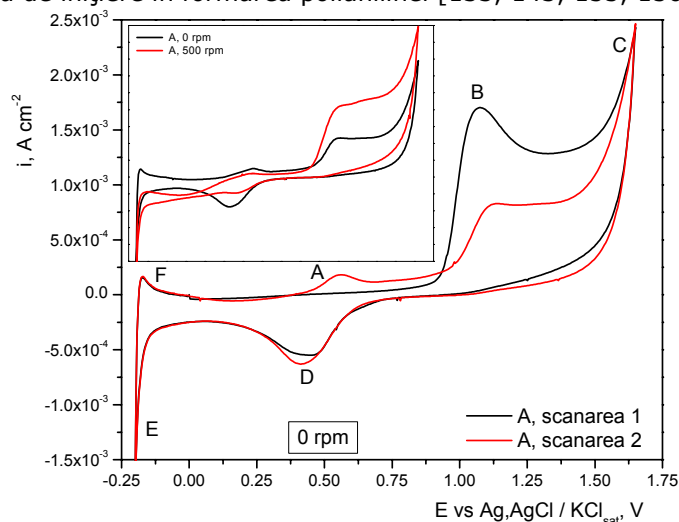
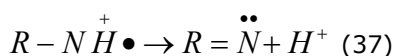
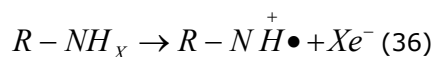


Fig. 3.4. Voltamogramă ciclică caracteristică degajării hidrogenului pe electrod de Pt din soluție de H_2SO_4 1 mol L^{-1} și $0,5 \text{ mL L}^{-1}$ anilină. Viteza de scanare $2,5 \text{ mV s}^{-1}$.

La polarizare anodică avansată se constată desfășurarea procesului de degajare a oxigenului (C). Datorită suprapotențialului mare de degajare a oxigenului pe platină, concomitent cu degajarea oxigenului este posibilă și degradarea anilinei protonate sau a radicalilor cationi prin scindarea ciclului aromatic [153, 154], după un posibil mecanism:



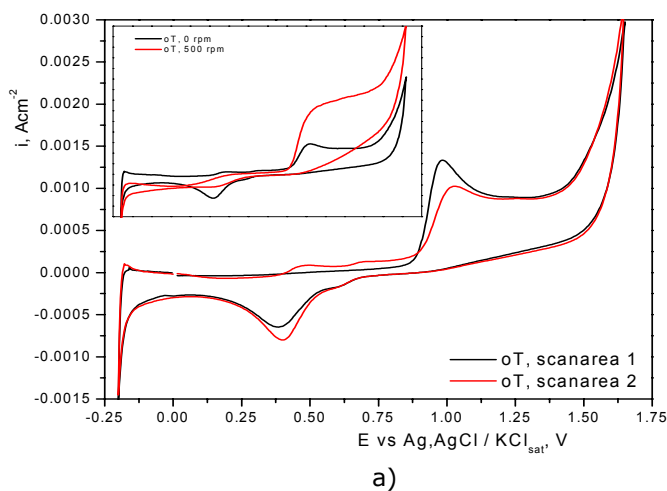
unde R : $-\text{C}_6\text{H}_5$; $-\text{C}_6\text{H}_4(-\text{CH}_3)_{-o,-m,-p}$
 X : 1; 2.

Pe curba de întoarcere a voltamogramei se înregistrează în jurul potențialului de $-0,5 \text{ V vs Ag,AgCl / KCl}_{\text{sat}}$, picul catodic (D) atribuit reducerii radicalilor cationi formați anodic [157], pic care însă coincide ca poziție cu picul atribuit reducerii speciilor PtO_2 , raportate în figura 3.3. Diferența dintre cele două picuri este dată de creșterea densității de curent de pic de la $-1,5 \times 10^{-4} \text{ A}$ (cazul reducerii PtO_2) la $-5 \times 10^{-4} \text{ A}$. Această valoare, pentru cazul electrodului staționar, este mai mică decât cea raportată în literatură, $-0,015 \text{ A}$ [133], și se datorează în principal faptului că limita anodică fiind mai pozitivă, o parte din radicalii cationi sunt

degradați. La potențiale mai negative începe degajarea hidrogenului (E). Închiderea polarizării ciclice coincide cu apariția picului de oxidare a hidrogenului adsorbit la suprafața electrodului (F), pic a cărui intensitate scade cu creșterea vitezei de rotație a electrodului disc rotitor. Creșterea numărului de cicluri determină scăderea picului (B) ca urmare a degradării filmului anilinei și formării unor compuși de genul *p*-benzochinonei [158] și intensificarea picului (A).

Din punct de vedere electrochimic, chiar prin prezența grupării $-CH_3$ legată de nucleul aromatic, toluidinele nu diferă mult față de anilină [137, 140, 159]. Teoria a fost întărită de studiile efectuate în vederea obținerii unor polimeri prin cuplarea radicalilor cationi proveniți de la amine diferite, respectiv radicali ai anilinei cu *o*-toluidina sau radicali ai anilinei cu *m*-toluidina [141, 160, 161], când s-a constatat că nu au apărut modificări în structura lanțului polimeric.

Diferența, minoră de altfel, constă în modificarea curenților de polymerizare respectiv de degradare a polimerilor formați, dar și în scăderea lungimii lanțului polimeric [145]. Astfel, dacă pentru *o*-, *m*-toluidină putem constata o scădere a curenților picurilor de oxidare la radical cation și a picurilor de reducere a acestora (figura 3.5 a și b) [162], se constată că adaosul *p*-toluidinei, produce o creștere a curenților de oxidare mult mai mare, fapt datorat efectului steric mult mai mare al *p*-toluidinei față de anilină [163] (figura 3.5 c)).



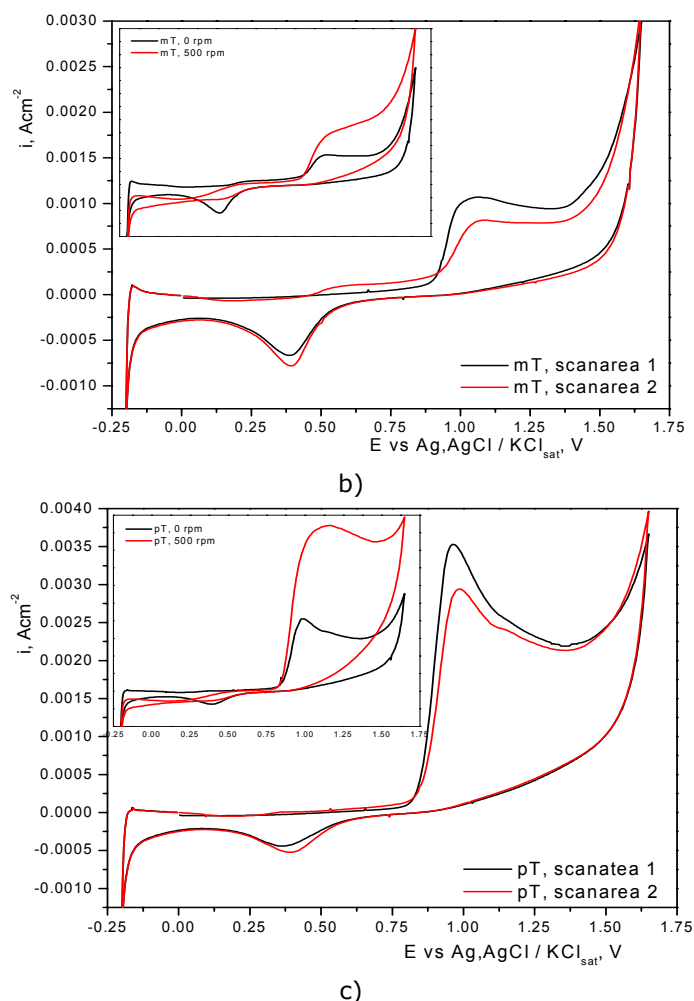


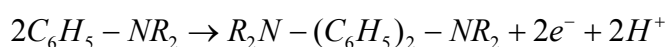
Fig. 3.5. Voltamograme ciclice caracteristice degajării hidrogenului pe electrod de Pt din soluție de H_2SO_4 1 mol L^{-1} și 0,5 mL L^{-1} *o*-T (a), *m*-T (b) respectiv *p*-T (c). Viteza de scanare 2,5 mV s^{-1} .

Substituția atomilor de hidrogen ai azotului cu grupe metil sau etil mărește rezistența la oxidare (figura 3.6. a - d), datorită împiedicării sterice, mai evident în cazul grupelor etil, mult mai voluminoase [128, 129, 133]. M. Blomquist et al. au arătat prin spectroscopie Raman că în urma acestor substituiri, în jurul potențialului de -0.2 V are loc o singură vibrație în bandă, și anume vibrația legăturii C-N (caracteristică intervalului de lungime de undă 1300 - 1400 cm^{-1}), vibrație ce corespunde reducerii complete a formei non-conductoare, leucoemeraldina la forma electric conducătoare, emeraldina [132]. Aceleași concluzii au reieșit și din [164], când pe un domeniu mai larg de potențial (-0.2 ÷ 0.4 V), forma dominantă găsită a fost emeraldina. Deși, produșii de polimerizare, sunt aceiași în toate cazurile aminelor studiate, există totuși o diferență majoră de masă moleculară între polimerii obținuți din anilină, *o*-, *m*-, *p*-toluidină și celelalte N-alchilaniline. Diferența apare datorită prezenței în lanțul polimeric a grupării $-\text{NH}_x$, flexibilă de altfel, care

nu numai că contribuie la procesele de protonare – deprotonare, ci și la formarea de legături de tip Π [143]. Cu toate acestea, S. Bohm a arătat că folosirea unor suporturi metalice (de exemplu Fe) ce permit existența unui exces de electroni Π delocalizați determină creșterea masei polimerice chiar și în cazul N-alchilanilinelor.

Conform D. Wei, în timpul electropolimerizării N-metilanilinei, are loc o dealchilare parțială a acesteia [135]. Din [143] s-a dedus că oxidarea inițială a N-metilanilinei dintr-o soluție de electrolit cu pH-ul <1 , implică o deprotonare.

Studiile de literatură [129] au arătat că, din produșii formați în urma electrooxidării dimetilanilinei (DMA^+ și DMA^{2+}), doar o parte infimă din aceștia se reduce la polarizare catodică, pe motiv că o parte din speciile generate de aceștia, oxidate, reacționează între ele. Un mecanism posibil poate fi redat astfel:



unde R: $-\text{CH}_3$ sau $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

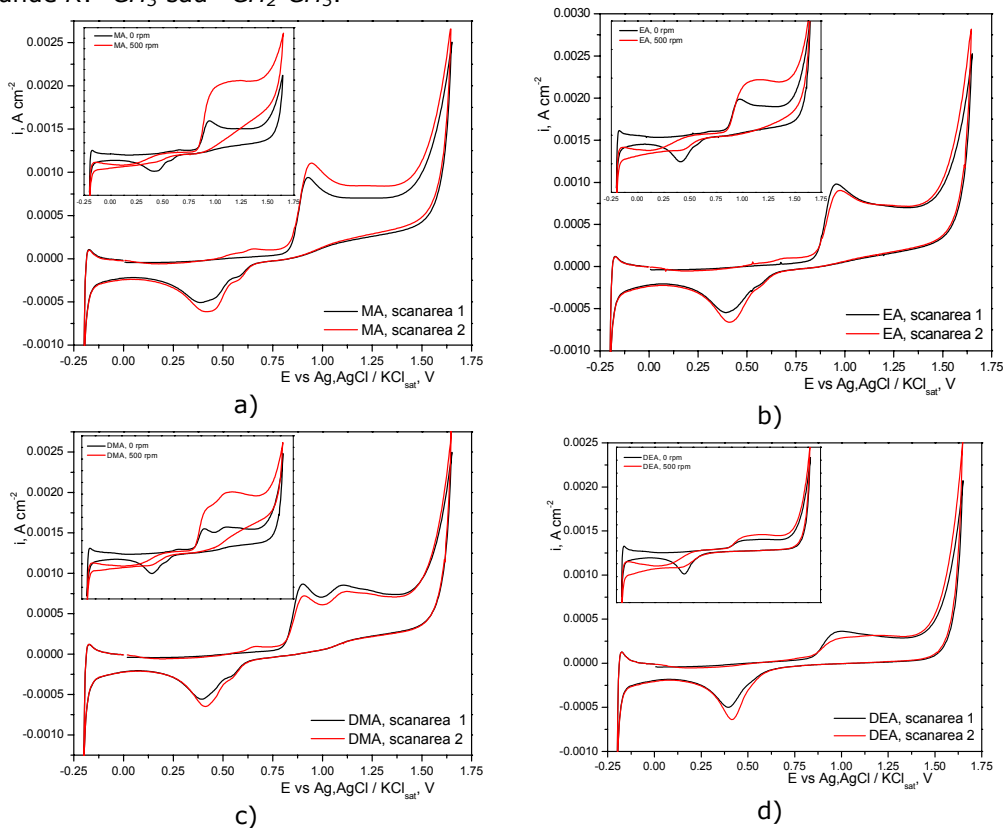


Fig. 3.6. Voltamograme ciclice caracteristice degajării hidrogenului pe electrod de Pt din soluție de H_2SO_4 1 mol L^{-1} și $0,5 \text{ mL L}^{-1}$ MA (a), EA (b), DMA (c) respectiv DEA (d). Viteza de scanare $2,5 \text{ mV s}^{-1}$.

Polimerizarea acestor N-alchilaniline, față de polimerizarea anilinei, nu depinde la fel de mult de pH-ul soluției de electrolit, ci numai de domeniul de potențial la care are loc formarea radicalilor cationi [165].

Generalizând cele prezentate, comportarea electrochimică a anilinelor luate în studiu, cuprinde următoarele forme de oxidare: leucoemeraldina, emeraldina și pernigranilina, definite de schema generală:

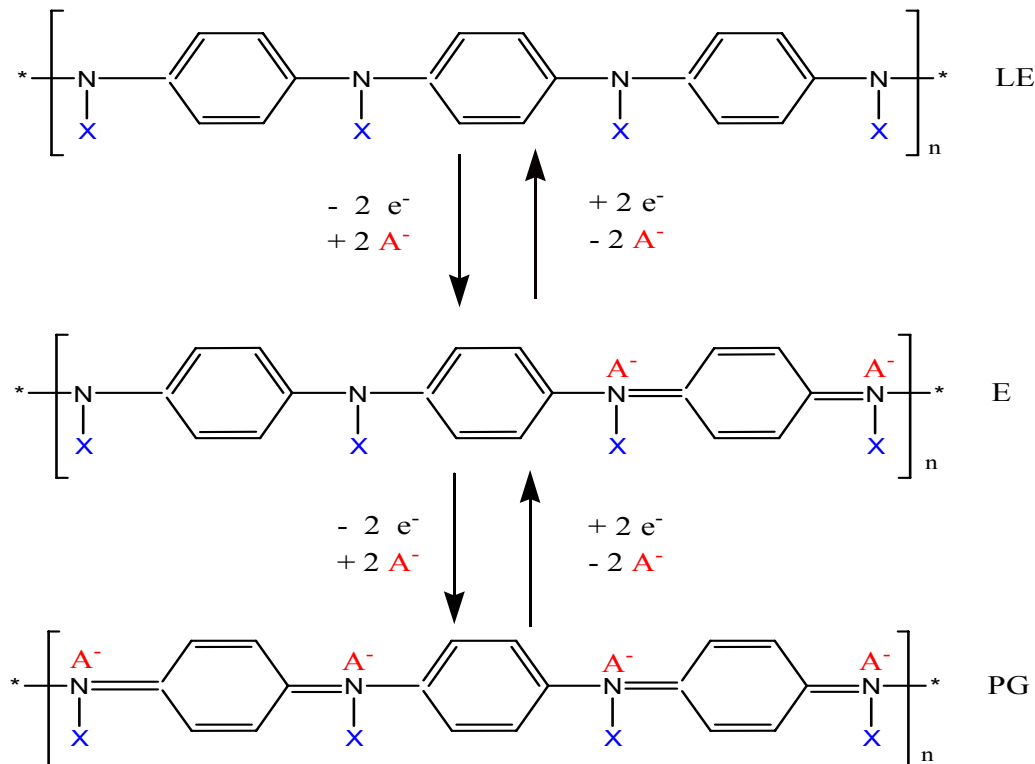


Fig. 3.7. Principalele stări de oxidare ale poliaminelor: LE - leucoemeraldina; E - emeraldina; PG - pernigranilina (X - radicalul alchil; A⁻ - anionul mobil).

Benzilamina are o comportare electrochimică diferită de a celorlalți compuși datorită faptului că grupa amino nu este legată direct de inelul aromatic. Din figura 3.8 s-a constatat lipsa apariției celor trei oligomeri din curbele de polarizare la polarizare anodică, dar și scăderea curentului de oxidare a H_{ads}.

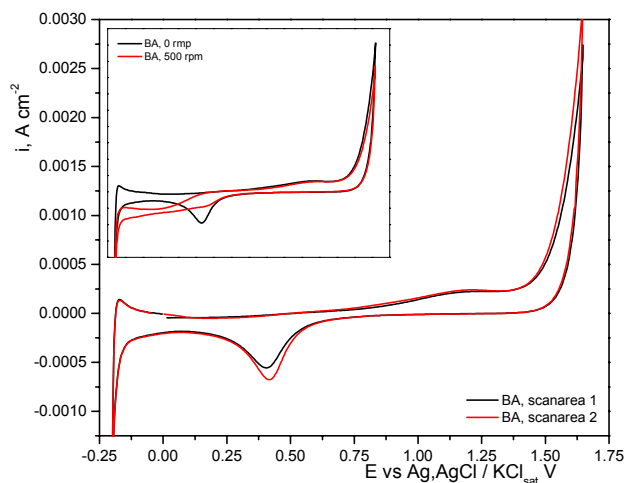


Fig. 3.8. Voltamogramă ciclică caracteristică degajării hidrogenului pe electrod de Pt din soluție de H_2SO_4 1 mol L^{-1} și $0,5 \text{ mL L}^{-1}$ BA. Viteza de scanare $2,5 \text{ mV s}^{-1}$.

Așa cum se menționează în literatura de specialitate, sinteza polimerilor pornind de la compușii menționați mai sus pe anozii din cupru reușește numai în medii în care pe suprafața cuprului se formează un strat pasivator care nu împiedică desfășurarea procesului de polimerizare. Un exemplu în acest sens este obținerea poli(*o*-toluidinei) în soluție de oxalat [166].

Creșterea vitezei de rotație de RDE a influențat doar curentul de pic corespunzător formării radicalilor cationi, la polarizare anodică, și prin modificare a condițiilor de degajare a hidrogenului, la polarizare catodică (așa cum s-a vorbit mai sus). Totodată se constată că mecanismul de polimerizare rămâne același, chiar dacă, cantitatea de electricitate crește odată cu creșterea vitezei de rotație [167-169].

Cap. IV. Reducerea catodică a ionilor Cu^{2+} din soluții acide în prezența aminelor aromatice

IV.1. Comportarea electrodului de cupru în mediu acid

Întrucât reproductibilitatea curbelor potențiodinamice este limitată, a fost necesară trasarea voltamogramelor care să reflecte comportarea electrochimică a cuprului în condițiile reale în care s-a făcut studiul asupra efectelor de inhibare / nivelare ale compușilor organici selectați. Rezultatele obținute referitoare la comportarea electrochimică a cuprului sunt raportate la cele semnalate în literatura de specialitate.

În figura 4.1.1 este prezentată o curbă de polarizare de tipul $i = f(E)$ trasată pe cupru într-o soluție suport de 0,5 M H_2SO_4 . Curba de polarizare a fost trasată la o viteză de polarizare de 125 mV s^{-1} , pe un domeniu de potențial $-1,35 \div +3,75 \text{ V}$, astfel încât să fie obținute informații atât asupra comportării catodice, cât și a celei anodice. La polarizare anodică, odată cu deplasarea potențialului spre valori mai pozitive față de potențialul corespunzător densității de curent zero, se constată o creștere pronunțată a curentului, determinată de ionizarea cuprului metalic la ioni de metal, trecerea acestora în soluție și formarea unui film pasivator pe suprafața electrodului. Potențialul critic de pasivare se obține în jurul valorii potențialului de $+2,0 \text{ V / ER}$ (picul A).

După instalarea stării de pasivitate, densitatea de curent se stabilizează la circa $0,15 \text{ A cm}^{-2}$, moment în care cantitatea de ioni rezultați în urma dizolvării metalice este egală cu cantitatea de ioni difuzați necesari îngroșării și refacerii filmului superficial.

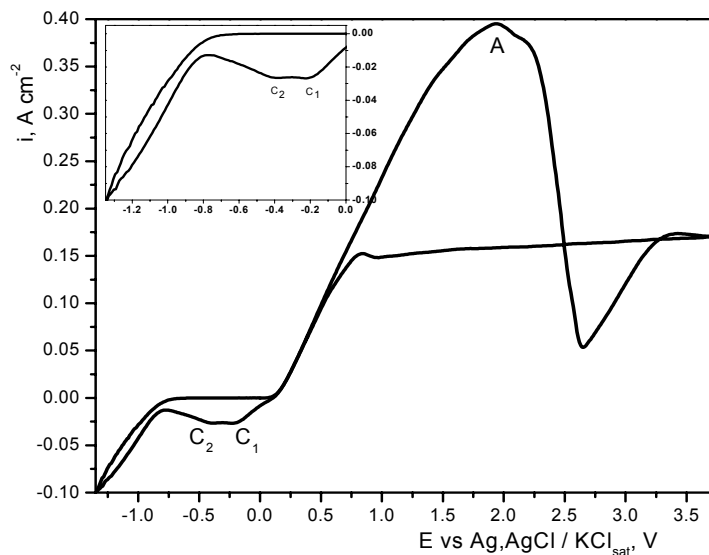


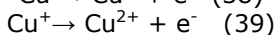
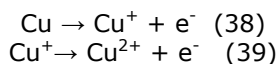
Fig. 4.1.1 Curbă de polarizare a electrodului de cupru în 0,5 M H_2SO_4 la 125 mV/s . $S = 1,00 \text{ cm}^2$, $t = 25^\circ\text{C}$.

La polarizare catodică, se constată apariția a două picuri catodice foarte apropiate (C_1 și C_2), de intensitate redusă, datorate dizolvării stratului pasivator și reducerii speciilor Cu(I) și Cu(II) de la suprafața metalului. Faptul că picurile catodice C_1 și C_2 sunt mult mai puțin intense decât picul anodic A atestă faptul că stratul pasivator se dizolvă fizic în soluția de electrolit, începând de la potențialul de +0,75 V / ER, iar cea mai mare parte dintre speciile oxidate dizolvate difuzează în masa soluției. La potențiale mai negative, sub circa -0.8 V / ER, începe procesul de degajare a hidrogenului.

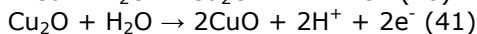
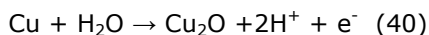
Se știe că principalul proces anodic îl reprezintă dizolvarea cuprului metalic în soluții acide de electrolit. Pasivarea presupune formarea unui strat de Cu_2O urmat de un altul de CuO [170], oxizi care, datorită instabilității în contact cu H_2SO_4 , trec sub formă de $CuSO_4$ dar și sub formă de $CuHSO_4$.

Din rezultatele obținute, s-au putut trage câteva concluzii legate de mecanismul pasivării.

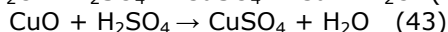
Așa cum reiese din literatură [171], ionizarea metalului are loc conform ecuațiilor:



Acumularea ionilor Cu^{2+} la interfața Cu / soluție de electrolit face ca aceștia să treacă în soluție; cu cât concentrația H_2SO_4 este mai mare, cu atât vâscozitatea soluției este mai mare, ceea ce corespunde unei difuzii slabe a ionilor. Trecerea ionilor Cu^{2+} de la interfață în soluție face ca ionii H^+ din soluție să treacă în locul lor (Cu^{2+}) pentru a suplini deficitul de sarcini pozitive de la interfață, ceea ce corespunde cu scăderea pH-ului în imediata vecinătate a electrodului, respectiv cu formarea oxizilor de cupru (Cu_2O și CuO).



Totodată, din punct de vedere termodinamic, în mediu acid, aceste specii sunt instabile astfel că ele disociază chimic în:



Trebuie de asemenea ținut cont și de interacția ionilor Cu^{2+} cu anionii SO_4^{2-} și formarea speciei $CuSO_4$ la suprafața electrodului. Prin urmare, stratul pasivator poate fi constituit dintr-o combinație de oxizi la interior și un strat de $CuSO_4$ la exterior. Ținând cont de faptul că soluțiile apoase de H_2SO_4 conțin atât specii SO_4^{2-} cât și specii HSO_4^- [172, 173], se poate admite că stratul exterior de pasivare este constituit dintr-un amestec de sulfați și hidrogeno-sulfați ai cuprului.

Așa cum s-a discutat anterior, primul proces anodic observat în mediu acid, îl constituie ionizarea cuprului, Cu (0) la Cu (II).

Deplasarea potențialului spre valori mai pozitive decât +0,125 V, are ca efect o creștere aproape constantă a curentului, creștere datorată dizolvării anodice a cuprului și dezvoltării dinamice a unui film la suprafața electrodului. Formarea filmului poate fi explicată prin faptul că, deplasând potențialul spre valori pozitive și

ținând cont de viteza de polarizare, destul de mare de altfel, la care se înregistrează procesul (fig. 4.1.1), ionii rezultați în urma disocierii sunt în număr mai mare decât ionii care pot trece în soluție. Aportul de ioni metalici necesar formării acestui film pasivator este dat de diferența dintre ionii formați și ionii ce trec în soluția de electrolit.

Momentul în care suprafața electrodului este complet ecranată de acest film, corespunde limitării curentului (se observă pe figură o stagnare a curentului în jurul potențialului de aproximativ + 2,00 V). Acest fenomen îl reprezintă pasivarea anodică și se datorează interacțiunii dintre surplusul de ioni rezultat și anionii ce intră în compoziția soluției de electrolit. Rezultatul constă în formarea unei rețele cristaline capabilă să împiedice trecerea curentului. Astfel are loc fenomenul de pasivare anodică.

Studiind fenomenul de pasivare anodică, într-o soluție ce conține de la început ioni de Cu^{2+} (soluție de electrolit obținută prin dizolvarea $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ în H_2SO_4 (aq.)), procesul de pasivare apare la un curent mai mic decât în cazul absenței ionilor de Cu^{2+} din soluție, ceea ce întărește ideea existenței unui film pasivator la suprafața electrodului constituit din specii preponderent ale ionilor Cu^{2+} (figura 4.1.2).

Diferența de curent dintre cele două paliere corespunzătoare formării stratului pasivator (voltamogramele (a) și (b) din figura 4.1.2), este dată de acumularea diferită a ionilor de cupru la interfața electrod / soluție de electrolit.

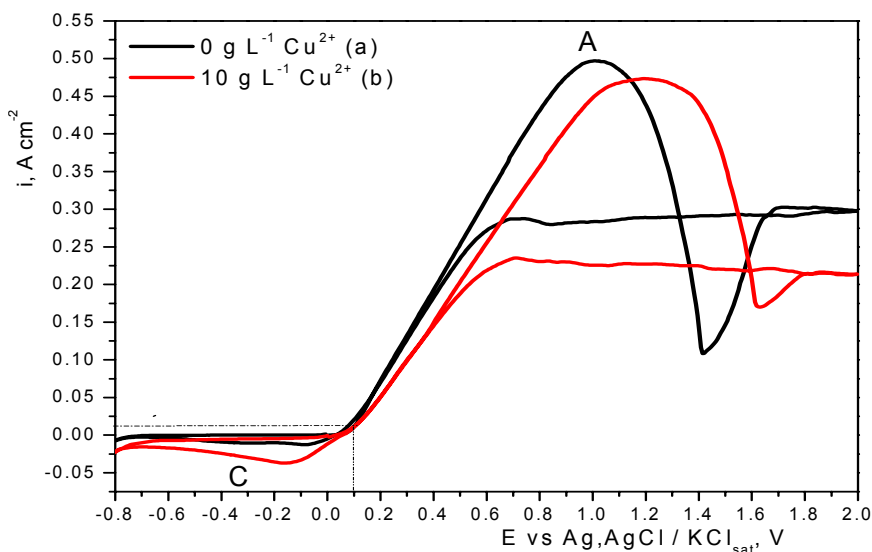


Fig. 4.1.2 Curbe de polarizare a electrodului de cupru în 0,5 M H_2SO_4 . Influența concentrației ionilor de Cu^{2+} asupra picului anodic de pasivare (a - $0 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$; b - $10 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$).

Se observă că în cazul soluției fără conținut de ioni de Cu^{2+} , are loc o creștere mai pronunțată a curentului anodic până la inițierea stării de pasivare comparativ cu situația în care soluția are deja dizolvați în masă, ioni de Cu^{2+} . Prezența ionilor Cu^{2+} în soluția de electrolit conduce la scăderea densității de curent critic necesar pasivării [174].

După dizolvarea stratului pasivator, dizolvare ce are loc cu scăderea curentului, o nouă creștere poate fi consemnată, la potențiale mai mari decât

potențialul inițial de pasivare, creștere când pe suprafața electrodului tinde să se reformeze filmul pasivator, dar, ținând cont de potențialul la care ajunge să fie polarizat electrodul, procesul de dizolvare a cuprului metallic la ioni de cupru încetează (în jurul potențialului de +1,6 V), pe curba de polarizare consemnându-se o stagnare a curentului.

Cu alte cuvinte creșterea concentrației ionilor de Cu^{2+} în soluția de electrolit, determină scăderea curentului de pasivare și deplasarea potențialului de dizolvare spre valori mai pozitive, ceea ce explică natura filmului pasivator.

Natura stratului pasivator poate fi dedusă și din figura 4.1.3, unde sunt redată două cicluri consecutive, la aceeași viteză de polarizare, ținând cont de faptul că începând cu ciclul doi în masa soluției sunt deja prezenți ioni de cupru, anume aceia care nu au apucat să se reducă la polarizarea catodică a ciclului unu. Polarizarea catodică scoate în evidență, la ciclul 1, două picuri de reducere, atribuite reducerii speciilor Cu(I) și Cu(II) , iar la ciclul 2, un singur pic reducere, atribuit electrodepunerii Cu(II) . Din această voltamogramă putem concluziona că stratul exterior pasivator este format din specii Cu(I) și Cu(II) , cu preponderență Cu(II) .

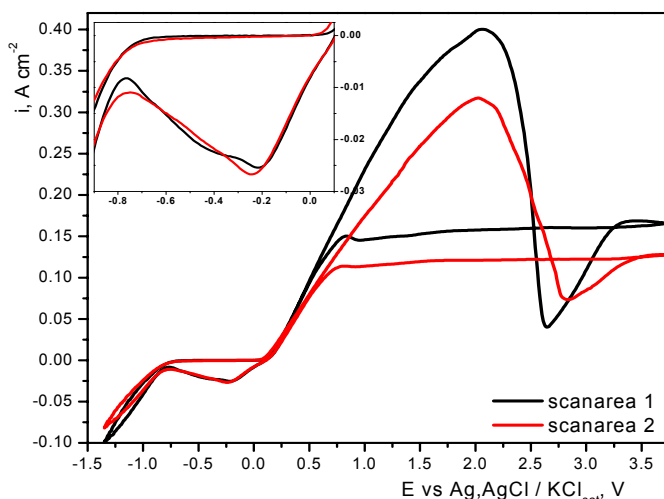


Fig. 4.1.3 Curbe de polarizare a electrodului de cupru în 0,5 M H_2SO_4 . Influența numărului de scanări asupra picului de pasivare anodică.

Apariția palierului de curent constant la polarizarea anodică inversă (forward scan), în intervalului $0,10 \div 0,15 \text{ A cm}^{-2}$, corespunde momentului în care numărul ionilor Cu^{2+} rezultați în urma ionizării cuprului metallic este egal cu numărul ionilor Cu^{2+} difuzați [174].

Așa cum era de așteptat, densitatea de curent critic de pasivare depinde de viteza de polarizare; încărcarea electrică a interfeței este invers proporțională cu viteza de polarizare [174]. În soluție 1 M H_2SO_4 densitatea de curent este de $0,65 \text{ A cm}^{-2}$ la 50 mV s^{-1} , $0,75 \text{ A cm}^{-2}$ la 125 mV s^{-1} și crește către o valoare mult ridicată ($1,15 \text{ A cm}^{-2}$) la 200 mV s^{-1} , așa cum se observă în figura 4.1.4.

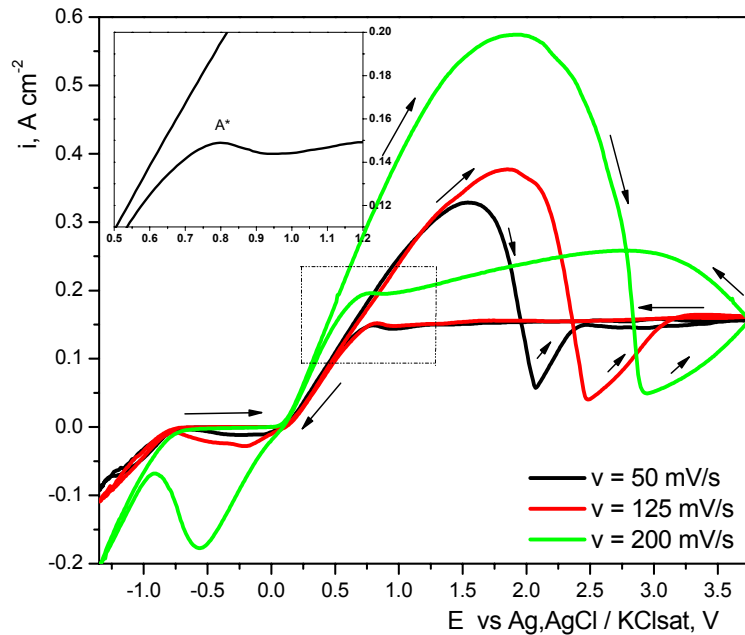


Fig. 4.1.4 Curbe de polarizare ciclice pe electrodului de cupru în soluție 1 M H_2SO_4 , la vitezele de polarizare: 50 ; 125 ; 200 mV s^{-1} . Figura interioară prezintă detalii asupra picului anodic A^* pentru cazul vitezei de polarizare de 50 mV s^{-1} .

Un detaliu interesant al curbei de polarizare îl reprezintă picul anodic A^* , mai puțin pronunțat, dar perfect reproductibil (prezentat în interiorul figurii 4.1.4), apărut pe curba de întoarcere anodică. Ca urmare a micșorării polarizării anodice, stratul de pasivare începe să se dizolve. În momentul în care cuprul metallic ajunge din nou în contact cu soluția de electrolit, curentul înregistrează o ușoară creștere, după care începe să scadă rapid întrucât potențialul este deplasat spre valoarea de echilibru.

Deplasarea potențialului spre valori mai pozitive, are ca efect creșterea grosimii filmului anodic format, ceea ce presupune o cantitate de electricitate în plus față de cantitatea necesară reducerii acesteia, așa cum poate fi observat din figura 4.1.5 (a și b).

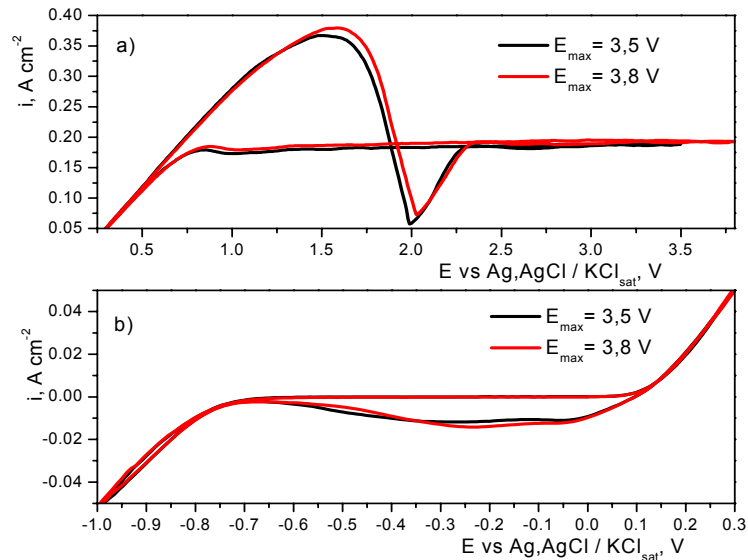


Fig. 4.1.5 Curbe de polarizare a electrodului de cupru în 0,5 M H_2SO_4 . Influența creșterii suprapotențialului asupra: a) comportării anodice; b) comportării catodice.

Pe ramura catodică a curbei de polarizare, se pot observa două picuri, C_1 și C_2 , ce au fost atribuite reducerii oxizilor de cupru (figura 4.1.6).

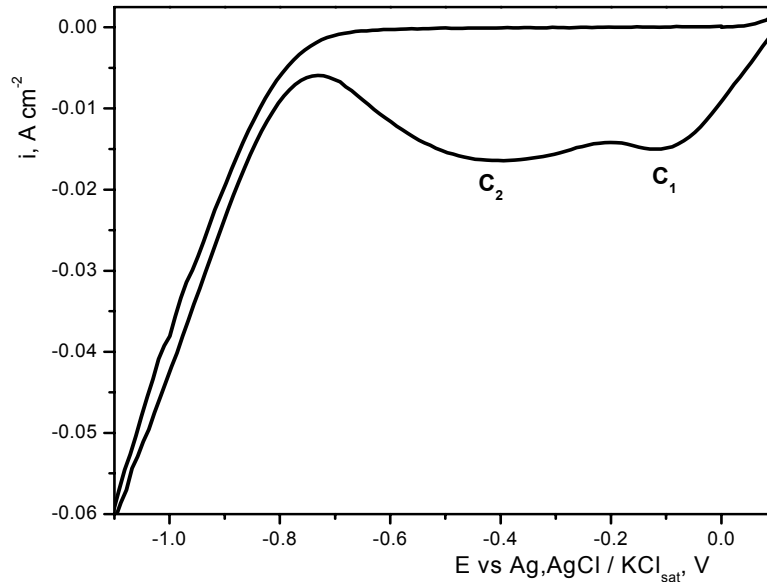


Fig. 4.1.6 Comportarea catodică a electrodului de Cu într-o soluție de 0,5 M H_2SO_4 .

După cum se poate observa din figura 4.1.7 (a și b), primul pic înregistrat C_1 , apare numai în prezența ionilor de Cu^{2+} și poate fi atribuit electrodepunerii cuprului. Al doilea pic C_2 , apare în regiunea potențialului tipic de reducere a Cu_2O .

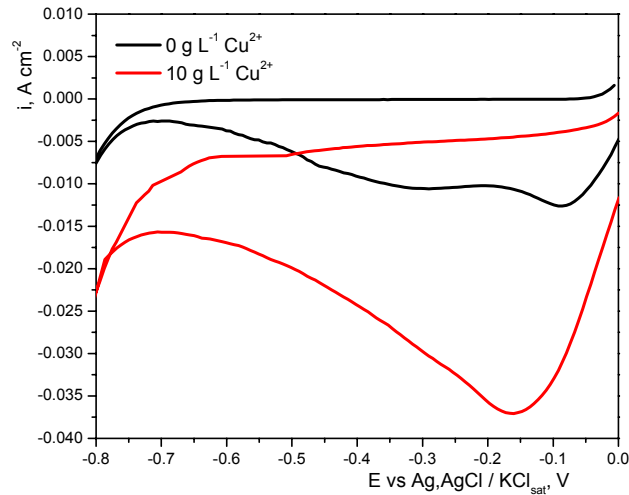


Fig. 4.1.7 Curbe de polarizare a electrodului de cupru în:
a) soluție 0,5 M H_2SO_4 ; b) soluție 0,5 M H_2SO_4 + 10 g L^{-1} Cu^{2+} .

O explicație a faptului că picul C_1 este atribuit reducerii ionilor Cu (II) reiese din figura 4.1.8 unde, după cum se poate observa, după dizolvarea anodică a cuprului metallic la ioni Cu (II), dizolvare obținută la un potențial la care încă nu este instaurată starea de pasivare (zona potențialului de 0,4 V), se constată că, polarizarea inversă pe domeniul catodic coincide cu apariția aceluiași pic (C_1), la același potențial la care apare și în cazul în care a fost instaurat palierul de pasivare anodică.

Din cele relatate mai sus, se poate concluziona că picul C_1 este reprezentativ pentru electrodepunerea ionilor Cu (II) la cupru metallic.

