

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ ПОСЛЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

© 2011 В. Ю. Кондрашин, И. В. Филипцова

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 12.01.2011 г.

Аннотация. При катодной поляризации медного электрода в концентрированных растворах HCl (0,5—4 М) генерируются гидроксидные ионы, адсорбирующиеся гидрофильной поверхностью меди (OH_{ads}^-). Мгновенный переход к анодному окислению сопровождается образованием нерастворимой формы $(\text{CuOH})_{\text{ads}}$, что создает конкуренцию растворению металла в активном состоянии. Кратковременная пауза между катодной и анодной поляризацией способствует нейтрализации OH_{ads}^- ионами H^+ и исключает влияние продуктов катодной реакции на анодное окисление.

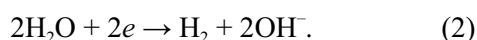
Ключевые слова: медь, соляная кислота, знакопеременная поляризация, электродные процессы, взаимовлияние.

ВВЕДЕНИЕ

В нейтральных и слегка подкисленных хлоридных растворах влияние катодной реакции на последующее анодное окисление меди происходит при участии гидроксидных ионов [1—3]. Если в катодном процессе создаются концентрационные ограничения по ионам H^+ , то реакция



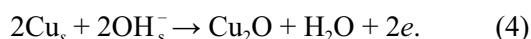
уступает место реакции восстановления молекул воды [4]:



Генерируя гидроксидные ионы, реакция (2) создает предпосылки для изменения природы анодной реакции. Действительно, при высоких катодных токах возможен переход водородного показателя приэлектродной зоны раствора (pH_s) в щелочную область и, как следствие, адсорбция части ионов OH^- на электроде (OH_{ads}^-). Тогда при включении анодного тока вместо ожидаемого образования комплексных ионов CuCl_2^- , CuCl_3^{2-} или CuCl_4^{3-} возникает адсорбционное соединение:

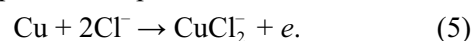


Cu_s — атом на поверхности металла. В течение анодного полупериода возможно образование фазы оксида с участием гидроксидных ионов приэлектродной зоны раствора:



Процесс (4), а тем более процесс (3) термодинамически возможны при потенциалах отрицательнее потенциала окисления меди до ее растворимых форм [1, 3].

По мере истощения OH_{ads}^- и OH_s^- и восстановления pH_s до прежнего значения анодный процесс может трансформироваться в активное растворение, протекающее по известным схемам [5, 6]; например, при концентрации 1М Cl⁻,



На этом этапе электродный потенциал достигает потенциала процесса (5), а сформировавшиеся перед этим соединения $(\text{CuOH})_{\text{ads}}$ и Cu_2O , вследствие понижения pH_s до исходного значения, растворяются химически. Когда же ток изменяет направление, $(\text{CuOH})_{\text{ads}}$ и Cu_2O восстанавливаются до Cu^0 ; вместе с ними частично восстанавливаются и ионы CuCl_2^- , не продиффундировавшие в глубь раствора [1, 2]. Если поляризующий ток обладает периодичностью, то и вызываемые им электродные процессы со временем могут тоже приобрести периодический характер.

Вся описанная последовательность электродных процессов показана хроноамперограммами, полученными в нейтральном растворе NaCl (рис. 1). Первый анодный импульс тока определяет потенциал активного растворения (5) (участок *ab*). При изменении направления тока ионы CuCl_2^- частично восстанавливаются до металлической меди (участки *bc* и *bc'*). Далее, на участках *de* и

