

Вісник Донецького національного університету. Серія А: Природничі науки. — 2008. — Вип. 2. — С. 263–269.

9. Vysotsky, Yu.B. Quantum Chemical Analysis of Thermodynamics of Two-Dimensional Cluster Formation of α -Amino Acids at the Air/Water Interface / Vysotsky, Yu.B., Fomina, E.S., Belyaeva, E.A., Aksenenko E.V., Vollhardt, D., Miller, R. // J. Phys. Chem. B. — 2009. — V. 113. — P. 16557–16567.

10. Vysotsky, Yu. B. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of Odd n -Alcohols at the Air/Water Interface / Vysotsky, Yu. B., Bryantsev, V.S., Fainerman, V.B., Vollhardt, D. // J. Phys. Chem. B. — 2002. — V. 106. — P. 11285–11294.

11. Vysotsky, Yu. B. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of n -Carboxylic Acids at the Air/Water Interface / Vysotsky, Yu. B., Muratov, D. V., Boldyreva, F. L., Fainerman, V. B., Vollhardt, D., Miller, R. // J. Phys. Chem. B. — 2006. — V. 110. — P. 4717–4730.

12. Vysotsky, Yu. B. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2-Dimensional Cluster Formation of Alkylamines at the Air/Water Interface / Vysotsky, Yu. B., Belyaeva, E. A., Fainerman, V. B., Aksenenko, E. V., Vollhardt, D., Miller, R. // J. Phys. Chem. C. — 2007. — V. 111. — P. 15342–15349.

13. Vysotsky, Yu.B. Simplified method of the quantum chemical analysis for determination of thermodynamic parameters of 2D cluster formation of amphiphilic compounds at the air/water interface / Vysotsky, Yu.B., Belyaeva, E.A., Vollhardt, D., Aksenenko, E.V., Miller, R. // J. Coll. Int. Sci. — 2008. — V. 326. — P. 339–346.

14. Vysotsky, Yu. B. Quantum Chemical Analysis of Thermodynamics of 2D Cluster Formation of n -Thioalcohols at the Air/Water Interface / Vysotsky, Yu. B., Belyaeva, E. A., Fainerman, V. B., Vollhardt, D., Miller, R. // J. Phys. Chem. C. — 2007. — V. 111. — P. 5374–5381.

15. Dean, J. Lange's handbook of chemistry. N.-Y.: McGRAW-HILL, INC., 1999. — 1521 p.

16. Stull, D. R. The chemical thermodynamics of organic compounds / Stull, D. R., Westrum, E. F.J., Sinke, G.C... — N.-Y.: John Wiley & Sons, 1969. — 536 p.

© Фомина Е.С., Беляева Е. А., Высоцкий Ю.Б., 2011

Надійшла до редколегії 10.02.2011

УДК 621.794.42:546.56

В.В. Даценко (Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет)

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОВЕРХНОСТНОГО ФАЗООБРАЗОВАНИЯ НА МЕДИ В РАСТВОРАХ CuCl_2

Изучен механизм и кинетика процессов поверхностного фазообразования на меди в кислых меднохлоридных растворах. Установлена природа образующихся анодных продуктов на меди, а также их модификации в зависимости от условий образования.

Ключевые слова: ионизация меди, механизм, кинетика, пассивация.

Проблема и ее связь с научными и практическими задачами. Для получения обоснованных представлений о процессах растворения металлов с целью познания их механизма, управления протеканием отдельных стадий и, следовательно, процессом в целом, необходимы знания не только о кинетических свойствах процесса, но и процесса фазообразования, протекающего на границе раздела металл-раствор. Установление природы и последовательности образования поверхностных соединений, возможности их

физико-химической модификации имеют несомненный интерес для совершенствования и интенсификации процессов травления и продления срока службы травильного раствора в технологических процессах различных производств.

Поэтому изучение физико-химических характеристик процесса пассивации меди в растворах различного состава остается актуальным и в настоящее время, т.к. способствует дальнейшему развитию теории пассивации и развитию теоретических представлений о поведении других многовалентных металлов при растворении.

Анализ исследований и публикаций. Литературные данные [1–17], посвященные изучению физико-химических характеристик пассивации меди не дают полной информации о природе и последовательности всех пассивирующих соединений, образующихся на границе металл-раствор при ионизации меди. В рассмотренных работах нет единого мнения о механизме и кинетике образования поверхностных соединений на меди.

Постановка задач исследования. Цель работы заключалась в изучении физико-химических закономерностей процесса пассивации меди в кислых хлоридных растворах меди(II). Задачи данной работы состояли в установлении механизмов растворения–осаждения и «старения» в физико-химических процессах пассивирования, в определении природы образующихся анодных продуктов на меди и их модификации в зависимости от условий образования.

Методы исследования. В работе использовался комплексный подход, основанный на различных физико-химических методах исследования. Скорость ионизации меди определяли методом вращающегося дискового электрода (ВДЭ). Фазовые поверхностные пленки, образующиеся на меди при растворении, изучались методами рентгенографии и электронной микроскопии.

Рентгенофазовый анализ (по методу Дебая-Шерера) позволил по параметрам кристаллической решетки выявить наличие определенных фаз. Поликристаллический образец помещался на пути медного отфильтрованного излучения ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 1,54175 \text{ \AA}$) в камеру DSK установки УСП-20. Рентгенографирование каждого образца дублировалось с вращением и без него, на медных шлифах и на удаленных с поверхности электрода спрессованных и сформированных с помощью клея БФ осадках. Идентификация соединений проводилась при помощи базы данных JCPDS [18]. Снимались также дифрактограммы на дифрактометре «Siemens D-500».

Для установления природы соединений меди проводился расчет структуры по дифракции электронов с использованием электронного микроскопа ЭМВ-100 БР.

С целью обнаружения модификаций пассивирующих фаз меди использовали методы растровой электронной микроскопии с помощью РЭМ-100У (увеличение в 4500 раз).