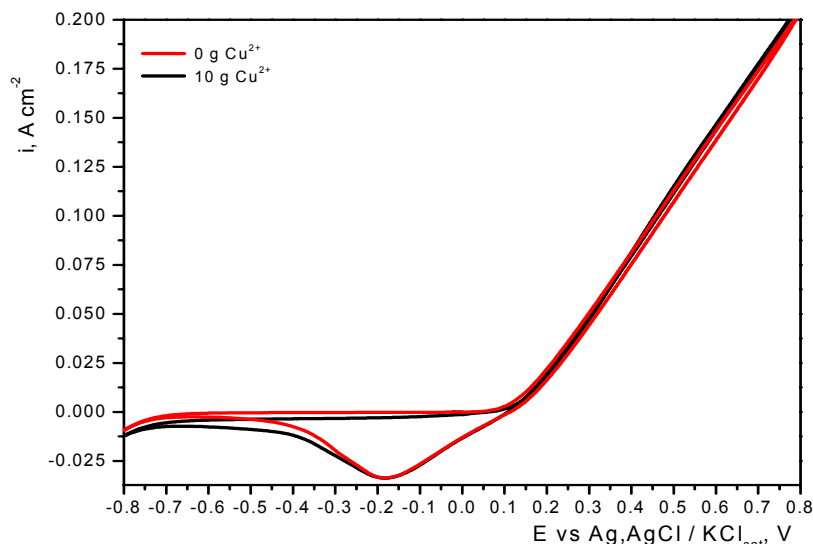


Fig. 4.1.8 Curbe de polarizare a electrodului de cupru în 0,5 M H_2SO_4 . Influența concentrației ionilor de Cu^{2+} asupra picului catodic.

Scăderea densității de curent corespunzătoare zonei de potențial $-0,2 \div -0,8$ V (fig. 4.1.9), este atribuită încărcării dublului strat, caz în care potențialul electrodului devine dependent de timp, la fel ca și suprapotențialul electrochimic, nucleația și creșterea granulelor făcându-se la o suprasaturație electrică, dar și transformărilor de la suprafața electrodului, așa cum reiese și din literatură [61].

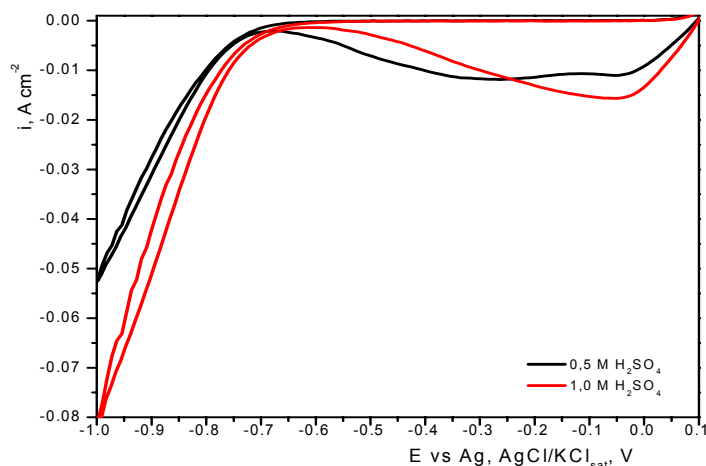


Fig. 4.1.9 Curbe de polarizare a electrodului de cupru. Influența concentrației H₂SO₄ asupra polarizării catodice a cuprului.

Ținând cont de faptul că odată cu creșterea acidității, din punct de vedere termodinamic, speciile Cu (I) devin instabile, se poate admite că picul C₂ corespunde reducerii Cu₂O (în mediu acid a CuHSO₄), din analiza figurii 4.1.9 putându-se constata dispariția acestuia în cazul soluției de electrolit de 1 M H₂SO₄.

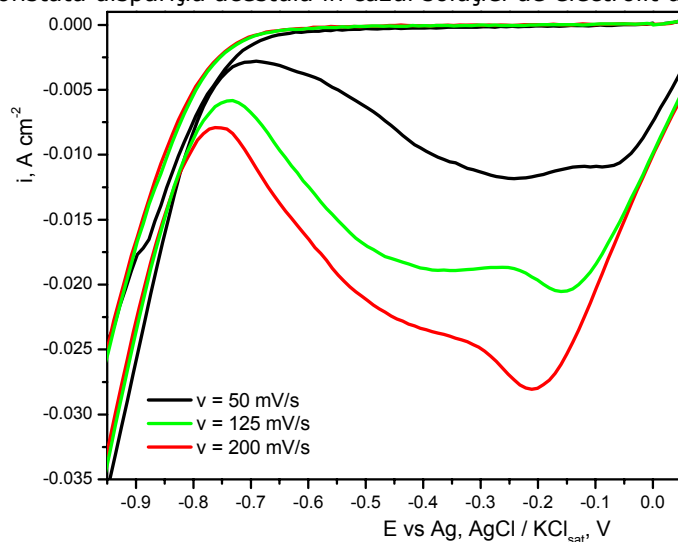


Fig. 4.1.10 Curbe de polarizare a electrodului de cupru. Influența vitezei de polarizare asupra proceselor catodice.

Este interesant de notat faptul că modificarea vitezei de polarizare are ca efect modificarea alurii voltamogramelor, când se observă deplasarea picurilor catodice spre valori mai negative (figura 4.1.10). Fenomenul tipic îl reprezintă difuzia – proces strâns legat de natura stratului de pasivare. Acest film format pe suprafața electrodului este constituit din amestec de oxizi și sulfazi de cupru, cei din urmă fiind speciile predominante din cauza caracterului acid al soluției de electrolit (reacțiile 3 – 5).

Deplasarea potențialului spre valori și mai negative corespunde apariției procesului de reducere a ionilor H^+ concomitent cu procesul de electrodepunere a cuprului, proces controlat de asemenea de difuzie. Acest fenomen a fost explicat ținând cont de electroreducerea incompletă a filmului în zona potențialului de degajare a hidrogenului și formarea unui film poros [175].

IV.2. Justificarea alegerii aminelor aromatice și a soluției de cuprare

Înlocuirea aluminiului de către cupru electrodepus [176], a revigorat investigațiile asupra proceselor de electrodepunere a cuprului. Cuprul depus pe cale electrochimică reprezintă un important material în domeniul nanotehnologiilor, în particular la fabricarea circuitelor imprimate, în special datorită conductivității sale electrice bune precum și rezistenței mari la migrare în câmp electric [177, 178].

Cuprul poate fi depus prin mai multe metode, depuneri fizice și chimice din vapori, depuneri electrochimice, cea din urmă oferind numeroase avantaje: cost scăzut de producție, viteză mare de depunere, toxicitate scăzută [179], băile acide îndeplinind majoritatea cerințelor enumerate.

Soluțiile acide de electrolit, pe bază de $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, sunt cele mai uzuale soluții folosite la electrodepunerea cuprului [180-193] deși depozite de înaltă calitate au fost obținute în băi alcaline [194], pe bază de cianură, care au devenit în timp foarte rar folosite, nu doar datorită toxicității ci și datorită atacului fotorezistiv din timpul procesului de electrodepunere.

După cum reiese din figura 4.2.1 se poate constata că electrodul de cupru în soluții acide este un slab chemosorber (fig. 4.2.1 b) comparativ cu platina (fig 4.2.1 a). Așa cum reiese și din literatură [195], pe electrodul de cupru polarizat catodic, nu s-a găsit hidrogen adsorbit. Cu toate acestea, se pare că poate fi folosit ca electrocatalizator pentru reducerea unor compuși organici ce conțin cel puțin un atom de *N*, reducere ce are loc sub potențialul de cca -0,7 V.

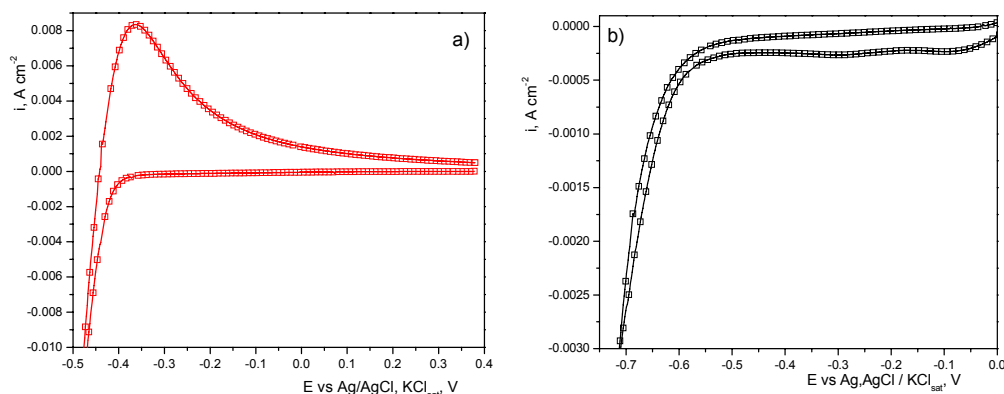


Fig. 4.2.1. Voltamograme ciclice pe electrod de platină (a) respectiv pe electrod de Cu (b) din soluție de 1 M H_2SO_4 .

După cum s-a demonstrat într-un capitol anterior, potențialul anodic la care are loc formarea radicalilor cationi este suficient de pozitiv (peste +0,75 V) pentru a aprecia că pe anozii de cupru utilizați la cuprare, ținând cont că procesul de ionizare a cuprului, din soluții de electrolit puternic acide, are loc la potențiale mult mai reduse ($E < +0,45$ V vs NHE [9]), agenții de inhibare studiați nu vor suferi reacții de oxidare. Pe de altă parte, densitățile de curent relativ reduse la care se conduce cuprarea nu permit polarizarea avansată a anodului, la care să se instaleze starea de pasivitate.

Alegerea compușilor organici, mai cu seamă natura acestora, restrânge acest studiu la nivelul soluțiilor acide, soluții în care acești compuși organici se protonază, influența acestora rezumându-se la ionul protonat. La baza alegerii acestor compuși stau rezultatele voltametrice obținute pe electrodul de platină.

O caracteristică importantă de care se ține cont la alegerea acestor amine ca inhibitori în reacția catodică de depunere a cuprului o constituie proprietatea polimerilor acestora. Astfel că, chiar dacă depunerea cuprului ar fi condusă la potențiale care ar permite formarea radicalilor cationi și implicit polimerizarea aminei, s-a constatat existența posibilității întrepătrunderii ionilor metalici în structura unui astfel de polimer. Pe baza acestei teorii, P. Ocon a obținut prin electrodepunerea în film de PDMA (poli-dimetilanilina) la polarizare catodică, electrod de paladiu-PDMA modificat [129].

În cazul multor electrodepuneri, incluzând și cele asociate cuprului, cantități mici de substanțe organice și anorganice sunt introduse în băile de placare, cu scopul de a modifica structura, morfologia și proprietățile depozitelor obținute. Conform funcției pe care o îndeplinesc, acești aditivi pot fi clasificați ca: agenți de nivelare, agenți de luciu, modificatori de structură și agenți de umectare [196].

Electrodepunerea cuprului din băi galvanice acide este cea mai răspândită metodă de obținerea a interconectorilor pentru microelectronice [179, 197], băi ce au la bază sulfat de cupru, H_2SO_4 , promotori (ex: Cl^-) și agenți de inhibare / nivelare. Este cunoscut faptul că depuneri compacte, aderente și microcristaline se obțin doar în prezența unuia sau mai multor astfel de agenți, care sunt în general substanțe organice ce se adsorb la interfața metal – soluție de electrolit, influențând cinetica procesului de reducere a ionilor de Cu (II) la cupru metalic, dar și procesul de cristalizare a atomilor de cupru [198]. Dintre acești aditivi, cel puțin unul este

presupus a se adsorbi la suprafața electrodului de cupru, inhibând depunerea printr-un mecanism de blocare zonală. Calculul vitezei de depunere pe baza acestor fundamente enumerate, necesită atât cunoștințe despre cinetica de adsorbție cât și despre procesul în urma căruia inhibitorul adsorbit se consumă, cum ar fi încorporarea [199], reducerea catodică [200] sau înlocuirea acestuia de o adsorbție competitivă [201].

Prezența unor liganzi organici în băile de depunere au ca rezultat îmbunătățirea proprietăților peliculei metalice: luciu, duritate, rugozitate și ductilitate. Proprietățile fizice și mecanice ale depozitelor obținute sunt modificate funcție de capacitatea aditivilor de a genera straturi uniforme de metal depus.

Depuneri de cupru lucioase, compacte și aderente au fost obținute din băi acide de cuprare, în special, în prezența tioureei [202-206]. Unul dintre motivele pentru care se urmărește înlocuirea tioureei cu alți compuși organici îl constituie volumul relativ mic al moleculei de tiouree datorită căruia, există pericolul ca, în timpul depunerii, agentul de nivelare să fie încorporat în depozitul catodic. Prezența sulfului ca urmare a încorporării moleculei de tiouree în depozitul catodic, nu înrăutățește proprietățile mecanice, dar afectează sensibil conductivitatea electrică, chiar la concentrații insignifiante. Folosind tehnici de difracție RX, spectroscopie electronică și analize electrochimice, M. S. Kang a demonstrat că tioureea reacționează atât cu cuprul metalic cât și cu ionii de cupru din soluție, cu formarea speciei insolubile CuS [207]. Aceleași rezultate au fost obținute și de către alți autori [179, 207-210], care au constatat că tioureea afectează structura și duritatea depozitelor de cupru, precum și procesul de electrodepunere, după un mecanism de chemosorbție. De asemenea, forma oxidată a tioureei (disulfid formamidina) complexează ionii de cupru [206, 211, 212] datorită energiei mari de adsorbție a tioureei pe suprafața metalică.

Conform datelor disponibile în literatura de specialitate, energia Gibbs de adsorbție pe aur a tioureei este de aproximativ -43 kJ mol^{-1} [213]. Pe cupru, valoarea energiei Gibbs de adsorbție pentru tiouree este de circa -32 kJ mol^{-1} [214], mai redusă decât pe aur, întrucât afinitatea pentru electroni a Au (electronegativitatea Pauling = 2,54) este mai mare decât cea a Cu (electronegativitatea Pauling = 1,90) [215].

În mod corespunzător, studiile au fost îndreptate spre utilizarea altor compuși care să aibă același efect ca și tioureea, încercându-se înlăturarea inconvenientelor acesteia. În literatura de specialitate a fost semnalată utilizarea unor agenți de nivelare organici cu O și N, cum sunt cumarina [216], *N,N*-dimetilanilina [64, 65] sau acidul picolinic [227]. Măsurători electrochimice și spectroscopice [218] au arătat că, compuși precum polietilenglicolul (PEG) și ionii Cl^- sau polipropilenglicolul (PPG) și ionii Cl^- [219, 220], împreună acționează ca și inhibitori, aditivi care la fel ca și acidul 4,5-ditiooctan-1,8 disulfonic, prin interacțiuni de natură sinergetică [218] formează complecși în prezența ionilor de cupru la suprafața cuprului metalic.

Cele mai întâlnite rețete de cuprare acidă au la bază compuși organici precum benzotriazolul [221], derivați ai acestuia [222], sulfo-alcandisulfonatul [223], benzil-fenil-polietilenă [224], acidul 3-mercapto-2-propansulfonic [180] sau acidul indol-3-carboxilic [225].

Folosirea unor asemenea agenți de nivelare evită introducerea acestora în depozitul de cupru, pe de o parte, datorită volumului mare al moleculelor organice, pe de altă parte, datorită faptului că interacțiunile O – Cu (catod) și N – Cu (catod) sunt mai slabe decât interacțiunile S – Cu (catod) [226]. S-a constatat că, folosirea

compușilor organici care au în moleculă atom de N, în soluții de electrolit acide, datorită protonării acestuia, nu duce la formarea de complecși cu ionii de Cu [227].

Indiferent de aditivii folosiți, studiile au fost îndreptate atât spre evaluarea cineticii proceselor de electrod, datorată de adsorbția acestora [4, 225, 228], cât și asupra clasificării morfologico-structurale a depozitelor obținute [229-236].

IV.3. Influența adaosului de amine aromatice asupra procesului de depunere catodică a cuprului

Depozite metalice corespunzătoare atât din punct de vedere morfologic și structural cât și din punct de vedere al proprietăților electronice pe care acestea le dobândesc, pot fi obținute prin modificarea condițiilor de depunere [209]. De cele mai multe ori, responsabil de modificarea acestor condiții, este adaosul unor substanțe cu caracter inhibitor, așa cum vom vedea că sunt aminele prezentate în acest studiu.

IV.3.1. Influența naturii și concentrației aminelor aromatice asupra depunerii Cu

În vederea identificării aminelor cu efectul inhibitor cel mai pregnant în procesul de electrodepunere a cuprului din soluții de electrolit acide, a fost studiată influența acestora prin voltametrie liniară și ciclică. Stabilirea condițiilor optime de detaliere a efectului aminelor pe care acestea îl au asupra procesului catodic de formare a unor depozite metalice de cupru, constă în caracterizarea inițială a procesului de reducere a ionilor Cu^{2+} , în absența oricărui aditiv. Astfel au fost trasate voltamograme (figura 4.3.1) care să descrie la modul general procesul catodic de depunere a cuprului. În particular, figura 4.3.1 prezintă trei voltamograme ciclice corespunzătoare reducerii catodice a ionilor Cu^{2+} din soluții de electrolit cu conținut de 5 g L^{-1} , 10 g L^{-1} respectiv $20 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$. Din analiza voltamogramelor se poate observa că, la creșterea concentrației ionilor metalici îi corespunde o creștere a densității de curent de la aproximativ 10 mA , la 12 respectiv 20 mA cm^{-1} .

Această creștere ce are loc la deplasarea potențialului spre valori mai negative, caracterizată de un control mixt (de transfer de sarcină și masă), se datorează electrocristalizării cuprului, urmată de un platou de curent limită, zonă în care procesul este complet controlat de transferul de masă. Scanarea în sens invers evidențiază procesul de nucleație [235, 236], de asemenea influențat de concentrația ionilor Cu^{2+} din soluție.

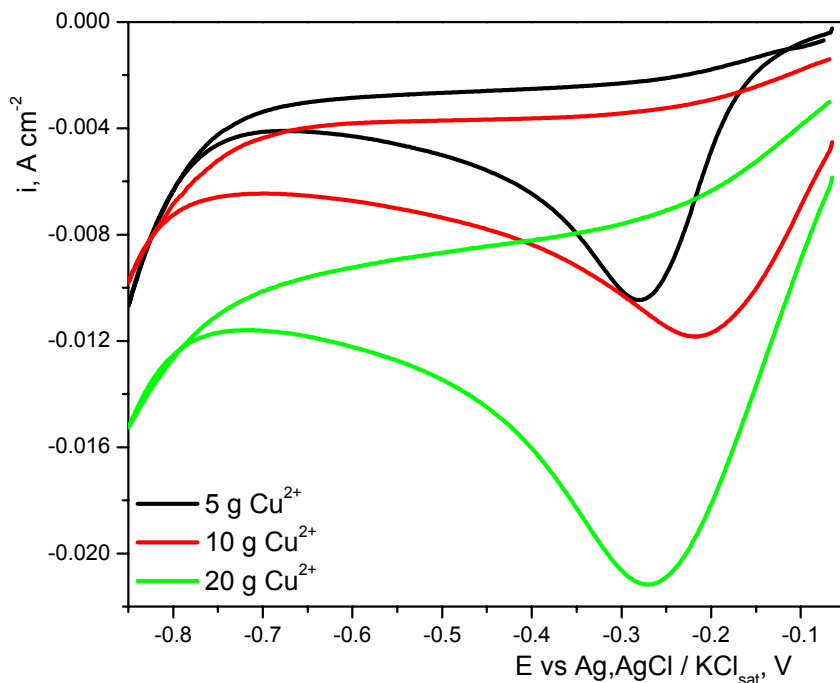


Fig. 4.3.1 Voltamograme ciclice pe cupru în soluție de 1 M H_2SO_4 . Influența concentrației ionilor de Cu^{2+} asupra picului catodic ($v = 25 \text{ mV s}^{-1}$)

Cu toate acestea, polarizarea catodică a electrodului așa cum este prezentată în figura 4.3.2, are ca efect scăderea drastică a curentului de pic de la circa 10 mA / scanarea 1, la aproximativ 1,5 mA / scanarea 5. Concentrația ionilor de Cu^{2+} ajunsă la interfață, se reduce relativ în totalitate după prima scanare, datorită morfologiei suprafeței electrodului (lucios) [231]. Datorită vitezei de polarizare la care se lucrează (25 mV s^{-1}), și datorită faptului că, după prima scanare suprafața electrodului este modificată, curentul de pic scade, dovadă că acesta depinde de suprafața electrodului și de concentrația ionilor care ajung să se reducă. Fenomenul se repetă la creșterea numărului de scanări [178].

Se observă că, funcție de substratul pe care are loc electrodepunerea, mecanismul nucleației diferă considerabil. Dacă la prima scanare, se constată o scădere lentă a nucleației în timp, cu deplasarea potențialului spre valori mai pozitive, începând cu scanarea a doua, această scădere dispăre, pe voltamogramă înregistrându-se aproape o paralelă cu abscisa. Rezultatul scoate în evidență importanța suprafeței, puritatea și condițiile de pregătire ale suprafeței asupra mecanismului depunerii [178].

Ținând cont de faptul că degajarea O_2 pe electrodul de cupru are loc la potențiale mult mai pozitive decât dizolvarea anodică a acestuia, comportarea electrochimică a adaosurilor organice, a fost studiată doar catodic. În figura 4.3.3 sunt prezentate curbele de polarizare trasate pe cupru în soluție de acid sulfuric ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), conținând Cu^{2+} (5 g L^{-1}), în prezența și absența aditivilor, din analiza cărora se poate constata că, prezența acestora în soluția de electrolit are ca efect inhibarea proceselor catodice de reducere a ionilor metalici, dar și accelerarea procesului de degajare a hidrogenului. Acest efect este proporțional cu concentrația aminei.

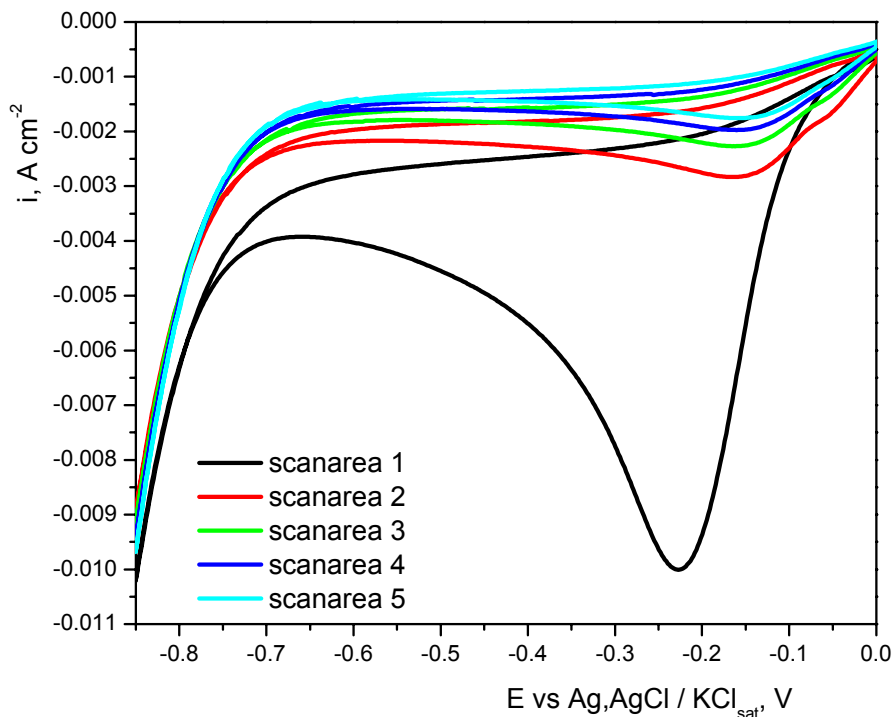


Fig. 4.3.2. Voltamograme ciclice pe cupru în soluție de 1 M H_2SO_4 cu conținut de 5 g L^{-1} Cu^{2+} (25 mV s^{-1}). Dependența picului catodic de numărul de cicluri de polarizare.

Analiza curbelor de polarizare ne face să credem că agentul inhibitor nu suferă transformări de natură chimică, ci doar influențează desfășurarea procesului catodic de depunere a cuprului. Deoarece în mediu acid aminele sunt protonate, polarizarea catodică va favoriza adsorbția substratului organic în detrimentul ionilor de Cu^{2+} , motiv pentru care curentul de pic atribuit depunerii cuprului metalic scade la introducerea compusului organic.

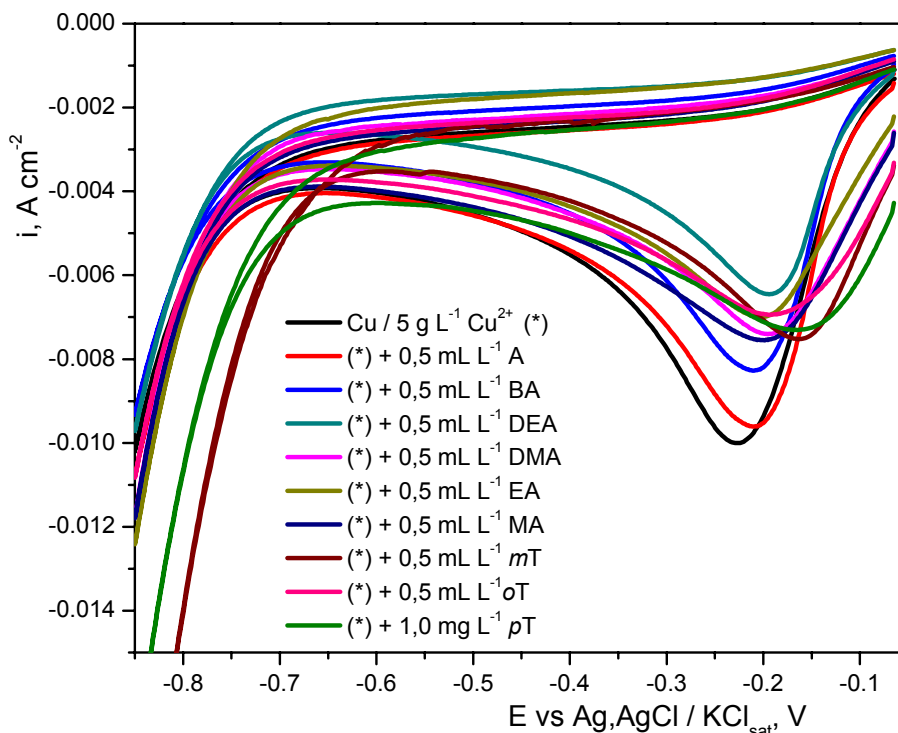
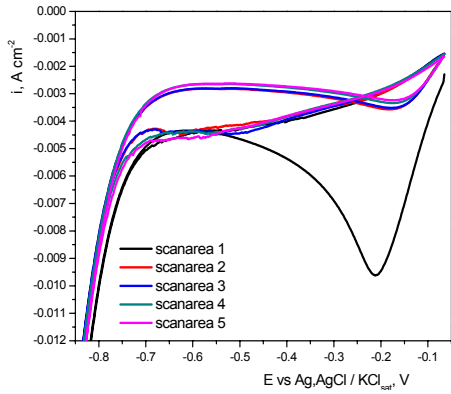


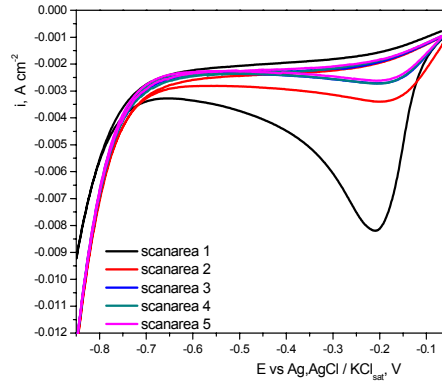
Fig. 4.3.3 Voltamograme ciclice pe cupru în soluție de 1 M H_2SO_4 . Influența adaosurilor organice ($0,5 \text{ mL L}^{-1}$) asupra procesului catodic de reducere a ionilor Cu^{2+} (5 g L^{-1}). Viteza de polarizare : $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$

La creșterea numărului de scanări în cazul adaosurilor organice se constată același efect ca și în cazul absenței acestora (figura 4.3.4). Curentul picului de reducere a ionilor de Cu^{2+} înregistrează o scădere pronunțată, întrucât adsorbția ionilor de Cu^{2+} este concurată (limitată) de adsorbția substratului organic. Cu toate acestea, funcție de natura adaosului organic, se constată o diferență la curbele de întoarcere, probabil datorită modului diferit de inhibare a acestor molecule organice asupra depunerii metalice pe depozitul proaspăt format.

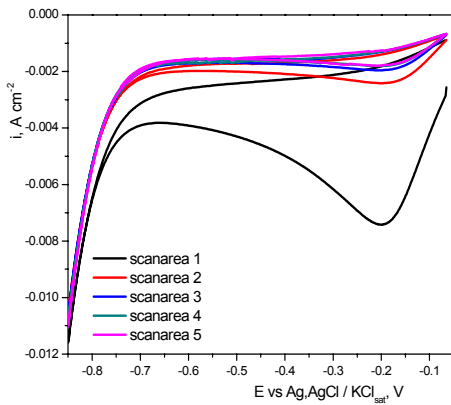
4.3 - Influența adaosului de amine asupra depunerii catodice a cuprului 51



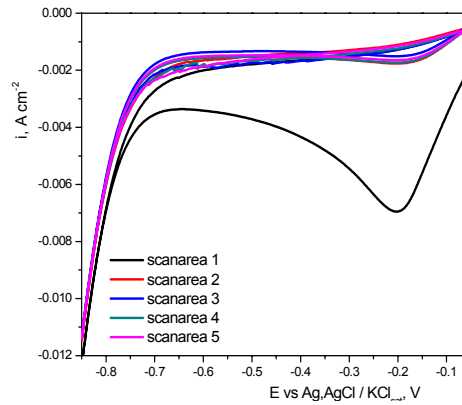
A



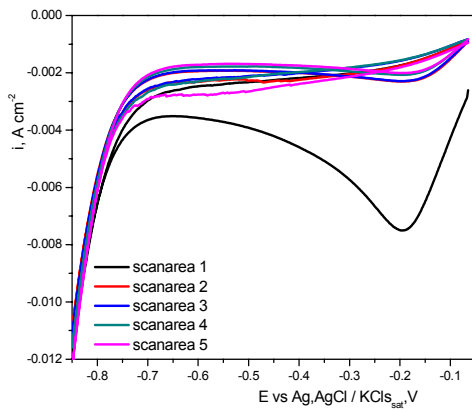
BA



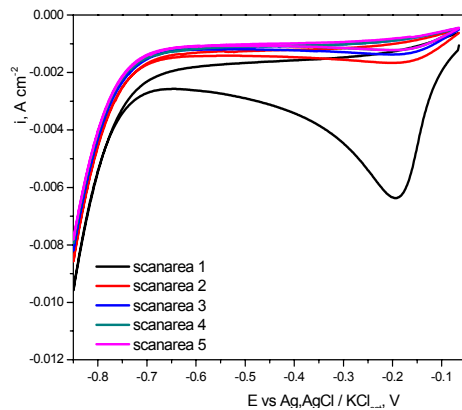
MA



EA



DMA



DEA

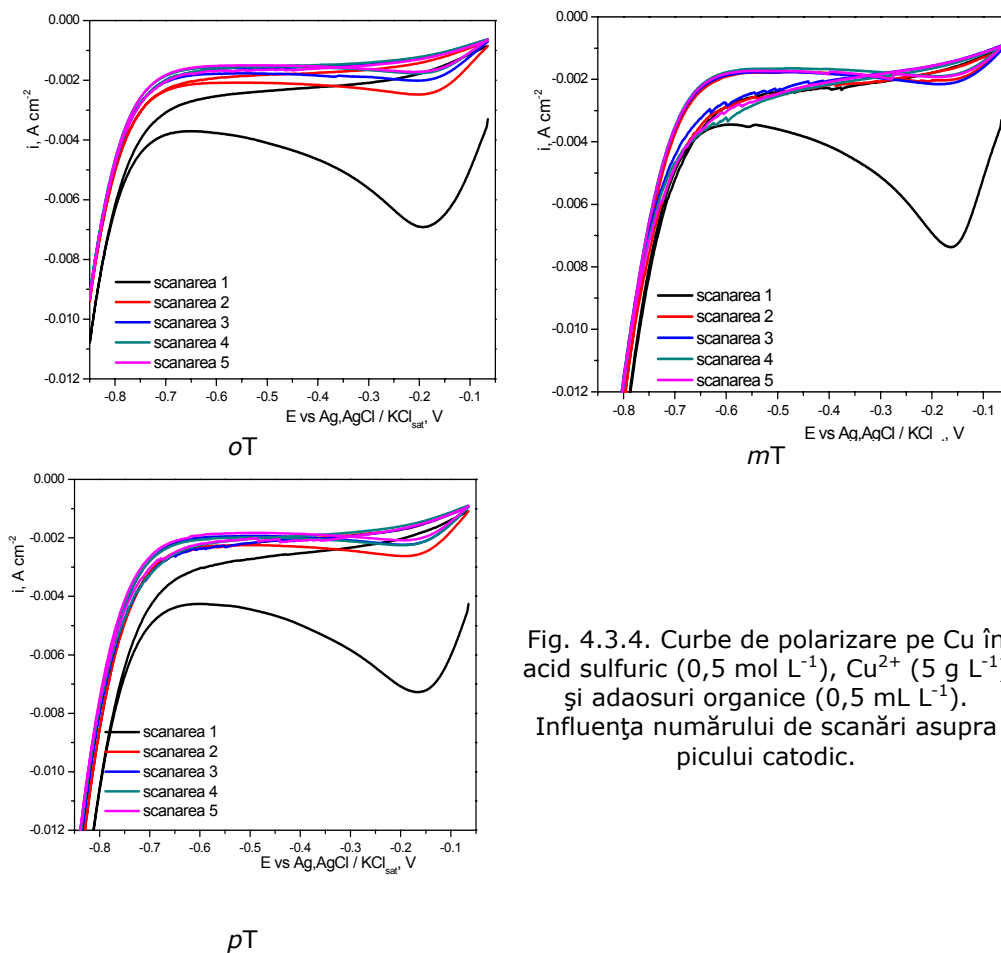


Fig. 4.3.4. Curbe de polarizare pe Cu în acid sulfuric ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), Cu^{2+} (5 g L^{-1}) și adaosuri organice ($0,5 \text{ mL L}^{-1}$). Influența numărului de scanări asupra picului catodic.

Se observă că, cea mai eficientă inhibare a curentului catodic, începând cu scanarea 2, se înregistrează pentru cazurile EA, DMA, DEA și mT (sub 2 mA cm^{-1}).

Primul pas implicat în mecanismul de inhibare a depunerii metalice a cuprului din soluții acide, îl constituie adsorbția moleculelor organice (adsorbat) la suprafața metalică (adsorbant). Adsorbția depinde în mare măsură de natura și suprafața încărcată a adsorbantului, de structura chimică a adsorbatului, de condițiile hidrodinamice (staționar sau sub agitare) respectiv temperatura soluției de electrolit [237].

În mod corespunzător determinările au fost îndreptate spre folosirea unor soluții de electrolit ale căror condiții hidrodinamice inițiale (soluție staționară) au fost modificate, electrodul disc rotitor [238] reprezentând un instrument valabil în vederea efectuării unui astfel de studiu în care este urmărit controlul morfologic și al proprietăților electrodepererilor [239, 240].

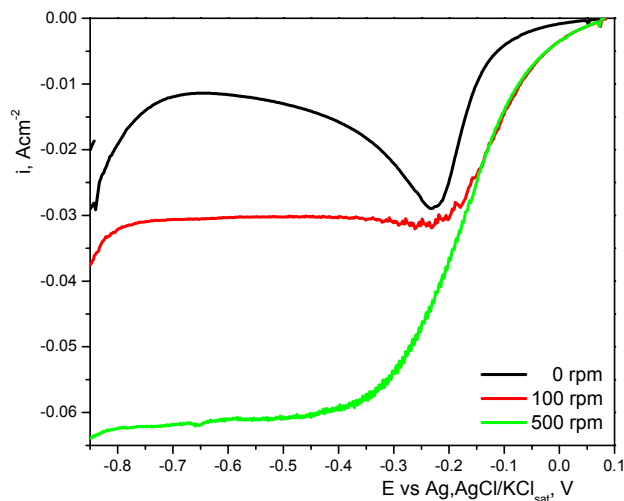
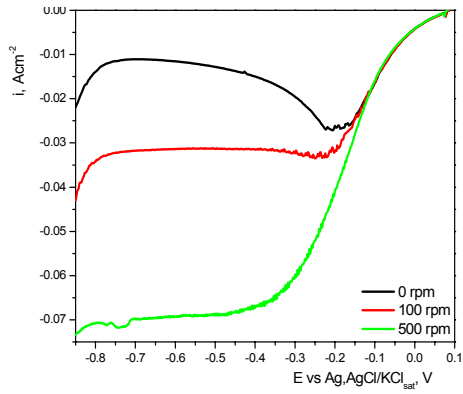


Fig. 4.3.5 Voltamograme ciclice pe cupru în soluție de 1 M H_2SO_4 . Influența vitezei de rotație asupra procesului catodic la reducerea ionilor Cu^{2+} (5 g L^{-1}) în lipsa aditivilor organici. Viteza de polarizare 25 mV s^{-1} .

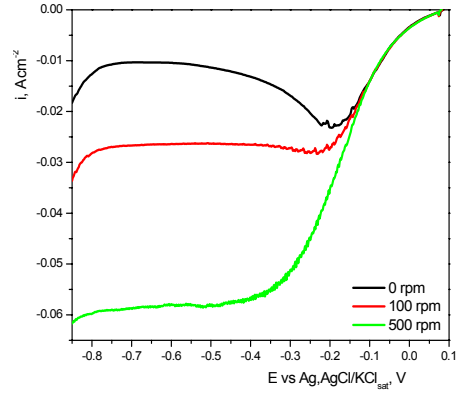
S-a ales folosirea unui asemenea electrod pentru asigurarea la suprafața de contact electrod-soluție de electrolit pe întreg parcursul determinărilor a unei cantități constante de ioni Cu^{2+} . Astfel, soluția de electrolit este înlocuită continuu printr-o curgere normală la suprafața electrodului [164]. Curgerea laminară perpendiculară pe suprafața electrodului impusă soluției de electrolit determină apariția unui semnal voltametric controlat atât de difuzie cât și de convecție [241, 242] (situația reală a unui electrod folosit la nivel industrial).

Din figura 4.3.5 se observă că, agitarea soluției de electrolit determină o creștere semnificativă a densității de curent limită, procesul fiind controlat atât de transportul de masă, cât și de transferul de sarcină [164].