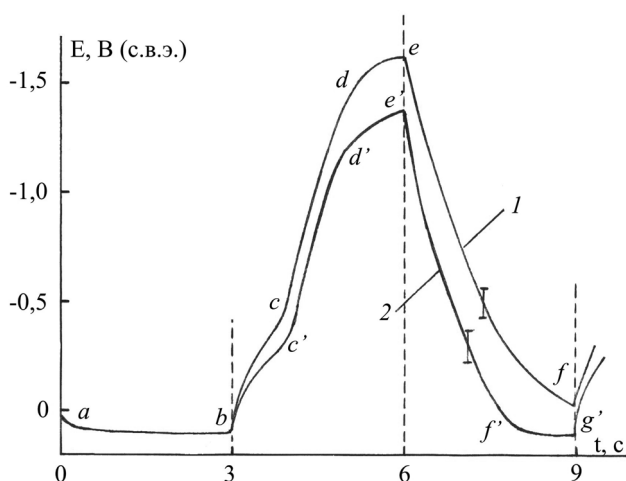


Рис. 1. Хронопотенциограммы знакопеременной поляризации ($t_A=t_K=3\text{с}$) медного электрода в неподвижном растворе 1М NaCl: $i_A=0,3\text{ мА/см}^2$; $i_K=8$ (1) и $i_K=4\text{ мА/см}^2$ (2)

$d'e'$, идет восстановление H_2O по схеме (2), результат которого — генерация ионов OH^- . Последние частично адсорбируются на поверхности металла, а частично накапливаются в приэлектродной области раствора. Повторное анодное окисление меди идет при потенциалах более отрицательных, чем потенциал растворения в активном состоянии (5), и образует $(\text{CuOH})_{\text{ads}}$ и Cu_2O (процессы (3) и (4) на участках ef и ef'). На протекание растворения (5) указывает только участок $f'g'$ хронопотенциограммы 2, полученный при невысоком i_K . Если же катодный импульс тока был достаточно высок, то в следующем анодном полупериоде анодный заряд $i_A t_A$ будет затрачен на образование $(\text{CuOH})_{\text{ads}}$ и Cu_2O , а окисление металла в активном состоянии может и не наступить (участок ef хронопотенциограммы 1). Иными словами, процессы (3) и (4), идущие в нейтральном растворе NaCl, понижают выход продукта CuCl_2 , вычисленный по анодному заряду. При достаточно сильном неравенстве $i_K t_K > i_A t_A$ выход CuCl_2 может снизиться до нуля [1].

Таким образом, необходимое условие влияния катодного процесса на анодный, по данным [1—3], связано с переходом pH_s в щелочную область и, как следствие, с адсорбцией части ионов OH^- на поверхности электрода. Однако дальнейшее изучение растворения при знакопеременной поляризации показало, что влияние процесса на процесс имеет место даже в том случае, когда кислотность приэлектродной зоны раствора практически не изменяется. Здесь связующая роль частиц OH^-_{ads} далеко не очевидна, а OH^-_s — невозможна; процессы (3) и (4)

не могут приобретать того значения, как в нейтральном растворе NaCl.

В настоящей работе изучалось влияние продуктов катодной реакции на анодное окисление меди в концентрированных растворах HCl. Продукты образовывались при непродолжительной катодной поляризации электрода, причем сменяющий ее анодный импульс анодного тока вызывал процессы, когда концентрация кислоты в приэлектродной зоне раствора оставалась очень высокой.

МЕТОДИКА

Исследования проводили на стационарном электроде, изготовленном из поликристаллической меди чистотой 99,99%. Электрод имел форму цилиндра диаметром 10 мм. Рабочей поверхностью служило одно из оснований цилиндра. Остальную поверхность металла, а также токоподвод изолировали эпоксидной смолой. Перед опытом поверхность шлифовали на шлифовальной бумаге с зерном типа «зеленый карбид кремния», диаметр основной фракции зерна составлял 10—14 мкм (ГОСТ 3647-80). Затем электрод тщательно промывали этанолом.

В ряде опытов электрод амальгамировали. Для этого его свежеподготовленную поверхность равномерно смачивали раствором $0,05\text{ М Hg}(\text{NO}_3)_2 + 1\text{ М HNO}_3$. Этим добивались, чтобы в результате реакции замещения на поверхности образовывался полупрозрачный слой амальгамы. Поскольку механическая подготовка поверхности производилась зернами диаметром 10—14 мкм, выделившийся слой ртути не мог заметно изменить шероховатость. К сказанному добавим, что при используемых нами гидродинамических условиях эксперимента характерные размеры неровностей поверхности меди в 50 и более раз уступали толщине приэлектродного диффузионного слоя раствора электролита. Для электродного процесса (5), контролируемого диффузионным массопереносом продуктов CuCl_2 , CuCl_3^{2-} или CuCl_4^{3-} от электрода в раствор, шероховатость поверхности существенного значения не имеет.