Электрохимические измерения основывались на получении в потенциодинамическом режиме цикловольтамперограмм: а) последовательно снятых между определенными катодными (E_c) и анодными (E_a) потенциалами; б) с различными конечными анодными точками; в) с различной скоростью развертки потенциала (S) от $1,67 \cdot 10^{-3}$ до $3,33 \cdot 10^{-2} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$; г) при различной скорости вращения (ω) медного электрода от 0 до $74 \text{ об} \cdot \text{с}^{-1}$. Интерпретацию данных проводили, используя корреляцию между электрохимическими, микроскопическими измерениями и данными рентгенофазового анализа.

Обсуждение результатов. Стадийность электрохимического растворения меди в хлоридных растворах. Циклические вольтамперограммы снимали при развертке потенциала из катодной области

без предварительной выдержки медных электродов при свободной коррозии в растворах состава (моль·л⁻¹): CuCl₂ 0,25–2,0; NaCl 0–1,5. Представленные на рис. 1 потенциодинамические кривые имеют экстремумы. В большинстве случаев два анодных пика хорошо разрешены, в последующем тексте они обозначены AI (первый анодный процесс) и AII (второй процесс).

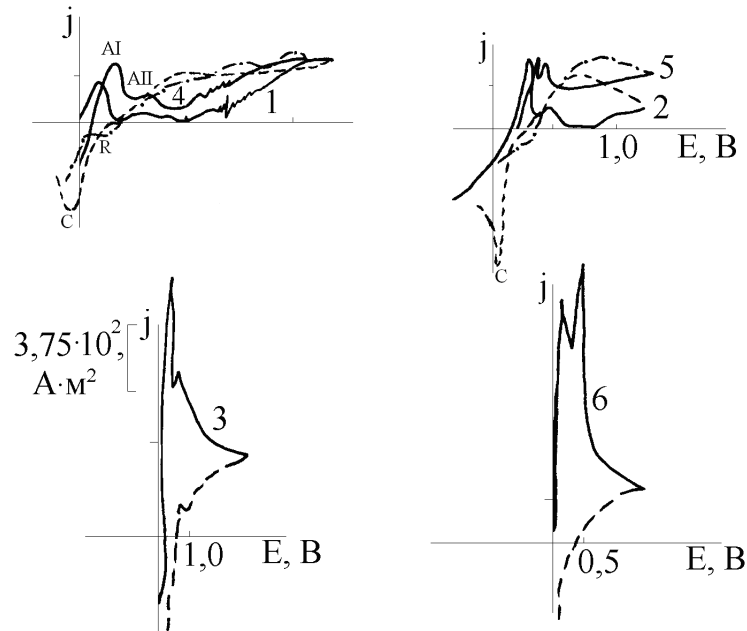


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, полученные на меди в растворах, моль·л⁻¹: 1 – 3 0,25CuCl₂ + 0,50NaCl; 4 – 6 0,25CuCl₂ при E_c=-0,4 В, E_a=+1,2 В, ω=0 об·с⁻¹ и S·10⁻³, В·с⁻¹; 1, 4 – 3,33; 2, 5 – 6,67; 3 – 33,3; 6 – 16,7

Двум анодным пикам соответствует один катодный пик — С, то есть различные анодные частицы восстанавливаются в катодном процессе одновременно. Пик С значительно смещен по оси потенциалов в отрицательную область, сдвиг иногда так существенен, что пик С не регистрируется при завершении цикла. Величина катодного заряда во всех исследованиях превышает анодный заряд.

Циклические вольтамперограммы имеют следующие особенности:

- при развертке потенциала в катодном направлении наблюдается небольшой изгиб кривой в виде плеча R, чаще проявляющийся в области анодных токов (рис. 1, кривая 3), но при низких скоростях развертки возможно его смещение в область отрицательного тока. Пик R воспроизводится с недостаточной точностью;

- при невысоких S изменение направления развертки потенциала с анодного на катодное приводит к превышению тока обратной развертки над прямым, что отчетливо видно на кривых 1, 2 (рис. 1);

- после прохождения пика AII на восходящей ветви кривой во многих случаях регистрировались колебания анодного тока.

Наличие экстремумов свидетельствует о пассивации поверхности электрода труднорастворимым соединением, которым по данным рентгенофазового анализа является CuCl (таблица 1). Рентгенофазовый анализ дает представление о качественном составе пассивирующих слоев. Поэтому в табл. 1 понятиями «мало» и «много» сделан лишь относительный вывод о количестве той или иной фазы.

Таблица 1. Результаты рентгенофазового анализа соединений меди

Раствор, моль·л ⁻¹	Условия			Относительное количество вещества	
	$S \cdot 10^{-3}$, В/с	E_c , В	E_a , В	Cu	CuCl
0,25 CuCl ₂	6,67	-0,1	+0,65	много	мало
"-	3,33	-0,4	+0,65	много	много
"-	3,33	+0,05	+0,32	нет	много
"-	1,67	+0,05	+0,45	мало	много
0,5 CuCl ₂ +1,0 NaCl	3,33	-0,05	+1,2	мало	много
"-	3,33	-0,4	+0,25	много	много

(соотношение 1:1)

Примесь высокодисперсного порошка меди в анализируемых осадках образуется, вероятно, в результате восстановления ионов меди(II) при катодном ходе. Наблюдается зависимость между величиной начального катодного потенциала E_c , скоростью развертки и количеством высокодисперсной меди. Так, наибольшее количество примеси меди в образце 6, то есть при $E_c = -0,4$ В, аналогично медь присутствует в образцах 1, 2. Уменьшение S при начальной точке $+0,05$ В (образец 4) также дает примесь меди. В остальных случаях медь в образцах практически отсутствует. Соединение CuCl образуется во всех случаях независимо от величины S , E_a и E_c . Это свидетельствует о пассивировании электрода не только электрохимически, но и в результате химического взаимодействия по реакции



Влияние диффузии на скорость электрохимического растворения меди. Скорость вращения электрода определяет форму j , E -кривой (рис. 2).