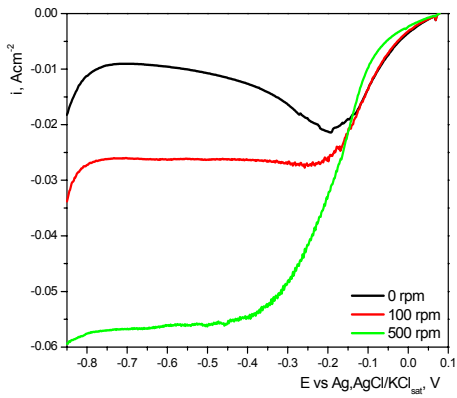
54 4.- Reducerea catodică a ionilor Cu^{2+} în prezența aminelor



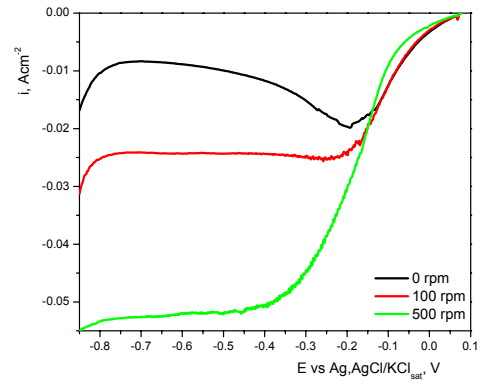
A



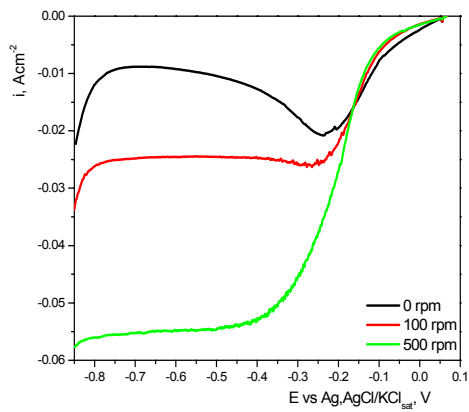
BA



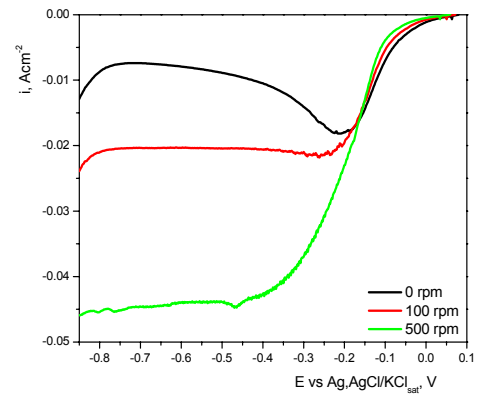
MA



EA



DMA



DEA

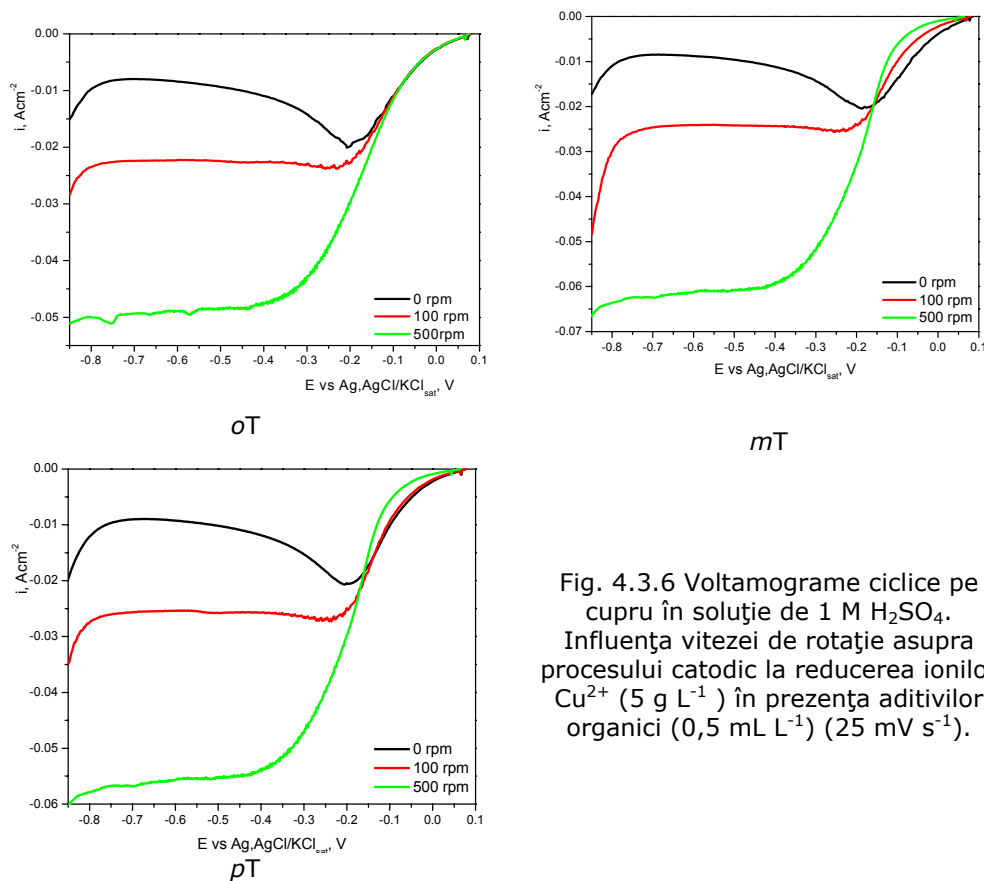


Fig. 4.3.6 Voltamograme ciclice pe cupru în soluție de 1 M H_2SO_4 . Influența vitezei de rotație asupra procesului catodic la reducerea ionilor Cu^{2+} (5 g L^{-1}) în prezența aditivilor organici ($0,5 \text{ mL L}^{-1}$) (25 mV s^{-1}).

S-a constatat că această creștere a densității de curent determină modificarea depunerilor catodice, de la depuneri compacte la depuneri pulverulente. Această modificare apare la atingerea densității de curent limită [243]. În literatură este prezentat un mecanism ce poate explica formarea acestor depuneri pulverulente [244], pe baza mecanicii cuantice, astfel: electronii din metal sunt transferați cationilor printr-un efect de tunelare, la o distanță care se mărește substanțial cu atingerea curentului limită (când acesta devine mai negativ, suportul de cationi este limitat). Cationii sunt astfel descărcați la aceeași distanță înaintea interfeței.

Cu toate acestea, în industrie reactoarele electrochimice sunt construite astfel încât catodii, pe întreg parcursul electrolizei, să fie într-o continuă mișcare [245]. Mișcarea continuă a electrodului are ca rezultat scăderea grosimii stratului de difuzie, de la circa 0,1 mm pentru o soluție neagitată (convecție naturală) la circa 1 μm în cazul unei agitări puternice.

Prezența aditivilor organici în soluția de electrolit, așa cum reiese din figura 4.3.6, nu modifică alura voltamogramelor în zona de control difuziv, rezultând că mecanismul de reducere a ionilor Cu^{2+} la cupru metalic rămâne același. Cu toate acestea, o modificare este observată în zona transferului de sarcină (zona formării adatomilor), cauzată de abateri de la legea Butler-Volmer, favorizate de

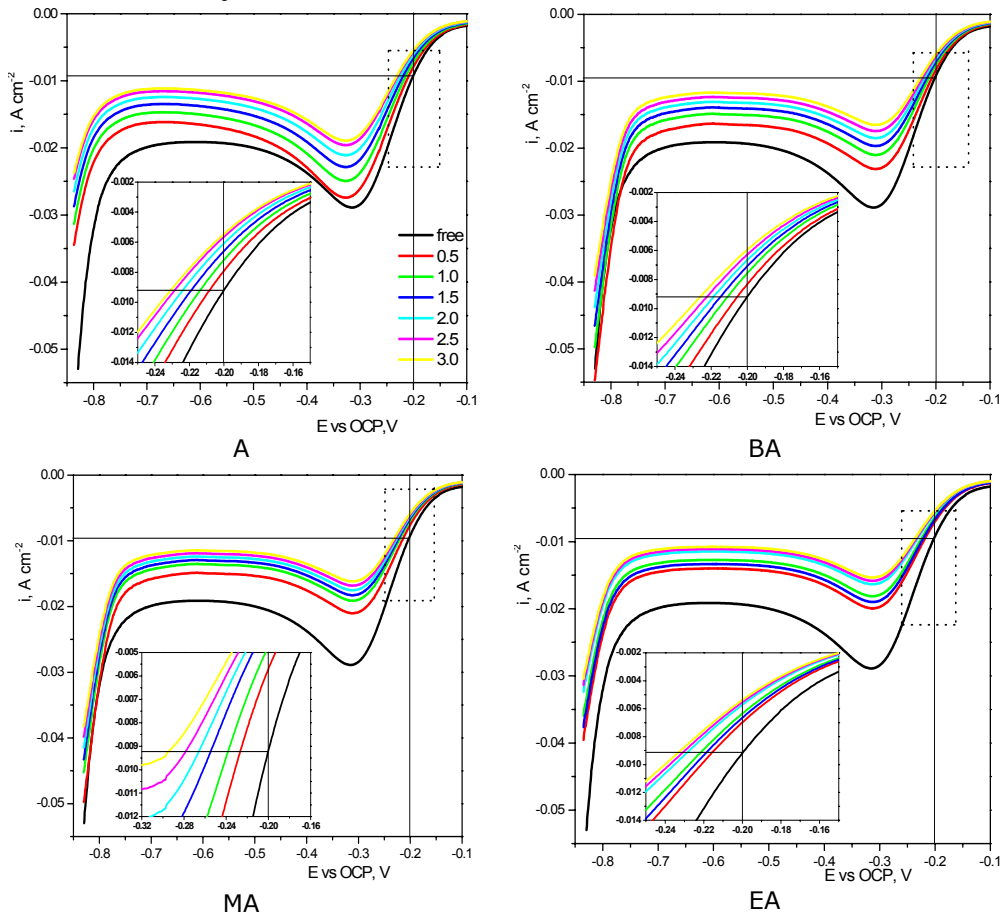
56 4.- Reducerea catodică a ionilor Cu^{2+} în prezența aminelor

amplificarea agitării. O altă observație vis-a-vis de prezența acestor amine în soluția de electrolit o constituie scăderea densităților de curent limită, fenomen datorat adsorbției ionilor protonați ai acestor amine.

Modificarea condițiilor hidrodinamice de electrodepunere (intensificarea agitării prin creșterea vitezei de rotație a electrodului), presupune și deplasarea potențialelor corespunzătoare apariției densităților de curent limită, spre valori mai negative [246].

Pentru o mai bună înțelegere a efectului pe care adaosul organic îl are asupra procesului de electrodepunere a cuprului, a fost studiată influența concentrației acestor compuși organici.

După cum era de așteptat, valoarea curenților limită scade odată cu creșterea concentrației aminei în soluția de electrolit, așa cum reiese din figura 4.3.7, unde este prezentat efectul adaosului aminelor în soluția de electrolit, la diferite concentrații.



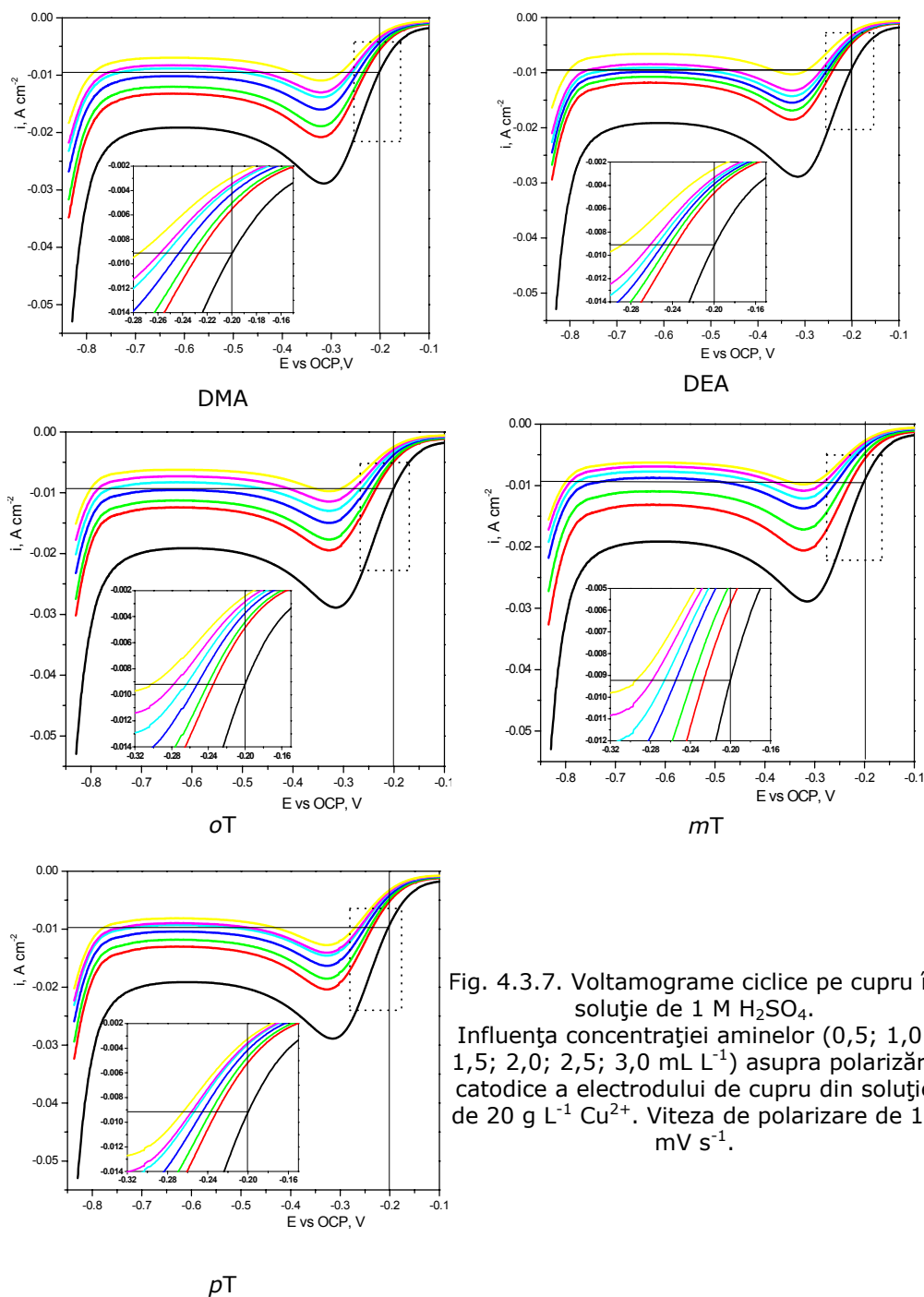


Fig. 4.3.7. Voltamograme ciclice pe cupru în soluție de 1 M H_2SO_4 . Influența concentrației aminelor (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 mL L^{-1}) asupra polarizării catodice a electrodului de cupru din soluție de 20 g L^{-1} Cu^{2+} . Viteza de polarizare de 10 mV s^{-1} .

58 4.- Reducerea catodică a ionilor Cu²⁺ în prezența aminelor

Creșterea concentrației aminei determină de asemenea o creștere a polarizării electrodului (interiorul figurii 4.3.7). Totodată are loc și micșorarea curentului de pic, care este cu atât mai pronunțată cu cât concentrația aminei este mai mare, fapt care se datorează creșterii suprafeței ecranate de moleculele agentului de nivelare. Valorile densităților de curent limită înregistrate la adăugarea în soluția de electrolit a aminelor, precum și polarizarea produsă de acestea sunt trecute în Tabelul 4.1.

Tabelul 4.1. Date despre polarizarea electrodului ($\Delta\eta$, mV) și densitatea de curent limită (i_L , A), obținute în prezența aminelor la diferite concentrații (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 mL L⁻¹), la electrodepunerea cuprului.

Aditiv organic		0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
A	$\Delta\eta$, mV	8	14	20	24	29	32
	$-i_L$, A	0,0162	0,0147	0,0135	0,0124	0,0115	0,0112
BA	$\Delta\eta$, mV	6	11	15	19	22	27
	$-i_L$, A	0,0165	0,0149	0,0140	0,0131	0,0124	0,0116
MA	$\Delta\eta$, mV	11	17	20	22	25	28
	$-i_L$, A	0,0150	0,0136	0,0129	0,0124	0,0120	0,0116
EA	$\Delta\eta$, mV	16	19	22	29	31	35
	$-i_L$, A	0,0141	0,0132	0,0126	0,0115	0,0111	0,0106
DMA	$\Delta\eta$, mV	27	33	43	53	59	75
	$-i_L$, A	0,0134	0,0121	0,0102	0,0088	0,0082	0,0070
DEA	$\Delta\eta$, mV	37	43	49	55	61	88
	$-i_L$, A	0,0119	0,0106	0,0098	0,0091	0,0085	0,0067
oT	$\Delta\eta$, mV	35	42	52	64	78	100
	$-i_L$, A	0,0124	0,0114	0,0096	0,0082	0,0074	0,0062
mT	$\Delta\eta$, mV	26	38	55	66	78	94
	$-i_L$, A	0,0131	0,0110	0,0087	0,0077	0,0068	0,0063
pT	$\Delta\eta$, mV	30	37	46	53	58	64
	$-i_L$, A	0,0130	0,0118	0,0104	0,0092	0,0088	0,0082

Reprezentările grafice prezentate în figura 4.3.8 arată că suprapotențialul catodic crește în mod diferit, funcție de natura aditivului organic, odată cu creșterea concentrației acestuia. Se poate observa că, compușii organici cu volum mai mare determină o creștere mai pronunțată a acestuia. Astfel, dacă pe intervalul ales de concentrație, diferența de suprapotențial în cazul BA este de aproximativ 25 mV, cazul mT arată o depolarizare de aproximativ 70 mV.

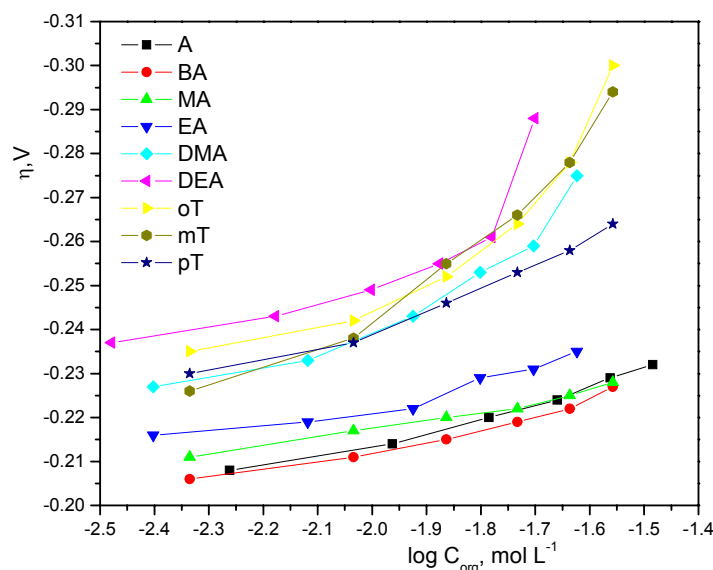


Fig. 4.3.8. Influența concentrației aminelor asupra suprapotențialului catodic.

Măsurătorile voltametrice pot oferi de asemenea informații despre coeficientul de transfer de masă. Cunoașterea coeficientului de masă oferă informații cantitative dar și legate de modul în care se face transportul de masă, viteza transportului masic fiind direct proporțională cu forța motoare a procesului (în conformitate cu legile I și II ale lui Fick). Factorul de proporționalitate în cazul acesta este chiar coeficientul de transfer de masă, K [247].

Cunoașterea acestui factor constituie o premiză necesară proiectării electrolizoarelor de galvanizare, în scopul folosirii unor astfel de compuși. De asemenea, coeficientul de transfer de masă, la interfața electrodului, reprezintă o caracteristică a adsorbției moleculare, esențială pentru a înțelege natura interacțiunilor moleculelor organice cu suprafața electrodului [248, 249].

După cum se cunoaște, adsorbția moleculelor organice din soluții apoase, la interfața – suprafața electrozilor solizi, are loc astfel:

- difuzia moleculelor organice din masa soluției la interfață;
- atracția și reorientarea moleculelor organice la nivelul locurilor accesibile de pe suprafața electrodului (conform datelor din literatură [131, 132], aminele studiate se orientează cu moment dipolul perpendicular pe suprafața electrodului);
- difuzia moleculelor pe suprafața electrodului, funcție de gradientul de concentrație al acestora.

Dintre aceste trei etape, primele două depind în special de coeficientul de transfer de masă, în timp ce a treia etapă depinde de coeficientul de difuzie [248].

Coeficientul de transfer de masă K (cm s^{-1}) se poate determina din relația:

$$K = \frac{i_L}{nFC_0} \quad (44);$$

60 4.- Reducerea catodică a ionilor Cu^{2+} în prezența aminelor

i_L – densitatea de curent limită în lipsa și prezența agenților organici (A cm^{-2});
 n – numărul de electroni implicați în reacție;
 F – constanta Faraday (96486 C mol^{-1});
 C_0 – concentrația ionilor de Cu^{2+} din masa soluției (mol cm^{-3}).

Activitatea specifică a aditivilor organici introduși în soluția de electrolit, în vederea modificării morfologiei depozitelor obținute, este în general înțeleasă, în termeni de adsorbție la suprafața catodului în timpul electrolizei, și dependentă de concentrație. Adsorbția moleculelor organice se manifestă fie prin modificarea cineticii transferului de electroni, fie prin blocarea zonelor active de pe suprafața electrodului de către aceste molecule, dar și prin interacțiunea de natură electrostatică cu speciile electroactive din soluția de electrolit. Aminele studiate, acționează prin blocarea zonelor active de la suprafața electrodului [63, 64, 249].

Așa cum reiese din literatura de specialitate [8], transportul masic al ionilor Cu^{2+} din masa soluției la suprafața electrodului se datorează unui mecanism difuziv - convectiv, difuzie ce apare datorită gradientului de concentrație a ionilor din masa soluției și de la interfață. Convecția apare ca rezultat al diferenței dintre densitatea soluției de electrolit și soluția de la interfața electrodului, ținând cont de faptul că, adsorbția aminelor la interfața electrodului modifică aceste proprietăți ale soluției de electrolit (de exemplu, are loc o creștere a vâscozității interfaciale ce determină scăderea difuziei ionilor Cu^{2+}). Pe baza celor prezentate, D. Risovic a elaborat o teorie conform căreia adsorbția inițială a moleculelor organice se face inițial într-un plan paralel cu interfața electrodului (planul difuziv) [250]. Atingerea saturației presupune trecerea moleculelor la nivelul interfeței.

Este totuși important de reținut faptul că mecanismul de difuzie nu este modificat de adaosul acestor compuși organici.

Tabelul 4.2. Date despre coeficientul de transfer de masă:

Aditiv organic		0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
A	$10^6 K, \text{ cm s}^{-1}$	7,63	6,93	6,36	5,84	5,42	5,28
BA	$10^6 K, \text{ cm s}^{-1}$	7,77	7,02	6,60	6,17	5,84	5,46
MA	$10^6 K, \text{ cm s}^{-1}$	7,07	6,41	6,08	5,84	5,65	5,46
EA	$10^6 K, \text{ cm s}^{-1}$	6,64	6,22	5,94	5,42	5,23	4,99
DMA	$10^6 K, \text{ cm s}^{-1}$	6,31	5,70	4,81	4,15	3,86	3,30
DEA	$10^6 K, \text{ cm s}^{-1}$	5,60	4,99	4,62	4,28	4,00	3,16
oT	$10^6 K, \text{ cm s}^{-1}$	5,84	5,37	4,52 ⁶	3,86	3,49	2,92
mT	$10^6 K, \text{ cm s}^{-1}$	6,17	5,18	4,10	3,63	3,20	2,98
pT	$10^6 K, \text{ cm s}^{-1}$	6,12	5,56	4,90	4,33	4,15	3,86

Scăderea valorii coeficientului de transfer de masă, de la aproximativ $10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ (valoare obținută în absența aditivilor), odată cu adaosul organic, se

datorează adsorbției moleculelor organice și modificării atât a naturii soluției de electrolit (prin modificarea densității, vâscozității și a coeficientului de difuzie), cât și a transportului soluției la interfața electrodului, dar mai ales a modificării geometriei electrodului [247] (Tabelul 4.2).

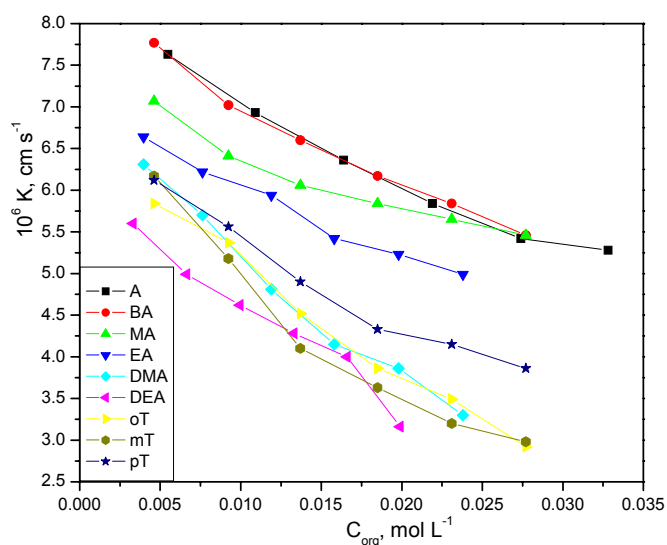


Fig. 4.3.9. Influența concentrației aminelor asupra coeficientului de transfer de masă.

În figura 4.3.10 este redată dependența $\eta = f(\log|i|)$ pentru zona de potențial în care etapa determinantă de viteză o constituie transferul de sarcină. Rezultatele fitărilor au fost obținute prin regresie liniară și sunt prezentate în Tabelul 4.3. 10.

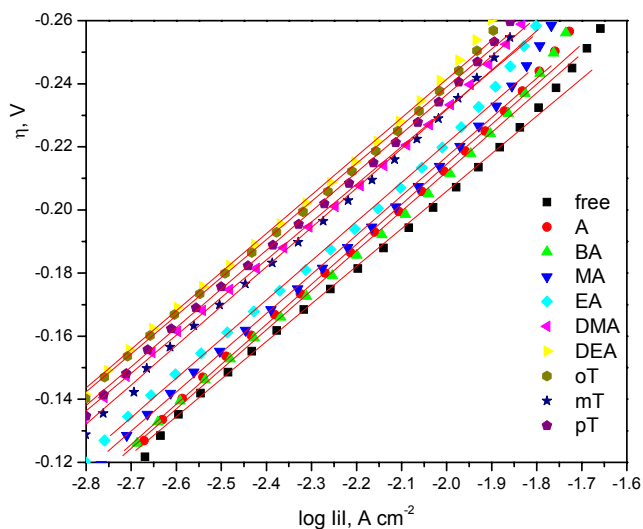


Fig. 4.3.10 Reprezentările dreptelor Tafel pentru zona suprapotențialului definită de transferul de sarcină a procesului de reducere Cu^{2+} la Cu metalic, în prezența a $0,5 \text{ mL L}^{-1}$ aditiv organic.

62 4.- Reducerea catodică a ionilor Cu²⁺ în prezența aminelor

Conform acestora, adaosul aminelor în soluția de electrolit nu a influențat sesizabil valoarea pantei Tafel b și nici a coeficientului de transfer α_c (Tabelul 4.3). Obținerea unor valori ale pantelor în jurul a 120 mV dec⁻¹ poate fi interpretată ca rezultat al unui mecanism de tipul EE (electrochimic - electrochimic) în care etapa determinantă o reprezintă formarea ionilor Cu (I).

Cu toate acestea, adaosul aminelor modifică unul dintre cei mai importanți parametri cinetici, și anume densitatea de curent de schimb i_0 . Se constată că, dacă în lipsa adaosurilor organice, densitatea de curent de schimb a fost de $2,06 \cdot 10^{-4}$ A m⁻², valoare apropiată cu cea găsită în literatură [251], aceasta a scăzut la $5,19 \cdot 10^{-5}$ A m⁻² în cazul folosirii ca adaos a DEA.

Tabelul 4.3. Fitările dreptelor Tafel pentru electrodepunerea cuprului

Aditiv organic	$a(^*)$	$-b$ [mV dec ⁻¹]	α_c	i_0 [A m ⁻²]
-	-0,44721	121	0,49	$2,06 \cdot 10^{-4}$
A	-0,46547	119	0,50	$1,22 \cdot 10^{-4}$
BA	-0,45797	118	0,50	$1,31 \cdot 10^{-4}$
MA	-0,46914	118	0,50	$1,06 \cdot 10^{-4}$
EA	-0,47154	116	0,51	$8,60 \cdot 10^{-5}$
DMA	-0,47323	115	0,51	$7,67 \cdot 10^{-5}$
DEA	-0,48851	114	0,52	$5,19 \cdot 10^{-5}$
σ T	-0,48267	117	0,50	$7,50 \cdot 10^{-5}$
m T	-0,48554	116	0,51	$6,52 \cdot 10^{-5}$
ρ T	-0,48563	115	0,51	$6,00 \cdot 10^{-5}$

$a(^*)$ – ordonata la origine

Ținând cont de faptul că la polarizarea catodică, adaosul aminelor în soluția de electrolit determină modificarea suprapotențialului catodic (creșterea acestuia) datorită ecranării zonale a suprafeței electrodului prin adsorbția moleculelor aminelor, se poate admite că:

- în absența aminei:

$$\eta = a + b \cdot \lg i \quad (45)$$

- în prezența aminei:

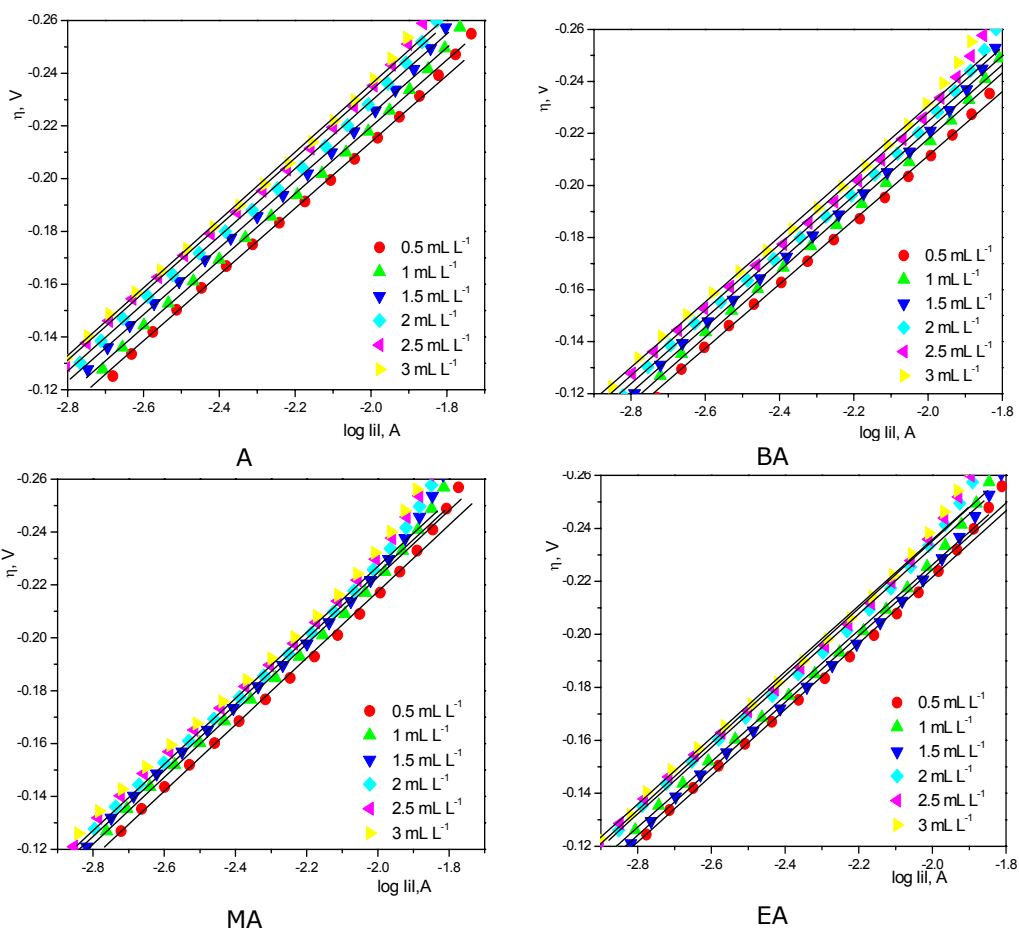
$$\eta_1 = a_1 + b_1 \cdot \lg i_1 \quad (46)$$

Din reprezentările Tafel (figura 4.4.11) se poate constata că, la creșterea concentrației adaosului organic în soluția de electrolit nu se constată decât o modificare a ordonatei la origine a din ecuația $\eta = a + b \cdot \lg i$, și de aici a densității de

curent de schimb i_0 prin relația $a = \frac{2,303RT}{\alpha_c F} \lg i_0$ (47).

Valorile obținute atât pentru ordonata la origine cât și pentru densitățile de curent de schimb se regăsesc în Tabelul 4.4. După cum se observă, creșterea concentrației aminei în soluția de electrolit determină scăderea densității de curent de schimb. Dacă în cazul adaosului a 0,5 mL L⁻¹ A s-a obținut o densitate de curent

de schimb de $1,22 \cdot 10^{-4} \text{ A m}^{-2}$, la adăugarea aceleiași cantități de DEA, valoarea lui i_0 a scăzut la $5,19 \cdot 10^{-5} \text{ A m}^{-2}$. Același lucru se constată și în cazul adăugării a $3,0 \text{ mL L}^{-1}$ compus organic, când i_0 scade de la $8,90 \cdot 10^{-5} \text{ A m}^{-2}$ (cazul A) la $2,74 \cdot 10^{-5} \text{ A m}^{-2}$ (cazul DEA). Datele alese pentru prezentare au fost cele mai mici (cazul DEA) respectiv cele mai mari (cazul A) valori ale densităților de curent de schimb i_0 obținute, pentru seria aminelor studiate. Valorile i_0 obținute în prezența celorlalți compuși sunt valori intermediare celor prezentate, putându-se astfel face o corelare directă între volumul moleculei și densitatea de curent de schimb.



64 4.- Reducerea catodică a ionilor Cu^{2+} în prezența aminelor

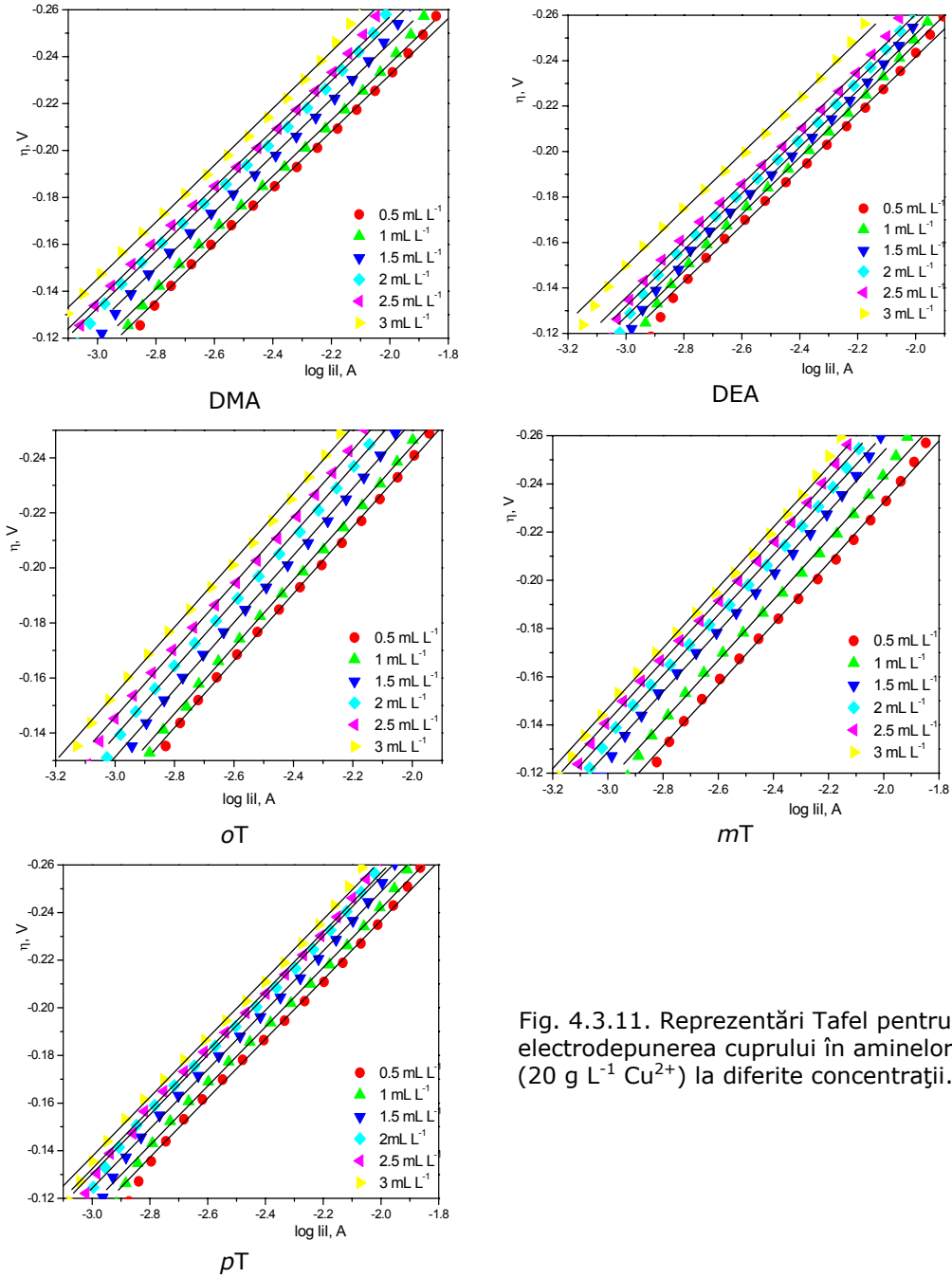


Fig. 4.3.11. Reprezentări Tafel pentru electrodepunerea cuprului în aminelor ($20 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$) la diferite concentrații.

În procesul de depunere a metalului, creșterea suprapotențialului catodic cauzată de aditivi provine din scăderea densității de curent și se datorează blocării parțiale a electrozului de aditivul adsorbit. Dacă fracția θ din suprafața catodică este acoperită de moleculele aditivilor, și dacă electrodepunerea are loc doar pe fracția neacoperită $1-\theta$, atunci densitatea de curent va scădea de la „ i ”, în absența aditivilor, la „ i_1 ”, în prezența aditivilor [24].

Trebuie menționat faptul că suprapotențialul catodic nu crește întotdeauna cu adaosul aditivilor organici, acesta depinzând, mai degrabă, de forma sub care acești aditivi ajung la suprafața electrozului. Una dintre caracteristicile importante, în acest sens, o constituie capacitatea acestor aditivi de adsorbție la suprafața electrozului. Se cunoaște că, cu cât aditivul are o solubilitate mai scăzută, cu atât adsorbabilitatea este mai ridicată [252].

Tabelul 4.4. Date cinetice obținute din reprezentările Tafel

Aditiv organic		0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
A	$a(^*)$	-0,46547	-0,47287	-0,47774	-0,47985	-0,48083	-0,48208
	i_0	$1,22 \cdot 10^{-4}$	$1,06 \cdot 10^{-4}$	$9,73 \cdot 10^{-5}$	$9,28 \cdot 10^{-5}$	$9,10 \cdot 10^{-5}$	$8,90 \cdot 10^{-5}$
BA	$a(^*)$	-0,45797	-0,47141	-0,47325	-0,47651	-0,48031	-0,48149
	i_0	$1,31 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-4}$	$9,25 \cdot 10^{-5}$	$9,15 \cdot 10^{-5}$	$8,50 \cdot 10^{-5}$	$8,30 \cdot 10^{-5}$
MA	$a(^*)$	-0,46914	-0,47519	-0,47722	-0,47925	-0,48175	-0,48303
	i_0	$1,06 \cdot 10^{-4}$	$9,40 \cdot 10^{-5}$	$9,03 \cdot 10^{-5}$	$8,68 \cdot 10^{-5}$	$8,27 \cdot 10^{-5}$	$8,07 \cdot 10^{-5}$
EA	$a(^*)$	-0,47154	-0,47385	-0,47517	-0,48441	-0,48910	-0,49250
	i_0	$8,60 \cdot 10^{-5}$	$8,22 \cdot 10^{-5}$	$8,01 \cdot 10^{-5}$	$7,50 \cdot 10^{-5}$	$6,08 \cdot 10^{-5}$	$5,68 \cdot 10^{-5}$
DM A	$a(^*)$	-0,47323	-0,47690	-0,48507	-0,49593	-0,49834	-0,50861
	i_0	$7,67 \cdot 10^{-5}$	$7,13 \cdot 10^{-5}$	$6,05 \cdot 10^{-5}$	$4,87 \cdot 10^{-5}$	$4,67 \cdot 10^{-5}$	$3,78 \cdot 10^{-5}$
DE A	$a(^*)$	-0,48851	-0,49772	-0,50004	-0,50483	-0,50945	-0,52001
	i_0	$5,19 \cdot 10^{-5}$	$4,30 \cdot 10^{-5}$	$4,11 \cdot 10^{-5}$	$3,73 \cdot 10^{-5}$	$3,40 \cdot 10^{-5}$	$2,74 \cdot 10^{-5}$
oT	$a(^*)$	-0,48267	-0,48761	-0,49752	-0,50582	-0,50991	-0,51239
	i_0	$7,50 \cdot 10^{-5}$	$6,80 \cdot 10^{-5}$	$5,60 \cdot 10^{-5}$	$4,75 \cdot 10^{-5}$	$4,38 \cdot 10^{-5}$	$4,17 \cdot 10^{-5}$
mT	$a(^*)$	-0,48554	-0,49364	-0,50313	-0,51054	-0,51709	-0,52243
	i_0	$6,52 \cdot 10^{-5}$	$5,55 \cdot 10^{-5}$	$4,60 \cdot 10^{-5}$	$3,97 \cdot 10^{-5}$	$3,48 \cdot 10^{-5}$	$3,14 \cdot 10^{-5}$
pT	$a(^*)$	-0,48563	-0,49047	-0,49769	-0,50424	-0,50508	-0,51077
	i_0	$6,00 \cdot 10^{-5}$	$5,43 \cdot 10^{-5}$	$4,70 \cdot 10^{-5}$	$4,12 \cdot 10^{-5}$	$4,05 \cdot 10^{-5}$	$3,62 \cdot 10^{-5}$

$a(^*)$ – ordonata la origine; i_0 – densitatea de curent de schimb [$A m^{-2}$]

Gradul de acoperire θ poate fi aproximat din $\frac{i_1}{i}$ – fracțiunea liberă ca

$$\frac{i_1}{i} = 1 - \theta$$

În cazul aminelor studiate se poate admite că $b = const.$ (b și α_c se modifică aproape insesizabil), caz în care:

$$i = e^{\frac{\eta-a}{b}} ; i_1 = e^{\frac{\eta_1-a_1}{b}} ;$$

66 4.- Reducerea catodică a ionilor Cu²⁺ în prezența aminelor

Prin împărțirea celor două relații rezultă că:

$$\frac{i_1}{i} = e^{\frac{\eta_1 - a_1 - \eta + a}{b}}; \frac{i_1}{i} = e^{-\frac{\Delta\eta - \Delta a}{b}};$$

caz în care se poate aproxima gradul de acoperire astfel:

$$\theta = 1 - \exp\left(-\frac{\Delta\eta - \Delta a}{b}\right) \quad (49)$$

Aproximarea gradului de acoperire θ , conform relației (49), s-a făcut față de suprapotențialul de -0.200 V, valoare aleasă aleatoriu pe intervalul în care procesul este controlat de transferul de sarcină. Valorile acestuia sunt prezentate în Tabelul 4.5.