В другой серии экспериментов поверхность меди модифицировали катодным осаждением платины из раствора $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ (ток $i_K=2\text{ мА/см}^2$, время — 5...10 с). В результате этого процесса на электроде появлялся светло-серый осадок мелкодисперсной платины, который практически не сказывался на потенциале процесса (5), но снижал водородное перенапряжение в 2—2,5 раза. После нанесения платинового покрытия воспроизводимое снижение

водородного перенапряжения служило достаточно надежным условием хорошей воспроизводимости результатов основной части опыта.

Все опыты проводили при 20 °С в обескислороженных растворах 0,5М, 1М, 2М и 4М HCl. Лопастной насос электрохимической ячейки, приводимый в действие вращающимся магнитом, осуществлял циркуляцию раствора из верхней ее части в нижнюю, обеспечивая достаточно стабильный, воспроизводимый гидродинамический режим. Поляризацию электрода вели импульсами тока с гальваностатическим контролем. Вначале на 3—5 с подавали анодный ток, который указывал потенциал растворения меди в активном состоянии. Далее ток мгновенно изменял величину и направление — несколько секунд протекала катодная поляризация. Затем на неограниченное время снова включали анодный ток. При необходимости катодный импульс и следующий за ним анодный импульс тока разделяли паузой ($i=0$) определенной длительности.

Отклик потенциала электрода регистрировали самопишущим потенциометром ЛКД-003, получая хронопотенциограммы $E-t$. Для увеличения входного сопротивления и уменьшения входной емкости был изготовлен специальный усилитель мощности исследуемого сигнала. Он представлял собой операционный усилитель К284УД1А, который работал в режиме повторения напряжения. Эти меры позволяли добиться входного сопротивления потенциометра (по постоянному току) более 10^9 Ом, а входной емкости — около 10^{-11} Ф.

При столь высоких длительностях импульсов тока запись хронопотенциограмм могла производиться простым электромеханическим прибором и позволяла легко выделять на кривых $E-t$ определенные фазы развития электродных процессов, исключая из рассмотрения нефарадеевские токи [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В растворах соляной кислоты, где ионов Na^+ , очевидно, нет, защелачивание приэлектродной зоны раствора принципиально исключено. Протекание катодного тока сопровождается лишь некоторым снижением концентрации HCl с соответствующим повышением pH_s . На величине квазиравновесного потенциала медного электрода это практически не сказывалось, и нашими методами не было зарегистрировано. Действительно, расчет уменьшения концентрации HCl по уравнению нестационарной полубесконечной одномерной диффузии

$$\Delta C_s = \frac{2i_K}{F} \sqrt{\frac{t_K}{\pi D_{\text{HCl}}}}$$

показывает, что в растворе 1М HCl при используемых катодных токах ($i_K=4-40$ мА/см²) и продолжительности катодных импульсов ($t_K=3-5$ с) эта величина составляет единицы процентов¹. Понятно, что ΔC_s будет намного меньше, если раствор интенсивно размешивать.

Однако и в этой ситуации влияние продуктов катодной реакции на анодную не исчезает. Правда, для его наблюдения требуется значительное превосходство i_K над i_A .

Как известно, в концентрированных хлоридных средах стационарное анодное растворение меди контролируется массопереносом продуктов (CuCl_2 , CuCl_3^- , CuCl_4^{2-}) от поверхности электрода вглубь раствора [5, 6]. Следовательно, один из путей влияния катодной реакции на анодную может иметь весьма тривиальную основу: перемешивание приэлектродной зоны раствора образующимися пузырьками водорода. Создаваемая ими конвективная диффузия проявляется в отрицательном сдвиге анодного потенциала. Чтобы исключить маскирующее действие пузырьков, эксперимент всегда вели при интенсивном размешивании раствора.