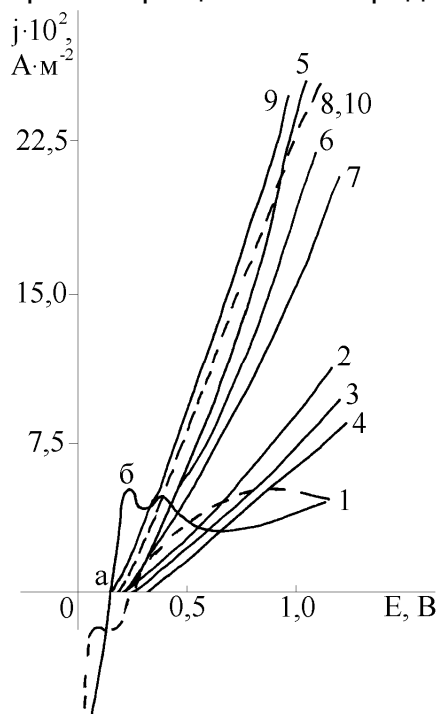


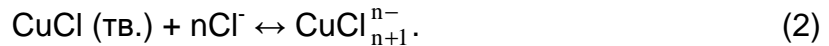
Рис. 2. Циклические вольтамперограммы, полученные на меди в растворах, моль·л⁻¹: 1 - 4 0,25CuCl₂; 5 - 7 2,0CuCl₂; 8 - 10 0,50CuCl₂ + 1,0NaCl при $E_c = -0,4$ В, $E_a = +1,2$ В, $S = 6,67 \cdot 10^{-3}$, В·с⁻¹ и ω , об·с⁻¹: 1 - 0; 8 - 40; 2, 5 - 47; 3, 6, 9 - 61; 4, 7, 10 - 74

Так при вращении со скоростью 40–47 об·с⁻¹ (кривые 2,5,8) полностью исчезают пики. Однако это не свидетельствует о протекании активного растворения, так как наклоны j , E -кривых в области активной ионизации больше (участок а, б, рис. 2). Известно, что в подобных условиях тонкий пассивный слой сохраняется, и растворение меди протекает через него.

Характерной особенностью кривых при вращении электрода является совпадение величины тока при прямой и обратной развертке потенциала. j , E -кривые для определенной концентрации компонентов лежат кучно, однако в интервале $\omega = 0$ –74 об·с⁻¹ наблюдается уменьшение их угла наклона. Так как в данных условиях происходит утоньшение пассивного слоя за счет уноса его рыхлой части при

интенсивном вращении, то увеличение сопротивления электрода может объясняться изменением свойств слоя CuCl : его уплотнением, уменьшением количества пор, их утоньшением, равносильным росту сопротивления электролита в порах. Анализ результатов свидетельствует о том, что при вращении электрода, по-видимому, сразу образуется тонкий плотный слой.

С ростом концентрации ионов хлора (рис. 2, кривые 5-10) толщина пассивирующего слоя уменьшается в результате растворения CuCl в виде хлоридных комплексов меди(I)



В этой реакции принимают участие ионы Cl^- , не входящие в комплексы с металлоионами. За счет уменьшения толщины поверхностного слоя CuCl и, следовательно, его сопротивления происходит увеличение наклона j , E -кривых, однако, он далек от наклона кривых в области активного растворения. В растворе $2,0 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ CuCl}_2$ наклоны кривых меньше, чем в растворе, $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$: $0,5\text{CuCl}_2 + 1,0\text{NaCl}$ (сравните кривые 6 и 9 или 7 и 10, рис. 2), что может быть связано с более интенсивным протеканием химической реакции при столь высокой концентрации CuCl_2 .

Таким образом, исходя из зависимости формы циклических вольтамперограмм от скорости вращения электрода, можно предположить наличие двух структур пленки CuCl . Более рыхлый внешний слой частично снимается при вращении образца, частично уплотняется, что вызывает рост сопротивления пассивного слоя и, следовательно, уменьшение наклона кривых (сравните кривые 5–7, рис. 2). Тонкий хорошо сцепленный слой остается, его удаление происходит только при химической реакции с ионами хлора (реакция (2)). Двум модификациям CuCl соответствуют два анодных пика. Подобное

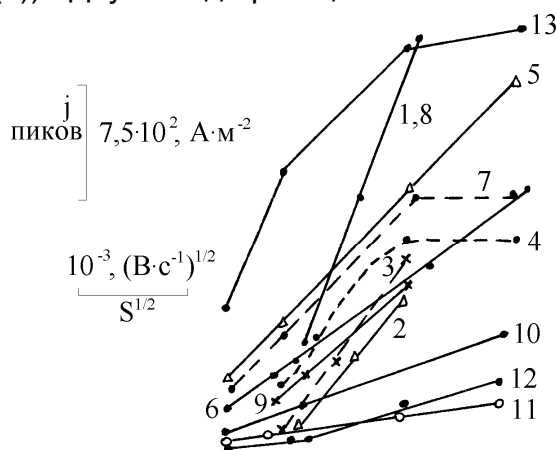


Рис. 3. Зависимость максимальных токов пиков (j) от скорости развертки потенциала ($S^{1/2}$) для пика AI в растворах, $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$: 1 – $0,25\text{CuCl}_2$; 2 – $0,50\text{CuCl}_2$; 3 – $1,00\text{CuCl}_2$; 4 – $0,25\text{CuCl}_2 + 0,50\text{NaCl}$; 5 – $0,25\text{CuCl}_2 + 1,50\text{NaCl}$; 6 – $0,50\text{CuCl}_2 + 0,50\text{NaCl}$; 7 – $0,50\text{CuCl}_2 + 1,00\text{NaCl}$; для пика AII в растворах, $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$: 8 – $0,25\text{CuCl}_2$; 9 – $0,50\text{CuCl}_2$; 10 – $0,25\text{CuCl}_2 + 0,50\text{NaCl}$; 11 – $0,25\text{CuCl}_2 + 1,50\text{NaCl}$; 12 – $0,50\text{CuCl}_2 + 1,00\text{NaCl}$; для пика C в растворе, $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$: 13 – $0,50\text{CuCl}_2 + 1,00\text{NaCl}$ при $\omega=0 \text{ об}\cdot\text{с}^{-1}$

раздвоение анодных пиков было зарегистрировано в работах [1, 2].

j , E -кривые сильно зависят от скорости развертки потенциала, то есть анодное образование и катодное восстановление слоя CuCl зависят от времени и условий его формирования. Для растворов CuCl_2 при малой S высота пика AI больше, чем AII. С ростом S пик AII превышает AI (кривые 4–6, рис. 1), то есть при быстром протекании электрохимического пассивирования вклад первого процесса уменьшается, пик AI определяет более медленно протекающий процесс. С ростом концентрации свободных Cl^- -ионов (кривые 1–3, рис. 1) подобного эффекта не наблюдалось. Вид j , E -кривых сохраняется, а именно, пик AI всегда выше пика AII. Высокая концентрация ионов хлора независимо от скорости протекания электрохимического процесса

обеспечивает основной вклад в пассивацию первого процесса, т.е. Cl^- -ионы принимают участие в первом процессе (AI) и его лимитирование осуществляется при недостаточном подводе к поверхности Cl^- -ионов.