Tabelul 4.5. Date despre influența aminelor asupra gradului de acoperire

mL L ⁻¹		0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
A	<i>C_{org}</i> [mol L ⁻¹]	5,47·10 ⁻³	1,09·10 ⁻²	1,64·10 ⁻²	2,19·10 ⁻²	2,74·10 ⁻²	3,28·10 ⁻²
	θ	0,065	0,111	0,155	0,182	0,216	0,236
BA	<i>C_{org}</i> [mol L ⁻¹]	4,62·10 ⁻³	9,24·10 ⁻³	1,37·10 ⁻²	1,85·10 ⁻²	2,31·10 ⁻²	2,77·10 ⁻²
	θ	0,049	0,089	0,119	0,148	0,170	0,204
MA	<i>C_{org}</i> [mol L ⁻¹]	4,62·10 ⁻³	9,24·10 ⁻³	1,37·10 ⁻²	1,85·10 ⁻²	2,31·10 ⁻²	2,77·10 ⁻²
	θ	0,089	0,134	0,156	0,170	0,191	0,211
EA	<i>C_{org}</i> [mol L ⁻¹]	3,96·10 ⁻³	7,62·10 ⁻³	1,19·10 ⁻²	1,58·10 ⁻²	1,98·10 ⁻²	2,38·10 ⁻²
	θ	0,128	0,151	0,173	0,221	0,234	0,260
DMA	<i>C_{org}</i> [mol L ⁻¹]	3,96·10 ⁻³	7,62·10 ⁻³	1,19·10 ⁻²	1,58·10 ⁻²	1,98·10 ⁻²	2,38·10 ⁻²
	θ	0,209	0,249	0,312	0,370	0,401	0,478
DEA	<i>C_{org}</i> [mol L ⁻¹]	3,32·10 ⁻³	6,64·10 ⁻³	9,96·10 ⁻³	1,33·10 ⁻²	1,66·10 ⁻²	1,99·10 ⁻²
	θ	0,227	0,314	0,349	0,382	0,414	0,538
oT	<i>C_{org}</i> [mol L ⁻¹]	4,62·10 ⁻³	9,24·10 ⁻³	1,37·10 ⁻²	1,85·10 ⁻²	2,31·10 ⁻²	2,77·10 ⁻²
	θ	0,258	0,301	0,358	0,421	0,486	0,574
mT	<i>C_{org}</i> [mol L ⁻¹]	4,62·10 ⁻³	9,24·10 ⁻³	1,37·10 ⁻²	1,85·10 ⁻²	2,31·10 ⁻²	2,77·10 ⁻²
	θ	0,200	0,279	0,377	0,434	0,489	0,555
pT	<i>C_{org}</i> [mol L ⁻¹]	4,62·10 ⁻³	9,24·10 ⁻³	1,37·10 ⁻²	1,85·10 ⁻²	2,31·10 ⁻²	2,77·10 ⁻²
	θ	0,229	0,275	0,329	0,368	0,396	0,426

Conform acestor valori, cel mai mic grad de acoperire se înregistrează în cazul folosirii a $0,5 \text{ mL L}^{-1}$ BA iar cel mai mare în cazul folosirii a $3,0 \text{ mL L}^{-1}$ oT. Așa cum reiese din figura 4.4.12, gradul de acoperire θ crește aproape liniar cu concentrația aminei studiate.

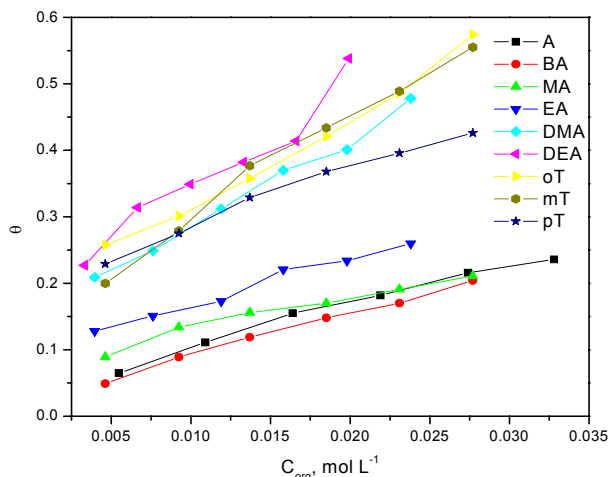


Fig. 4.3.12 Influența concentrației aminelor asupra gradului de acoperire rezultat în urma electrodepunerii cuprului ($20 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$).

Aproximarea gradului de acoperire θ permite obținerea unor informații prețioase asupra interacțiunii dintre suprafața metalului și compusul organic folosit, pe baza izotermelor de adsorbție. Dintre cele mai folosite izoterme de adsorbție, cea mai accesibilă este izoterma Langmuir.

$$\frac{\theta}{1-\theta} = k_{ads} \cdot C_{org} \quad (50)$$

k_{ads} – reprezintă constanta de adsorbție, L mol^{-1} ;
 C_{org} – reprezintă cantitatea de adaos organic, mol L^{-1} .

Din corelarea datelor de mai sus poate fi evaluată constanta de adsorbție k_{ads} , calculată ca panta dreptei dată de reprezentarea grafică $\theta/(1-\theta) = f(C_{org})$ (Figura 3.3.13).

Din relația $k_{ads} = \left(\frac{1}{55,5}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^0}{RT}\right)$ (51), se poate aproxima energia

liberă standard de adsorbție, ΔG_{ads}^0 (valoarea 55,5 reprezintă concentrația molară a apei în soluția de electrolit în mol L^{-1}).

La fel ca în orice adsorbție, electroadsorbția la electrod implică dizlocarea moleculelor de solvent [253]. Astfel apare o competiție între moleculele aditivului și moleculele solventului la suprafața electrodului. În general, dacă moleculele sunt polare (cazul aditivilor organici aleși), adsorbția acestora depinde de semnul încărcării electrodului, iar competiția dintre moleculele de apă și moleculele acestor compuși organici, se așteaptă să fie dependentă de potențial [254]. În concordanță

cu acestea, forțele de atracție ale moleculelor organice, trebuie să fie mai puternice decât forțele de atracție ale moleculelor de apă.

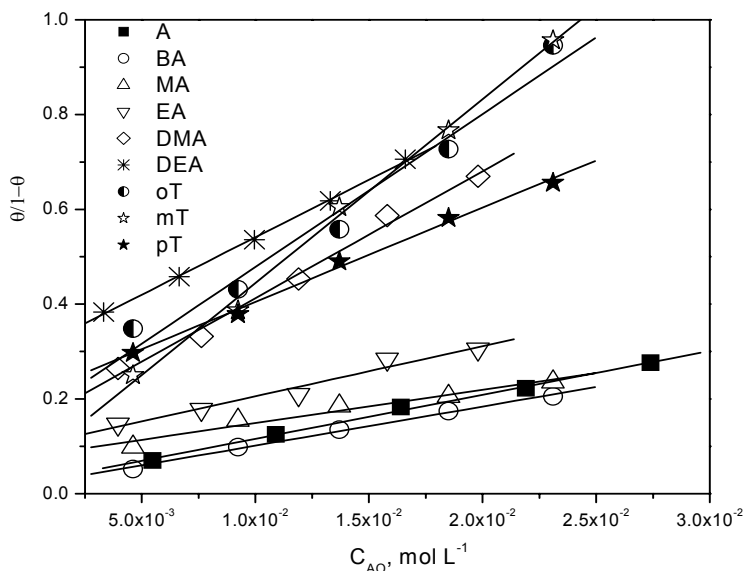


Fig. 4.3.13 Reprezentarea izotermei Langmuir

În izoterma Langmuir, se presupune că ΔG_{ads}^0 nu variază cu θ , caz în care aceasta rămâne aceeași pe suprafața metalului. Mai mult decât atât, datorită încărcării moleculelor adsorbite acestea nu interacționează între ele, ecranarea suprafeței electrodului realizându-se zonă cu zonă. Aceste zone reprezintă acele locuri de pe suprafața electrodului cu activitate mai mare (vârfuri), caz în care depunerea cuprului devine favorizată în zonele cu activitate mai scăzută (microadâncituri). Rezultatul îl constituie efectul de nivelare al aminelor [63, 64].

Tabelul 4.6. Date despre energia liberă Gibbs

	Regresie liniară	R^2	$k_{ads}[\text{L mol}^{-1}]$	$-\Delta G_{ads}^0 [\text{kJ mol}^{-1}]$
A	$y = 0,02292 + 9,27731 \cdot x$	0,99817	9,28	15,47
BA	$y = 0,01851 + 8,26260 \cdot x$	0,99765	8,26	15,18
MA	$y = 0,07835 + 7,04529 \cdot x$	0,98979	7,05	14,79
EA	$y = 0,09953 + 10,58475 \cdot x$	0,99300	10,58	15,80
DMA	$y = 0,14460 + 26,79441 \cdot x$	0,99584	26,79	18,10
DEA	$y = 0,29845 + 24,26192 \cdot x$	0,99948	24,26	17,85
oT	$y = 0,15512 + 32,30775 \cdot x$	0,98542	32,31	18,56
mT	$y = 0,05650 + 38,80101 \cdot x$	0,99791	38,80	19,01
pT	$y = 0,20529 + 19,91835 \cdot x$	0,99763	19,92	17,36

Funcție de natura adaosului organic la temperatura de 298 K, valorile obținute pentru k_{ads} și ΔG_{ads}^0 sunt prezentate în Tabelul 4.6 și arată că energia de adsorbție crește cu creșterea volumului moleculei aminelor studiate. Apropierea de unitate a coeficientului de regresie ($R^2 > 0.9$) indică faptul că izoterma aleasă este corespunzătoare proceselor de adsorbție studiate. Ținând cont de faptul că, electrodepunerea este funcție de constanta k_{ads} , o valoare mai mare a acesteia fiind corespunzătoare unei adsorbții mai puternice, se poate admite că DMA, DEA și grupul toluidinelor prezintă o mai bună eficiență.

Valorile negative obținute pentru ΔG_{ads}^0 indică faptul că procesul de adsorbție a aminelor studiate decurge într-un mod spontan, și se datorează interacțiunilor de natură fizică dintre moleculele protonate ale aminelor și excesul de sarcină negativă al fazei metalice, așa cum s-a discutat mai sus, idee întărită și de faptul că aceste valori sunt apropiate de -20 kJ mol^{-1} , așa cum reiese din literatură [255]. ΔG_{ads}^0 până la -40 kJ mol^{-1} corespunde adsorbției fizice iar peste -40 kJ mol^{-1} corespunde adsorbției chimice.

IV.3.2. Influența combinată a ionilor clorură și a aminelor aromatice asupra depunerii cuprului.

Depozite microcristaline, calitative din punct de vedere structural și morfologic se obțin de cele mai multe ori în combinații de aditivi. Studiile de literatură [186] au arătat că dimensiunea particulelor de cupru, depuse din soluții pe bază de CuSO_4 și H_2SO_4 , ce formează astfel de depozite, scade cu creșterea densității de curent. Din moment ce creșterea densității de curent necesită o creștere a suprapotențialului catodic, putem admite că granulația scade cu creșterea suprapotențialului, motiv pentru care în baile de cuprare acidă se introduc cantități moderate de substanțe active catodic. Cu toate acestea, concentrația unor astfel de substanțe cu caracter accelerator, trebuie să fie foarte redusă, datorită faptului că, la concentrația acidului sulfuric din soluția de electrolit la care se lucrează ($1,86 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$), concentrația relativă a ionilor H^+ este foarte mare. Creșterea drastică a suprapotențialului catodic, ar duce la apariția unor depozite neregulate datorită adsorbției hidrogenului în filmul metalic [221].

În soluția de electrolit ($\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$), ionii Cu^{2+} sunt puternic hidratați, iar reducerea acestora nu presupune o deranjare semnificativă a moleculelor de apă ce învelesc ionul, cu care formează o sferă coordinată, transferul electronilor realizându-se în afara acestei sfere. Prezența ionilor Cl^- presupune înlocuirea unor molecule din stratul de hidratare [256] cu modificarea cineticii reacției de electrod prin stabilizarea ionilor Cu^+ sub formă de CuCl [230]. La modul general [187, 203, 233, 256], adaosul ionilor Cl^- în soluția de cuprare are un efect diferit asupra procesului de reducere a ionilor Cu^{2+} , funcție de concentrația acestora în soluția de electrolit. Astfel, cantitatea de ioni Cl^- trebuie ajustată în așa fel încât specia CuCl formată să nu difuzeze în masa soluției.

Așa cum reiese din figura 4.3.14, adaosul a 10 ppm Cl^- în soluția de electrolit determină o creștere bruscă a curentului de pic catodic, de la aproximativ 20 mA la circa 35 mA. Adaosul a 100 ppm Cl^- a avut un efect contrar, curentul de pic micșorându-se la circa 12 - 13 mA, așa cum reiese și din literatură [257].

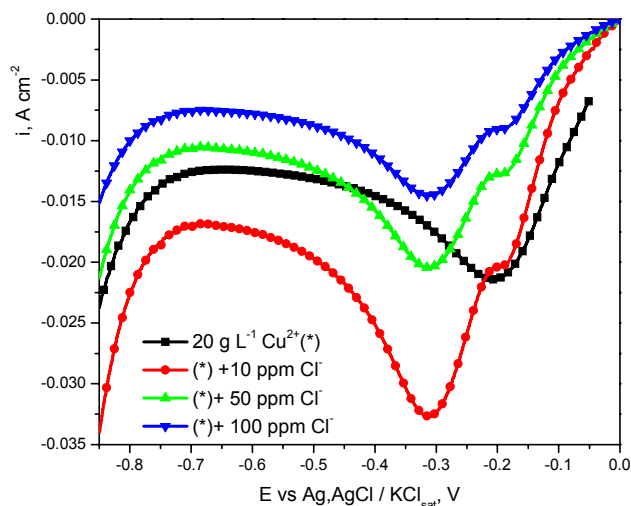


Fig. 4.3.14. Voltamograme liniare ce reprezintă procesul de reducere a ionilor Cu^{2+} dintr-o soluție de electrolit pe bază de $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ și $20 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ și diferite cantități de Cl^- , la o viteză de polarizare de 25 mV s^{-1}

La creșterea concentrației ionilor Cl^- , de la 10 la 50 ppm, se constată că, curentul de pic rămâne același cu cel înregistrat în lipsa Cl^- , singura observație constând în deplasarea potențialului picului spre valori mai negative (polarizare de circa 100 mV). Motivul pentru care la concentrații mai mari de 10 ppm Cl^- , acesta acționează asupra procesului catodic de reducere ca și polarizant, îl constituie atingerea solubilității limită a CuCl [258].

Așa cum se poate observa din figura 4.3.14, indiferent de cantitatea de ioni Cl^- folosită, adsorbția acestora la suprafața electrodului, deplasează suprapotențialul catodic spre valori mai negative [216, 259, 260].

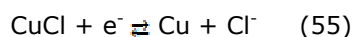
Procesul catodic de reducere a ionilor de cupru la Cu metalic, din soluții acide apoase de CuSO_4 , decurge conform reacțiilor consecutive de transfer de sarcină:



Din literatură, se cunoaște că etapa determinantă de viteză este reprezentată de ecuația (1). În aceste circumstanțe, chiar dacă etapa de reducere a ionilor de Cu^+ la Cu metalic (2) este rapidă și, prin urmare, concentrația superficială a ionilor de Cu^+ este scăzută, nu poate fi neglijată reacția chimică a acestora cu ionii de Cl^- , în urma căreia se formează clorura de cupru (I) greu solubilă:

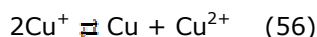


La potențialele la care se lucrează la depunerea cuprului, clorura de cupru (I) este redusă la cupru metalic:



În felul acesta este împiedicată difuzia ionilor Cu^+ de la interfață, ceea ce este echivalent cu intensificarea procesului global.

Pe de altă parte, prezența ionilor de clorură la interfață are și un efect benefic asupra calității depunerii, întrucât prin „captarea” ionilor de Cu^+ este împiedicată reacția de disproporționare (reacția a fost propusă de Glarum [261]), în urma căreia se formează cupru metalic:



Cuprul format astfel pe cale chimică, prin includere în depozitul catodic, poate înrăutăți aspectul depunerii [216].

Creșterea concentrației de ioni de Cl^- , în condițiile reacțiilor prezentate mai sus, poate avea ca efect și scăderea concentrației ionilor Cu^+ care ar putea părăsi suprafața electrodului și trece în masa soluției de electrolit prin formarea speciei $\text{CuCl}_{(s)}$, motiv pentru care concentrația de ioni Cl^- aleasă în vederea stabilirii unei rețete de galvanizare, este cea de 50 ppm.

Folosirea concomitentă a doi aditivi, ioni Cl^- și amină aromatică, menține ca efect principal, inhibarea reacției de reducere a ionilor de Cu^{2+} , însă acesta este mai slab comparativ cu cel obținut doar în prezența aminei [248, 257], datorită procesului de accelerare pe care ionii Cl^- îl induc.

În figura 4.3.15 este prezentată influența adaosurilor organice (amine) și anorganice (ioni clorură) asupra procesului de reducere a ionilor de Cu^{2+} . Soluția de electrolit aleasă a fost una folosită cu obișnuință în băile de galvanizare, cu o compoziție pe bază de sulfat de cupru ($\approx 20 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$), acid sulfuric concentrat ($\approx 1,86 \text{ mol L}^{-1}$) și cloruri ($\approx 50 \text{ ppm Cl}^-$) [51, 198], la care s-au adăugat amine aromatice ($0,5 \text{ mL L}^{-1}$). Se observă că adaosul în soluția de electrolit a oricărei dintre aminele luate în studiu, are ca efect scăderea densității de curent catodic, odată cu adsorbția moleculelor și scăderea concentrației ionilor de Cu^{2+} la interfața electrodului.

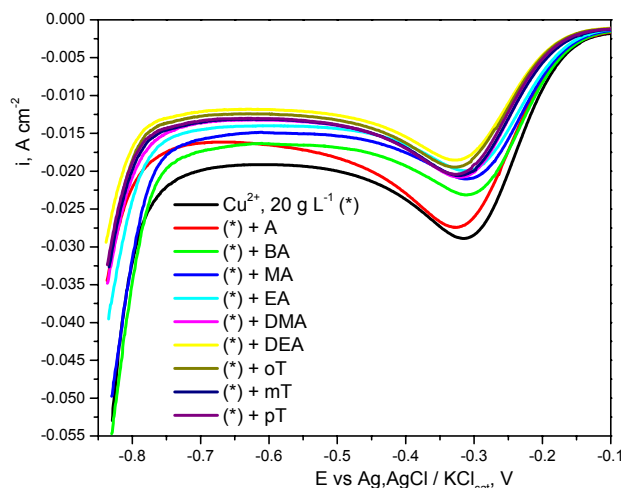


Fig. 4.3.15. Voltamograme liniare ce reprezintă influența adaosurilor organice asupra curentului de pic catodic la reducerea ionilor de Cu^{2+} dintr-o soluție de cuprare acidă ($\text{Cu}^{2+} = 20 \text{ g L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1,86 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Cl}^- = 50 \text{ ppm}$), la o viteză de polarizare de 10 mV s^{-1} .

Din cele prezentate, putem admite că adaosul unor cantități rezonabile de ioni Cl^- în soluția de electrolit, are ca efect accelerarea cineticii procesului de reducere a ionilor de Cu^{2+} , chiar și în prezența aminelor (*vezi influența aminelor*), menținându-se efectul de nivelare al acestora.

O observație importantă în vederea continuării determinărilor, o constituie deplasarea picului catodic spre valori mai pozitive la adaosul aminelor, determinată de modificarea stratului de difuzie în vecinătatea suprafeței electrodului. Astfel, s-a pus problema și din punct de vedere cantitativ, cu referire la folosirea în combinație a ionilor Cl^- cu aminele aromatice.

Așa cum reiese din literatură, pentru sisteme reversibile sau quasireversibile, așa cum îl reprezintă sistemul $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$, o interpretare din punct de vedere cantitativ, poate fi făcută după *ecuația Randles – Sevcik* [211, 212]:

$$I = (2,687 \times 10^5) \cdot n^{\frac{3}{2}} \cdot v^{\frac{1}{2}} \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot A \cdot C \quad (57)$$

în care:

- I - curentul de pic catodic înregistrat la reducerea ionilor de Cu^{2+} , A;
- n - numărul de electroni implicați în reacția redox (în acest caz $n = 1$);
- v - viteza de polarizare, V s^{-1} ;
- $D_{\text{Cu}^{2+}}$ - coeficientul de difuzie, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$;
- A - aria electrodului de lucru, cm^2 ;
- C - concentrația speciei active din soluția de electrolit, mol cm^{-3} .

În figura 4.3.16 este prezentată influența vitezei de polarizare asupra curentului catodic. De notat faptul că modificarea vitezei de polarizare are ca efect modificarea alurii voltamogramelor, când se observă o ușoară deplasare a picurilor catodice spre valori mai negative. Fenomenul tipic îl reprezintă difuzia ionilor la interfața electrodului – proces strâns legat de natura și modul în care aminele sunt adsorbite la nivelul dublului strat electrochimic.

Așa cum era de așteptat, creșterea vitezei de polarizare a avut ca efect creșterea curentului de pic, curent care conform ecuației (1) este direct proporțional cu concentrația ionilor care ajung la interfață și cu radicalul vitezei de polarizare, indicând faptul că reacția de la electrod este controlată de etapa de transfer de masă.

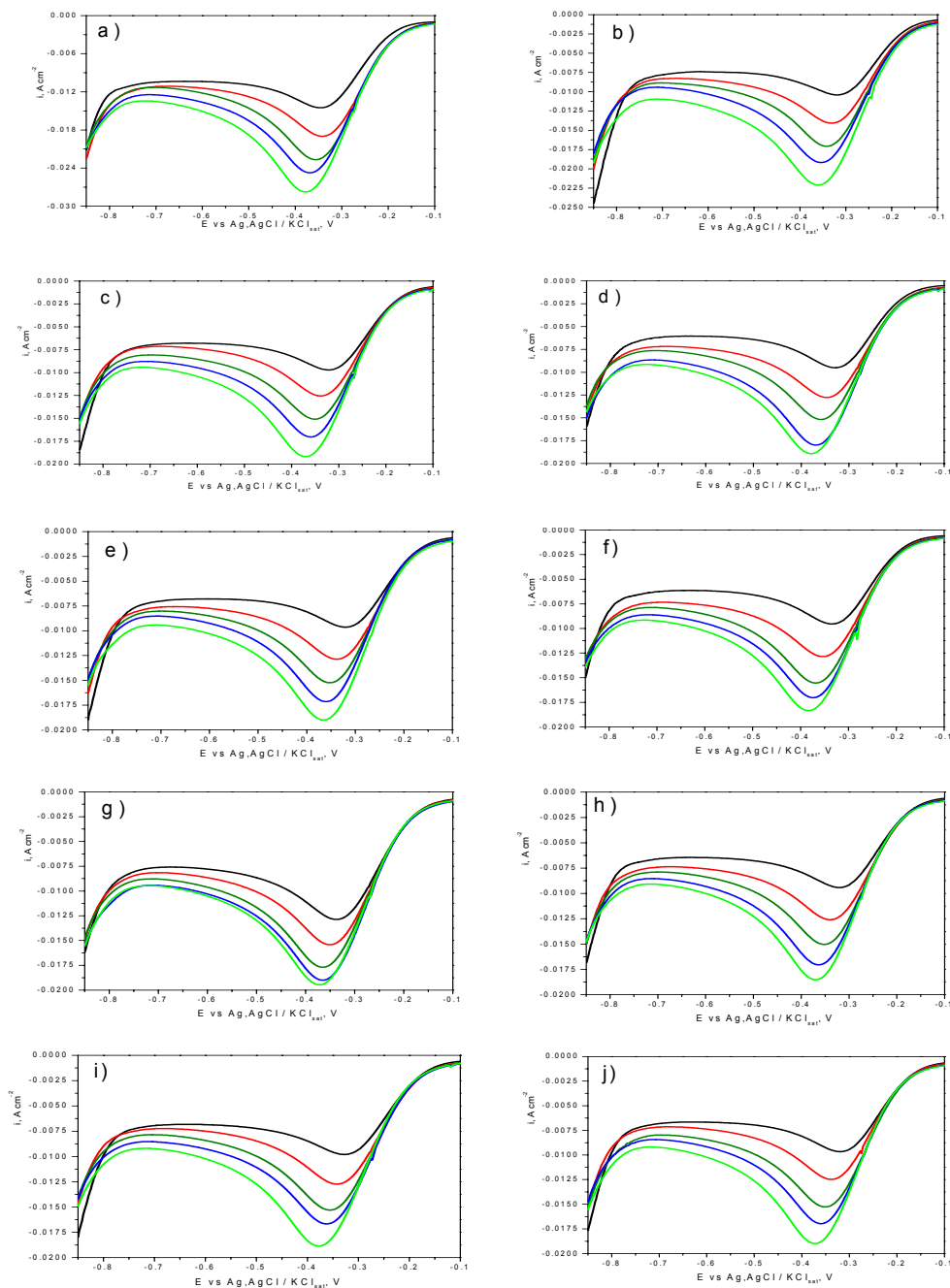


Fig. 4.3.16. Influența vitezei de polarizare asupra picului catodic ($-v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $-v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $-v = 30 \text{ mV s}^{-1}$, $-v = 40 \text{ mV s}^{-1}$, $-v = 50 \text{ mV s}^{-1}$), la reducerea ionilor de $\text{Cu}^{2+} / \text{Cl}^-$ dintr-o soluție aflată în regim staționar ce conține $0,5 \text{ mL L}^{-1}$ de: a) - ; b) A; c) BA; d) MA; e) EA; f) DMA; g) DEA; h) oT; i) mT; j) pT.

Din reprezentarea grafică a curentului de pic (I) funcție de radicalul vitezei de polarizare ($v^{1/2}$) se poate determina cu o precizie ridicată, coeficientul de difuzie a speciei oxidante, în cazul nostru $D_{\text{Cu}^{2+}}$. Rezultatul reprezintă o dreaptă, ceea ce definește procesul ca fiind unul controlat exclusiv de difuzie.

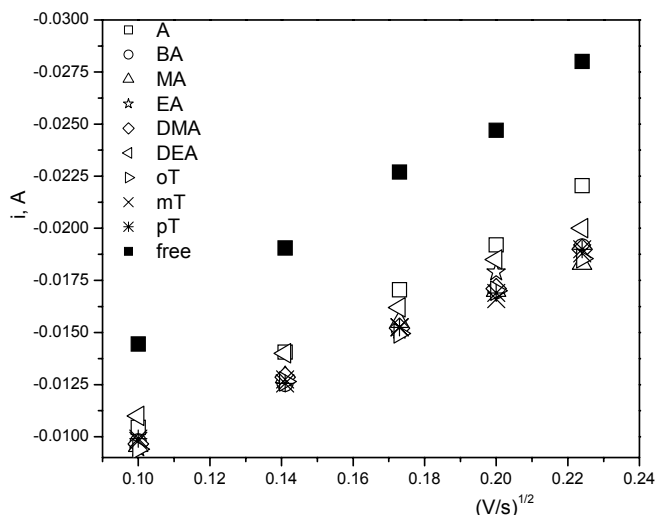


Fig. 4.3.17 Influența vitezei de polarizare asupra curentului catodic la reducerea ionilor Cu^{2+} din soluție acidă (Cu^{2+} , 20 g L^{-1} / $1,86 \text{ M H}_2\text{SO}_4$), în prezența ionilor Cl^- (50 ppm), cu și fără adaos de amine.

Rezultatele obținute în urma fitărilor liniare sunt trecute în Tabelul 4.7, de unde se observă că, adaosul aminelor în soluția de electrolit are ca efect scăderea pantei drepte, efect datorat adsorbției acestora și împiedicării difuziei ionilor Cu^{2+} la interfața electrodului.

Ținând cont de faptul că determinările au fost făcute folosind o soluție cu un conținut ridicat de ioni de Cu^{2+} , în regim staționar, putem admite că transportul ionilor Cu^{2+} din soluție la interfața electrodului se face doar prin difuzie, ca rezultat al apariției unei diferențe de concentrație între concentrația din soluție ($C_{\text{Cu}^{2+}}^*$) și concentrația de la interfața electrodului ($C_{\text{Cu}^{2+}}$). Datorită faptului că soluția de electrolit aleasă este puternic acidă ($1,86 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 \approx \text{pH} = 0$), așa cum rezultă și din literatură [262], putem admite că singurii ioni metalici care ajung la suprafața electrodului sunt ionii Cu^{2+} ($C_{\text{Cu}^+}^* \approx 0$).

Tabelul 4.7. Rezultatul fitărilor ecuației Randles-Sevcik din figura 5.4.17

Adaosuri organice	- b [mV]	a(*)	R ²	10 ⁶ D _{Cu²⁺} [cm ² s ⁻¹]
-	105,43	-4,27 x 10 ⁻³	0,998	6,206
A	92,02	-1,14 x 10 ⁻³	0,998	4,728
BA	75,14	-2,11 x 10 ⁻³	0,999	3,152
MA	81,75	-5,41 x 10 ⁻³	0,997	3,732
EA	78,45	-1,68 x 10 ⁻³	0,999	3,436
DMA	74,82	-2,22 x 10 ⁻³	0,999	3,126
DEA	73,28	-7,30 x 10 ⁻³	0,999	2,982
oT	73,01	-2,11 x 10 ⁻³	0,999	3,058
mT	71,18	-2,71 x 10 ⁻³	0,998	2,830
pT	73,23	-2,45 x 10 ⁻³	0,999	2,994

a(*) - ordonata la origine

Unul dintre parametrii care caracterizează cinetica procesului de reducere a ionilor de Cu²⁺ la Cu metallic controlat de etapa de transport a ionilor Cu²⁺ la electrod este grosimea stratului de difuzie. În vederea determinării acestuia, s-au efectuat măsurători crono-amperometrice prezentate în figura 4.3.18. Electrocul este ținut timp de 10 sec. la un potențial unde nu are loc niciun proces electrochimic (E = 0,0 V). Aplicarea unei trepte de potențial de E = - 0,25 V determină o creștere bruscă a densității de curent, creștere datorată difuziei ionilor Cu²⁺ din soluție la interfața electrodului [185]. Scăderea imediată a densității de curent corespunde reducerii ionilor Cu²⁺ → Cu⁺ și acumularea acestora la nivelul dublului strat electrochimic.

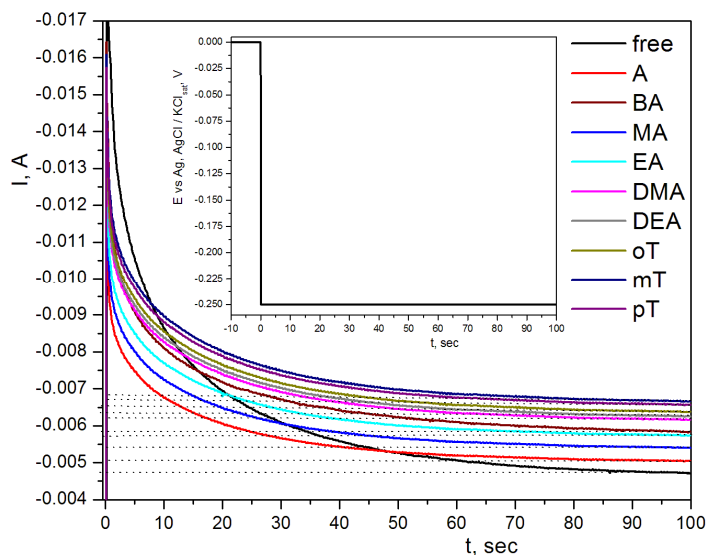


Fig. 4.3.18. Dependența curentului de timp la reducerea ionilor de Cu²⁺ / Cl⁻, în absența și prezența a 0,5 mL L⁻¹ adaos organic, pentru o treaptă de potențial E = - 0,25 V. Suprafața electrodului de 0,5 cm².

Cantitatea maximă de ioni Cu^+ formați la nivelul dublului strat electrochimic corespunde atingerii în timp a unei densități de curent constante. Faptul că reducerea ionilor $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ este considerată etapa rapidă [231, 263] se poate admite că timpul de formare a unui strat metalic de cupru depinde de timpul de difuzie a ionilor Cu^{2+} la interfața electrodului [264]. Chiar dacă datorită gradientului de concentrație de la interfață are loc trecerea ionilor Cu^+ în soluție, prezența ionilor Cl^- împiedică prin formarea $\text{CuCl}_{(s)}$, motiv pentru care curentul înregistrat în figura 4.4.18 se menține constant în timp. Cantitatea ionilor Cu^+ formată va fi aceeași cu cantitatea de ioni Cu^+ redusă la cupru metalic.

Adaosul aminelor în soluția de electrolit corespunde cu scăderea curentului catodic în momentul aplicării treptei de potențial ($\tau = 0$ s) ca urmare a scăderii concentrației ionilor de Cu^{2+} care ajung la interfața electrodului datorată adsorbției ionilor aminelor protonate, așa cum în literatură a fost demonstrat cazul tioureei [203], respectiv cazul sării de sodiu a 3-mercapto-1-propansulfonatului (MPS) [265].

Creșterea mai departe a densității de curent la adaosul aminelor corespunde scăderii suprafeței reale a electrodului [266] odată cu adsorbția acestora. Nu poate fi exclusă nici influența ionilor Cl^- , care accelerează procesul de reducere a Cu^{2+} , chiar și în prezența aminelor (așa cum s-a discutat mai sus).

Menținerea valorii curentului constant în timp, corespunde încărcării maxime a interfeței cu ioni de Cu^+ . Momentul τ în care se produce această încărcare maximă corespunde cu momentul în care pe suprafața electrodului începe formarea filmului metalic de cupru. După cum se vede, această valoare scade de la aproximativ 90 sec, în lipsa aditivilor organici, la aproximativ 80 sec, pentru cazul toluidinelor. Explicația poate fi dată ca rezultat al adsorbției aminelor, funcție de gradul de acoperire cu care aceste amine ecranează suprafața electrodului. Un volum molecular al aminei mai mare corespunde unei acoperiri mai mari și implicit unui timp mai redus de acoperire metalică (timpul efectiv raportat la suprafața ecranată). Cu cât ecranarea e mai mare cu atât diferența de timp ($\Delta\tau$) necesar reducerii ionilor Cu^{2+} este mai mică.

Din relația (2) [267], ținând cont de faptul că la timpul τ , concentrația $C_{\text{Cu}^+}^* \approx 0$ (toți ionii sunt reduși rapid la cupru metalic) se poate aproxima grosimea stratului de difuzie δ , în raport cu coeficientul $D_{\text{Cu}^{2+}}$ (obținut mai sus) la momentul τ . Din figura 4.4.18 se observă că densitatea de curent pentru cazul adaosurilor organice devine constantă înaintea densității de curent pentru cazul absenței acestora cu aproximativ 10 sec.

$$i(\tau) = - \frac{n \cdot F \cdot D_{\text{Cu}^{2+}} \cdot C_{\text{Cu}^{2+}}^*}{\delta(\tau)} \quad (58)$$

în care:

n – numărul de electroni implicați în reacția redox (în acest caz $n = 1$);

F – constanta Faraday, 96486 C mol^{-1} ;

$D_{\text{Cu}^{2+}}$ – coeficientul de difuzie, $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$;

δ – grosimea stratului de difuzie, μm ;

Valorile calculate ale grosimii stratului de difuzie sunt redată în tabelul 4.8.

Tabelul 4.8. Date cantitative obținute la electrodepunerea cuprului

Adaos organic	$\Delta\tau$ [s]	$-i_T$ [mA \pm 0,005]	$10^6 D_{Cu^{2+}}$ [$cm^2 s^{-1}$]	δ [\pm 0,5 μm]
-	-	4,71	6,206	40
A	47	5,05	4,728	28
BA	18	5,92	3,152	16
MA	32	5,39	3,732	21
EA	22	5,74	3,436	18
DMA	14	6,17	3,126	15
DEA	13	6,32	2,982	14
oT	12	6,42	3,058	14
mT	8	6,57	2,830	13
pT	10	6,70	2,994	14

IV.3.3. Studiul prin impedanță electrochimică a depunerilor cuprului

Adsorbția moleculelor organice la interfața cupru – soluție de electrolit modifică una dintre caracteristicile esențiale ale dublului strat electric: capacitatea electrică. Cu alte cuvinte, se poate afirma că morfologia depozitului catodic poate fi corelată nu numai cu structura electronică a moleculelor adsorbite, ci și cu variația capacității electrice a dublului strat la adăugarea compusului organic. Întrucât capacitatea DSE poate fi determinată printr-o tehnică uzuală – spectroscopia de impedanță electrochimică – prin corelarea directă capacitate electrică – morfologie se poate evalua capacitatea de nivelare a agentului organic.

În vederea determinării capacității dublului strat s-au efectuat măsurători de spectroscopie de impedanță electrochimică, pe un electrod de cupru în soluție de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} și Cu^{2+} 20 g L^{-1} , în absența și în prezența a 0,5 mL L^{-1} adosuri de compus organic, la o valoare a potențialului de -0,15 V respectiv -0,25 V vs ER. Exemple de spectre reprezentative pentru sistemul studiat sunt prezentate comparativ în figurile 4.3.19 și 4.3.20.

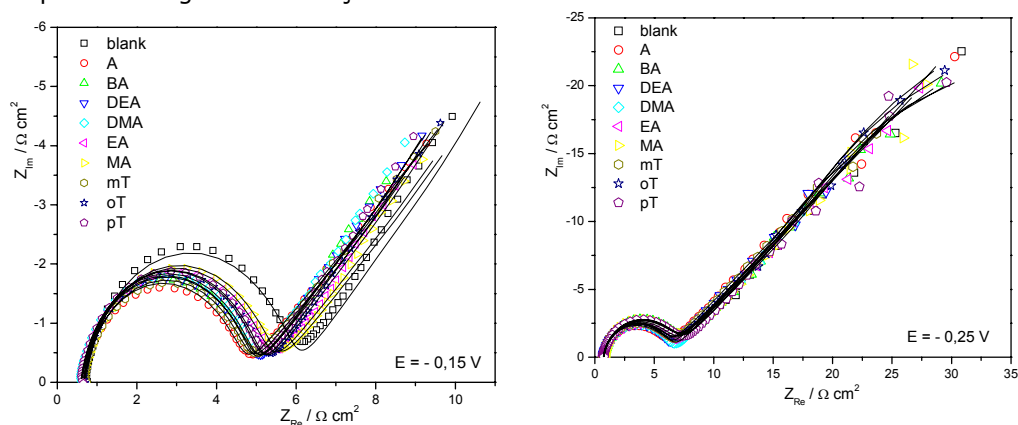


Fig. 4.3.19. Reprezentările Nyquist pentru procesul de reducere a ionilor Cu^{2+} dintr-o soluție de H_2SO_4 (1,86 mol L^{-1}) și Cu^{2+} (20 g L^{-1}), în absența și prezența compușilor organici, pentru potențiale de $E = -0,15$ V (a) respectiv $E = -0,25$ V (b) vs ER

Forma diagramelor Nyquist (figura 4.3.19) corespunde unui proces mixt controlat de etapa de transfer de sarcină și de etapa de difuzie. În domeniul

frecvențelor mari se observă apariția unui semicerc ce corespunde rezistenței la transfer de sarcină în paralel cu capacitatea dublului strat. Adăosul aminelor în soluția de electrolit nu produce modificări ale mecanismului de electrodepunere a cuprului, fapt relevat de diagramele Nyquist, conform cărora la frecvențe mari se înregistrează un singur semicerc [234]. În domeniul frecvențelor mici apare o linie dreaptă cu panta aproximativ -1, corespunzând difuziei ionilor Cu^{2+} din masa soluției spre electrod.