Рис. 2 построен так, что начало отсчета времени ($t=0$) соответствует включению анодного тока либо непосредственно после катодной поляризации электрода, либо сразу же после паузы, разделяющей катодную и анодную поляризации. В 1М HCl при $i_K/i_A=8$ влияние катодных процессов на анодное растворение уже хорошо заметно. Хронопотенциограмма 1 показывает 3—4-секундное запаздывание в переходе от катодной реакции (1) к потенциалу анодной реакции (5), который зарегистрирован в момент включения первого импульса анодного тока. Это видно из сопоставления кривых 1 и 3. Кривая 3 получена после продолжительной (15 с) разделительной паузы между процессами; она сводит на нет влияние катодной предполяризации электрода, т.е. кривая 3 может считаться неискаженной хронопотенциограммой анодного растворения. Действительно, на анодной E,t -кривой дальнейшее увеличение паузы уже не сказывается. Кривая 2 отвечает промежуточному случаю и указывает на неполное устранение влияния процесса на процесс.

¹ Коэффициент диффузии D_{HCl} принимали равным $3,3 \cdot 10^{-5}$ см²/с [7].

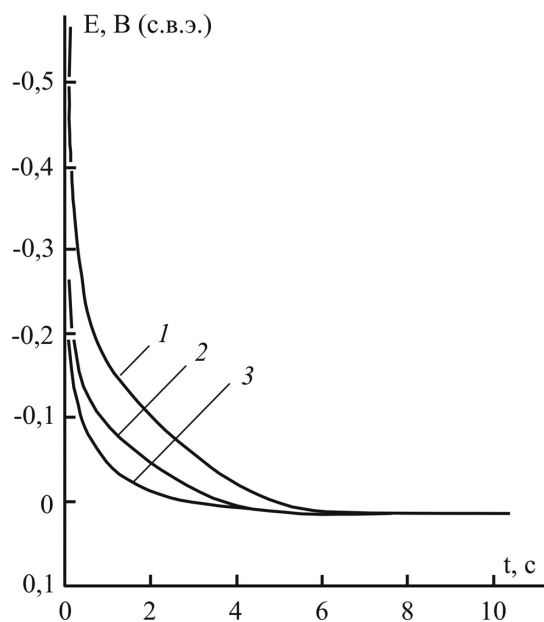


Рис. 2. Хронопотенциограммы окисления медного электрода в размешиваемом растворе 1М НСl после 5 с катодного процесса ($i_k = 8 \text{ mA/cm}^2$) и паузы перед включением анодного тока ($i_a = 1 \text{ mA/cm}^2$) в 0 (1), 5 (2) и 15 с (3)

Данные, полученные в 4М НСl, влияние продуктов катодной реакции на анодную тоже не исключают. Судя по кривым на рис. 3, переход от катодного импульса к анодному связан с 1,5-секундной задержкой в достижении потенциала активного растворения меди (ср. кривую 1 с кривыми 2 и 3). Эта задержка вдвое короче той, что получена в 1М НСl, но на фоне кривой 1 ($t_k = 0$) она отчетливо проявляется. Пауза в 5 с между катодным и анодным импульсами это влияние полностью устраняет (кривая 2). При более продолжительной паузе E, t -кривая 3 не отличается от кривой 2.

Один из продуктов катодных реакций (1) и (2), способный оказать влияние на анодное окисление меди, может быть водород, но не молекулярный, а атомарный, адсорбирующийся на металлической поверхности (интермедият). При изменении направления тока он будет ионизироваться,



создавая конкуренцию процессу (5). Возникновение H_{ads} и ионизация (6), очевидно, возможны при любых значениях ионизация (6), очевидно, возможны при любых значениях рН рабочего раствора. Количество адсорбированного водорода задается катодным током t_k , а также продолжительностью катодного импульса t_k .

Другим посредником взаимосвязи электродных

процессов могут стать гидроксидные ионы, образующиеся при восстановлении молекул воды и адсорбирующиеся на гидрофильной поверхности меди [8—10]:

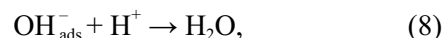


Понятно, что в процессе (7) наряду с генерацией OH_{ads}^- происходит и образование H_{ads} . Если в 1М и 4М НСl возможно осуществление реакции (7), то при быстром изменении направления тока участие OH_{ads}^- в анодном окислении меди будет по-прежнему подчиняться схеме (3).