Зависимости максимумов $j_{\text{пиков}}$ от $S^{1/2}$ линейны (рис. 3), то есть лимитирующей стадией является диффузия к поверхности электрода и отвод продуктов реакции в объем раствора. Тот факт, что некоторые из представленных зависимостей не экстраполируются на нулевое значение тока, является результатом того, что в отсутствие развертки потенциала протекают химические процессы зародышеобразования пассивного слоя. Отклонение представленных зависимостей от линейных в отрицательную сторону свидетельствует о лимитировании процесса диффузией катионов и анионов через первоначально сформировавшуюся солевую пленку, что контролирует ее дальнейший рост. Особенно наглядно это проявляется для растворов с повышенным содержанием Cl^- -ионов (кривые 4, 7, 13, рис. 3). Для второго анодного пика AII отклонение зависимости $j_{\text{пиков}} - S^{1/2}$ при используемых S не зарегистрировано. Поэтому можно предположить переход лимитирования от диффузии в растворе к диффузии в порах пленки при более высоких S . Омическое сопротивление было признано контролирующим фактором при образовании слоя (пик AII) [3, 4]. Кроме того, для диффузионно-контролируемого процесса в потенциодинамическом режиме наклоны зависимостей $j_{\text{пиков}} - S^{1/2}$ пропорциональны концентрациям диффундирующих частиц и их коэффициентам диффузии. Отмечается уменьшение указанных наклонов при росте C_{Cl^-} (сравните кривые 1, 4, 5; 8, 10, 11 или 9,12; рис. 3), что свидетельствует о соответствующем снижении коэффициента диффузии частиц CuCl_2^- и Cl^- -ионов в концентрированных растворах.

Механизмы формирования поверхностных соединений на меди.

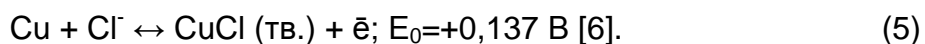
Снятие циклических вольтамперограмм до определенного E_a , лежащего в области пика AI, показало резкое падение тока при смене направления развертки потенциала, в катодную область. Это является свидетельством формирования слоя CuCl по механизму растворения–осаждения [3, 5]. Диффундирующим соединением являются комплексы CuCl_3^{2-} и преимущественно CuCl_2^- , образующиеся по реакции



Когда концентрация этих комплексов в приэлектродном пространстве достигает насыщения, начинается формирование слоя CuCl осаждением по уравнению [3]



На рис. 4 (фото 1) показана поверхность электрода при первом максимуме тока в условиях потенциодинамического режима. Как видно из микрофотографии, внешний слой рыхлый, хорошо проницаемый для раствора. При перемешивании, то есть непрерывном отводе растворимых продуктов реакции от поверхности электрода осаждения CuCl из раствора не происходит. В этом случае можно предположить пассивирование тонким слоем, сформировавшимся как в результате химического (реакция (1)) и электрохимического взаимодействия (реакция (5))



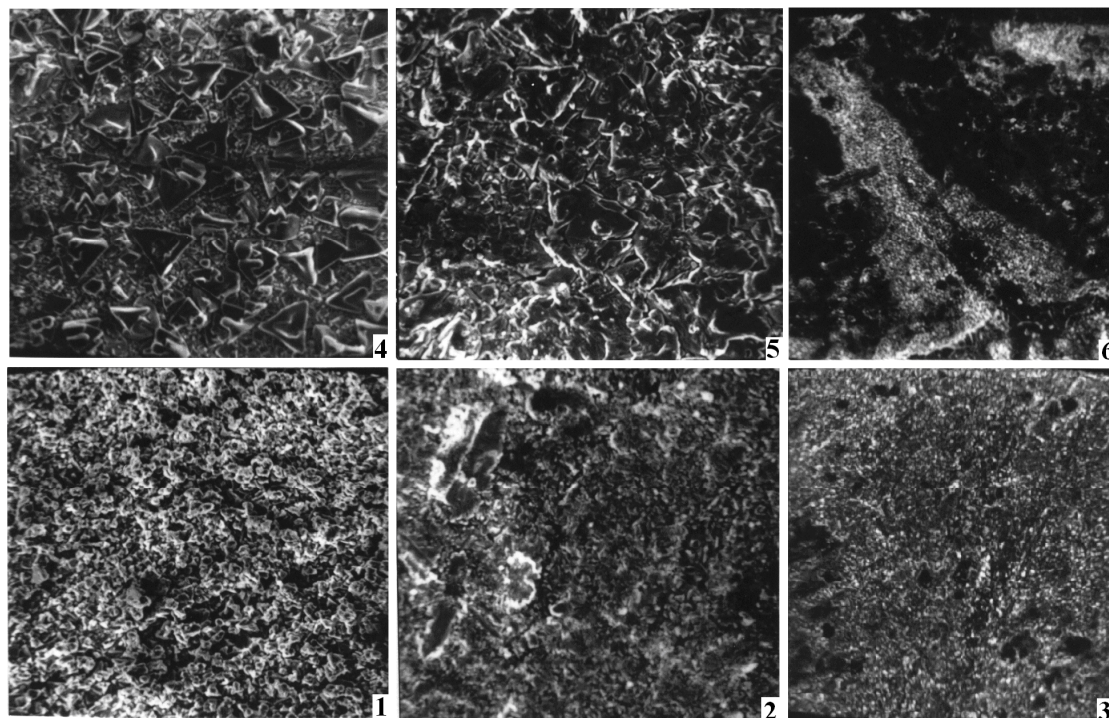


Рис. 4. Микрофотографии пассивирующих слоев на поверхности меди, полученных в растворах, моль·л⁻¹: 1, 2 - 0,25CuCl₂; 3 – 6 0,50CuCl₂ + 1,0NaCl при $\omega=0$ об·с⁻¹; $E_c=-0,1$ В, E_a , В и $S \cdot 10^{-3}$, В·с⁻¹: 1 – 0,3; 3,33; 2 – 0,6; 3,33; 3 – 0,15; 3,33; 4 – 0,43; 3,33; 5 – 0,34; 1,67; 6 – 0,425; 1,67. Увеличение в 500 раз