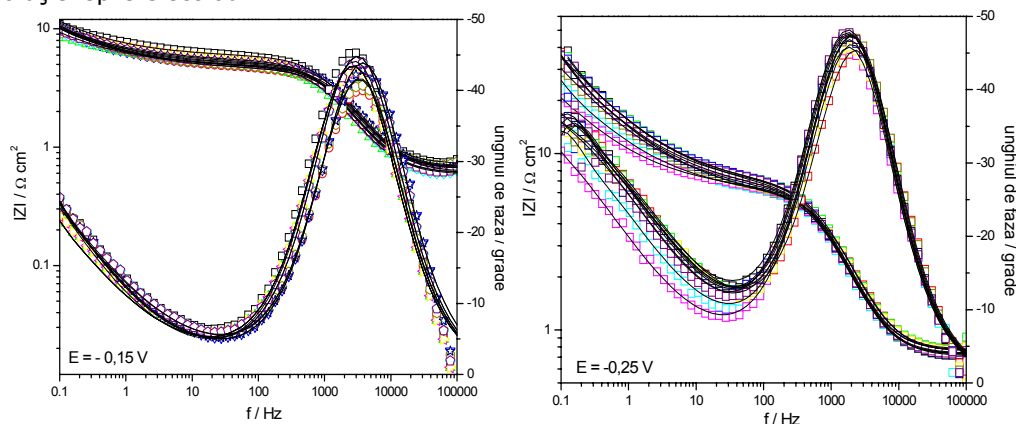


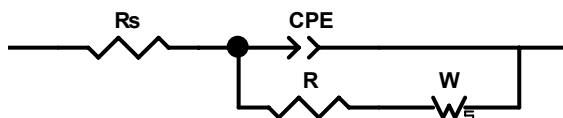
Fig. 4.3.20. Reprezentările Bode pentru procesul de reducere a ionilor Cu^{2+} dintr-o soluție de H_2SO_4 ($1,86 \text{ mol L}^{-1}$) și Cu^{2+} (20 g L^{-1}), în absența și prezența compușilor organici, pentru potențiale de $E = -0,15 \text{ V}$ respectiv $E = -0,25 \text{ V}$ vs ER

Cu toate acestea, se constată o limitare datorată difuziei, așa cum reiese din reprezentarea grafică a modului impedanței în funcție de frecvență (figura 4.3.20), în care, la valori mici ale frecvenței, panta porțiunii liniare tinde către -0,5. De asemenea, reprezentarea Bode a unghiului de fază în funcție de frecvență arată că unghiul de fază tinde către valoarea de -45° , caracteristică unui element de difuzie Warburg.

Simbolurile reprezintă datele experimentale iar linia continuă reprezintă datele obținute în urma fitării CNLS, fitare bazată pe un circuit electric echivalent. Modelarea spectrelor de impedanță s-a realizat pe baza circuitului electric echivalent redat în figura 4.3.21, constând din rezistența ohmică a soluției R_s , în serie cu un subcircuit format dintr-un element cu fază constantă CPE, conectat în paralel cu rezistența la transfer de sarcină R_{ts} și un element de difuzie Warburg. Elementul cu fază constantă descrie deviația de la comportarea capacitivă ideală și este definit prin intermediul a doi parametri, T care este proporțional cu capacitatea dublului strat și n un exponent cu valori cuprinse între 0 și 1 ce descrie (abaterea de la comportarea capacitivă) unghiul de fază al CPE. Elementul de difuzie Warburg este definit cu ajutorul a trei parametrii, $W-R$ rezistența Warburg la difuziune, $W-T$ constanta de timp a difuziunii și $W-P$ un exponent a cărui valoare este 0,5 pentru o valoare finită a grosimii stratului de difuziune. Valorile parametrilor circuitului electric rezultate în urma fitării datelor experimentale printr-o procedură de fitare neliniară complexă sunt prezentate în Tabelele 4.9 respectiv 4.10.

Tabelul 4.9. Valori experimentale ale parametrilor circuitului echivalent pentru depunerea Cu la $E = -0,15$ V.

	R_s $\Omega \text{ cm}^{-2}$	CPE-T $F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$	CPE-P	R_{ct} $\Omega \text{ cm}^{-2}$	W-R	W-T	W-P	χ^2
blank	0,72	$2,43 \times 10^{-4}$	0,90	3,84	21,83	28,10	0,49	$4,7 \times 10^{-3}$
A	0,67	$8,69 \times 10^{-5}$	0,90	3,98	20,36	25,14	0,44	$1,7 \times 10^{-3}$
BA	0,61	$1,18 \times 10^{-4}$	0,89	4,18	19,32	22,89	0,45	$2,9 \times 10^{-3}$
DEA	0,62	$7,69 \times 10^{-5}$	0,90	4,16	17,07	16,7	0,47	$2,0 \times 10^{-3}$
DMA	0,59	$9,42 \times 10^{-5}$	0,90	4,26	18,33	19,10	0,48	$2,6 \times 10^{-3}$
EA	0,66	$1,09 \times 10^{-4}$	0,89	4,52	18,77	21,89	0,45	$2,9 \times 10^{-3}$
MA	0,67	$1,06 \times 10^{-4}$	0,89	4,64	19,23	22,89	0,45	$2,9 \times 10^{-3}$
<i>m</i> T	0,69	$8,36 \times 10^{-5}$	0,90	4,16	18,07	16,46	0,45	$1,6 \times 10^{-3}$
<i>o</i> T	0,65	$7,32 \times 10^{-5}$	0,90	4,37	18,98	16,70	0,47	$2,0 \times 10^{-3}$
<i>p</i> T	0,60	$9,19 \times 10^{-5}$	0,90	4,37	18,82	19,10	0,48	$2,6 \times 10^{-3}$

Fig. 4.3.21 Circuitul electric echivalent utilizat pentru modelarea datelor de impedanță, obținute dintr-o soluție de H_2SO_4 (1,86 M) și Cu^{2+} (20 g L^{-1}), în absența și prezența compușilor organici, pentru potențiale de $E = -0,15$ V respectiv $E = -0,25$ V vs ER.Tabelul 4.10. Valori experimentale ale parametrilor circuitului echivalent pentru depunerea Cu la $E = -0,25$ V.

	R_s $\Omega \text{ cm}^{-2}$	CPE-T $F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$	CPE-P	R_{ct} $\Omega \text{ cm}^{-2}$	W-R	W-T	W-P	χ^2
blank	0,72	$3,57 \times 10^{-4}$	0,92	4,66	155,7	45,46	0,48	$9,6 \times 10^{-4}$
A	0,75	$7,86 \times 10^{-5}$	0,92	4,95	104,09	38,48	0,48	$9,4 \times 10^{-4}$
BA	0,77	$8,12 \times 10^{-5}$	0,92	5,77	95,66	26,32	0,48	$4,4 \times 10^{-4}$
DEA	0,73	$9,03 \times 10^{-5}$	0,93	5,23	46,75	19,32	0,48	$1,2 \times 10^{-3}$
DMA	0,76	$8,01 \times 10^{-5}$	0,91	5,47	66,94	20,78	0,48	$6,1 \times 10^{-4}$
EA	0,77	$7,93 \times 10^{-5}$	0,93	5,18	89,88	29,53	0,47	$7,3 \times 10^{-4}$
MA	0,76	$8,89 \times 10^{-5}$	0,92	5,92	98,32	37,03	0,49	$8,1 \times 10^{-4}$
<i>m</i> T	0,71	$9,68 \times 10^{-5}$	0,92	5,39	59,43	29,55	0,48	$6,6 \times 10^{-4}$
<i>o</i> T	0,72	$9,39 \times 10^{-5}$	0,92	5,57	57,17	26,86	0,49	$7,2 \times 10^{-4}$
<i>p</i> T	0,73	$9,26 \times 10^{-5}$	0,92	5,95	52,45	25,36	0,49	$1,3 \times 10^{-3}$

80 4.- Reducerea catodică a ionilor Cu²⁺ în prezența aminelor

Tabelul 4.11. Valori experimentale ale parametrilor circuitului echivalent pentru depunerea Cu la E = - 0,25 V, pentru o viteză de rotație de 500 rpm.

	R _s Ω cm ⁻²	CPE-T F cm ⁻² s ⁿ⁻¹	CPE-P	R _{ct} Ω cm ⁻²	W-R	W-T	W-P	χ ²
blank	1,46	1,81×10 ⁻⁴	0,93	1,50	4,37	1,52	0,46	1,4×10 ⁻³
A	1,53	3,66×10 ⁻⁵	0,93	1,59	3,57	1,46	0,45	1,3×10 ⁻³
BA	1,54	3,95×10 ⁻⁵	0,91	1,63	3,15	1,11	0,45	9,7×10 ⁻⁴
DEA	1,45	6,05×10 ⁻⁵	0,91	2,03	2,38	0,62	0,47	1,6×10 ⁻³
DMA	1,51	6,68×10 ⁻⁵	0,90	1,97	1,96	0,75	0,48	1,7×10 ⁻³
EA	1,47	3,43×10 ⁻⁵	0,94	1,69	3,05	0,96	0,47	1,8×10 ⁻³
MA	1,51	4,15×10 ⁻⁵	0,91	1,61	3,54	1,08	0,45	9,8×10 ⁻⁴
mT	1,45	4,42×10 ⁻⁵	0,92	1,79	3,29	0,95	0,45	1,5×10 ⁻³
oT	1,46	4,77×10 ⁻⁵	0,92	1,77	3,23	0,89	0,46	1,7×10 ⁻³
pT	1,47	6,09×10 ⁻⁵	0,91	1,65	3,22	0,82	0,47	1,5×10 ⁻³

În conformitate cu datele de impedanță prezentate în Tabelele 4.9 respectiv 4.10, putem admite că adaosul compușilor organici în soluția de electrolit coincide cu adsorbția acestora la suprafața electrodului de cupru, fenomen indicat de scăderea parametrului capacitiv *T* și implicit a capacității dublului strat. Se constată o scădere a respectivului parametru de la 2,42 · 10⁻⁴ F cm⁻², în lipsa adaosurilor organice, la 9,42 · 10⁻⁵ F cm⁻² în prezența a 0,5 mL L⁻¹ DMA, pentru cazul potențialului de -0,15 V, respectiv de la 3,57 · 10⁻⁴ F cm⁻² la 9,39 · 10⁻⁵ F cm⁻² în prezența a 0,5 mL L⁻¹, pentru cazul potențialului de -0,25 V.

Efectul inhibitor al acestor amine asupra reacției de transfer de sarcină Cu²⁺/Cu⁺ reiese și din creșterea valorilor rezistenței la transfer de sarcină, așa cum reiese din tabelele amintite mai sus.

În conformitate cu legea lui Fick [268], densitatea fluxului de ioni ce ajunge la interfața electrodului este dată de difuzia ionilor și conductivitatea acestora. Singurul mod de transport al ionilor la interfața electrodului este difuzia, datorită diferențelor dintre potențialele chimice, curentul faradaic fiind funcție de radicalul frecvenței unghiulare. Acest tip de dependență este similar dependenței curentului ce trece prin elementul Warburg (elementul impedanței Warburg este rezultatul legii a II-a a lui Fick) [269].

Elementul de difuzie Warburg este defapt un element de fază constantă (CPE), a cărei constantă de fază este de 45°, independentă de frecvență, cu magnitudinea invers proporțională cu radicalul frecvenței.

Conform datelor obținute (Tabelul 4.9 respectiv Tabelul 4.10), prezența aminelor aromatice în soluția de electrolit, determină scăderea rezistenței Warburg (W-R) respectiv a constantei de timp difuziv (W-T), ținând cont de faptul că, pentru o difuzie liniară a ionilor metalici de-a lungul suprafeței electrodului, impedanța Warburg este dată de:

$$Z_w = (W-R(j \omega \tau_D)^{-1/2}) \coth (j \omega \tau_D)^{1/2} \quad (59)$$

unde:

- τ_D – constanta de timp a difuziei dată de $\tau_D = \delta^2/D$;
- δ – grosimea stratului de difuzie;
- D – coeficientul de difuzie.

Modificarea condițiilor hidrodinamice a sistemului, prin aplicarea unei rotații electrodului, are ca efect preponderent, scăderea atât a parametrului capacitiv T cât și a rezistenței la transfer de sarcină, în comparație cu condițiile staționare. S-a constatat că, pentru un potențial al electrodului de $-0,25$ V, parametrul capacitiv T scade de la $3,57 \cdot 10^{-4}$ F cm⁻², în condiții staționare, la $1,81 \cdot 10^{-4}$ F cm⁻² pentru o viteză de rotație a electrodului de 500 rpm.

Adaosul aminelor în soluția de electrolit nu produce modificări diferite la rotirea electrodului, față de cele explicate pentru condițiile staționare.

În prezența atât a ionilor clorură (50 ppm Cl⁻) cât și a amestecului clorură și amină aromatică, forma spectrelor de impedanță se schimbă și o nouă buclă devine vizibilă în domeniul frecvențelor medii, corespunzătoare unui nou proces de transfer de sarcină (figura 4.3.22).

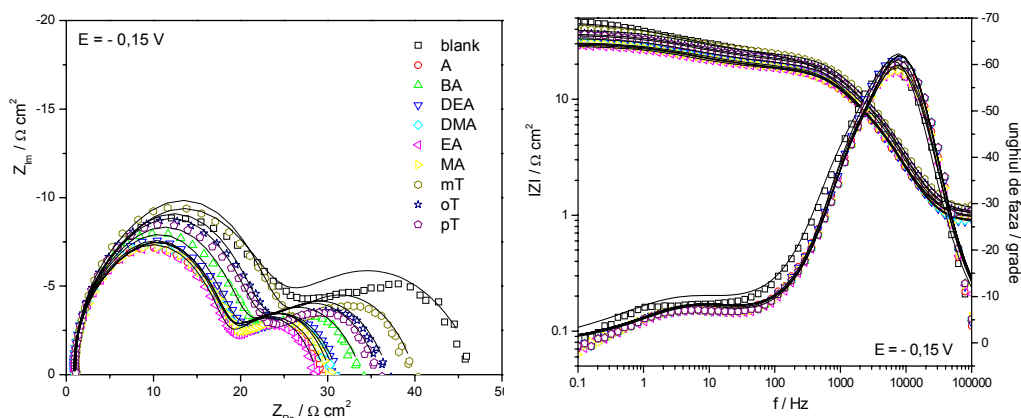


Fig. 4.3.22 Reprezentările Nyquist și Bode pentru procesul de reducere a ionilor Cu²⁺ dintr-o soluție de H₂SO₄ (1,86 mol L⁻¹), Cu²⁺ (20 g L⁻¹) și Cl⁻ (50 ppm), în absența și prezența compușilor organici, pentru potențialul de $E = -0,15$

Datele experimentale au fost modelate în conformitate cu circuitul electric echivalent prezentat în Figura 4.3.23, unde R_S reprezintă rezistența soluției, R_1 reprezintă rezistența la transfer de sarcină, CPE – element de fază constantă iar W – element de difuzie Warburg. Rezultatele fitării CNLS sunt prezentate în Tabelul 4.12.

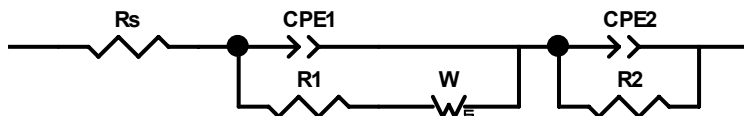


Fig. 4.3.23 Circuitul electric echivalent utilizat pentru modelarea datelor de impedanță, obținute dintr-o soluție de H₂SO₄ (1,86 M), Cu²⁺ (20 g L⁻¹) și Cl⁻ (50 ppm) pentru un potențial de $E = -0,15$ V.

pT	oT	mT	MA	EA	DMA	DEA	BA	A	blank	
1,04	1,07	1,15	0,96	0,94	0,89	0,87	0,98	0,90	1,03	R_s
$1,00 \times 10^{-5}$	$9,76 \times 10^{-6}$	$9,01 \times 10^{-6}$	$1,48 \times 10^{-5}$	$1,54 \times 10^{-5}$	$1,17 \times 10^{-5}$	$1,18 \times 10^{-5}$	$1,06 \times 10^{-5}$	$1,29 \times 10^{-5}$	$9,58 \times 10^{-5}$	CPE1-T
1,00	1,00	1,00	0,99	0,98	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	CPE1-P
13,03	13,43	13,87	12,41	12,67	12,79	12,03	13,23	15,07	18,83	R_1
17,12	17,61	19,08	23,48	14,18	12,68	14,38	16,15	23,68	28,28	W-R
0,18	0,18	0,18	0,18	0,17	0,18	0,17	0,18	0,16	0,39	W-T
0,31	0,31	0,31	0,34	0,34	0,31	0,32	0,31	0,31	0,28	W-P
$5,58 \times 10^{-6}$	$5,42 \times 10^{-6}$	$5,00 \times 10^{-6}$	$7,48 \times 10^{-6}$	$1,01 \times 10^{-5}$	$6,50 \times 10^{-6}$	$7,16 \times 10^{-6}$	$5,91 \times 10^{-6}$	$6,81 \times 10^{-6}$	$9,14 \times 10^{-6}$	CPE2-T
1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	CPE2-P
3,82	3,94	4,26	3,48	3,00	3,28	3,16	3,61	3,14	4,33	R_2
$3,6 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-3}$	$3,4 \times 10^{-3}$	χ^2

Tabelul 4.12. Valorile experimentale ale elementelor circuitului electric echivalent utilizat pentru modelarea datelor Obținute prin impedanță, obținute dintr-o soluție de H_2SO_4 (1,86 M), Cu^{2+} (20 g L^{-1}) și Cl^- (50 ppm); $E = -0,15$ V

Prezența clorurilor are ca efect modificarea cineticii reacției de reducere a cuprului. Primul proces de transfer de sarcină, corespunzător reacției $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$, este accelerat de prezența ionilor Cl^- , fapt indicat prin scăderea valorii R_1 . De asemenea, se constată că, adaosul ionilor Cl^- în soluția de electrolit modifică mecanismul de electroreducere a ionilor de cupru, prin adsorbția la interfață a speciei CuCl_{ads} , fapt indicat de apariția pe diagramele Nyquist, la frecvențe mai mici, a unui nou semicerc.

IV.3.4. Caracterizare morfologică și structurală a depunerilor de Cu

Caracterizarea depozitelor obținute în prezența și absența atât a aditivilor organici cât și a amestecului acestora cu ioni Cl^- , a fost obținută prin microscopie electronică de scanning. Ca material suport a fost folosită fibra de sticlă pe care a fost în prealabil laminat un strat de cupru de grosime aproximativ 35 μm . Depozitele electrochimice au fost obținute pentru densități de curent de 80, 120 respectiv 200 A m^{-2} din soluție cu conținut de 5, 10 și 20 g L^{-1} Cu^{2+} / 100 mL L^{-1} H_2SO_4 98% electrolit suport, în care au fost adăugate în cantități de 1, 2 respectiv 3 mL L^{-1} suport organic. De asemenea s-au făcut determinări din soluții în care au fost adăugați ioni clorură (10, 50 respectiv 100 ppm Cl^-). Electrolyza a fost condusă timp de 20 minute, în condiții hidrodinamice staționare, dintr-o celulă de electroliză de 80 x 80 mm bianodică, astfel încât să se asigure un câmp electric echivalent de o parte și de cealaltă a catodului.

Depozitele au fost obținute după o prealabilă preparare metalografică a materialului suport (lustruire mecanică cu pulbere diamantată de până la 1 μm) (figura 4.3.24.A), urmată de o curățare chimică (figura 4.3.24.B), respectând timpii astfel:

- 5 min în soluție de 20 % H_3PO_4 ;
- 3 min în soluție: 20 g L^{-1} Cu^{2+} / 1 mol L^{-1} H_2SO_4 / 1 mol L^{-1} H_2O_2 .

Între cele două decapări chimice s-a spălat materialul de bază cu apă distilată, din abundență.

Așa cum reiese din literatură [270], o nucleație progresivă a cuprului pe diverse materiale suport, ce are loc în condiții de transfer de sarcină combinată cu difuzia limită de creștere superficială a cristalelor de cupru, necesită un anumit curent, chiar dacă creșterea lor se face independent unul față de celălalt. Curentul necesar etapei lente ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$), necesar atât transferului ionic cât și transferului de sarcină, și curentul necesar adsorbției atomilor de cupru pe suprafața catodică de carbon, proces ce începe cu formarea nucleelor de cupru. O parte din excesul de ioni Cu^+ acumulat ca rezultat al reacției lente difuzează în soluția de electrolit, ca rezultat al gradientului de concentrație dintre suprafața electrodului și masa soluției; o altă parte din acești ioni se descarcă și se încorporează în depozitul format la suprafața electrodului.

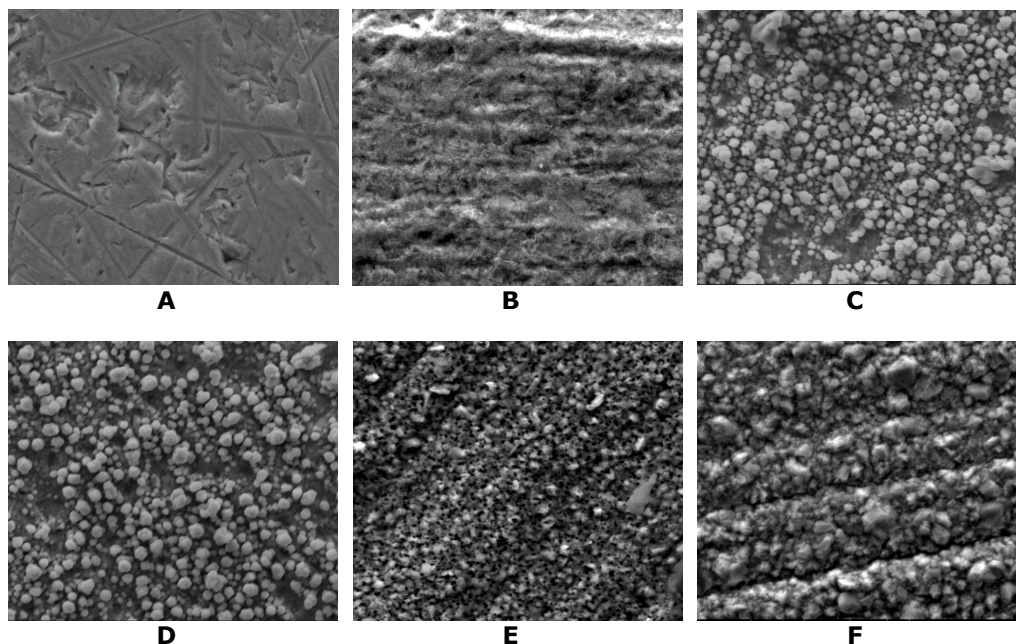


Fig. 4.3.24 Micrografiile SEM (5000X) – influența concentrației ionilor Cu^{2+} și a densității de curent asupra depunerilor. A – materialul de bază; B – materialul de bază curățat chimic; C – depuneri la o densitate de curent de 200 A m^{-2} ($5 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$); D - depuneri la o densitate de curent de 80 A m^{-2} ; E – depuneri dintr-o soluție cu conținut de $10 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$; F – depuneri dintr-o soluție cu conținut de $20 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$.

În figura 4.3.24 sunt prezentate micrografiile SEM, pentru o magnitudine de 5000X, din care reiese influența concentrației ionilor metalici din soluția de electrolit și a densității de curent la care este condusă electroliza. Se observă că, depozitele obținute dintr-o soluție cu conținut de $5 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ (figura 4.3.24.C) la o densitate de curent de 200 A m^{-2} , sunt macrocristaline și pulverulente. Chiar dacă densitatea de curent este scăzută la 80 A m^{-2} (densitatea de curent corespunzătoare curentului de difuzie din voltamograme), depozitele obținute prezintă aceeași structură (figura 4.3.24.D). Datorită concentrației ridicate de H_2SO_4 din soluția de electrolit, la potențialul corespunzător densității de curent limită, concomitent cu depunerea cuprului are loc și degajarea hidrogenului, depozitele obținute având structură de *façure de miere* [204]. Cu toate acestea, creșterea concentrației ionilor de Cu^{2+} din soluția de electrolit la 10 g L^{-1} (figura 4.3.24.E) respectiv la 20 g L^{-1} (figura 4.3.24.F) a avut ca efect obținerea unor depozite macrocristaline, dar aderente de această dată, cu textură continuă. Creșterea concentrația ionilor metalici din soluție asigură necesarul de ioni Cu^{2+} de la suprafața electrodului, astfel încât cristalele se dezvoltă unul în imediata apropiere a celuilalt, sau unul pe fața altuia, rezultatul constând în dezvoltarea unui film metalic continuu.

La modul general, în lipsa oricărui aditiv, fie el organic sau anorganic, care poate să încetinească difuzia abundentă a ionilor de Cu^{2+} , electrodepunerea se face după un mecanism instantaneu de nucleație, cu creșterea tridimensională a nucleelor, având ca rezultat formarea unui depozit rugos și asimetric. Prezența unor

aditivi, cu capacitatea de inhibare a difuziei respectiv a nucleației, favorizează formarea unor depozite caracterizate de netezime, aderență puternică și în unele cazuri de luciu.

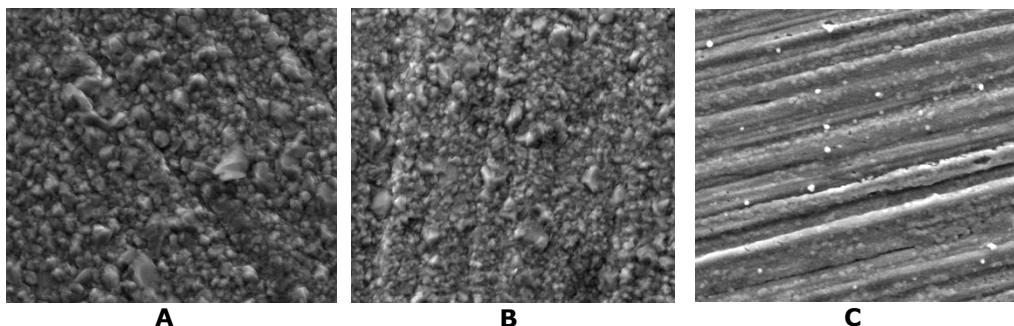


Fig. 4.3.25. Influența ionilor Cl^- asupra depunerilor la o densitate de curent de 200 A m^{-2} . A – 10 ppm Cl^- ; B – 50 ppm Cl^- ; C – 100 ppm Cl^- .

Adaosul ionilor Cl^- în soluția de electrolit a avut ca efect scăderea dimensiunilor cristalelor, așa cum reiese din figura 4.3.25. Se observă că, la creșterea concentrației ionilor Cl^- , de la 10 ppm (figura 4.3.25.A), la 50 ppm (figura 4.3.25.B) respectiv la 100 ppm (figura 4.3.25.C), dimensiunile cristalitelor scad pe toate cele trei axe. Deși pentru o concentrație de 100 ppm ioni Cl^- , depozitele obținute sunt mult mai microcristaline decât cele obținute pentru 50 ppm, s-a constatat că acestea prezintă exfolieri. Corespunzător, așa cum reiese și din studiile voltametrice, o concentrație a ionilor Cl^- de 50 ppm sau apropiată este mult mai indicată decât una de 100 ppm sau mai mare, care conform datelor din literatură conduce la scăderea ductilității depozitului [271]. Generalizând, efectul acțiunii anionului Cl^- asupra depunerilor metalice este același cu cel al agenților de inhibare [29], așa cum se va observa în continuare.

Proprietățile depozitelor (luciu, netezime și microduritate) obținute prin electrodepunere depind mult de prezența aditivilor în soluțiile de electrolit din care se face depunerea; atât electrocristalizarea cât și cinetica în sine a procesului sunt strâns legate de prezența acestor aditivi. Legătura dintre acești aditivi și suprafața electrodului de cupru se formează prin atomul nesaturat al aditivilor, care inhibă suprafața atomului de cupru și inițiază o structură granulară fină [11]; primul stadiu al electrocristalizării îl reprezintă formarea așa-ziselor „insulițe” pe electrodul de cupru plat, care cresc sau eventual fuzionează. Cele mai mature dintre aceste insulițe funcționează ca nuclee pentru creșterile următoare.

Agenții de nivelare blochează depunerea, dar se și consumă; blocarea se face prin adsorbția preferențială pe microvârfuri în detrimentul microadânciturilor de la suprafața electrodului [11, 64, 65]. Lipsa aditivilor face ca depunerea cuprului să prezinte goluri înglobate în depozit. Cauza apariției acestora o constituie modul de depunere preferențială pe porțiunea dintre tranșeele de la suprafața electrodului, porțiune care este mult mai apropiată de masa soluției decât tranșeele, unde difuzia este mai rapidă. Adsorbția aditivilor pe această porțiune are ca rezultat difuzia ionilor Cu^{2+} în aceste tranșee, fenomen ce corespunde cu proprietatea aditivilor de a da luciu unei suprafețe. Apariția golurilor în depozitul obținut, poate fi și rezultatul adaosului unor cantități exagerate de aditivi, prin incluziunea locală a acestora în depozitele metalice [11].

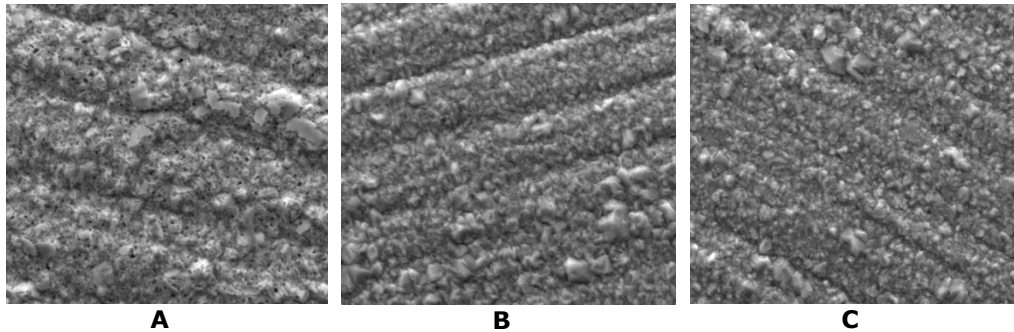


Fig. 4.3.26. Influența aniliei asupra depunerilor. A – 1 mL L⁻¹; B – 2 mL L⁻¹; C – 3 mL L⁻¹.

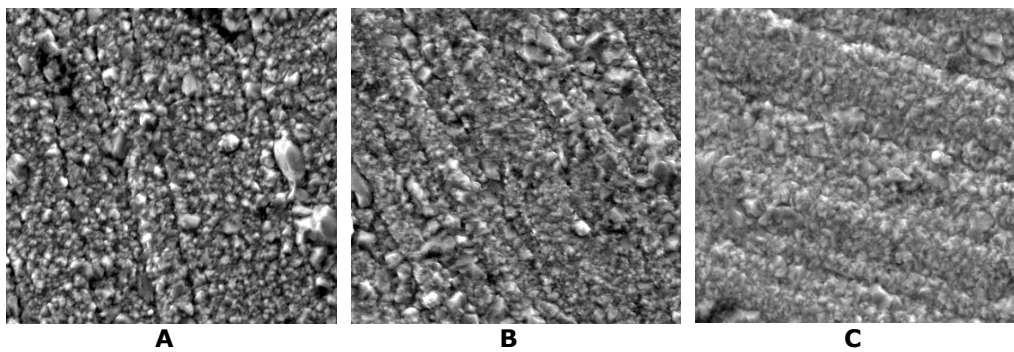


Fig. 4.3.27. Influența benzilaminei asupra depunerilor. A – 1 mL L⁻¹; B – 2 mL L⁻¹; C – 3 mL L⁻¹.

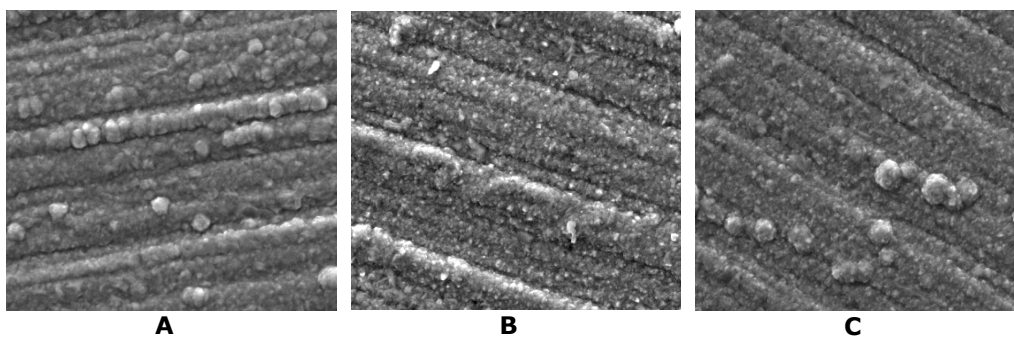


Fig. 4.3.28. Influența *N*-metilaniliei asupra depunerilor. A – 1 mL L⁻¹; B – 2 mL L⁻¹; C – 3 mL L⁻¹.

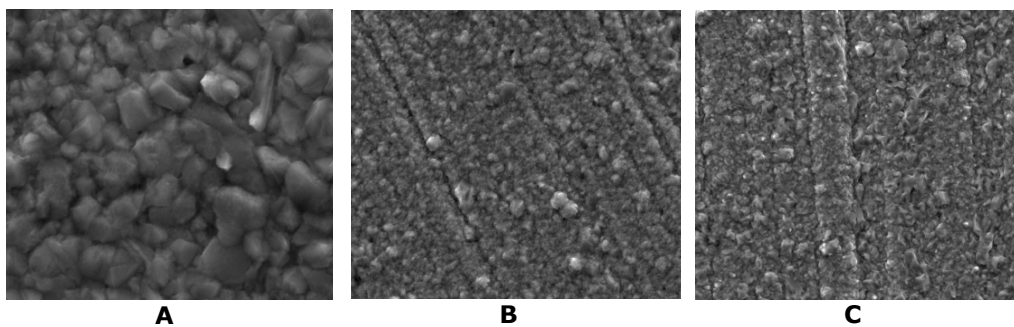


Fig. 4.3.29. Influența *N*-etilaniei asupra depunerilor. A – 1 mL L⁻¹; B – 2 mL L⁻¹; C – 3 mL L⁻¹.

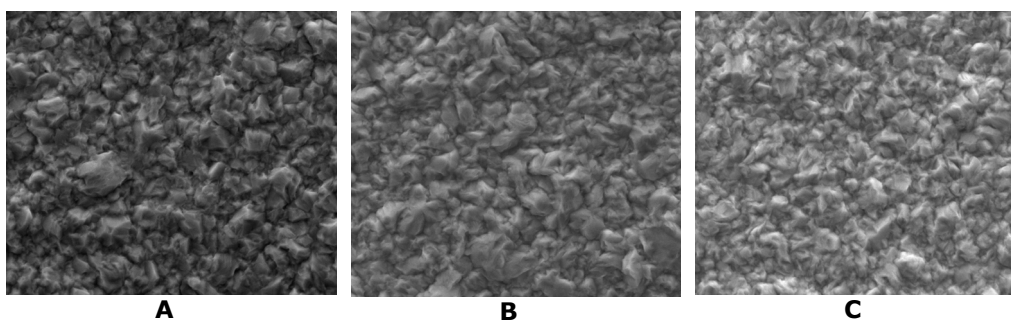


Fig. 4.3.30. Influența *N,N*-dimetilaniei asupra depunerilor. A – 1 mL L⁻¹; B – 2 mL L⁻¹; C – 3 mL L⁻¹.

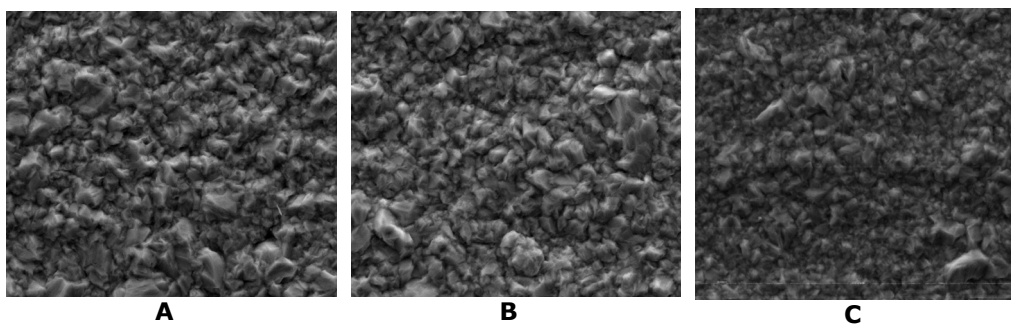


Fig. 4.3.31. Influența *N,N*-dietilaniei asupra depunerilor. A – 1 mL L⁻¹; B – 2 mL L⁻¹; C – 3 mL L⁻¹.

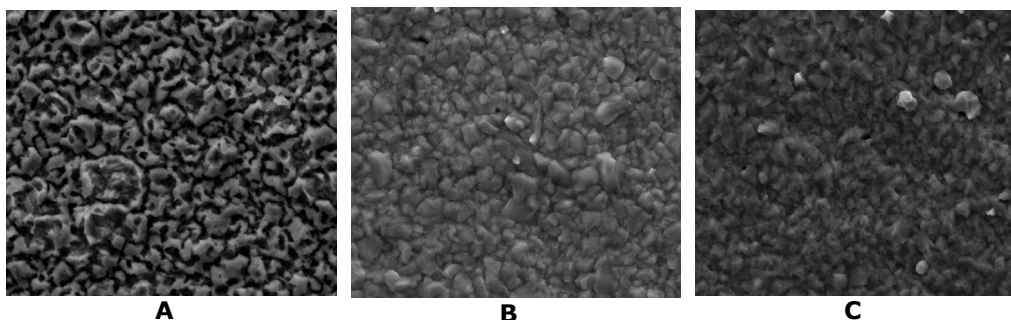


Fig. 4.3.32. Influența *o*-toluidinei asupra depunerilor. A – 1 mL L⁻¹; B – 2 mL L⁻¹; C – 3 mL L⁻¹.

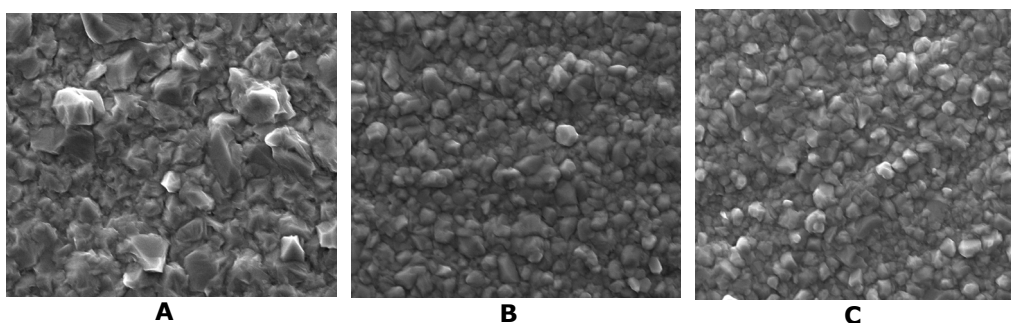


Fig. 4.3.33. Influența *m*-toluidinei asupra depunerilor. A – 1 mL L⁻¹; B – 2 mL L⁻¹; C – 3 mL L⁻¹.

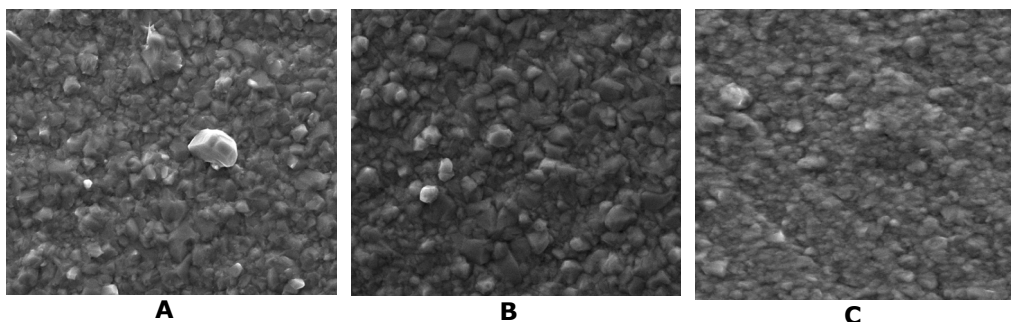


Fig. 4.3.34. Influența *p*-toluidinei asupra depunerilor. A – 1 mL L⁻¹; B – 2 mL L⁻¹; C – 3 mL L⁻¹.

În figurile 4.3.26 – 4.3.34 sunt prezentate imaginile SEM obținute în prezența adaosurilor organice, adăugate în cantități de 1 mL L⁻¹ – A, 2 mL L⁻¹ – B respectiv 3 mL L⁻¹ – C. Depozitele metalice au fost obținute galvanostatic, pentru o densitate de curent de 200 A m⁻², dintr-o celulă galvanică de dimensiuni 80 x 80 mm, folosind doi anodi, catodul aflându-se echidistant față de aceștia.

Așa cum era de așteptat, se constată că la adăugarea substratului organic în soluția de electrolit are loc scăderea dimensiunilor particulelor metalice depuse la catod. Acest fenomen corespunde electroadsorbției moleculelor organice, deja încărcate cu sarcini pozitive datorită protonării în mediul electrolitic, pe microvârfurile de la suprafața catodică, acele zone în care densitățile de curent sunt maxime. În urma adsorbției moleculelor organice, ionii de Cu^{2+} nu se pot reduce decât în zonele rămase neacranate, considerent discutat amănunțit anterior.