В случае сильноокислых сред отдать предпочтение одной частице — H_{ads} или OH_{ads}^- — не столь просто. Дело в том, что при изменении условий эксперимента их поведение, как правило, изменяется одинаково. Например, кратковременная пауза между катодным и анодным импульсами тока благоприятствует рекомбинации водородных атомов,



что равнозначно их исключению из процесса (6). В итоге, как сказано выше, влияние процесса на процесс уменьшается или вообще исчезает. Однако и гидроксидные ионы при этом тоже нейтрализуются ионами водорода,



с такими же последствиями.

Полупрозрачный слой ртути, нанесенный на свежеподготовленную поверхность медного электрода, судя по рис. 4, на потенциале анодного растворения (5) не сказывается. Хронопотенциограмма 1, полученная на электроде с немодифициро-

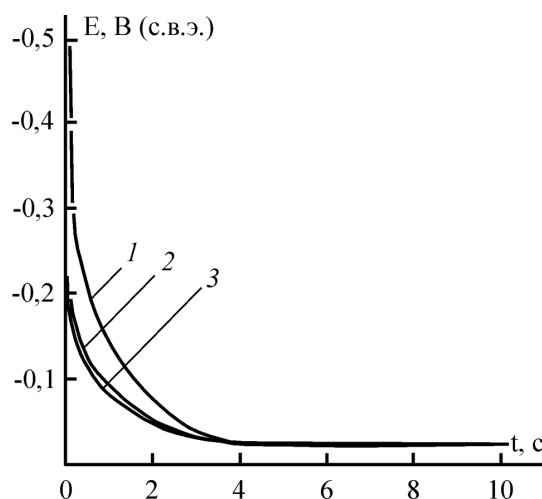


Рис. 3. Хронопотенциограммы окисления медного электрода в размешиваемом растворе 4М НСl после 5с катодного процесса ($i_k = 8 \text{ mA/cm}^2$) и паузы перед включением анодного тока ($i_a = 1 \text{ mA/cm}^2$) в 0 (1), 5 (2) и 10с (3)

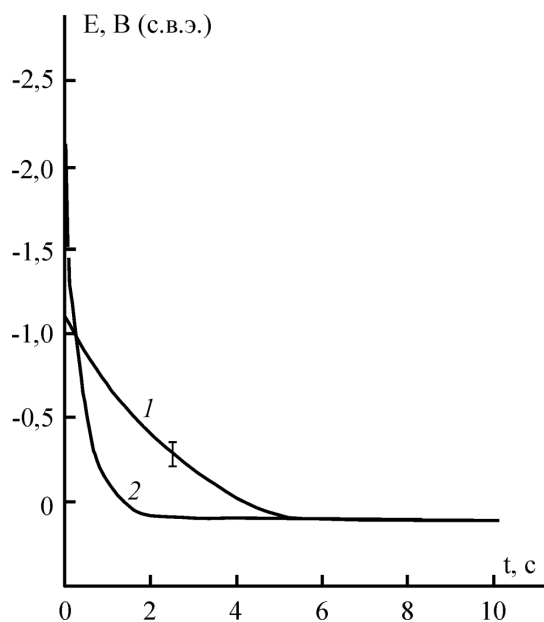


Рис. 4. Хронопотенциогаммы окисления медного электрода ($i_A = 1 \text{ mA/cm}^2$) в размещиваемом растворе 1M HCl после 3с катодного процесса ($i_K = 6 \text{ mA/cm}^2$): 1 — немодифицированная поверхность, 2 — амальгамированная поверхность

ванной поверхностью, и хронопотенциогамма 2, снятая на амальгамированном электроде, уже через 1,5 с после включения анодного тока сливаются. Однако в начале анодной поляризации они не совпадают. Из-за высокого водородного перенапряжения E, t -кривая 2 начинается от потенциала (-2,1) В, тогда как E, t -кривая 1 — от потенциала (-1,05) В. Зарядка электрода от (-2,1) В до потенциала процесса (5) происходит очень быстро, всего за 0,3 с.