После осаждения слоя CuCl, ток вновь возрастает, достигая пика АII (рис. 1), скорость в данном случае контролируется сопротивлением электролита в порах или трещинах пленки при достижении ими малых размеров (на рис. 3 эта область не приведена). На микрофотографии поверхности меди при данных условиях появляются плотные, хорошо закристаллизованные участки (фото 2, рис. 4). Таким образом, по мере роста анодного потенциала происходит изменение структуры пассивирующего слоя CuCl от рыхлого до плотноупакованного, что отражается на поляризационных кривых в появлении двух анодных пиков.

Подобные явления зарегистрированы авторами [7] для системы Cu/Cu(OH)₂/ Cu₂O/NaOH. Первоначально образующиеся растворимые частицы меди (I) являлись наиболее реакционноспособными, а осадок — рыхлым. По мере их осаждения на электроде и «старения» Cu(OH)₂ активность соединений падала. Разную реакционную способность электролитически осажденного осадка CuCl на медном электроде в зависимости от кислотности среды обнаружили и авторы работы [4]. Осадок, формирующийся в концентрированном по кислоте растворе, является менее реакционноспособным, причем под последним понятием подразумевается способность к электровоосстановлению. Л. Юнг [8] утверждает, что прохождение через пассивирующую пленку тока вызывает ее «старение», то есть не только изменение дефектов, но и локальной конфигурации ионов в стеклоподобном состоянии. При этом протекающая во времени кристаллизация вызывает повышение сопротивления слоя [9]. Процесс обычно начинается от поверхности металла и, если он не охватывает весь объем пленки, то образуются двухслойные структуры. Внутренний слой обладает стехиометрической структурой и большей плотностью, а внешний содержит включения ионов раствора и легко растворим [10].

Концентрации компонентов раствора существенно влияют на протекание стадий процесса анодного растворения меди. Из рис. 1 видно, что с ростом C_{Cl^-}

в определенной концентрационной области Cl^- -ионов при постоянной $C_{\text{Cu(II)}}$ уменьшается относительная величина пика AI по сравнению с AII, что сохраняется при всех изученных S (сравните кривые 1 и 4; 2 и 5). При более высоких C_{Cl^-} подавляется второй процесс (пик AII), заключающийся в уплотнении пленки под действием возрастающего анодного потенциала. Эти данные согласуются с выводами работ [11, 12] о разрыхляющем действии хлорид-ионов. Образующаяся первой поверхностная фаза (в пике AI) более рыхлая. Она формируется, как отмечалось выше, медленнее, по механизму растворения-осаждения, включающему участие Cl^- -ионов, поэтому ее появление при увеличении C_{Cl^-} более вероятно.

Кроме разрыхляющего действия Cl^- -ион может оказывать влияние на проводимость пленки CuCl . Имеется корреляция [13] проводимости поверхностных слоев и скорости растворения металла с изменением концентрации и типа аниона электролита. Другими словами, анион принимает участие в формировании пленки, тип проводимости которой определяется природой этого аниона.

С ростом C_{CuCl_2} токи всей j, E -кривой уменьшаются, пассивация идет при меньших значениях тока j . Пик AI уменьшается при любой скорости развертки и в итоге проявляется в виде плеча на отрицательной стороне пика AII. Сокращение участка активного растворения меди вызвано более ранним наступлением пассивации в результате химического взаимодействия меди с хлоро-комплексами меди(II) с образованием CuCl (реакция 1). При этом подавляется формирование слоя CuCl по механизму растворения-осаждения в результате нехватки свободных ионов хлора.

На рис. 5 приведены циклические вольтамперограммы, снятые с различными конечными анодными потенциалами.

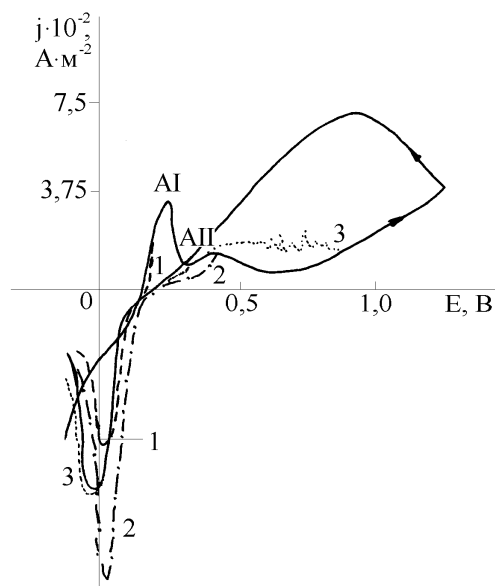


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы, полученные на меди при различных конечных анодных потенциалах E_a в растворе, моль·л⁻¹: $0,25\text{CuCl}_2 + 0,50\text{NaCl}$ при $E_c = -0,1$ В; $S = 6,67 \cdot 10^{-3}$, В·с⁻¹, $\omega = 0$ об·с⁻¹

Когда обратный катодный ход начинается с точки, лежащей на восходящей ветви пика AI, то он совпадает с первоначальной линией, что свидетельствует о растворении «голой» поверхности меди (кривая 1, рис. 5). Однако в данном случае анодной развертке соответствует катодный пик, происходящий от восстановления растворимых частиц меди(I) CuCl_2^- и CuCl_3^{2-} , находящихся вблизи поверхности электрода. По этой же причине катодные заряды превышают анодные во всех экспериментах. При сдвиге E_a в анодную область наблюдается уменьшение тока при развертке потенциала в катодную область, свидетельствующее о растворении меди по механизму растворения-осаждения. Как видно из рис. 5 (кривая 2), этот же механизм продолжает действовать и в области потенциалов пика AII, то есть совпадая во времени

с процессами рекристаллизации осадка CuCl . Дальнейшее увеличение E_a ведет к тому, что при смене направления развертки потенциала в конечной точке ток обратного хода превышает прямой (кривая 3, рис. 5). Подобный эффект наблюдается, главным образом, в области пика AII и после него. Превышение

$j_{обр.}$ над $j_{прям.}$ тем больше, чем выше E_a . С этой же областью потенциалов сопряжены часто наблюдающиеся осцилляции обратного тока.