Din analiza spectrelor EDAX redată în figura 4.3.35.(A – K) și din rezultatele prezentate în tabelul 4.14, reiese că depozitul metalic rezultat în urma depunerii Cu, este constituit doar din cupru metalic (singurele vibrații s-au constatat la 1, 8 respectiv 9 keV și corespund doar cuprului metalic). Astfel, se poate afirma că, folosirea acestor aditivi organici în procesul de electrodepunere a cuprului din băi galvanice acide, influențează doar structura și uniformitatea (distribuția tridimensională) a cristalelor de cupru (efectul de nivelare prin inhibare), fără a modifica compoziția depunerii, prin incluziune în depozitul catodic. Figura 4.3.35, este structurată astfel: A – proba etalon (în lipsa adaosului organic), B – probă cu 50 ppm ioni Cl^- , C – probă cu 2 mL L^{-1} anilină, D – probă cu 2 mL L^{-1} benzilamină, E – probă cu 2 mL L^{-1} *N*-metilanilină, F – probă cu 2 mL L^{-1} *N,N*-dimetilanilină, G – probă cu 2 mL L^{-1} *N*-etilamină, H – probă cu 2 mL L^{-1} *N,N*-dietilanilină, I – probă cu 2 mL L^{-1} *o*-toluină, J – probă cu 2 mL L^{-1} *m*-toluină, K – probă cu 2 mL L^{-1} *p*-toluină

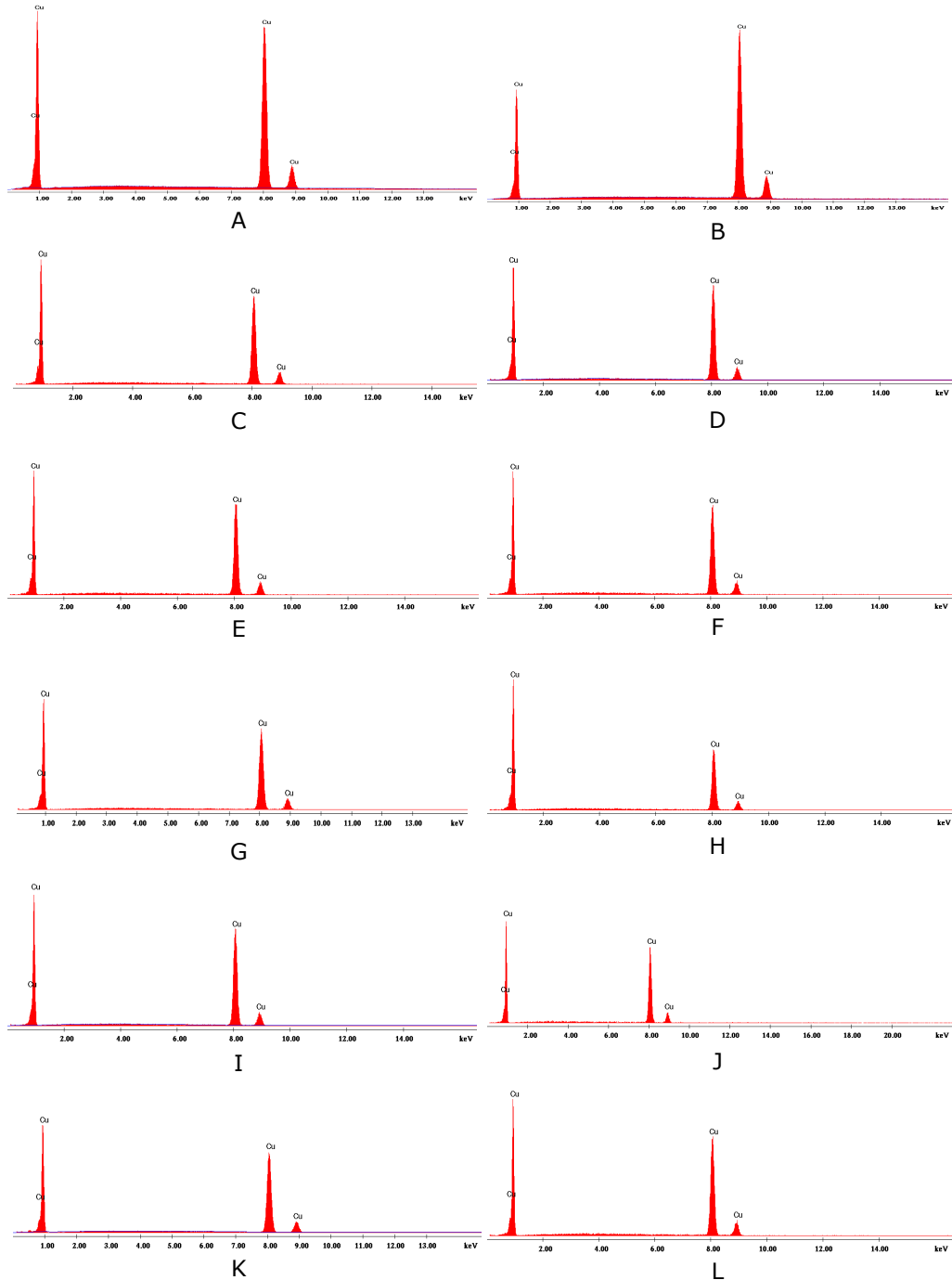
În tabelul 4.13 este prezentată o singură serie de date obținute din spectrele EDAX, edificatoare pentru toate probele luate în studiu. Compoziția substratului metalic a fost de 100% Cu.

Tabelul 4.13. Rezultatele EDAX obținute la electrodepunerea Cu din soluții acide, în prezența și absența adaosurilor organice, la o densitate de curent de 200 A m^{-2}

EDAX ZAF Quantification (Standardless)						
Element Normalized						
Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
CuK	100.00	100.00	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
Total	100.00	100.00				
Element	Net Inte.	Backgrd	Inte. Error	P/B		
CuK	518.58	4.57	0.71	113.39		
c:\edax32\genesis\genspc.spc						
Label : DEPUNERE CUPRU						
kV: 29.98 Tilt: 0.00 Take-off: 34.53 AmpT: 25.6						
Det Type:SUTW, Sapphire Res: 137.10 Lsec: 38						

90 4.- Reducerea catodică a ionilor Cu^{2+} în prezența aminelor

Fig. 4.3.35. Diagramele EDAX pentru depunerea cuprului la o densitate de curent de 200 A m^{-2} , în absența (A) și prezența ionilor Cl^- (50 ppm) (B) precum și a inhibitorilor organici (2 mL L^{-1}) (C - L).



Aceleași informații cu privire la structura morfologică a depozitelor catodice au fost obținute și din analiza FTIR.

Analiza FTIR a imaginilor depozitelor catodice de cupru obținute din băi acide în prezența anilinei (A), benzilaminei (B), *N,N*-dietilanilinei (C) respectiv a *m*-toluidinei (D) a scos în evidență o distribuție uniformă a cristalelor de cupru crescute în urma electrolizei. Așa cum reiese din figura 4.3.36, se observă că cea mai uniformă distribuție a fost obținută în cazul folosirii aminei cu volum molecular mare (cazul *o* și *m*-T), iar cea mai slabă, s-a obținut în cazul folosirii benzilaminei. Se poate astfel concluziona că, pe lângă volumul molecular al aminei un rol foarte important în obținerea unor depozite corespunzătoare îl are și poziția, în special a grupării $-NH_x$ față de nucleul aromatic. Prezența unei grupări $-CH_3$ legată direct de nucleul aromatic, determină o distribuție uniformă a cristalelor de cupru, dar cu structură diferită.

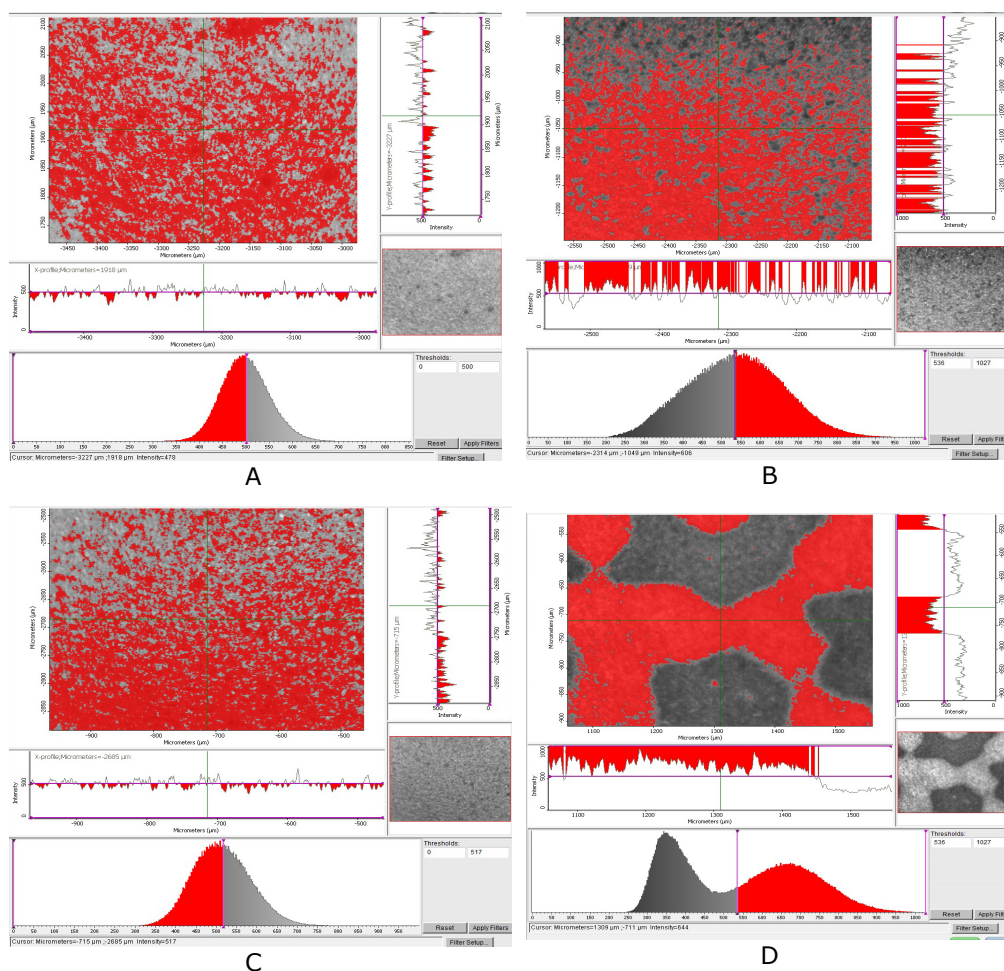


Fig. 4.3.36. Analiza imaginii, a structurii depunerii și a distribuției cristalelor de cupru crescute pe suprafața catodică: A – în prezența anilinei, B – în prezența benzilaminei, C – în prezența *N,N*-dietilanilinei, D – în prezența *m*-toluidinei.

92 4.- Reducerea catodică a ionilor Cu^{2+} în prezența aminelor

Se constată că depunerile prezintă urme de arsuri (figura 4.3.36.D), probabil datorită prezenței tocmai a acestei grupări funcționale, $-\text{CH}_3$, ce conferă moleculei adsorbite o ecranare zonală neuniformă (pe zona electrodului din jurul acestei grupări e posibil ca densitatea de curent să fie mult crescută).

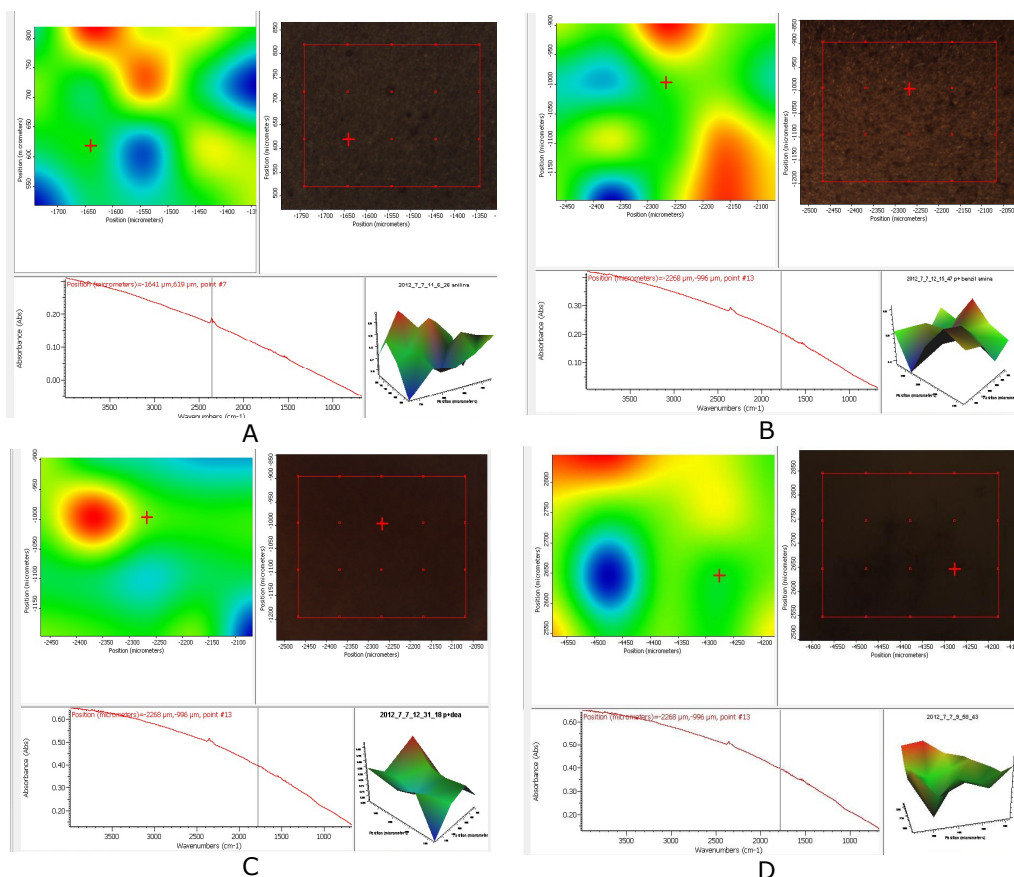


Fig. 4.3.37. Analiza hărții chimice FTIR a depunerilor catodice: A – în prezența anilinei, B – în prezența benzilaminei, C – în prezența *N,N*-dietilanilinei, D – în prezența *m*-toluidinei.

Analiza hărților chimice a scos în evidență faptul că acești compuși organici influențează formarea straturilor metalice, dar nu și compoziția acestora. Cu alte cuvinte, s-a constatat că, la fel ca și în cazul analizelor EDAX, substraturile metalice obținute în prezența acestor amine, nu conțin niciun fel de urme organice.

În figura 4.3.37.A – D sunt prezentate depunerile metalice de cupru obținute din băi acide în prezența anilinei (A), benzilaminei (B), *N,N*-dietilanilinei (C) respectiv în prezența *m*-toluidinei (D). Fiecare imagine prezintă un spectru de adsorbție, o analiză tridimensională a suprafeței metalice respectiv zona scanată din care au fost obținute aceste informații. Apariția colorațiilor roșu respectiv albastru pe aceste zone, corespunde formării speciilor $\text{Cu} - \text{H}_2\text{O}$ respectiv $\text{Cu} - \text{CO}_2$, rezultate la contactul cu aerul atmosferic, așa cum reiese și din analiza spectrelor adsorbantă / lungime de undă, unde singurele picuri care apar sunt cele ale apei și dioxidului de

carbon. Aceste spectre au fost comparate cu spectrele aminei pure (vezi anexa 1-1, anexa 1-2, anexa 1-3 respectiv anexa 1-4) (nu se observă vibrațiile corespunzătoare legăturilor C-C, C=C sau C-N).

Se poate concluziona, așa cum era de așteptat, că aceste amine, în timpul electrodepunerii cuprului metalic din băi acide, se consumă eventual doar la anod, moleculele organice suferind doar procese de adsorbție și desorbție în timpul polarizării catodice a electrodului de cupru.

Cap. V. Studiul procesului de degajare a hidrogenului din soluții acide în prezența adaosurilor organice

V.1. Generalități ale procesului de degajare a hidrogenului din soluție de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ pe electrod de Pt în prezența agenților organici.

Prezentul capitol este rezultatul observațiilor apărute în urma folosirii aminelor aromatice ca inhibitori ai electrodepunerii cuprului, când s-a constatat că acești compuși organici devin catalizatori pentru reacția de degajare a hidrogenului, pe electrod de cupru, în soluții de acid sulfuric. Experimentele sistematice făcute în acest sens au arătat că efectul produs de aceste amine asupra procesului de degajare a hidrogenului este relevant.

Folosirea electrodului de cupru ca și material catodic, poate crea multe oportunități legate de diversificarea reactoarelor de obținere a hidrogenului din soluții acide, unde nichelul este instabil termodinamic. Acest lucru se face posibil prin folosirea unor compuși organici (vectori H^+), ca cei studiați, care să determine scăderea suprapotențialului de degajare a hidrogenului.

În vederea studierii mecanismului procesului catodic, respectiv obținerii unor informații referitoare la efectul catalitic al aminelor asupra RDH, au fost trasate voltamograme liniare pe intervale diferite de potențial, funcție de electrodul pe care procesul a fost studiat. Astfel s-au efectuat determinări pe electrodul de cupru pe intervalul $-600 \div -900 \text{ mV}$, și pe electrodul de platină pe intervalul $-550 \div -700 \text{ mV}$. Electrodul de platină a fost ales ca electrod de comparație pentru electrodul de cupru, determinările experimentale făcute pe acesta, rezumându-se numai la cele voltametrice.

În figura 5.1 sunt prezentate voltamogramele liniare trasate pe platină în soluție de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ cu și fără adaos de agenți organici. Concentrația compușilor organici a fost de $0,5 \text{ mL L}^{-1}$.

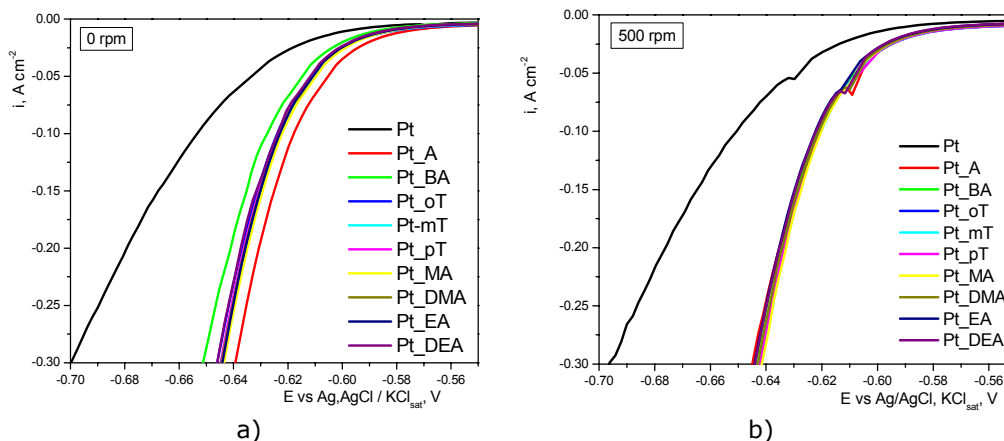


Fig. 5.1 Curbe de polarizare catodice pe Pt în $1,0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ cu și fără adaos de: anilină, benzilamină, *o*-toluidină, *m*-toluidină, *p*-toluidină, *N*-metilanilină, *N,N*-dimetilanilină, *N*-etilamină și *N,N*-dietilanilină (a – 0 rpm; b – 500 rpm)

În soluție puternic acidă, toți compușii organici utilizați se găsesc forma protonată, cationii fiind specia chimică superficial activă. S-a constatat că procesul de degajare a hidrogenului pe electrodul de Pt din soluția de acid sulfuric este puternic accelerat de prezența acestor specii superficial active într-un mod similar. Intensificarea procesului de degajare a hidrogenului poate fi atribuită adsorbției ionilor protonați la interfața electrodului, deprotonării grupării $-NH_X^+$ cu reducerea la hidrogen a ionilor H^+ formați și eliberarea acestora de la suprafața electrodului. Din figură se observă că electrodul de Pt suferă depolarizări diferite funcție de poziția grupării $-NH_X^+$ față de nucleul benzenic. Astfel, la o densitate de curent de circa 250 A m^{-2} cea mai puternică depolarizare a Pt în prezența aminelor studiate este atribuită anilinei (de 55 mV) iar cea mai slabă, datorită prezenței grupării $-CH_2-$ între atomul de N și nucleul aromatic apare în cazul benzilaminei (45 mV), restul aminelor contribuind aproximativ la aceleași depolarizare (de circa 50 mV).

Polarizarea catodică a electrodului de Pt a arătat că singurul proces care are loc este procesul de degajare a hidrogenului. Studiul a fost făcut atât pe electrod staționar cât și pe electrod disc rotitor, când s-a constatat că datorită creșterii vitezei de rotație, apare la scanarea inversă o scădere notabilă a picului anodic de oxidare atribuit hidrogenului adsorbit. Scăderea acestui pic cu creșterea vitezei de rotație, se datorează intensificării procesului de degajare a hidrogenului (figura 5.2). Explicația poate consta în faptul că, odată cu creșterea agitației soluției de electrolit, suprafața electrodului este rapid degajată de bulele de H₂ formate (la polarizare inversă suprafața electrodului este lipsită de H_{2,ads}).

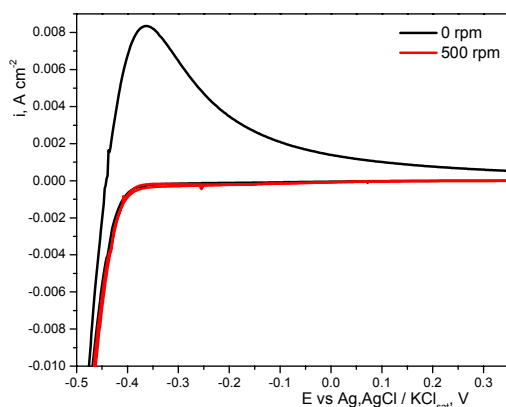
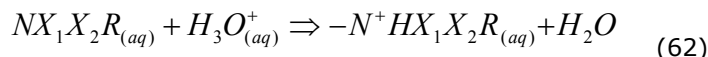
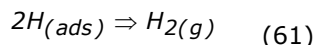
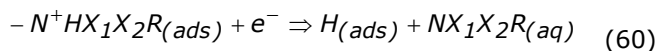


Fig. 5.2 Curbe de polarizare ciclice ce descriu influența vitezei de rotație (agitației electrodului / soluției) asupra procesului de degajare a H₂ pe electrod de Pt din soluție de 1,0 M H₂SO₄.

Întrucât la polarizare catodică avansată s-a constatat un efect de stimulare a reacției de degajare a hidrogenului, curbele de polarizare au fost detaliate în acest domeniu de potențial. Intensificarea procesului de degajare a H₂ este atribuită, așa cum s-a aratat într-o lucrare de specialitate [124], unui efect catalitic al cationilor de tip $-N^+HX_1X_2R$, în care X₁, X₂ reprezintă H sau alchil, R – fenil, conform succesiunii de reacții:



În această succesiune de reacții cationul organic $-N^+HX_1X_2R$ îndeplinește rolul de vector de H⁺.

După cum s-a explicat într-un capitol anterior (vezi cap. IV.3), deși cuprul este un chemosorber mai slab decât platina [195], acesta poate fi totuși folosit ca electrocatalizator în reacția de degajare a hidrogenului [124, 125].

La polarizarea catodică a electrodului de Cu într-o soluție de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ la fel ca și în cazul electrodului de Pt, se evidențiază un singur proces, anume formarea și degajarea hidrogenului (figura 5.3).

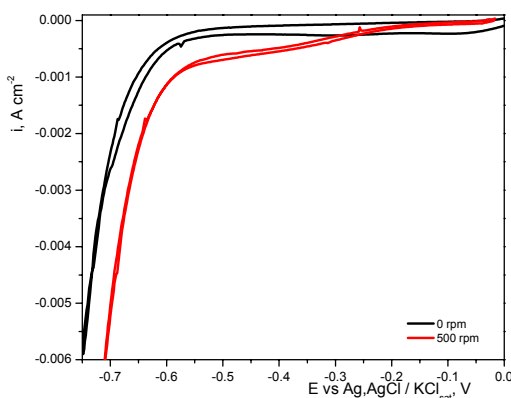


Fig. 5.3 Curbe de polarizare ciclice ce descriu influența vitezei de rotație (agitației electrodului / soluției) asupra procesului de degajarea H₂ pe electrod de Cu din soluție de H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹.

Comparativ cu electrodul de Pt, degajarea H₂ pe electrod de Cu este influențată de viteza de rotație a RDE, datorită faptului că suprapotențialului de degajare a hidrogenului pe electrod de Pt este mult mai mic.

În vederea obținerii unor informații din care să iasă în evidență efectul catalitic asupra procesului de degajare a hidrogenului al aminelor studiate, au fost trasate voltamograme liniare pe electrod de cupru. Pentru o mai bună reproductibilitate a acestora, au fost asigurate condiții quasi-staționare prin menținerea unei viteze de polarizare de 2,5 mV s⁻¹. Influența aminelor asupra suprapotențialului de degajare a hidrogenului a fost pusă în evidență prin curbele de polarizare care au fost trasate în absența și prezența benzilaminei, anilinei și derivaților *N*-substituiți ai anilinei. În figura 5.4 sunt prezentate separat curbele de polarizare pentru benzilamină / H₂SO₄ 0,5 M (figura 5.4a), anilina, *N*-metilanilina, *N*-etilnilina, *N,N*-dimetilanilina și *N,N*-dietilanilina / H₂SO₄ 1,0 M (figura 5.4b) respectiv *o*-toluidina, *m*-toluidina și *p*-toluidina / H₂SO₄ 1,0 M (figura 5.4c).

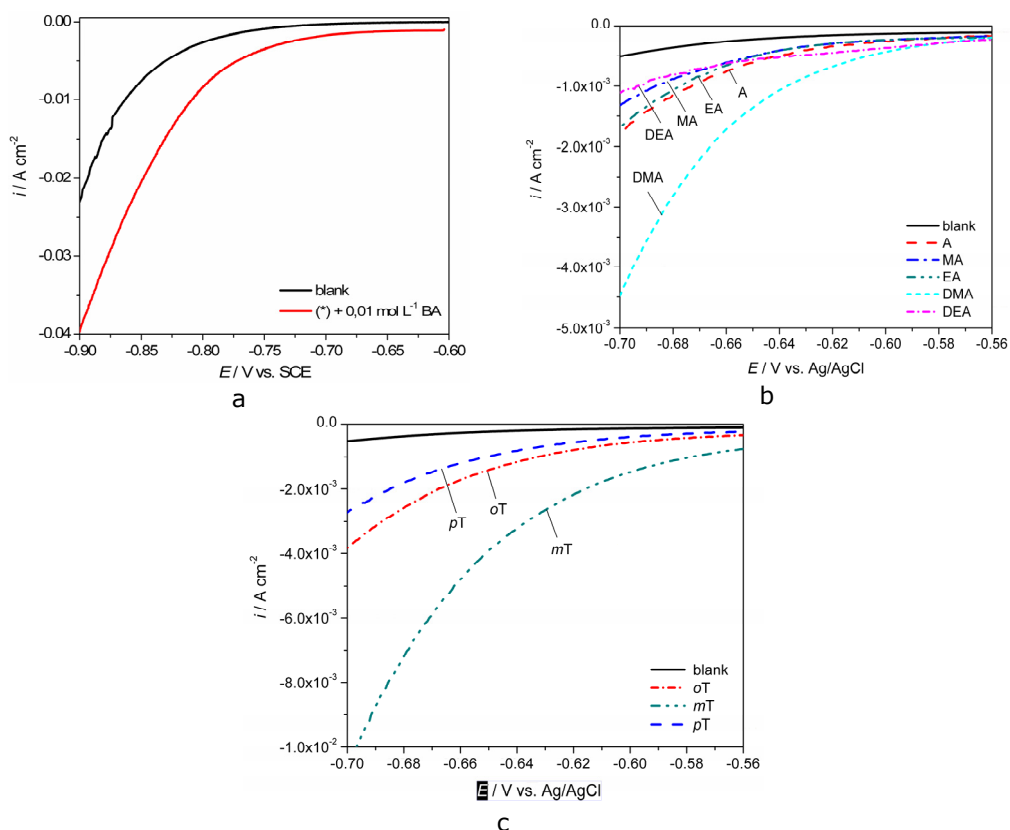


Fig. 5.4 Curbe de polarizare pentru electrodul de cupru, la 25°C, din soluție de: a) H₂SO₄ 0,5 M și 0,01 mol L⁻¹ benzilamină; b) H₂SO₄ 1,0 M și 10⁻⁴ mol L⁻¹ anilină respectiv compuși *N*-substituiți ai acesteia; c) H₂SO₄ 1,0 M și 10⁻⁴ mol L⁻¹ (*o*-, *m*-, *p*-) toluidine.

Din analiza acestor curbe prezentate în figura 5.4 (a, b și c), se constată că, adăosul compușilor organici în soluția de electrolit conduce la o depolarizare semnificativă a procesului catodic, ceea ce sugerează că acești compuși prezintă un efect catalitic asupra procesului de degajare a hidrogenului.

Așa cum reiese din literatură [123, 124], efectul catalitic al acestor amine se datorează adsorbției la suprafața electrodului de cupru a ionilor aril-amoniu, forma protonată a aminelor în soluție acidă. Polarizarea catodică a electrodului face ca acești ioni (*aril-amoniu*) să se orienteze preferențial în câmpul electric de la interfața cupru – soluție de electrolit, cu gruparea amoniu către suprafața electrodului, astfel încât este favorizat transferul de sarcină, ceea ce conduce la formarea ionilor de hidrogen adsorbit.

Depolarizarea procesului de degajare a hidrogenului observată din curbele de polarizare liniare este considerabil influențată de natura aminelor sugerând o puternică dependență între structura aminelor și efectul catalitic.

Pe baza acestor considerente, au fost construite dreptele Tafel corespunzătoare, din reprezentarea grafică a $\eta = f(\log i)$, din interpretarea cărora a fost posibilă determinarea parametrilor cinetici (coeficientul de transfer de sarcină $1-a$ respectiv densitatea de curent de schimb i_0).

S-au făcut de asemenea măsurători pentru diferite temperaturi ale soluției de electrolit, caz în care s-a urmărit determinarea dependenței parametrilor cinetici de temperatură și a energiei de activare a reacției de degajare a hidrogenului pe electrodul de cupru. Potențialul reversibil pentru ambele soluții de electrolit (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ respectiv 1,0 mol L⁻¹) a fost calculat în concordanță cu ecuația lui Nernst:

$$E_e = \frac{RT}{F} \ln(a_{H_3O^+}) = \frac{RT}{F} \ln(C_{H_3O^+} \cdot f_{\pm}) \quad (63)$$

unde E_e – potențialul de echilibru, R – constanta ideală a gazelor (8,314 J mol⁻¹K⁻¹), T – temperatura (K), F – constanta Faraday (96 485 C mol⁻¹) respectiv $C_{H_3O^+}$ – concentrația molară a ionilor hidroniu din soluție.

Suprapotențialul folosit în reprezentarea grafică a dreptelor Tafel a fost calculat ca diferența dintre potențialul electrozului (calculat față de ESH) și potențialul reversibil dat în Tabelul 5.1 (pentru H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹) respectiv Tabelul 6.2 (pentru H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) [272].

Tabelul 5.1. Potențialul reversibil (față de NHE) pentru degajarea hidrogenului la diferite temperaturi (activitatea medie a soluției de H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ este considerată $f_{\pm} = 0,130$):

T [K]	288	298	308	318	328
E_e [V]	-0,051	-0,052	-0,054	-0,056	-0,058

Tabelul 5.2. Coeficientul mediu de activitate a soluției de 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ și potențialul reversibil (față de ESH) pentru degajarea hidrogenului la diferite temperaturi:

T [K]	298	308	318	328
f_{\pm}	0,154	0,140	0,128	0,115
E_e [V]	-0,0651	-0,0699	-0,0745	-0,0801

Pentru un proces de electrod controlat de transferul unui electron, panta Tafel b , folosită în calculul coeficientului de transfer $1-a$, este dată de ecuația:

$$b = - \frac{2,303RT}{(1-a)F} \quad (64)$$

Valorile densităților de curent i_0 au fost evaluate în punctul de intersecție al dreptelor Tafel cu abscisa ($\lg i_0$).

Pentru o mai bună înțelegere a rezultatelor experimentale, acestea sunt prezentate în continuare sub forma a două subcapitole, funcție de concentrația soluției de electrolit (H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ respectiv H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹), respectiv funcție de natura aminelor (aromatice și nearomatice - BA) [123, 124].

V.2. Efectul catalitic al benzilaminei asupra procesului de degajare a hidrogenului din soluție de H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹

Prima observație evidentă a curbelor de polarizare obținute din soluție de H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ pe electrod de cupru, la adăugarea BA, o constituie scăderea suprapotențialului catodic, corespunzătoare intensificării procesului de degajare a hidrogenului. Astfel, pentru o densitate de curent de 200 A m⁻², s-a constatat că suprapotențialul de degajare a hidrogenului scade aproximativ cu 45, 70 respectiv 100 mV la creșterea concentrației BA de la 0,01 mol L⁻¹ la 0,05 mol L⁻¹ respectiv la 0,1 mol L⁻¹. La densități de curent mai ridicate, aproximarea depolarizării procesului de degajare a hidrogenului devine ambiguă în special datorită degajării abundente a hidrogenului (figura 5.5a).

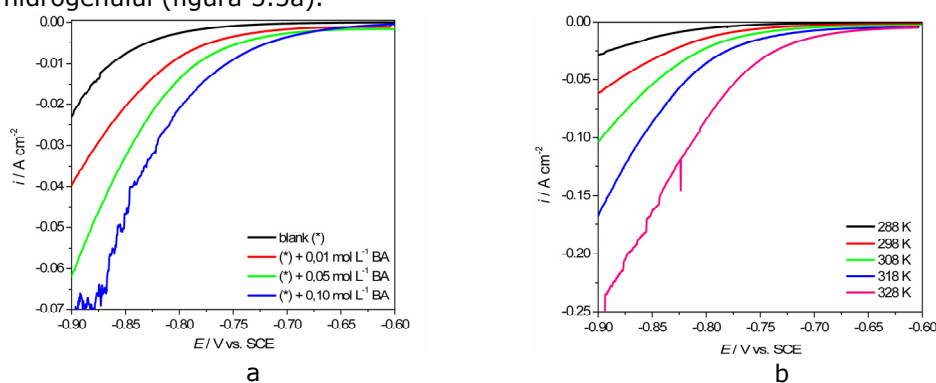


Fig. 5.5 Curbe de polarizare obținute pe electrod de cupru în soluție de H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹, în prezența și absența BA: a – influența concentrației; b – influența temperaturii soluției de electrolit.

Așa cum s-a discutat în preambul, determinarea suprapotențialului de degajare a hidrogenului a permis obținerea reprezentărilor Tafel corespunzătoare atât influenței concentrației BA (figura 5.5a) cât și a temperaturii (figura 5.5b).

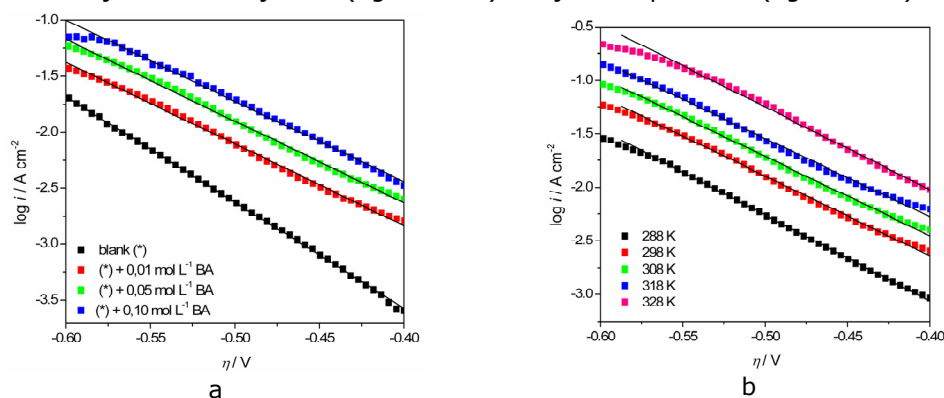


Fig. 5.6 Reprezentanțele Tafel a curbelor de polarizare obținute pe electrod de cupru în soluție de H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹, în prezența și absența BA: a – influența concentrației; b – influența temperaturii soluției de electrolit.

Regresia liniară a dreptelor Tafel a permis obținerea parametrilor cinetici corespunzători (Tabelul 5.3 – influența concentrației aminei, respectiv Tabelul 5.4 – influența temperaturii soluției de electrolit).

Tabelul 5.3. Parametrii cinetici pentru procesul de degajare a hidrogenului din soluție de H₂SO₄ 1,0 M pe electrod de cupru, în prezența BA, la diferite concentrații ale acesteia.

BA (mol L ⁻¹)	-b (mV dec ⁻¹)	1- α	i_0 (A m ⁻²)
0,00	106	0,56	$4,38 \times 10^{-4}$
0,01	137	0,43	$1,78 \times 10^{-2}$
0,05	137	0,43	$2,87 \times 10^{-2}$
0,10	139	0,42	$4,74 \times 10^{-2}$

După cum se poate observa, valoarea pantei Tafel obținută în absența BA este de -106 mV decadă⁻¹, mai mică decât valoarea teoretică (-118 mV decadă⁻¹) prezisă pentru mecanismul de degajare a hidrogenului din soluții acide, datorită faptului că procesul determinant îl constituie reacția Volmer [123]. Adaosul BA în soluția de electrolit a determinat creșterea pantei Tafel la -137 mV decadă⁻¹, și rămâne aproape constantă, independentă de concentrația BA din soluția de electrolit. Creșterea valorii absolute a pantei Tafel corespunde scăderii coeficientului de transfer de sarcină, 1- α . Al doilea parametru electrochimic ce oferă informații despre activitatea electrocatalitică este densitatea de curent de schimb i_0 . Se observă că valoarea acestui parametru pentru cupru este foarte scăzută și comparabilă cu cea raportată în literatură [123]. În prezența BA, se observă o creștere semnificativă a valorii densității de curent, direct proporțională cu concentrația BA din soluția de electrolit. Astfel, cea mai mare valoare este cu două ordine de mărime mai mare față de valoarea densității de curent obținută în lipsa adaosului aminei. Se poate concluziona că efectul adaosului de BA în soluția de electrolit îl reprezintă accelerarea procesului de degajare a hidrogenului prin creșterea densității de curent de schimb, care compensează scăderea coeficientului de transfer catodic.

Tabelul 5.4. Parametrii cinetici pentru procesul de degajarea a hidrogenului din soluție de 1 M H₂SO₄ pe electrod de cupru, în absența / prezența a 0,05 mol L⁻¹ BA, la diferite temperaturi.

T (K)	fără BA			cu 0,05 mol L ⁻¹ BA		
	- b (mV dec ⁻¹)	1- α	i_0 (A m ⁻²)	- b (mV dec ⁻¹)	1- α	i_0 (A m ⁻²)
288	-	-	-	125	0,47	$5,33 \times 10^{-3}$
298	105	0,56	$2,17 \times 10^{-4}$	134	0,44	$2,38 \times 10^{-2}$
308	109	0,54	$7,13 \times 10^{-4}$	135	0,44	$3,84 \times 10^{-2}$
318	117	0,50	$2,66 \times 10^{-3}$	137	0,43	$6,27 \times 10^{-2}$
328	118	0,50	$6,75 \times 10^{-3}$	130	0,46	$7,79 \times 10^{-2}$

În conformitate cu teoria generală ce guvernează mecanismului de degajare al hidrogenului, temperatura influențează suprapotențialul de degajare a hidrogenului în două feluri. Pe de-o parte, creșterea temperaturii conduce la o

creștere a valorii pantei Tafel, corespunzătoare creșterii suprapotențialului catodic. Cu toate acestea, acest efect este mai puțin important și intervine odată cu creșterea semnificativă a densității de curent de schimb, astfel că, efectul global al temperaturii este de scăderea suprapotențialului de degajare a hidrogenului. De altfel, curbele de polarizare experimentale indică o scădere a suprapotențialului cu circa 150 mV când temperatura crește de la 288 la 328 K.

Analizând valorile parametrilor cinetici din tabelul 5.4, se poate observa că, în ambele cazuri (cu și fără BA), panta Tafel crește cu temperatura, în concordanță cu ecuația Butler-Volmer. Cu toate acestea, efectul temperaturii asupra valorii densității de curent de schimb este diferită. Astfel că, dacă la temperatura ambiantă, raportul dintre valorile densităților de curent de schimb, obținute în prezența și absența BA, este de aproximativ 100, acesta scade prin creșterea temperaturii la aproximativ 10.

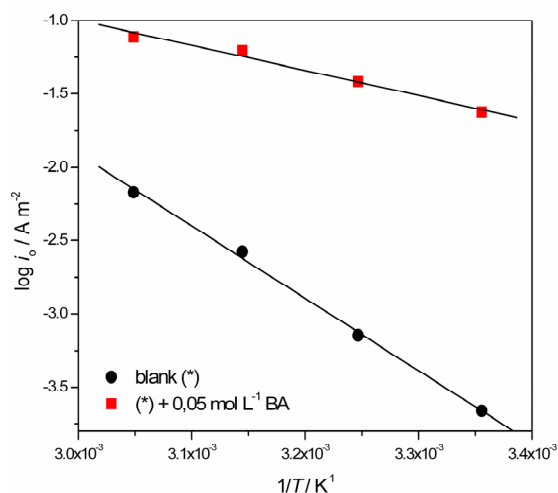


Fig. 5.7 Représentările Arrhenius pentru procesul de degajare a hidrogenului pe electrod de Cu în soluție H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ în absența (●) și prezența BA (■).