Таким образом, амальгамирование поверхности меди дает результат, который позволяет говорить об уменьшении вклада конкурирующих анодных реакций по отношению к реакции (5). Действительно, адсорбция водорода на ртути крайне мала; поэтому есть основания полагать, что роль реакции (6) сведена до минимума. Но необходимо принять к сведению, что при амальгамировании меди устраняется и гидрофильность ее поверхности [8], а с нею и возможность образования OH_{ads}^- по реакции (7).

С такой же проблемой приходится считаться, интерпретируя данные, полученные на электроде с нанесенными на его поверхность микрочастицами платины. Все в совокупности — и неизбежное развитие поверхности электрода, и способность платины хорошо адсорбировать водород, и гидрофильность ее поверхности — выражается в более

позднем переходе от потенциала катодного процесса к потенциалу растворения (5). На рис. 5 это отмечено большей протяженностью анодных участков хронопотенциогамм 2 и 3, которые расположены в области потенциалов, отрицательнее потенциала процесса (5).

В специальной серии экспериментов электрод с немодифицированной поверхностью поляризовали катодно в течение 2—10 мин токами от 1 до 5 mA/cm^2 в размещиваемом растворе 1M HCl. Затем мгновенно изменяли направление тока и записывали анодную хронопотенциогамму, пытаясь обнаружить задержку потенциала, вызванную ионизацией атомарного водорода с поверхности электрода. Однако и тут ощутимого участия реакции (6) не обнаружили: переход к растворению (5) происходил столь же быстро, как и после 3—5 с катодной поляризации.

Этот результат заставляет отдать предпочтение не адсорбированному атомарному водороду, а процессу генерации ионов OH_{ads}^- и их дальнейшему участию на начальном этапе анодного окисления в превращении (3). В полном согласии с этим выводом находится и другой экспериментальный факт.

На рис. 6 указаны анодные заряды q_A , которые нужно пропускать через электрод после смены знака поляризации для достижения потенциала процесса (5). Катодный заряд, предшествовавший анодному окислению и создававший продукты восстановления ионов H^+ и молекул H_2O , все время задавали постоянным ($q_K = 8 \text{ mA/cm}^2 \cdot 5 \text{ s} =$

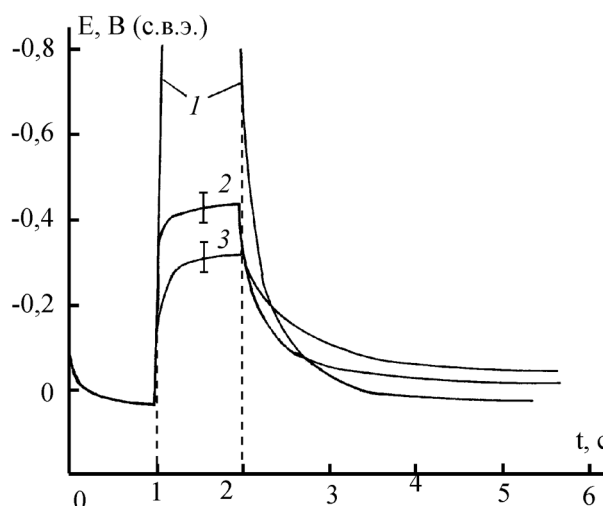


Рис. 5. Хронопотенциогаммы знакопеременной поляризации медного электрода ($i_A = 1$ и $i_K = 3 \text{ mA/cm}^2$) в размещиваемом растворе 1M HCl: 1 — немодифицированная поверхность; 2, 3 — с осажженной платиной