По мере увеличения E_a меняется форма и величина катодного пика С (рис. 6). Максимум Q_c совпадает с первым минимумом пассивации, а минимуму Q_c отвечает область пассивации за пиком АII. С дальнейшим увеличением E_a катодный заряд либо достигает практически постоянной величины, либо возрастает. Вклад в катодный заряд восстановления частиц, образованных в

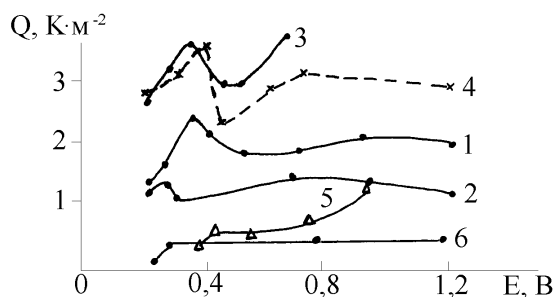


Рис. 6. Зависимость количества электричества, соответствующего пикам циклических вольтамперограмм (Q), от конечного анодного потенциала (E_a): 1 – 4 – Q_c в растворах, моль·л⁻¹: 1 – 0,25CuCl₂ + 0,50NaCl; 2 – 0,25CuCl₂ + 1,50NaCl; 3 – 0,50CuCl₂ + 0,50NaCl; 4 – 0,50CuCl₂ + 1,0NaCl; 5 – Q_{AII} и 6 – Q_{AI} в растворе, моль·л⁻¹: 0,25CuCl₂ + 0,50NaCl при $E_c = -0,1$ В, $S = 6,67 \cdot 10^{-3}$ В·с⁻¹, $\omega = 0$ об·с⁻¹

АII увеличивается с ростом анодного потенциала, о чем свидетельствует подобие Q , E_a -кривых для катодного заряда (1–4) и анодного АII (кривая 5, рис. 6).

Параллельное изменение кривых Q_c-E_a и $Q_{AII}-E_a$ является доказательством того, что это сопряженные процессы. Максимум Q_c , отвечающий первой области пассивации, однако, нельзя рассматривать как свидетельство высокой электрохимической устойчивости при восстановлении осадка CuCl, так как первоначально образующиеся частицы всегда более активные. Так, формирующийся в этой

области потенциалов осаждением из раствора осадок CuCl пористый, рыхлый (фото 3, рис. 4), что способствует повышению его реакционной способности. Кроме того, методом просвечивающей электронной микроскопии на образцах меди с высокой скоростью развертки потенциала были обнаружены участки незакристаллизовавшегося аморфного CuCl. Высокое значение Q_c связано с вышеупомянутым электроосаждением из раствора купрум-хлоридных комплексов, либо с возможным затруднением протекания катодного процесса. Минимуму Q_c отвечает область второй пассивации.

Модификация поверхностных слоев на меди. С ростом анодного потенциала изменяется размер и морфология кристаллов, они становятся более крупными (фото 4, рис. 4). Уменьшается отношение поверхность кристалла/объем, что сказывается в замедлении растворения при этих потенциалах. Однако, несмотря на инициирование физических изменений при сдвиге E_a в положительную область осадок CuCl еще недостаточно закристаллизован, потеря им реакционной способности начинается или при более высоких E_a , либо при медленно протекающих процессах анодного образования. Так, на рис. 4 (фото 5, 6) представлены микрофотографии поверхностных осадков, полученных при скорости развертки потенциала $1,67 \cdot 10^{-3}$ В·с⁻¹. Соответствующее сравнение вида поверхности после пика АI при более быстрой (фото 3) и более медленной развертке (фото 5) и аналогично для области после пика АII: $S = 3,33 \cdot 10^{-3}$ В·с⁻¹ (фото 4) и $S = 1,67 \cdot 10^{-3}$ В·с⁻¹ (фото 6), показало, что осадок CuCl «стареет» во времени. Кристаллы при этом укрупняются, поры исчезают. Поверхность на фото 6 представляет собой хорошо закристаллизованную пленку ($E_a = 0,425$ В). Таким образом, увеличение Q_c для высоких анодных потенциалов связано с образованием более компактной структуры, уплотнением слоя CuCl.

Можно выдвинуть следующее предположение: так как при высоких E_a (рис 5, кривая 3) наблюдается превышение $j_{обр.}$ над $j_{прям.}$, то возможно изменение произведения «ток × сопротивление» поверхностного слоя. Причины изменения

сопротивления обуславливаются кинетикой анодного процесса, перестройкой ионов Cu^+ и Cl^- в слое CuCl . С этим же может быть связано и затруднение катодного восстановления.

Протекание стадий анодного процесса определяется начальной катодной точкой развертки потенциала E_c . При сдвиге E_c в область положительных потенциалов регистрируется уменьшение пика АІ, а при отсутствии добавки NaCl в растворы CuCl_2 данного пика не отмечалось вовсе. Величина пика АІІ при сдвиге E_c не меняется.

Исходя из полученных результатов, можно заключить следующее. При начальной развертке потенциала от E_c до достижения положительной величины потенциала на поверхности электрода осаждается высокодисперсный осадок меди, регистрируемый рентгенографическим методом, о чем упоминалось выше. Обладая высокой активностью, он первым вступает в электрохимическую реакцию окисления с образованием первичного слоя CuCl . Так как процесс, связанный с пиком АІІ, является лишь следствием первого процесса, то его протекание практически не изменяется.