Cunoașterea valorilor densităților de curent de schimb permite, de asemenea, aproximarea energiei de activare a procesului de degajare a hidrogenului. Aproximarea acestui parametru cinetic se obține din dependența liniară a reprezentărilor Arrhenius, $\log|i_0| = f(T^{-1})$, conform relației:

$$E_a = -2,303 \cdot R \frac{\partial(\log i_0)}{\partial(T^{-1})} \quad (65)$$

Valorile calculate pentru energiile de activare obținute în lipsa respectiv în prezența a 0,05 mol L⁻¹ BA sunt de 94,5 kJ mol⁻¹ respectiv 33,0 kJ mol⁻¹. Scăderea energiei de activare indică faptul că procesul de degajare a hidrogenului se desfășoară mult mai ușor în prezența BA.

În vederea confirmării efectului catalitic al BA, s-au făcut determinări de spectroscopie de impedanță electrochimică. Spectrele de impedanță electrochimică obținute pentru procesul de degajare a hidrogenului pe electrod de cupru, în

prezența și absența unor cantități variate de BA, sunt date în figura 5.8. Spectrele au fost obținute pentru un potențial aplicat electrodului de -0,75 V vs. Ag,AgCl / KCl_{sat}, ales în regiunea de potențial unde guvernează dependența Tafel.

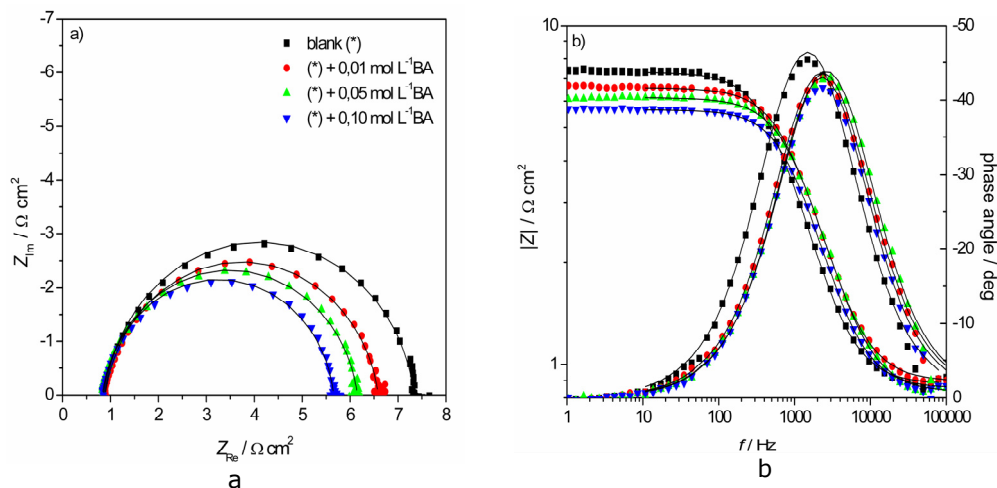


Fig. 5.8. Reprezentările Nyquist (a) și Bode (b) pentru procesul de degajare a hidrogenului pe electrod de Cu în soluție 1 M H₂SO₄ în absența și prezența BA.

Spectrele Nyquist arată prezența unui singur semicerc, atribuit etapei de transfer de sarcină, în timp ce spectrele Bode arată prezența unei singure constante de timp, indicând faptul că mecanismul procesului de degajare a hidrogenului este același, indiferent de prezența sau absența BA în soluția de electrolit. Efectul BA este de accelerare a procesului de degajare a hidrogenului, fapt ce reiese din scăderea rezistenței la transfer, așa cum se observă din descreșterea razei semicercului. Se poate constata că această descreștere este proporțională cu creșterea concentrației de BA.

Din moment ce procesul de degajare a hidrogenului este caracterizat de o singură constantă de timp, a fost propus un circuit electric echivalent simplu pentru modelarea datelor de impedanță. Acest circuit constă dintr-o conexiune în serie între rezistența soluției R_s cu o conexiune în paralel dintre capacitatea dublului strat C_{dl} și rezistența la transfer de sarcină R_{ct} . În acest model, capacitatea dublului strat este înlocuită de un element de fază constant CPE, ce descrie cu mai multă acuratețe impedanța electrozilor solizi. Impedanța acestui element CPE este descrisă de ecuația:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(j\omega)^n} \quad (66)$$

unde T - parametru proporțional cu capacitatea dublului strat, n - exponent cuprins între 0 și 1 ce descrie unghiul fazei constante al CPE.

Datele experimentale de impedanță au fost fitate după o procedură metodă neliniară complexă aplicată circuitului echivalent electric, valorile corespunzătoare fiind trecute în Tabelul 5.5.

Tabelul 5.5 – Valorile experimentale și erorile standard pentru parametrii circuitului electric echivalent ce definește procesul de degajare a hidrogenului pe electrod de cupru din soluție de H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ în prezența BA la diferite concentrații

BA (M)	R_s (Ω cm ²)	T (F cm ⁻² s ⁿ⁻¹)	n	R_{ct} (Ω cm ²)	χ^2	C_{dl} (F cm ⁻²)
0,00	0,9 (0,88%)	$9,81 \times 10^{-5}$ (5,81%)	0,92 (0,69%)	6,5 (0,86%)	$3,2 \times 10^{-3}$	$4,30 \times 10^{-5}$
0,01	0,9 (0,77%)	$7,63 \times 10^{-5}$ (5,40%)	0,91 (0,62%)	5,7 (0,71%)	$2,5 \times 10^{-3}$	$2,91 \times 10^{-5}$
0,05	0,8 (0,87%)	$7,22 \times 10^{-5}$ (6,00%)	0,91 (0,68%)	5,3 (0,77%)	$3,0 \times 10^{-3}$	$2,72 \times 10^{-5}$
0,10	0,9 (0,94%)	$7,10 \times 10^{-5}$ (7,08%)	0,93 (0,80%)	4,8 (0,89%)	$4,2 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-5}$

Pe baza rezultatelor prezentate în Tabelul 5.5, se poate deduce că benzilamina este adsorbită la interfața cupru – soluție de electrolit, fapt indicat de scăderea parametrului T și, în mod consecvent, de scăderea capacității dublului strat electric în prezența benzilaminei comparativ cu cea din soluția fără BA. Se așteaptă ca scăderea suprafeței de contact electrod – soluție de electrolit, iar datorită adsorbției BA să scadă viteza procesului de degajare a hidrogenului (corespunzător creșterii rezistenței la transfer). Cu toate acestea, efectul benzilaminei este opus celui așteptat, procesul de degajare al hidrogenului fiind accelerat în prezența BA, așa cum reiese și din scăderea rezistenței la transfer cu creșterea concentrației BA.

Rezultatele spectrelor de impedanță au demonstrat că BA participă în mod direct în mecanismul de degajare a hidrogenului, prin transportul protonilor din masa soluției la interfață.

V.3. Efectul catalitic al anilinei, derivaților *N*-substituiți ai anilinei și toluidinelor asupra procesului de degajare a hidrogenului din soluție de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹

Așa cum reiese din preambulul acestui capitol, depolarizarea corespunzătoare procesului de degajare a hidrogenului este influențată de natura aminei aromatice, sugerând o puternică dependență între structura aminei și efectul catalitic. Cel mai semnificativ efect a fost obținut pentru cazul toluidinelor. De exemplu, pentru un potențial al electrodului de -0,7 V, curentul catodic înregistrat în cazul folosirii *mT* este de peste 10 ori mai mare decât curent înregistrat în absența compusului organic.

La fel ca și în cazul benzilaminei, efectul catalitic al anilinei, derivaților *N*-substituiți ai acesteia respectiv al toluidinelor, a fost evidențiat de modificarea suprapotentialului de degajare a hidrogenului. O măsură calitativă a acestuia este dată de parametrii cinetici obținuți din reprezentarea grafică a dreptelor Tafel (figura 5.9).

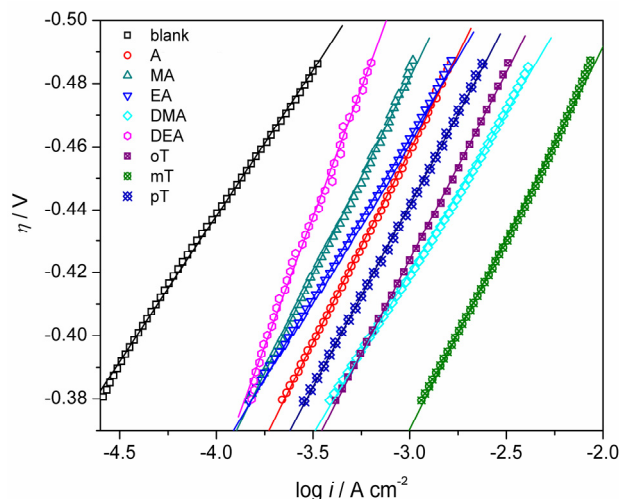


Fig. 5.9 Reprezentările Tafel a curbelor de polarizare obținute pe electrod de cupru în soluție de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, în prezența și absența aminelor

Parametrii cinetici calculați din regresia liniară a acestor drepte (panta Tafel b , densitatea de curent de schimb i_0 respectiv coeficientul de transfer de sarcină $1-\alpha$) sunt prezentați în Tabelul 5.6.

Tabelul 5.6. Parametrii cinetici pentru procesul de degajare a hidrogenului pe electrod de cupru din soluție de H₂SO₄ 0,5 M, și o concentrație de 10⁻⁴ mol L⁻¹ amină adăugată, la o temperatură de 25°C.

Amine adăugate	$-b$ [mV dec ⁻¹]	$1-\alpha$	i_0 [A m ⁻²]
-	90	0,64	$2,01 \times 10^{-5}$
A	122	0,48	$2,85 \times 10^{-3}$
MA	105	0,56	$6,53 \times 10^{-4}$
EA	102	0,58	$6,80 \times 10^{-4}$
DMA	103	0,58	$7,63 \times 10^{-4}$
DEA	128	0,46	$1,91 \times 10^{-3}$
<i>oT</i>	119	0,50	$2,70 \times 10^{-3}$
<i>mT</i>	121	0,50	$2,81 \times 10^{-3}$
<i>pT</i>	114	0,51	$1,51 \times 10^{-3}$

Scăderea coeficientului catodic de transfer de sarcină în prezența aminelor aromatice sugerează că planul unde are loc transferul de sarcină (planul Helmholtz interior), este mai departe de suprafața electrodului, situație plauzibilă dacă luăm în considerare faptul că ionii de aril-amoniu participanți în etapa determinantă de viteză a procesului sunt mai voluminoși decât ionii hidroniu. Cu alte cuvinte, în prezența aminelor fracțiunea suprapotențialului catodic folosit la accelerarea procesului de degajare a hidrogenului, este mai mică. Acest efect cinetic nefavorabil este compensat de creșterea densității de curent i_0 , datorat creșterii concentrației protonilor la interfața electrodului, fapt ce conduce accelerarea procesului de

degajare a hidrogenului. Demn de remarcat este faptul că influența aminelor asupra densității de curent de schimb este mai pronunțată decât asupra scăderii coeficientului de transfer de sarcină. Cu toate acestea, modul în care aminele influențează procesul de degajare a hidrogenului este mai degrabă complex, din moment ce activitatea catalitică nu depinde numai de concentrația și / sau proprietățile moleculare ale aminei, ci și de gradul de acoperire a suprafeței și aspectul energetic asociat adsorbției aminei la interfața electrod – soluție de electrolit. Este de așteptat ca anilina, amina cu cel mai mic volum molecular din cele luate în studiu, să asigure cea mai mare concentrație de ioni aril-amoniu la interfață, cel puțin la concentrația corespunzătoare unui grad de acoperire egal cu 1. Într-adevăr, adăosul a 10⁻⁴ mol L⁻¹ anilină în soluția de acid sulfuric a condus la creșterea densității de curent de schimb cu două ordine de mărime. Efectul este mai puțin pronunțat în cazul compușilor *N*-substituiți ai anilinei, cu excepția DEA, unde adsorbția este influențată de împedirea sterică a grupărilor etil. O influență similară celei date de anilină se observă în cazul folosirii *p*T, explicată prin faptul că gruparea amino nu este blocată de niciun alt substituent, cu toate că gruparea metil, prin efectul electronic inductiv ce determină scăderea valorii dipol momentului, determină scăderea valorii densității de curent de schimb. În mod adițional, suprafața de acoperire a electrodului de moleculele de *p*T (normală pe direcția dipol momentului [124, 125]) este aceeași cu cea a anilinei. Un efect pronunțat asupra densității de curent de schimb se observă și în cazul *o*T și *m*T, ce poate fi explicat datorită valorilor diferite ale energiei de adsorbție și de asemenea datorită efectului inductiv al grupărilor metil, care sunt mai apropiate de centrul de reacție decât în cazul *p*T.

Unul din parametrii critici ce influențează cinetica corespunzătoare procesului de degajare a hidrogenului, o reprezintă concentrația aminei din soluția de electrolit, așa cum s-a arătat pentru cazul benzilamiei. În vederea determinării acestei influențe, în continuare este exemplificat cazul folosirii ca acceleratori de reacție a *m*T. Influența concentrației *m*T asupra suprapotențialului catodic, alături de reprezentările Tafel corespunzătoare, poate fi observată din figura 5.10.

Curbele de polarizare prezentate în figura 5.10a arată că efectul catalitic al *m*T depinde de concentrația acesteia din soluția de electrolit, creșterea concentrației determinând o creștere a depolarizării procesului catodic. Se observă, de exemplu, că la o densitate de curent catodic de 80 A m⁻², depolarizarea este de circa 50 mV când concentrația *m*T este crescută de la 10⁻⁴ la 5 × 10⁻³ mol L⁻¹ amină.

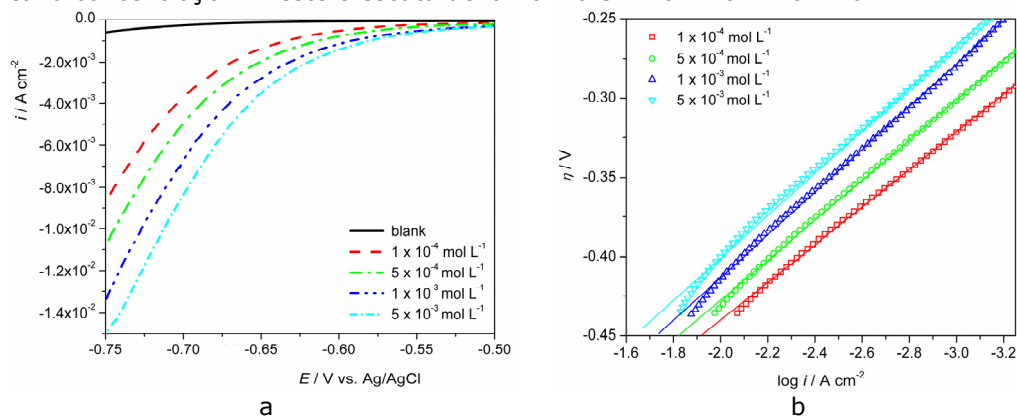


Fig. 5.10 Curbe de polarizare (a) respectiv reprezentările Tafel corespunzătoare (b) pe electrod de cupru în soluție de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, în prezența și absența *m*T.

Parametrii cinetici rezultați în urma fitărilor dreptelor Tafel, sunt trecuți în Tabelul 5.7.

Tabelul 5.7. Parametrii cinetici pentru procesul de degajare a hidrogenului din soluție de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ pe electrod de cupru, în prezența *mT*, la diferite concentrații ale acesteia

<i>mT</i> (mol L ⁻¹)	- <i>b</i> (mV dec ⁻¹)	1- α	<i>i</i> ₀ (A m ⁻²)
0	90	0,60	2,01 x 10 ⁻⁵
1 x 10 ⁻⁴	121	0,50	2,81 x 10 ⁻³
5 x 10 ⁻⁴	124	0,48	4,24 x 10 ⁻²
1 x 10 ⁻³	131	0,45	6,62 x 10 ⁻²
5 x 10 ⁻³	138	0,43	8,25 x 10 ⁻²

Se poate observa din datele experimentale prezentate în Tabelul 5.7 că valoarea absolută a pantei Tafel crește cu creșterea concentrației *mT* și, în mod corespunzător, are loc scăderea coeficientului catodic de transfer de sarcină. Cu toate acestea, efectul cel mai important la creșterea concentrației aminei, îl constituie creșterea densității de curent catodic. De exemplu, adaosul a 5 x 10⁻³ mol L⁻¹ *mT* în soluția de electrolit a produs o creștere a densității de curent de circa trei ordine de mărime față de cea obținută din soluția de electrolit suport.

Așa cum era de așteptat, suprapotențialul de degajare a hidrogenului din soluții acide, scade drastic cu creșterea temperaturii soluției de electrolit (figura 5.11a). Același efect se observă și în cazul adăugării în soluția de electrolit a *mT* (figura 6.11b), din moment ce intensificarea agitării termice favorizează transportul ionilor 3-metil-fenilamoniu (forma sub care se găsește *mT* în soluție acidă) din masa soluție la interfață și a moleculelor neutre de la interfață înapoi în masa soluției, unde sunt protonate din nou.

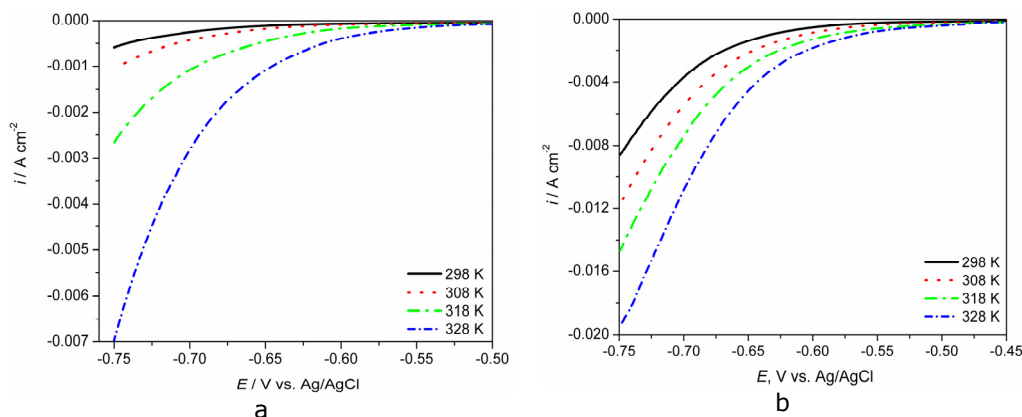


Fig. 5.11 Curbe de polarizare caracteristice influenței temperaturii soluției suport pentru procesul de degajare a H₂ pe electrod de cupru din soluție de 0,5 M H₂SO₄, în absența (a) și prezența *mT* (b).

Reprezentările Tafel corespunzătoare sunt date în figura 5.12 iar parametrii cinetici calculați pentru procesul de degajare a hidrogenului în prezența și absența *mT*, funcție de temperatura soluției de electrolit, sunt dați în Tabelul 5.8.

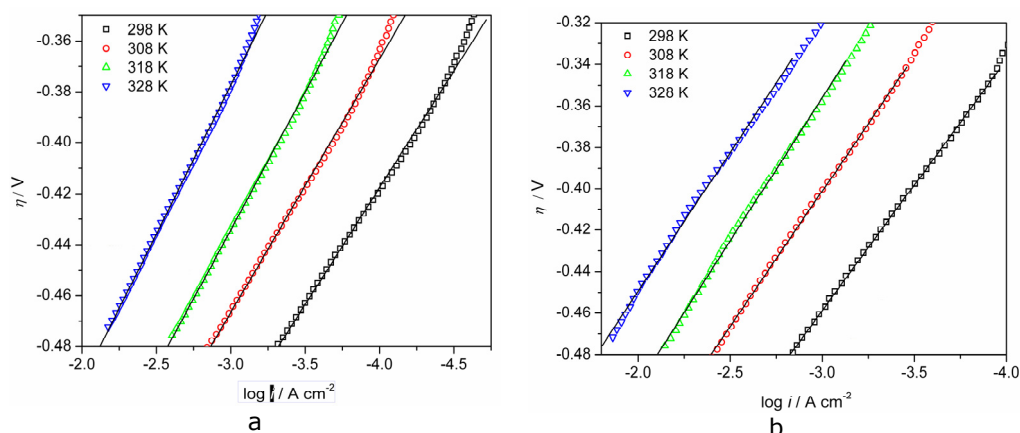


Fig. 5.12 Reprezentările Tafel corespunzătoare curbelor de polarizare caracteristice influenței temperaturii soluției suport pentru procesul de degajare a H₂ pe electrod de cupru din soluție de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, în absența (a) și prezența *mT* (b).

Tabelul 5.8. Parametrii cinetici pentru procesul de degajare a hidrogenului din soluție de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ pe electrod de cupru, în absența / prezența a 10⁻⁴ mol L⁻¹ *mT*, la diferite temperaturi.

<i>T</i> (K)	fără <i>mT</i>			cu 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ <i>mT</i>		
	<i>-b</i> (mV dec ⁻¹)	1- <i>a</i>	<i>i</i> ₀ (A cm ⁻²)	<i>-b</i> (mV dec ⁻¹) ₁	1- <i>a</i>	<i>i</i> ₀ (A cm ⁻²)
298	90	0,64	2,01 × 10 ⁻⁵	121	0,50	2,81 × 10 ⁻³
308	96	0,60	1,40 × 10 ⁻⁴	130	0,50	8,08 × 10 ⁻³
318	106	0,55	7,70 × 10 ⁻⁴	132	0,48	2,59 × 10 ⁻²
328	116	0,51	5,62 × 10 ⁻³	134	0,47	4,46 × 10 ⁻²

Pentru o înțelegere în ansamblu a efectului catalitic pe care aminele luate în studiu îl au asupra procesului de degajare a hidrogenului din soluție de acid sulfuric, pe electrod de cupru, parametrii cinetici corespunzători influenței concentrației aminei respectiv a temperaturii soluției de electrolit suport au fost determinați în același mod cu parametrii cinetici ai *mT*, și sunt prezentați în Tabelul 5.9 respectiv Tabelul 5.10.

Tabelul 5.9. Parametrii cinetici pentru procesul de degajare a hidrogenului din soluție de 0,5 M H₂SO₄ pe electrod de cupru, în prezența a diferite concentrații de amine aromatice, la 25°C.

	Conc [M]	A	MA	EA	DMA	DEA	αT	ρT
$-b_r$, mV dec ⁻¹	10 ⁻⁴	122	105	102	103	128	119	114
	5·10 ⁻⁴	132	112	104	111	136	121	118
	10 ⁻³	134	115	115	118	138	130	124
	5·10 ⁻³	138	114	123	131	144	138	130
1- α	10 ⁻⁴	0,48	0,56	0,58	0,58	0,46	0,50	0,51
	5·10 ⁻⁴	0,45	0,53	0,57	0,53	0,43	0,49	0,50
	10 ⁻³	0,44	0,51	0,51	0,50	0,43	0,45	0,48
	5·10 ⁻³	0,43	0,51	0,48	0,45	0,41	0,43	0,45
i_{or} , A m ⁻²	10 ⁻⁴	2,85 · 10 ⁻³	6,53 · 10 ⁻⁴	6,80 · 10 ⁻⁴	7,63 · 10 ⁻⁴	1,91 · 10 ⁻³	2,70 · 10 ⁻³	1,51 · 10 ⁻³
	5·10 ⁻⁴	1,16 · 10 ⁻²	8,79 · 10 ⁻⁴	1,23 · 10 ⁻³	1,10 · 10 ⁻³	3,97 · 10 ⁻³	4,77 · 10 ⁻³	2,37 · 10 ⁻³
	10 ⁻³	2,66 · 10 ⁻²	1,71 · 10 ⁻³	2,50 · 10 ⁻³	3,60 · 10 ⁻³	4,62 · 10 ⁻³	7,98 · 10 ⁻³	3,74 · 10 ⁻³
	5·10 ⁻³	3,41 · 10 ⁻²	2,53 · 10 ⁻³	3,74 · 10 ⁻³	9,07 · 10 ⁻³	8,30 · 10 ⁻³	10,3 · 10 ⁻³	7,13 · 10 ⁻³

Tabelul 5.10. Parametrii cinetici pentru procesul de degajarea a hidrogenului din soluție de 0,5 M H₂SO₄ pe electrod de cupru, în prezența a 10⁻⁴ mol L⁻¹ amine aromatice, la diferite temperaturi a electrolitului suport.

	T [K]	A	MA	EA	DMA	DEA	αT	ρT
$-b_r$, mV dec ⁻¹	298	122	105	102	103	128	119	114
	308	130	114	108	112	131	121	132
	318	138	118	115	124	138	127	134
	328	142	125	128	136	143	141	136
1- α	298	0,48	0,56	0,58	0,58	0,46	0,50	0,51
	308	0,47	0,53	0,55	0,53	0,45	0,49	0,47
	318	0,46	0,53	0,51	0,48	0,43	0,46	0,44
	328	0,46	0,52	0,46	0,43	0,41	0,42	0,43
i_{or} , A m ⁻²	298	2,85·10 ⁻³	6,53 · 10 ⁻⁴	6,80 · 10 ⁻⁴	7,63 · 10 ⁻⁴	1,91 · 10 ⁻³	2,70 · 10 ⁻³	1,51 · 10 ⁻³
	308	1,00 · 10 ⁻²	1,08 · 10 ⁻³	1,87 · 10 ⁻³	1,87 · 10 ⁻³	2,92 · 10 ⁻³	3,31 · 10 ⁻³	3,05 · 10 ⁻³
	318	2,27 · 10 ⁻²	2,58 · 10 ⁻³	2,73 · 10 ⁻³	4,37 · 10 ⁻³	4,10 · 10 ⁻³	4,27 · 10 ⁻³	4,07 · 10 ⁻³
	328	4,16 · 10 ⁻²	2,86 · 10 ⁻³	3,72 · 10 ⁻³	5,07 · 10 ⁻³	5,53 · 10 ⁻³	5,32 · 10 ⁻³	4,82 · 10 ⁻³

Efectul catalitic al acestor amine ca purtători de protoni în reacția de degajare a hidrogenului pe electrod de cupru, la fel ca în cazul benzilaminei, a fost confirmat și de măsurătorile de spectroscopie de impedanță electrochimică. Spectrele de impedanță electrochimică, prezentate în figura 5.13, au fost înregistrate pentru un potențial al electrodului de -0,7 V vs Ag,AgCl / KCl_{sat} și modelate după un circuit electric echivalent simplu (prezentat în interiorul figurii 5.13).

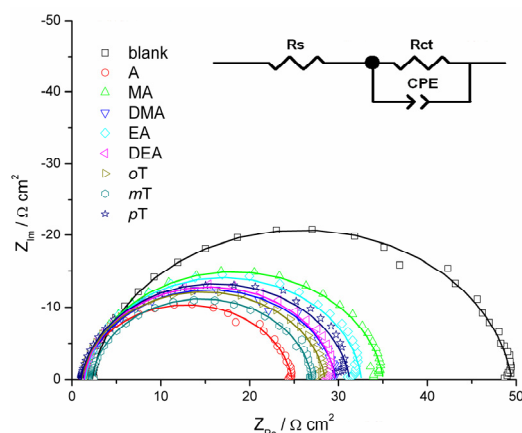


Fig. 5.13. Reprezentarea grafică a spectrelor de impedanță caracteristice procesului de degajare a H₂ pe electrod de cupru din soluție de 0,5 M H₂SO₄, în absența și prezența aminelor aromatice.

Spectrele Nyquist arată prezența unui singur semicerc, ușor deformat, atribuit etapei de transfer de sarcină, al cărui diametru depinde de natura aminei aromatice. Circuitul electric echivalent este realizat din rezistența soluției R_s aflată în serie cu un circuit format din rezistența la transfer de sarcină R_{ct} aflată, la rândul ei, în paralel cu capacitatea dublului strat electric, care, în acest caz, este înlocuită de un element cu fază constantă CPE , ce descrie deviația de la comportamentul ideal, caracteristică electrozilor solizi.

Toate datele experimentale, fitate după o procedură neliniară complexă la circuitul electric echivalent, sunt prezentate în Tabelul 5.11 alături de erorile standard ale acestora.

Tabelul 5.11. Valorile experimentale și erorile standard pentru parametrii circuitului electric echivalent ce definește procesul de degajare a hidrogenului pe electrod de cupru din soluție de 0,5 M H₂SO₄ în prezența a 10^{-4} mol L⁻¹ amină aromatică.

	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	T ($\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$)	n	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} (F cm^{-2})	χ^2
-	2,3 (0,44 %)	$4,75 \cdot 10^{-5}$ (2,08 %)	0,92 (0,27 %)	47,2 (0,38 %)	$2,14 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
A	1,1 (0,44 %)	$9,49 \cdot 10^{-5}$ (2,07 %)	0,92 (0,27 %)	23,6 (0,38 %)	$4,26 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
MA	1,4 (0,33 %)	$7,51 \cdot 10^{-5}$ (1,30 %)	0,92 (0,17 %)	33,7 (0,25 %)	$3,37 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
EA	1,3 (0,34 %)	$8,10 \cdot 10^{-5}$ (1,38 %)	0,91 (0,18 %)	32,5 (0,25 %)	$3,18 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$
DMA	1,5 (0,39 %)	$5,38 \cdot 10^{-5}$ (1,73 %)	0,94 (0,22 %)	31,1 (0,30 %)	$2,94 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$
DEA	1,4 (0,39 %)	$5,91 \cdot 10^{-5}$ (1,73 %)	0,94 (0,22 %)	28,2 (0,30 %)	$3,23 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$
oT	1,1 (0,32 %)	$9,20 \cdot 10^{-5}$ (1,33 %)	0,92 (0,17 %)	27,4 (0,26 %)	$4,12 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$
mT	2,2 (0,56 %)	$3,99 \cdot 10^{-5}$ (3,26 %)	0,93 (0,40 %)	24,8 (0,46 %)	$4,13 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
pT	1,0 (0,51 %)	$8,53 \cdot 10^{-5}$ (1,95 %)	0,92 (0,25 %)	30,2 (0,40 %)	$3,77 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$

Valorile experimentale obținute pentru elementele circuitului electric echivalent prin modelarea datelor de impedanță, au confirmat efectul catalitic al acestor amine asupra procesului studiat. Chiar dacă aminele sunt adsorbite în stratul Helmholtz interior, se pot observa doar mici modificări a capacității dublului strat. Efectul cel mai pronunțat este observat în cazul rezistenței la transfer de sarcină. La modul general, adaosul aminelor aromatice în soluția de electrolit determină scăderea rezistenței la transfer de sarcină, arătând că procesul de degajare a hidrogenului este intensificat de prezența acestor compuși în soluția de electrolit; aminele protonate se comportă ca și „purători de protoni” accelerând procesul de degajare a hidrogenului. Rezistența la transfer de sarcină scade în ordinea: soluția de bază > MA > DMA > pT > EA > DEA > oT > A > mT, în concordanță cu ordinea valorilor densităților de curent de schimb.

Concluzii generale

Înlocuirea aluminiului cu cupru electrodepus, a revigorat investigațiile asupra procesului de depunere catodică a acestui metal. Studiul procesului de depunere catodică a cuprului își menține actualitatea datorită cerințelor industriei electronice de obținere a unor filme metalice pe plăcile de circuite cu caracteristici superioare: filme netede, compacte și aderente, conductibilitate electrică ridicată.

Este cunoscut faptul că acest tip de film metalic se obține doar în prezența unor agenți de nivelare – inhibare, majoritatea compuși organici. Aceștia se adsorb la interfața metal – soluție de electrolit influențând atât procesul cinetic de reducere a ionilor Cu(II), cât și procesul de cristalizare a cuprului prin inhibarea electrodepunerii zonale a acestuia. Acest proces apare ca rezultat al unei ecranării locale a metalului de către moleculele organice.

Depozite cristaline netede, compacte și aderente au fost obținute din băi acide de cuprare în prezența tioureei. Unul dintre motivele pentru care tioureea trebuie înlocuită cu alți compuși organici îl reprezintă volumul molecular relativ mic al acesteia, datorită căruia, în timpul procesului electrochimic, molecula de tiouree este încastrată în depozitul catodic. Prezența atomului de sulf în substratul depus, nu afectează semnificativ proprietățile mecanice, dar determină o scădere considerabilă a conductivității electroce, chiar și la concentrații scăzute ale sulfului, prin formarea speciei insolubile CuS. De asemenea, compusul oxidat al tioureei (disulfid formamidina) formează diverși complecși cu ionii de cupru, influențând în mod direct întregul proces de electrodepunere.

Ținând cont de cele relatate mai sus, cercetările noastre au fost focusate către alți compuși organici care să aibă aceleași proprietăți inhibitoare ale tioureei, dar care să nu prezinte dezavantajele acesteia. Având în vedere faptul că o serie de compuși organici care conțin atomi de N în moleculă nu formează complecși stabili Cu(II), ne-am orientat spre folosirea ca agenți de nivelare compuși aromatici de tipul aminelor, anume: benzilamina, anilina, *N*-metilanilina, *N*-etilnilina, *N,N*-dimetilanilina, *N,N*-dietilanilina, *o*-toluidina, *m*-toluidina respectiv *p*-toluidina.

Informații asupra comportării aminelor la interfața metal – soluția de electrolit au fost obținute prin modelare moleculară. Metode computaționale au fost folosite pentru a determina afinitatea față de protoni a acestor compuși, având în vedere faptul că în băile cu electrolit acid aminele se găsesc sub forma ionului de amoniu $R - NH_3^+$.

Proprietățile moleculelor relevante pentru capacitatea de adsorbție a acestor amine la interfața metal – soluție de electrolit sunt dipolul momentului, suprafața de acoperire respectiv volumul molecular. Acești parametri au fost calculați cu ajutorul unui program Firefly care se bazează pe optimizarea geometriei moleculei organice. Din analiza valorilor mari ale dipol momentului obținute pentru cazul moleculelor protonate față de cele neprotonate s-a constatat nu numai o adsorbție a substratului organic ci și o orientare netă a cationului la interfață cu gruparea $-NH_3^+$ către electrod, favorizând astfel transferul de sarcină. Datorită adsorbției puternice a ionilor $R - NH_3^+$, precum și datorită faptului că dipolul momentului moleculei neutre are o valoare mult scăzută față de dipol momentului moleculei protonate, desorbția moleculelor neutre de la interfața cupru – soluție de electrolit și trecerea acestora în masa soluției, este un proces rapid.

Modificarea acestor condiții a fost asigurată de folosirea unui electrod disc rotitor. Astfel s-a constatat că la polarizarea catodică a electrodului, odată cu creșterea vitezei de rotație, a rezultat dispariția picului de oxidare a H_{ads} , fără o modificare a procesului de formare și degajare a H_2 . Motivul pentru care nu s-a mai înregistrat picul de oxidare a H_{ads} , s-a datorat faptului că toate moleculele de H_2 de pe suprafața electrodului au părăsit sistemul.

Curbele de polarizare trasate pe electrodul de Pt au arătat că aminele suferă un proces de oxidare la potențiale apropiate de + 1 V vs Ag/AgCl datorită faptului că pe Pt suprapotențialul de degajare a O_2 este foarte mare. De asemenea se poate constata că aminele studiate nu pot fi reduse catodic, condiții în care, în procesul de depunere a Cu din băi acide aminele nu vor suferi transformări nici la catod, nici la anod întrucât potențialul anozilor nu poate fi deplasat spre valori suficient de pozitive fiind stopat de ionizarea cuprului metalic.

Întrucât reproductibilitatea curbelor potențiodinamice este limitată, a fost necesară trasarea voltamogramelor care să reflecte comportarea electrochimică a cuprului în condițiile reale în care s-a făcut studiul asupra efectelor de inhibare / nivelare ale compușilor organici selectați. Rezultatele obținute referitoare la comportarea electrochimică a cuprului sunt raportate la cele semnalate în literatura de specialitate.

Polarizarea anodică a Cu în soluție de H_2SO_4 a arătat că odată cu deplasarea potențialului spre valori mai pozitive față de potențialul corespunzător curentului zero se înregistrează o creștere pronunțată a curentului determinat de ionizarea Cu la Cu^{2+} , creștere urmată de proces de inhibare datorat formării pe suprafața metalului a unui strat pasivator de Cu_2SO_4 (la interior – aflat în contact cu suprafața electrodului) / $CuSO_4$ (la exterior – aflat în contact cu soluția de electrolit). Un detaliu interesant al curbei de polarizare îl reprezintă apariția unui pic anodic, mai puțin pronunțat, dar perfect reproductibil, datorat faptului că, la micșorarea polarizării anodice, stratul de pasivare începe să se dizolve. În momentul în care cuprul metalic ajunge din nou în contact cu soluția de electrolit, curentul înregistrează o ușoară creștere, după care începe să scadă rapid întrucât potențialul este deplasat spre valoarea de echilibru.

Polarizarea catodică a scos în evidență apariția a două picuri catodice foarte apropiate, de intensitate redusă, datorate dizolvării stratului pasivator și reducerii speciilor Cu(I) și Cu(II) de la suprafața metalului. Faptul că picurile catodice s-au dovedit a fi mult mai puțin intense decât picul anodic de formare a oxizilor de Cu, atestă că stratul pasivator se dizolvă fizic în soluția de electrolit, iar cea mai mare parte dintre speciile oxidate dizolvate difuzează în masa soluției. La potențiale mai negative, începe procesul de degajare a hidrogenului.

În vederea identificării aminelor cu efectul inhibitor cel mai pregnant în procesul de electrodepunere a cuprului din soluții de electrolit acide, a fost studiată influența acestora prin voltametrie liniară și ciclică. Stabilirea condițiilor optime de detaliere a efectului aminelor pe care acestea îl au asupra procesului catodic de formare a unor depozite metalice de cupru, constă în caracterizarea inițială a procesului de reducere a ionilor Cu^{2+} , în absența oricărui aditiv. Analiza curbelor de polarizare scoate în evidență faptul că agentul inhibitor nu suferă transformări de natură chimică, ci doar influențează desfășurarea procesului catodic de depunere a cuprului. Deoarece în mediu acid aminele sunt protonate, polarizarea catodică va favoriza adsorbția substratului organic în detrimentul ionilor de Cu^{2+} , motiv pentru care curentul de pic atribuit depunerii cuprului metalic scade la introducerea compusului organic.

Creșterea concentrației aminei a determinat o creștere a polarizării electrodului. Totodată s-a constatat o micșorare a curentului de pic, care este cu atât mai pronunțată cu cât concentrația aminei este mai mare, fapt care se datorează creșterii suprafeței ecranate de moleculele agentului de nivelare. Reprezentanțele grafice au arătat că suprapotențialul catodic crește în mod diferit, funcție de natura adaosului organic, odată cu creșterea concentrației acestuia, dar și cu creșterea volumului corespunzător a compușilor organici.

Un parametru care influențează procesul global de depunere a Cu este coeficientul de transfer de masă. Scăderea valorii acestuia, de la aproximativ 10^{-5} cm s^{-1} (valoare obținută în absența aditivilor) la valori de ordinul 10^{-6} cm s^{-1} (în prezența aminelor), a fost atribuită adsorbției moleculelor organice și modificării atât a naturii soluției de electrolit (prin modificarea densității, vâscozității și a coeficientului de difuzie), cât și a transportului soluției la interfața electrodului, dar mai ales a modificării geometriei electrodului.

O altă observație constatată la adăugarea aminelor în soluția de electrolit a constat în modificarea gradului de acoperire a electrodului cu substrat organic, când s-a constatat că, cel mai mic grad de acoperire se înregistrează în cazul folosirii a 0,5 mL L^{-1} benzilamină iar cel mai mare în cazul folosirii a 3,0 mL L^{-1} *o*-toluidină, gradul de acoperire θ crescând aproape liniar cu concentrația aminei studiate. Determinarea gradului de acoperire s-a făcut ținând cont de faptul că la polarizarea catodică, adaosul aminelor în soluția de electrolit determină modificarea suprapotențialului catodic (creșterea acestuia) datorită ecranării zonale a suprafeței electrodului prin adsorbția moleculelor aminelor. În acest mod a fost evidențiată o scădere a coeficientului de difuzie a ionilor Cu^{2+} la adăugarea aminelor în soluția de electrolit, mai pronunțată în cazul folosirii aminelor cu grad de acoperire al suprafeței mai mare.

Unul dintre parametrii care caracterizează cinetica procesului de reducere a ionilor de Cu^{2+} la Cu metalic controlat de etapa de transport a ionilor Cu^{2+} la electrod este grosimea stratului de difuzie. Prezența aminelor în soluția de electrolit a coincis cu scăderea curentului catodic în momentul aplicării treptei de potențial, urmare a scăderii concentrației ionilor de Cu^{2+} de la interfața electrodului, datorată în mod corespunzător adsorbției ionilor $R - \text{NH}_3^+$.