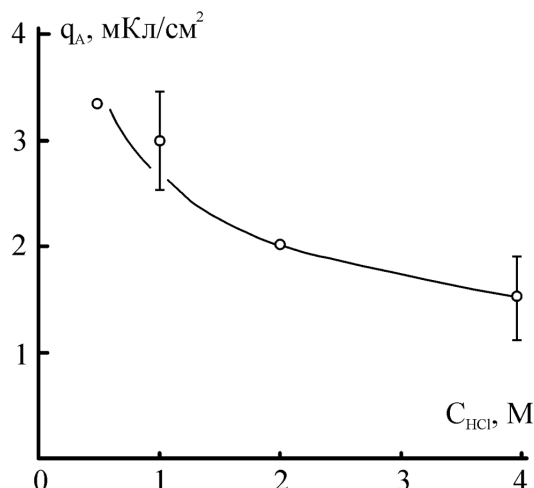


Рис. 6. Зависимость анодного заряда, необходимого для достижения потенциала растворения меди в активном состоянии (процесс (5)), от концентрации HCl после 5 с катодного процесса ($i_k = 8 \text{ мА/см}^2$). Заряд измерен при $i_A = 1 \text{ мА/см}^2$

40 мКл/см²). Однако быстрое снижение q_A с ростом C_{HCl} может объясняться уменьшением доли катодного заряда, затраченного на восстановление молекул H₂O, а значит, и на образование OH⁻_{ads}. Вторая причина снижения q_A состоит в очевидном ускорении реакции нейтрализации ионов OH⁻_{ads} ионами H⁺ (см. процесс (8)). Нейтрализация отчетливо выступает в сильноокислых средах и тоже создает условия для быстрого достижения потенциала процесса (5). Действительно, из сопоставления рис. 2 и рис. 3 следует, что замена раствора 1М HCl на 4М HCl сокращает паузу между катодным и анодным импульсами тока, способную подавить влияние процесса на процесс, как минимум, втрое.

Сказанное не исключает и участия в рассматриваемых процессах адсорбированного атомарного водорода H_{ads}, однако дать количественную оценку его участию не удалось.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На гидрофильной поверхности медного электрода при катодной поляризации адсорбированные частицы OH⁻_{ads} могут создаваться даже в очень концентрированных растворах HCl. При этом ощутимое влияние OH⁻_{ads} на последующее анодное растворение проявляется тогда, когда катодный ток в 3—4 и более раз превосходит анодный.

Расчеты по зарядам q_A на рис.6 показывают, что на каждый атом меди видимой поверхности электрода может приходиться до 5—10 адсорбированных частиц OH⁻_{ads} и H_{ads}. В указанных пределах число OH⁻_{ads} и H_{ads} монотонно возрастает с уменьшением концентрации HCl от 4М до 0,5М. Столь высокое количество адсорбированных частиц, зарегистрированное в эксперименте, — следствие механической подготовки электрода, которая в несколько раз повышает площадь его поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куксина О. Ю. Дис.... канд.хим.наук. Воронеж, 2006. 178 с.
2. Куксина О. Ю., Кондрашин В. Ю., Маршаков И. К. // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 6. С. 646.
3. Куксина О. Ю., Кондрашин В. Ю., Маршаков И. К. // Защита металлов. 2006. Т. 42. № 6. С. 665.
4. Антропов Л. И., Савица Ю. А. // Защита металлов. 1967. Т. 3. № 6. С. 685.
5. Казанцев А. А., Кузнецов В. А. // Электрохимия. 1983. Т. 19. № 1. С. 92.
6. Lee H. P., Nobe K. // J. Electrochem. Soc. 1986. V. 133. № 10. P. 2035.
7. Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
8. Маричев В. А. // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 9. С. 1069.
9. Маричев В. А. // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 4. С. 466.
10. Маричев В. А. // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 2. С. 125.

Кондрашин Владимир Юрьевич — к.х.н., доцент кафедры физической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208538, e-mail: volchovlad@yandex.ru

Филитцова Инна Вячеславовна — студентка 6 курса химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208538

Kondrashin Vladimir Yu. — PhD (chemistry sciences), assistant of professor of chair of physical chemistry, Voronezh State University; tel.: (4732) 208538, e-mail: volchovlad@yandex.ru

Filliptsova Inna V. — the student 6 courses of chemical faculty, Voronezh State University; tel.: (4732) 208538