При снятии многократных последовательных циклических вольтамперограмм их вид изменяется. При малых концентрациях ионов Cu^{2+} и Cl^- во втором цикле заметно резкое увеличение пика АІ, возрастает наклон кривой в области активного растворения. То есть формирование слоя CuCl облегчается, когда медь прошла через цикл окисление–восстановление. С дальнейшим увеличением номера цикла пик АІ принимает некоторое среднее значение между первоначальным и максимальным, уменьшается наклон кривой в анодной области после пиков, снижается величина превышения $j_{\text{обр}}$ над $j_{\text{прям}}$ при изменении направления развертки потенциала. Происходит стабилизация формы вольтамперограмм, они совпадают друг с другом, что свидетельствует о достижении системой равновесия.

Рост концентрации растворов CuCl_2 без введения дополнительно NaCl вызывает более быстрое установление равновесия, абсолютное совпадение последовательных j , E -кривых. Не наблюдается увеличения токов и изменения наклона в области активного растворения. Зоны растворения после пиков имеют ниспадающий характер, регистрируется превышение $j_{\text{обр}}$ над $j_{\text{прям}}$. То есть с номером цикла быстро накапливается осадок CuCl в результате химического взаимодействия меди с ее двухвалентными ионами.

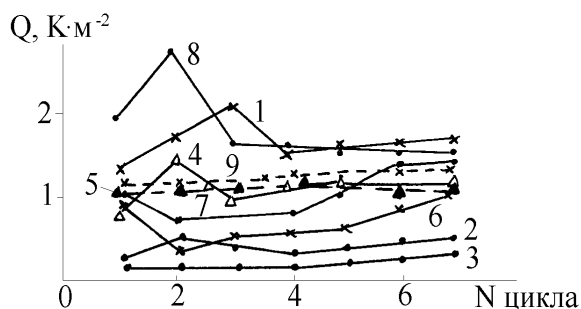


Рис. 7. Зависимость количества электричества, соответствующего пикам циклических вольтамперограмм (Q), от номера последовательной цикловольтамперограммы (N), снятой при $E_c = -0,1$ В; $E_a = +1,2$ В, $S = 6,67 \cdot 10^{-3}$ В·с $^{-1}$, $\omega = 0$ об·с $^{-1}$ для Q_a (1 – 7) в растворах, моль·л $^{-1}$: 1 – $0,50\text{CuCl}_2$; 2 – $1,0\text{CuCl}_2$; 3 – $2,0\text{CuCl}_2$; 4 – $0,25\text{CuCl}_2 + 0,50\text{NaCl}$; 5 – $0,25\text{CuCl}_2 + 1,50\text{NaCl}$; 6 – $0,50\text{CuCl}_2 + 0,50\text{NaCl}$; 7 – $0,50\text{CuCl}_2 + 1,0\text{NaCl}$; для Q_c (8, 9) в растворах, моль·л $^{-1}$: 8 – $0,25\text{CuCl}_2 + 0,50\text{NaCl}$; 9 – $0,25\text{CuCl}_2 + 1,50\text{NaCl}$

есть с номером цикла быстро накапливается осадок CuCl в результате химического взаимодействия меди с ее двухвалентными ионами.

Накопление ионов хлора ни коим образом не влияет на величину анодных пиков в последующих циклах, но существенно увеличивает величину превышения $j_{\text{обр}}$ над $j_{\text{прям}}$, что свидетельствует об участии ионов хлора в процессах данной области потенциалов.

Объяснением подобному явлению может служить то, что ионы хлора могут локально воздействовать на пленку CuCl , приводя к развитию трещин и разломов, что было показано в [11]. Разрушение пленки увеличивает площадь ее поверхности и скорость процесса ионизации.

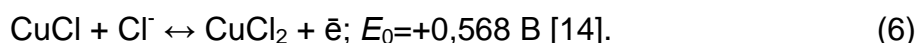
На рис. 7 представлены

зависимости величины катодного и анодного зарядов от номера последовательных циклических вольтамперограмм. Как отмечалось выше, при низких C_{CuCl_2} и C_{Cl^-} анодный ток второго цикла превышал первичный ток, при этом зависимости $Q_a - N$ и $Q_c - N$ имеют экстремальный характер. Максимум Q_a , по-видимому, можно объяснить тем, что осадок CuCl после первого цикла хорошо не закристаллизовался, кроме того, из приэлектродного пространства произошло восстановление дисперсной меди. Окисление подобного мелкокристаллического слоя CuCl и приводит к отношению $Q_{a2} > Q_{a1}$.

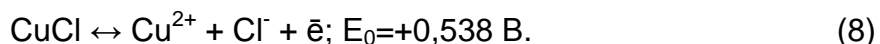
Ход зависимости $Q_c - N$ в данном случае повторяет $Q_a - N$ (сравните кривые 4 и 8, рис. 7). По мере старения осадка CuCl процесс приходит к равновесию. Последующие анодные и катодные заряды имеют практически одинаковые величины при повсеместном превышении Q_c над Q_a . Таким образом, процессы идут на окончательно сформированной компактной пленке CuCl . Мелкокристаллическим, реакционноспособным является лишь вновь образующийся в каждом цикле осадок CuCl . Избыток ионов хлора (кривые 5 и 9), помогая химическому растворению CuCl , приводит к практически равновесному положению, когда количество образовавшегося CuCl равно количеству восстановившегося или $Q_c = Q_a$.

Отдельно остановимся на рассмотрении области высоких анодных потенциалов, в которой происходит превышение $j_{\text{обр}}$ над $j_{\text{прям}}$ при изменении направленности развертки потенциала. Объяснением этому может служить изменение сопротивления поверхностного слоя в результате перестройки структуры и локальное растворение CuCl под действием высокой концентрации ионов хлора. Анодный ток в определенных условиях превышает катодный, то есть при прямой развертке пассивирующая пленка CuCl растворяется в области высоких E_a настолько, что при обратном ходе снижается сопротивление переносу заряда.