În vederea confirmării parametrilor determinați din date voltametrice, procesul catodic a fost studiat și prin spectroscopie de impedanță electrochimică. Modelarea spectrelor de impedanță s-a realizat pe baza circuitului electric echivalent, constând din rezistența ohmică a soluției R_s , în serie cu un subcircuit format dintr-un element cu fază constantă CPE, conectat în paralel cu rezistența la transfer de sarcină R_{ts} și un element de difuzie Warburg. Elementul cu fază constantă descrie deviația de la comportarea capacitivă ideală și este definit prin intermediul a doi parametri, T care este proporțional cu capacitatea dublului strat și n un exponent cu valori cuprinse între 0 și 1 ce descrie (abaterea de la comportarea capacitivă) unghiul de fază al CPE. Elementul de difuzie Warburg este definit cu ajutorul a trei parametri, $W-R$ rezistența Warburg la difuziune, $W-T$ constanta de timp a difuziunii și $W-P$ un exponent a cărui valoare este 0,5 pentru o valoare finită a grosimii stratului de difuziune. S-a constatat că adaosul compușilor organici în soluția de electrolit coincide cu adsorbția acestora la suprafața electrodului de cupru, fenomen indicat de scăderea parametrului capacitiv T și de creșterea valorilor rezistenței la transfer de sarcină R_{ts} . În conformitate cu legea lui Fick, densitatea fluxului de ioni ce ajunge la interfața electrodului este dată de difuzia ionilor și conductivitatea acestora. Singurul mod de transport al ionilor la interfața

electrodului este difuzia, datorită diferențelor dintre potențialele chimice, curentul faradaic fiind funcție de radicalul frecvenței unghiulare. Acest tip de dependență este similar dependenței curentului ce trece prin elementul Warburg (elementul impedanței Warburg este rezultatul legii a II-a a lui Fick).

Caracterizarea morfologică și structurală a depunerilor de Cu s-a făcut prin microscopie electronică de scanning cuplată cu EDAX și prin analize FTIR. Așa cum era de așteptat, se constată că la adăugarea substratului organic în soluția de electrolit are loc scăderea dimensiunilor particulelor metalice depuse la catod. Acest fenomen corespunde electroadsorbției moleculelor organice, deja încărcate cu sarcini pozitive datorită protonării în mediul electrolitic, pe microvârfurile de la suprafața catodică, acele zone în care densitățile de curent sunt maxime. În urma adsorbției moleculelor organice, ionii de Cu^{2+} nu se pot reduce decât în zonele rămase neacoperite. Analiza hărților chimice FTIR a scos în evidență faptul că acești compuși organici influențează formarea straturilor metalice, dar nu și compoziția acestora. S-a constatat că, la fel ca și în cazul analizelor EDAX, substraturile metalice obținute în prezența acestor amine, nu conțin niciun fel de urme organice.

Studiul influenței aminelor aromatice asupra proceselor catodice a relevat faptul că aceste substanțe influențează viteza reacției de degajare a hidrogenului.

Mecanismul propus pentru reacția de degajare a hidrogenului presupune defășurarea a trei etape consecutive, în care prima etapă e lentă, următoarele desfășurându-se la echilibru.

Parametrii cinetici corespunzători procesului de degajare a hidrogenului au fost determinați prin metoda Tafel, când s-a constatat că, de exemplu, valoarea pantei Tafel obținută în absența benzilaminei de $-106 \text{ mV decada}^{-1}$, a fost mai mică decât valoarea teoretică ($-118 \text{ mV decada}^{-1}$) corespunzătoare unui mecanism de degajare a hidrogenului din soluții acide, datorită faptului că procesul determinant îl constituie reacția lentă. Din analiza valorilor parametrilor cinetici, s-a putut observa că, în ambele cazuri (cu și fără adaos organic), panta Tafel crește cu temperatura, în concordanță cu ecuația Butler-Volmer. Cu toate acestea, efectul temperaturii asupra valorii densității de curent de schimb este diferită; acesta scade prin creșterea temperaturii.

Datele cinetice au fost de asemenea confirmate prin spectroscopie de impedanță electrochimică. Pe baza rezultatelor obținute, s-a dedus că aminele sunt adsorbite la interfața cupru – soluție de electrolit. S-a constatat că, prin adsorbția aminelor scăderea suprafeței de contact electrod – soluție de electrolit a avut loc o accelerare a procesului de degajare al hidrogenului, demonstrând că aminele participă în mod direct în mecanismul de degajare a hidrogenului, prin transportul protonilor din masa soluției la interfață.

Se poate astfel aprecia perspectiva extinderii acestor studii asupra altor compuși organici și materiale catodice. Astfel de efecte catalitice ar permite scăderea energiei specifice consumate într-un astfel de proces. De asemenea, perspectivele studierii acestor compuși ca inhibitori ai procesului de depunere catodică a cuprului, constau în perfecționarea unei rețete practice de depunere a cuprului și încercarea aplicării acesteia în domeniul fabricării de circuite imprimate.

BIBLIOGRAFIE

1. S. Soualmi, L. Ignatovich, E. Lukevics, A. Ourari, V. Jouikov, *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 693, p. 1346 – 1352, 2008.
2. W. Mehl, J.O'M. Bockris, *J. Chem. Phys.*, vol. 27, p. 818, 1957.
3. E. Mattsson, J.O'M Bockris, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1586-1602.
4. N.F. Mott, R.J. Watts-Tobin, *Electrochimica Acta*, vol. 4, p. 79, 1961.
5. K.O. Kvashinina, S.M. Butorin, A. Modin, I. Soroka, M. Marcellini, J.-H. Guo, L. Werme, J. Nordgren, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, 226002 - 226015, 2007.
6. H.H. Abdel-Rahman, A.M. Ahmed, A.A. Harfoush, A.H.E. Moustafa, *Hydrometallurgy*, vol. 104, p. 169 – 177, 2010.
7. Y. Nuhoglu, E. Malkoc, *Biosurce Technology*, vol. 100, p. 2375 – 2380, 2009.
8. N. Vaszcisin, *Introducere in Electrochimie*, Editura Politehnica, Timisoara, 2009
9. A.H. Moreira, A.V. Benedetti, P.L. Cabot, P.T.A. Sumodjo, *Electrochimica Acta*, vol. 38 (7), p. 981 – 987, 1993.
10. E. Mattson, J.O'M. Bockris, *Trans. Faraday Society*, vol. 44, p. 1956, 1959.
11. M.L. Elias, *Metall progress*, vol. 36, 1981.
12. V. Maurice, H.H. Strehblow, P. Marcus, *The Electrochemical Society Proc. Series*, 1998.
13. M.P. Sanchez, M. Barrera, S. Gonzalez, R.M. Souto, *Electrochimica Acta*, vol. 35 (9), p. 1337 – 1343, 1990.
14. M.R.G. Chialvo, R.C. Salvarezza, D. Vasquez Moll, A.J. Arvia, *Electrochimica Acta*, vol. 30, p. 1501, 1985.
15. B.-S. Kim, T. Piao, S.N. Hoier, S.-M. Park, *Corrosion Science*, vol. 37 (4), p. 557 – 570, 1995.
16. S.M. Abd El Haleem, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 117, p. 309 – 319, 1981.
17. S. Aksu, F.M. Doyle, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 149 (7), B340 – B347, 2002.
18. G.-D. Zhou, H. Shao, B.-H. Loo, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 421, p. 129 – 135, 1997.
19. J.G. Becerra, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, vol. 33 (5), p. 613 – 621, 1988.
20. A. Survila, A. Surviliene, S. Kanapeckaite, J. Budiene, P. Kalinauskas, G. Stalnionis, A Sudavicius, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 585, p. 221 – 229, 2005.
21. J. Eskhult, C. Ulrich, F. Bjorefors, L. Nyholm, *Electrochimica Acta*, vol. 53, p. 2188 – 2197, 2008.
22. A.M.S. El Din, F.M.A. El Wahab, *Electrochimica Acta*, vol. 9, p. 113 – 121, 1964.
23. D.W. Shoesmith, S. Sunder, M.G. Bailey, G.J. Wallace, F.W. Stanchell, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 143, p. 153 – 165, 1983.
24. Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic data bases. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Research Center for Deep Geological Environments, Naoto TAKENO, 2005.

25. Pourbaix diagrams for the system copper-chlorine at 5–100 °C. Björn Beverskog Studsvik Material AB, Ignasi Puigdomenech Studsvik Eco & Safety AB, Sweden, 1998.
26. R.H. Watanable, M.C. Gois, B.S. Lima-Neto, *Surface & Coating Technology*, vol. 204, p. 497 – 502, 2009.
27. V. Shinde, A.B. Gaikwad, P.P. Patil, *Surface & Coating Technology*, vol. 202, p. 2591 – 2602, 2008.
28. S. Patil, S.R. Sainkar, P.P. Patil, *Applied Surface Science*, vol. 225, p. 204, 2004.
29. V. Shine, S.R. Sainkar, P.P. Patil, *Corrosion Science*, vol. 47, p. 1352, 2004.
30. A. Lukomska, J. Soblowski, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 592, p. 68 – 76, 2006.
31. L.M. Gassa, J.N. Lambi, A.E. Bolzan, A.J. Arvia, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 500, p. 543, 2001.
32. F.D. Koppitz, J.W. Schultze, D. Rolle, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 170, p. 5, 1984.
33. S. Aksu, F.M. Doyel, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148 (1), p. B51 – B57, 2001.
34. E.M. Oliveira, G.A. Finazzi, I.A. Carlos, *Surface & Coating Technology*, vol. 200, p. 5978, 2006.
35. M.M. Abon-Krishna, H.M. Rageth, E.A. Matter, *Surface & Coating Technology*, vol. 202, p. 3739, 2008.
36. A. Robin, R.Q. Fratari, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 37, p. 805, 2007.
37. N.K. Allan, A.A. Nazeer, E.A. Ashour, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 39, p. 961 – 969, 2009.
38. R. Youda, H. Nishihara, K. Aramaki, *Electrochimica Acta*, vol. 35, p. 35, 1990.
39. R.F. Roberts, *Journal of Electron Spectroscopy Relat. Phenom.*, vol. 4, p. 273, 1974.
40. A.L. Portela, M.L. Teijelo, G.I. Lacconi, *Electrochimica Acta*, vol. 51, p. 3261 – 3268, 2006.
41. A. Tarallo, L. Heerman, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 29, p. 585, 1999.
42. J.M. Saveant, E. Vianello, *Electrochimica Acta*, vol. 42, p. 1545, 1967.
43. B.-H. Wu, C.-C. Wan, Y.-Y. Wang, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 150 (1), p. 7 – 15, 2003.
44. Y. Awakura, A. Ebata, Y. Kondo, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 126 (1), p. 23 – 30, 1979.
45. L.D. Bruke, R. Sharna, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 155 (4), p. 285 – 297, 2008.
46. Y. Awakura, A. Ebata, Y. Kondo, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 126 (1), p. 23 – 30, 1979.
47. S.A. Awad, K.M. Kamel, Z.A.L. Hadi, H.A. Bayumi, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 199, p. 341 – 350, 1986.
48. M. Scendo, J. Malyszko, vol. 147 (5), p. 1758 – 1762, 2000.
49. A.S.M.A. Haseeb, P.L. Schilardi, A.B. Bolzan, R.C.V. Piatti, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 500, p. 543, 2001.
50. L.M. Gassa, J.N. Lambi, A.E. Bolzan, A.J. Arvia, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 527, p. 71, 2002.
51. R.-lan Yu, Q.-ming Liu, G.-zhou Qiu, Z. Fang, J.-xi Tan, P. Yang, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 18, 1280-1284, 2008.

52. J.W. Schulze, K. Kippermann, *Electrochimica Acta*, vol. 32, p. 823, 1987.
53. M.M. Sting, R.B. Rastogi, B.N. Upadhyay, *Corrosion*, vol. 50, p. 620, 1994.
54. G. Quartorone, T. Bellomi, A. Zingales, *Corrosion Science*, vol. 45, p. 715, 2003.
55. J.-H. Kim, R.-H. Kim, H.-S. Kwon, *Electrochemistry Communications*, vol. 10, p. 1148 – 1151, 2008.
56. D.P. Schweinseberg, G.A. Geroge, A.K. Nanayakkara, D.A. Steinert, *Corrosion Science*, vol. 28, p. 33, 1988.
57. E. Khamis, F. Bellucci, R.M. Latanision, E.S.H. El-Ashry, *Corrosion*, vol. 47, p. 677, 1991.
58. B.B. Damaskin, O.A. Petrii, S. Batrakov, Plenum Press, New York, 1971.
59. J.W. Gallaway, A.C. West, *Journal of the electrochemical society* 155 (10) D632-D639 (2008).
60. A. Survila, Z. Mackus, S. Knapeckaite, J. Pileckiene, G. Stalnionis, *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 47 (2), p. 129 – 135, 2011.
61. A. Milchev, T. Zapryanova, *Electrochimica Acta*, vol. 51, p. 2926 – 2933, 2006.
62. T.J. Pricer, M.J. Kushner, R.C. Alkire, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 149 (8), p. 406 – 412, 2000.
63. A. Kellenberger, N. Vaszilcsin, C. Vaduva, P.I. Bujor, *Scien. and Techn. Bull. of Univ. "Aurel Vlaicu" Arad*, vol. 13, p. 28 – 33, 2008.
64. A. Kellenberger, N. Vaszilcsin, C. Vaduva, P.I. Bujor, *Scien. and Techn. Bull. of Univ. "Aurel Vlaicu" Arad*, vol. 13, p. 34 – 39, 2008.
65. G. Carneval, J. Bebczuk, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 128 (6), p. 1215 – 1221, 1981.
66. S. Trasatti, Wiley-VCH Verlag GmbH, vol. 2, p. 1 – 88, 1992.
67. A. Borgschulte, A. Zuttel, U. Wittstadt, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; p. 149 – 164, 2008.
68. D. Pletcher, F.C. Walsh, *Industrial electrochemistry 2nd edition*, New York: Chapman & Hall, p. 260 – 269, 1990.
69. A. Kiani, S. Hatami, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, p. 5202 – 5209, 2010.
70. B.E. Conway, L. Bai, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 11, p. 533 – 5340, 1986.
71. R. Solmaz, A. Doner, G. Kardas, *Electrochemical Communication*, vol. 10, p. 1909 – 1911, 2008.
72. I. Paseka, *Electrochimica Acta*, vol. 53, p. 4537 – 4543, 2008.
73. J.B. Raoof, R. Ojani, S.A. Esfeden, S.R. Nadimi, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, p. 3937 – 3944, 2010.
74. M.A. Dominguez-Crespo, M. Plata-Torres, A.M. Torres-Huerta, E.M. Arce-Estrada, J.M. Hallen-Lopez, *Mater. Charact.*, vol. 55, p. 83 – 91, 2005.
75. M.A. Dominguez-Crespo, A.M. Torres-Huerta, B. Brachetti-Sibaja, A. Flores-Vela, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, p. 135 – 151, 2011.
76. A. Phuruangrat, D.J Ham, S. Thongtem, J.S. Lee, *Electrochemical Communication*, vol. 11, p. 1740 – 1743, 2009.
77. H. Gouveia, R. Landers, J.F.C. Boodts, *Electrochimica Acta*, vol. 52, p. 2359 – 2369, 2007.
78. A.N. Frumkin, Hydrogen overvoltage and adsorption phenomena. Part II. In: P. Delahey, C. Tobias, editors. *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*. New York: Interscience Publishers, p. 287 – 391, 1963.

79. N. Pentland, J.O'M Bockris, E. Sheldon, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 104, p. 182 – 194, 1957.
80. S.-Y. Chae, J.B. Yadav, K.-J. Kim, O.-S. Joo, vol. 36 (5), p. 3347 – 3353, 2011.
81. J. Tamm, L. Tamm, J. Arol'd, *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 40, p. 1343 – 1347, 2004.
82. P.-C. Chen, Y.-M. Chang, P.-W. Wu, Y.-F. Chiu, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, p. 6596 – 6602, 2009.
83. Y. Choquette, L. Brossard, A. Lasia, H. Menard, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 137, p. 1723 – 1730, 1990.
84. P. Los, A. Rami, A. Lasia, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 23, p. 135 – 140, 1993.
85. H. Wendt, G. Imarisio, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 18, p. 1 – 14, 1988.
86. A. Kellenberger, N. Vaszilcsin, W. Brandl, N. Duteanu, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, p. 3258 – 3265, 2007.
87. A. Kellenberger, N. Vaszilcsin, *Revista de Chimie*, vol. 56, p. 712 – 715, 2005.
88. M.P.M. Kaninski, D.P. Saponjic, V.M. Nikolic, D.L. Zugic, G.S. Tasic, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36 (15), p. 8864 – 8868, 2011.
89. I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, A.J. Garcia, V. Perez-Herranz, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36 (16), p. 9428 – 9438, 2011.
90. I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, L. Vazquez-Gomez, V. Perez-Herranz, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36 (18), p. 11578 – 11587, 2011.
91. G.S. Tasic, S.P. Maslovara, D.L. Zugic, A.D. Maksic, M.P.M. Kaninski, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36 (18), p. 11588 – 11595, 2011.
92. N.V. Krstajic, L. Gajic-Krstajic, U. Lacnjevac, B.M. Jovic, S. Mora, V.D. Jovic, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36 (11), p. 6441 – 6449, 2011.
93. N.V. Krstajic, U. Lacnjevac, B.M. Jovic, S. Mora, V.D. Jovic, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36 (11), p. 6450 – 6461, 2011.
94. A. Doner, R. Solmaz, G. Kardas, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36 (13), p. 7391 – 7397, 2011.
95. P. Paunovic, D.S. Gogovska, O. Popovski, A. Stoyanova, E. Slavcheva, E. Lefterova, et al, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36 (16), p. 9405 – 9414, 2011.
96. F. Rosalbino, D. Maccio, A. Saccone, E. Agelini, S. Delfino, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36 (3), p. 1965 – 1973, 2011.
97. R. Rashkov, M. Arnaudova, G. Avdeev, A. Zielonka, P. Jannakoudakis, A. Jannakoudakis, et al, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, p. 2095 – 2100, 2009.
98. B. Losiewicz, A. Budniok, E. Rowinski, E. Lagiewka, A. Lasia, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 29, p. 145 – 157, 2004.
99. P.S. Fernandez, E.B. Castro, S.G. Real, M.E. Martins, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, p. 8115 – 8126, 2009.
100. T. Abe, F. Taguchi, S. Tokita, M. Kaneko, *J Mol Cat A: Chem*, vol. 126, p. L89 – L92, 1997.
101. B.E. Conway, B.V. Tilak, *Advances in Catalysis*, vol. 38, p. 1 – 147, 1992.

102. T. Abe, G. Toda, A. Tajiri, M. Kaneko, *Journal of the Electroanalytical Chemistry*, vol. 510, p. 35 – 42, 2001.
103. O.A. Osmanbas, A. Koca, I. Ozcesmeci, A.I. Occur, A. Gul, *Electrochimica Acta*, vol. 53, p. 4969 – 4980, 2008.
104. A. Koca, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, p. 2107 – 2112, 2009.
105. Y. Cao, J. Liu, F. Wang, J. Ji, J. Wang, S. Qin, et al, *Mater Lett*, vol. 64, p. 261 – 263, 2010.
106. O. Pantani, E. Anxolabehere-Mallart, A. Aukauloo, P. Millet, *Electrochemical Communication*, vol. 9, p. 54 – 58, 2007.
107. X. Mo, J. Wang, Z. Wang, S. Wang, *Synthetic Metals*, vol. 142, p. 217 – 221, 2004.
108. A.A. Karyakin, D.V. Vinogradova, S.V. Morozov, E.E. Karyakina, *Electrochimica Acta*, vol. 55, p. 7696 – 7700, 2010.
109. S.G. Mairanovskii, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 6, p. 77 – 118, 1963.
110. M. Zivanovic, M. Aleksic, V. Ostatna, T. Doneux, E. Palecek, *Electroanalysis*, vol. 22, p. 2064 – 2070, 2010.
111. M. Heyrovsky, *Croatia Chemical Acta*, vol. 79, p. 1 – 4, 2006.
112. M. Heyrovsky, *Electrochemistry of nucleic acids and proteins*, Amsterdam: Elsevier, vol.1, p. 657 – 687, 2005.
113. M. Heyrovsky, *Electroanalysis*, vol. 16, p. 1067 – 1073, 2004.
114. R. Tamamushi, K. Tanaka, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 230, p. 177 – 188, 1987.
115. A.N. Frumkin, *Interscience Publishers Inc.*, vol. 3, p. 65 – 122, 1963.
116. A.C.D. Angelo, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, p. 542 – 547, 2007.
117. V. Mirceski, S. Skrzypek, W. Ciesielski, A. Sokolowski, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 585, p. 97 – 104, 2005.
118. J. Bukowska, K. Jackowska, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 367, p. 41 – 48, 1994.
119. E. Dayalan, R. Narayan, *Journal of Electroanalytical Chemistry* vol. 179, p. 167 – 178, 1984.
120. R. Crețu, C.C. Văduva, N. Vaszilcsin, poster RSE SEE 2012.
121. A.M. Shams el Din, T.M.H. Saber, *Electrochimica Acta*, vol. 15, p. 711 – 715, 1970.
122. V. Artero, M. Fontecave, *C. R. Chim.*, vol. 11, p. 926 – 931, 2008.
123. C.C. Vaduva, N. Vaszilcsin, A. Kellenberger, M. Medeleanu, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, p. 6994 – 7001, 2011.
124. C.C. Vaduva, N. Vaszilcsin, A. Kellenberger, *International Journal of Hydrogen Energy*, article in press, p. 1 – 8, 2012.
125. M.J. Zehe, D.W. Ball, *NASA/ TM – 1998 – 208508*, p. 1 – 9.
126. M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery, *Journal of Computational Chemistry*, vol. 14, p. 1347, 1993.
127. D. Ciubotariu, M. Medeleanu, I. Iorga, E. Deretey, C. Bologa, S. Muresan, *Chemical Bulletin Technical University of Timisoara*, vol. 38, p. 83 – 92, 1993.
128. M.M. Baitzer: *Organic Electrochemistry*. Marcel Dekker Inc., New York, p. 72 – 74, 1973.

129. P. Ocon, P. Herrasi, *Journal of Material Science*, vol. 26, p. 6487 – 6490, 1991.
130. A. Yagan, N.O. Pekmez, A. Yildiz, *Electrochimica Acta*, vol. 51, p. 2949 – 2955, 2006.
131. E. Lapin, I. Jureviciute, R. Mazeikiene, G. Niaura, A. Malinauskas, *Synthetic Metals*, vol. 160 (17-18), p. 1843 – 1847, 2010.
132. M. Blomquist, T. Lindfors, A. Ivaska, *Synthetic Metals*, vol. 157, p. 974 – 983, 2007.
133. N. Plesu, A. Kellenberger, M. Mihali, N. Vaszilcsin, *Journal of Non-crystalline Solids*, vol. 356, p. 1081 – 1088, 2010.
134. S. Bohm, O. Exner, *THEOCHEM*, vol. 803, p. 9 – 16, 2007.
135. D. Wei, C. Kvarnstrom, T. Lindfors, L. Kronberg, R. Sjoholm, A. Ivaska, *Synthetic Metals*, vol. 156, p. 541 – 548, 2006.
136. S. Bilal, A.-H. Shah, R. Holze, *Electrochimica Acta*, vol. 54, p. 4851 – 4856, 2009.
137. A. Yagan, N.O. Pekmez, A. Yildez, *Surface & Coating Technology*, vol. 201, p. 7339 – 7345, 2007.
138. D. Wei, P. Espindola, T. Lindfors, C. Kvarnstrom, J. Heinze, A. Ivaska, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 602, p. 203 – 209, 2007.
139. A. Yagan, N.O. Pekmez, A. Yildiz, *Progress in Organic Coating*, vol. 57, p. 314 – 318.
140. S. Bilal, R. Holze, *Electrochimica Acta*, vol. 52, p. 1247 – 1257, 2006.
141. M. Blomquist, T. Lindfors, L. Vahasalo, A. Pivrikas, A. Ivaska, *Synthetic Metals*, vol. 156, p. 549 – 557, 2006.
142. D.D. Borole, U.R. Kapadi, P.P. Mahulikar, D.G. Hundiwale, *Materials Letters*, vol. 58, p. 3816 – 3822, 2004.
143. R. Sivakumar, R. Saraswathi, *Synthetic Metals*, vol. 138, p. 381 – 390, 2003.
144. C. Sivakumar, J.-N. Nian, H. Teng, *Journal of Power Sources*, vol. 144, p. 295 – 301, 2005.
145. M.G. Voronkov, V.P. Baryshok, V.A. Klyuchnikov, A.N. Korchagina, V.I. Pepekin, *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 359, p. 167 – 169, 1989.
146. T. Mizoguchi, R.N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 84, p. 2058, 1962.
147. A. Kitani, J. Yano, K. Sasaki, *Chem. Lett.*, p. 1565, 1984.
148. N. Oyama, T. Ohsaka, T. Shimizu, *Anal. Chem.*, vol. 57, p. 1526, 1985.
149. S. Yonezawa, K. Kanamura, Z. Takchara, *Journal of Electrochemical Society*, vol. 140, p. 629, 1993.
150. N. Comisso, S. Dahllo, G. Mengoli, R. Salmao, S. Zecchiu, G. Zotti, *Journal of The Electroanalytical Chemistry*, vol. 255, p. 97, 1988.
151. Z. Galus, R.N. Adams, *J. Phys. Chem.*, vol. 67, p. 862, 1963.
152. A. Adenier, M.M. Chehimi, I. Gallardo, J. Pinson, N. Vila, *Langmuir*, vol. 20, p. 8243 – 8253, 2004.
153. P.J. Smith, C.K. Mann, *J. Org. Chem.*, vol. 34 (6), p. 1821 – 1826, 1969.
154. L.C. Portis, V.V. Bhat, C.K. Mann, *J. Org. Chem.*, vol. 35 (7), p. 2175 – 2178, 1970.
155. R. de Surville, M. Jozegowicz, L.T. Yu, J. Perichon, R. Buvet, *Electrochimica Acta*, vol. 13, p. 1451, 1968.
156. A.F. Diaz, J.A. Logan, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 11, p. 111, 1980.

157. V.A. Dorokhov, T.K. Baryshnikova, M.F. Gordeev, M.E. Niyazymbetov, V.A. Petrosyan, N.D. Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Academy of Science of the URSS, Moskow, vol. 1, p. 155 – 159, 1991.
158. V. Vivier, C. Cachet-Vivier, A. Regis, G. Sagon, J.-Y. Nedelec, L.T. Yu, *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 6, p. 522 – 527, 2002.
159. S. Bilal, R. Holze, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 155, p. 89, 2008.
160. Y. Wei, R. Hariharan, S.A. Patil, *Macromolecules*, vol. 23, p. 758, 1990.
161. P. Savita, D.N. Sathyanarayana, *Polym. Int.*, vol. 53, p. 106, 2004.
162. J.B. Raoof, R. Ojani, S.A. Esfeden, S.R. Nadimi, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, p. 3937 – 3944, 2010.
163. Y.A. Ismail, A. Ahmad, F. Mahammad, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, vol. 45, p. 650 – 657, 2008.
164. R. Yu, Q. Liu, G. Qiu, Z. Fang, J. Tan, P. Yang, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 18, p. 1280 – 1284, 2008.
165. T. Lindfors, A. Ivaska, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 38, p. 1791, 2002.
166. V. Shine, A.B. Mandale, K.R. Patil, A.B. Gaikwad, P.P. Patil, *Surface & Coatings Technology*, vol. 200, p. 5094 – 5110, 2006.
167. J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 2nd Edition, 2000, ISBN:0-471-28272-3.
168. A. Cyr, E. Laviron, J. Lessard, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 263, p. 69 – 78, 1989.
169. L. Alonso, S. Palmero, E. Munoz, S. Sanllorente, M.A. Garcia-Garcia, *Electroanalysis*, vol. 12 (10), p. 757 – 762, 2000.
170. G.-D. Zou, H. Shao, B.H.L. Loo, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 421, p. 129 – 135.
171. W. Shao, G. Pattanaik, G. Zangari, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 151 (4), p. 201 – 207, 2007.
172. N.D. Nikolic, L.J. Pavlovic, S.B. Krstic, M.G. Pavlovic, K.I. Popov, *Chemical Engineering Science*, vol. 63, p. 2824 – 2828, 2008.
173. N.D. Nikolic, G. Brankovic, M.G. Pavlovic, K.I. Popov, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 621, p. 13 – 21, 2008.
174. C.C. Vaduva, N. Vaszilcsin, A. Kellenberger, M. Medeleanu, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 42, p. 217 – 224, 2012.
175. J.-H. Han, R.-H. Kim, H.-S. Kwon, *Electrochemistry Communications*, vol. 10, p. 1148 – 1151, 2008.
176. W. Stanley, *Silicon Processing for the VLSI ERA*, vol. 4, p. 674 – 679, 2004.
177. S. Kologo, M. Eyraud, L. Bonou, F. Vacandio, Y. Massini, *Electrochimica Acta*, vol. 52, p. 3105 – 3113, 2007.
178. L. Bonou, M. Eyraud, R. Denoyel, Y. Massiani, *Electrochimica Acta*, vol. 47, p. 4139 – 4148, 2002.
179. M. Quinet, F. Lallemand, A. Ricq, J.-Y. Hihn, P. Delobelle, C. Arnould, Z. Mekhalif, *Electrochimica Acta*, vol. 54, p. 1529 – 1536, 2009.
180. T.I. Quickenden, X. Jiang, *Electrochimica Acta*, vol. 29 (6), p. 693 – 700, 1984.
181. M.A. Pasquale, L.M. Gassa, A.J. Arvia, *Electrochimica Acta*, vol. 53, p. 5981 – 5904, 2008.
182. X. Ye, M. de Bonte, J.P. Celis, J.R. Roos, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 139 (6), p. 1592 – 1600, 1992.
183. L. Fairman, *Metal Finishing*, vol. 68, p. 45, 1970.

184. H. Jennings, F.E. Rizzo, *Metall Trans.*, vol. 4, p. 921, 1973.
185. Y. Fukunaka, H. Doi, Y. Kondo, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 137 (1), p. 88 – 93, 1990.
186. N. Ibl, K. Schadeegg, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 114 (1), p. 54 – 58, 1967.
187. E.D. Eliadis, R.C. Alkire, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 145 (4), p. 1218 – 1226, 1998.
188. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*, 2nd US edition, NACE, Houston, p. 390, 1974.
189. S. Sathiyarayanan, M. Sahre, W. Kantik, *Corrosion Science*, vol. 45, p. 2391, 2003.
190. J. Kunze, V. Maurice, L.H. Klein, H.H. Strehblow, P. Marcus, *Corrosion Science*, vol. 46, p. 245, 2004.
191. C. Nila, I. Gonzalez, *Hydrometallurgy*, vol. 42, p. 63, 1996.
192. F.A. Lowenheim, *Electroplating* Me Grow-Hill Book Company, New York, St. Louis, 1978.
193. J.M. Cassas, F. Alvarez, L. Cifuentes, *Chemical Engineering Science*, vol. 55, p. 6223 – 6234.
194. M.R.H. de Almeida, L.A. Carlos, L.L. Barbosa, R.M. Carlos, B.S. Lima-Neto, E.M.J.A. Pallone, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 32, p. 763 – 773, 2002.
195. L.D. Bruke, R. Sharna, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 37, p. 1119 – 1128, 2007.
196. D. Pletcher, *Industrial Electrochemistry*, 2nd edition, Chapman and Hall, London, 1984.
197. J.W. Gallaway, A.C. West, *Journal of the Electrochemistry Society*, vol. 155, p. 632 – 639, 2008.
198. T.J. Pricer, M.J. Kushner, R.C. Alkire, *Journal of the Electrochemistry Society*, 149 (8), p. 406 – 412, 2002.
199. K.G. Jordan, C.W. Tobias, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 138, p. 1251, 1991.
200. C. Madore, M. Matlosz, D. Landolt, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 143, p. 3927, 1996.
201. T.P. Moffat, D. Wheeler, W.H. Huber, D. Jossell, *Electrochemical Solid State Letter*, vol. 4, p. C26, 2001.
202. A. Lukomska, J. Sobkovski, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 592, p. 68 – 76, 2006.
203. M.S. Kang, S.-K. Kim, K. Kim, J.J. Kim, *Thin Solid Films*, vol. 516, p. 3761 – 3766, 2008.
204. W. Shao, G. Pattanaik, G. Zangari, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 154 (4), p. 201 – 207, 2007.
205. C. Gabrielli, P. Mocoteguy, H. Perrot, D. Nieto-Sanz, A. Zdunek, *Electrochimica Acta*, vol. 51, p. 1462 – 1472, 2006.
206. M. Quinet, F. Lallemand, L. Ricq, J.-Yves Hihn, P. Delobelle, *Surface & Coatings Technology*, vol. 204 (20), p. 3108 – 3117, 2010.
207. E.M. Hofer, H.E. Hintermann, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 112, p. 167, 1965.
208. I.V. Tomov, D.S. Stoychev, I.B. Vitanova, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 15, p. 887, 1985.
209. M.A. Alodan, W.H. Smyrl, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 145, p. 957, 1998.

210. G.R. Johnson, D.R. Turner, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 109 (10), p. 918 – 922, 1962.
211. N. Tantavichet, M.D. Pritzker, *Transf. Ins. Met. Finish.*, vol. 84, p. 36, 2006.
212. P. Cofre, A. Butos, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 24, p. 564, 1994.
213. E.D. Eliadis, R.C. Alkire, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 145 (4), p. 1218 – 1226, 1998.
214. K. Yoshida, Y. Masuda, Y. Sakai, T. Shimomura, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 156 (1), p. 1 – 4, 2009.
215. L. Portela, M.L. Teijelo, J.I. Lacconi, *Electrochimica Acta*, vol. 51, p. 3261 – 3268, 2006.
216. J.P. Healy, D. Pletcher, M. Goodenough, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 338, p. 155, 1992.
217. J.G. Long, P.C. Searson, P.M. Vereecken, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 153, p. C258, 2006.
218. K.R. Hebert, S. Adhikari, J.E. Houser, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152, p. C324, 2005.
219. W.U. Schmidt, R.C. Alkire, A.A. Gewirth, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 143, p. 3122, 1996.
220. M.J. Armstrong, R.H. Muller, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 138, p. 2303, 1991.
221. A.C.M. de Moraes, J.L.P. Siqueira, L.L. Barbosa, I.A. Carlos, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 39, p. 369 – 375, 2009.
222. R.J. Nichols, C.E. Bach, H. Meyer, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, vol. 97, p. 1012, 1993.
223. H. Iwasaki, T. Yoshinobu, *Phys. Rev. B.*, vol. 48, p. 8282, 1993.
224. B. Bozzini, L. D'Urzo, C. Mele, *Electrochimica Acta*, vol. 52, p. 4767 – 4777, 2007.
225. G. Quartarone, M. Battilana, L. Bonaldo, T. Tortano, *Corrosion Science*, vol. 50, p. 3467 – 3474, 2008.
226. M. Gu, Q. Zhong, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 41, p. 765 – 771, 2011.
227. T.Y.B. Leung, M. Kang, B.F. Corry, A.A. Gewirth, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 147 (9), p. 3326 – 3337, 2000.
228. A.K.P. Chu, A.J. Sukava, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 116 (9), p. 1188 – 1193, 1969.
229. Y. Fukunaka, H. Doi, Y. Kondo, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 137 (1), p. 88 – 93, 1990.
230. C. Gabrielli, P. Mocoteguy, H. Perrot, D. Nieto-Sanz, A. Zdunek, *Electrochimica Acta*, vol. 51, p. 1462 – 1472, 2006.
231. O. Ghodbane, L. Roue, D. Belanger, *Electrochimica Acta*, vol. 52, p. 5843 – 5855, 2007.
232. L. Gerth, F. Lapique, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 143 (12), p. 3910 – 3917, 1996.
233. N. Tantavichet, S. Damronglerd, O. Chailapakul, *Electrochimica Acta*, vol. 53, p. 240 – 249, 2009.
234. S. Varvara, L. Muresan, I.C. Popescu, G. Maurin, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 35, p. 69 – 76, 2005.
235. G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 184, p. 357, 1985.
236. I. Bimagraha, J. Crousier, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 21, p. 109, 1989.

237. Y.S. Tan, M.P. Srinivasan, S.O. Pehkonen, S.Y.M. Chooi, *Corrosion Science*, vol. 48, p. 840, 2006.
238. J. Gonzalez, C. Real, L. Hoyos, R. Miranda, F. Cervantes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 651, p. 150 – 159, 2011.
239. M.R.H. Hill, G.T. Rogers, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 86, p. 179 – 188, 1978.
240. G. Fabricius, *Electrochimica Acta*, vol. 39 (4), p. 611 – 612, 1994.
241. R.N. Adams: *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Marcel Dekker, New York, 1969.
242. V.M. Chiu, P.A. Lukus, J.L. Doyle, J.O. Schenk, *Analytical Biochemistry*, vol. 418, p. 58 – 65, 2011.
243. N. Ibl, K. Schadegg, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 114 (1), p. 54 – 58, 1967.
244. A. Calusaru, I. Atanasiu, *Rev. Rom. Metalurgie*, vol. 5, p. 291, 1960.
245. E. Grunwald, L. Muresan, G. Vermesan, H. Vermesan, A. Culic, *Tratat de galvanotehnica, Casa Cărții de Știință*.
246. D.A. Dudek, P.S. Fedkiw, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 474, p. 31 – 42, 1999.
247. L. Gavrilă, *Fenomene de transfer*, vol. II, Editura Alma Mater, Bacău, 2000.
248. T. Xu, R. Fu, *Chemical Engineering Science*, vol. 59, p. 4560 – 4574, 2004.
249. D.J. Picket, *Electrochemical Reactor Design*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam – Oxford – New York, 1977.
250. C.C. Vaduva, N. Vaszilcsin, A. Kellenberger, *Corrosion and Anticorrosive Protection*, vol. 6 (3), p. 19 – 26, 2011.
251. D. Risovic, *Interfacial adsorption with molecular reorientation*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 588, p. 122 – 128, 2006.
252. D.R. Turner, G.R. Johnson, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 109 (9), p. 798 – 804, 1962.
253. J.J. Kipling, *Academic Press*, New York, 1965.
254. J.O'M. Bockris, D.A.J. Swinkels, *This Journal*, vol. 111, p. 736, 1964.
255. J.O'M. Bockris, G.A. Rezumney, *Fundamental Aspects of Electrocrystalization*, p. 113, Plemun Press, New York, 1967.
256. E. Khamis, F. Bellucci, R.M. Latanision, E.S.H. El-Ashry, *Corrosion*, vol. 47, p. 677, 1991.
257. R.D. Burke, R. Sharna, *Journal of Electrochemical Society*, vol. 155 (4), p. D285 – D297, 2008.
258. C. Vaduva, N. Vaszilcsin, A. Kellenberger, *The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati. Fascicle IX Metallurgy and Materials Science*, p. 180 – 187, 2011.
259. X. Ye, M. de Bonte, J.P. Celis, J.R. Roos, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 139 (6), p. 1592 – 1600, 1992.
260. S. Golbach, W. Messing, T. Daenen, F. Lapique, *Electrochimica Acta*, vol. 44, p. 353, 1998.
261. S.H. Glarum, J.H. Marshall, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 128, p. 968, 1981.
262. C.C. Văduva, N. Vaszilcsin, A. Kellenberger, *Chemical Bulletin of "Politehnica" University of Timisoara*, vol. 56 (70), p. 75 – 80, 2011.
263. B.-H. Wu, C.-C. Wan, Y.-Y. Wang, *Journal of the Electrochemistry Society*, vol. 150 (1), p. 7 – 15, 2003.
264. C. Clerc, R. Alkire, *Journal of the Electrochemistry Society*, vol. 138, p. 25, 1991.

-
265. A.K.P. Chu, A.J. Sukava, *Journal of the Electrochemistry Society*, vol. 116 (9), p. 1189 – 1193, 1969.
 266. K.R. Herbert, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148 (11), p. 726 – 732, 2001.
 267. T.S. Koulikidis, A. Ragoussis, *Corrosion*, vol. 48, p. 666 – 670, 1992.
 268. S. Skale, V. Dolecek, M. Slemnik, *Corrosion Science*, vol. 49, p. 1045 – 1055, 2007.
 269. G.A. Hope, R. Woods, *Journal of the Electrochemistry Society*, vol. 151 (9), p. 550 – 553, 2004.
 270. N. Tantavichet, M.D. Pritzker, *Electrochimica Acta*, vol. 50, p. 1849 – 1861, 2005.
 271. L.D. Bruke, R. Sharna, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 37, p. 1119 – 1128, 2007.
 272. D. Dobos, *Electrochemical data – a handbook for electrochemists in industry and universities*. Amsterdam: Elsevier Publishing, p. 206, 1975.
 273. N. Pentland, J.O.M. Bockris, E. Sheldon, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 104, p. 182 – 194, 1957.