Методом просвечивающей электронной микроскопии было показано образование при данных потенциалах соединений меди(II). Расчет структуры по дифракции электронов показал, что осаждающимся соединением является CuCl_2 . Протекает электрохимическая реакция



Растворимость CuCl_2 выше, чем CuCl , поэтому возможно его самопроизвольное растворение в электролите, что также является одной из причин наблюдаемой петли. Помимо данной реакции возможно образование CuCl^+ и Cu^{2+} [14]



Выводы

Установлены следующие физико-химические закономерности процесса пассивации меди CuCl :

- первичным процессом на границе металл-раствор при анодной поляризации является образование по механизму растворения-осаждения рыхлого, пористого осадка CuCl . Лимитирование процесса происходит на стадии диффузии Cl^- -ионов к поверхности медного электрода;
- при снятии ограничений диффузии в растворе лимитирующей стадией становится диффузия Cu^+ и Cl^- -ионов через поры первичного слоя CuCl ;
- во времени («старение») и под действием анодного потенциала в слое CuCl происходят превращения (вторичный процесс): его рекристаллизация,

уплотнение. Процесс физических изменений начинается от поверхности меди, хотя нет данных о включении в него всей толщины пленки. При интенсивном вращении медного электрода образуется только тонкий компактный слой;

– процесс осаждения хлорида меди(I) по механизму растворения–осаждения происходит параллельно с процессом рекристаллизации, но вклад последнего является основным и увеличивается при быстрой анодной развертке потенциала;

– процесс рекристаллизации подавляется при высокой концентрации Cl^- -ионов. В области высоких анодных потенциалов также возможно разрыхление и растворение компактного слоя с образованием CuCl_2 .

Литература

1. Hibbert D.B. Chemical and electrochemical kinetics of Cu reduction in chloride media / D.B. Hibbert, H. Sugiarto, A.C. Tseung // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* — 1978. — Part I. — Vol. 74, № 8. — P. 1973–1980.
2. Постников В.С. Физико-химическое состояние поверхностных слоев меди при анодном растворении / В.С. Постников, В.В. Ткачев, В.Н. Ковалевский // *Электрохимия.* — 1988. — Т. 24, № 11. — С. 1546–1548.
3. Crousier J. Voltammetry study of copper in chloride solution / J. Crousier, L. Pardessus, J.-P. Crousier // *Electrochim. Acta.* — 1988. — Vol. 33, № 8. — P. 1039–1042.
4. Лежава Т.И. Поверхностные слои хлорида на медном электроде / Т.И. Лежава, Н.Ш. Ананиашвили / *Ред. журн. «Электрохимия».* — М., 1987. — 11 с. — Рус. — Деп. в ВИНТИ, 20.10.87, № 7576 – В87.
5. Tilak B.V. Impedance and formation characteristics of electrolytically generated silver oxides – I. Formation and reduction of surface oxides and the role of dissolution processes / B.V. Tilak, R.S. Perkins, H.A. Kozłowska, B.E. Conway // *Electrochim. Acta.* — 1972. — Vol. 17, № 8. — P. 1447–1469.
6. Справочник по электрохимии / Под. ред. А.М. Сухотина. — Л.: Химия, 1981. — 488 с.
7. Pyun C.-H. In situ spectroelectrochemical studies on anodic oxidation of copper in alkaline solutions / Pyun C.-H., Park S.-M. // *J. Electrochem. Soc.* — 1986. — Vol. 133, № 10. — P. 2024–2030.
8. Юнг Л. Анодные оксидные пленки / Л.Юнг. — Л.: Энергия, 1967. — 232 с.
9. Невский О.И. Анодное растворение меди в хлоридном и нитратном растворах в гальваностатическом режиме / О.И. Невский, В.И. Волков, Е.М. Румянцев, М.В.Белянин // *Изв. вузов.Химия и хим. технол.* — 1982. — Т.25, № 2. — С. 203–207.
10. Одынец Л.Л. Анодные оксидные пленки / Одынец Л.Л., Орлов В.М. — Л.: Наука, 1990. — 200 с.
11. Смирнова Е.Н. Исследование анодного растворения меди при получении оксида меди (I) / Е.Н.Смирнова, Б.Н. Смирнов, Л.Л. Ермакова, В.В. Пузаков // *Цвет. металлы.* — 1988, № 9. — С. 35–37.
12. Cardoso I.C. The role of anions on the copper electrodisolution / I.C. Cardoso, E. D'Elia, O.E. Bercia, O.R. Mettos // *Abst. 43rd Meet. Int. Soc. Electrochem.* – Cordoba (Argentina). — 1992. — P. 377.
13. Румянцев Е.М. О влиянии поверхностных пленок на характер анодного растворения металлов при высоких плотностях тока / Е.М. Румянцев, О.И. Невский, В.И. Волков и др. // *Электронная обработка материалов.* — 1980. — № 4 (94). — С. 17–21.
14. Шиврин Г.Н. Анодные процессы в хлоридных растворах меди (I) / Г.Н. Шиврин, Т.А. Годовицкая, И.И. Смирнов // *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* — 1986. — № 4. — С. 25–28.
15. Овчинникова С. Н. Исследование электрохимического поведения меди в кислых хлоридных растворах методами кварцевой микрогравиметрии и вольтамперометрии / С.Н. Овчинникова, Т. Н. Александрова, А. А. Вайс // *Электрохимия.* — 2004. — Т. 40, № 7. — С. 866–871.
16. Будене Ю. Катодные процессы в кислых растворах Cu(II) содержащих гликолевою кислоту / Ю. Будене, А. Сурвелене, А. Сурвила // *Электрохимия.* — 2004. — Т. 40, № 4. — С. 443–449.
17. Иванков В.С. Кинетика и механизм электроосаждения меди и цинка в присутствии добавок полифункциональных органических кислот / В. С. Иванков, Е. В. Варгалюк, Е. В. Ефименко // *Укр. хим. журн.* — 2006. — Т. 72, № 10. — С. 103–107.
18. Powder Diffraction File. Pennsylvania, 1977.

© Даценко В. В., 2011

Надійшла до редколегії 25.04.2010