

## ПАРЦИАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПОТЕНЦИАЛАХ ПИКОВ НА АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИОННОЙ КРИВОЙ МЕДИ В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

© 2010 Чан Фыонг Зунг, Н. М. Тутукина, И. К. Маршаков

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

Поступила в редакцию: 01.07.2010 г.

**Аннотация.** Определено количество растворимых продуктов окисления меди в щелочной среде с помощью вращающегося дискового электрода с кольцом. Показано, что наряду с появлением растворимых продуктов, медь в щелочной среде окисляется с образованием, в основном, труднорастворимых оксидов и гидроксидов  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . При потенциалах второго анодного пика  $A_2$  происходит не только окисление предварительного образованного  $\text{Cu}_2\text{O}$  до  $\text{CuO}$ , но и стадийное окисление меди до  $\text{CuO}$ . Осадок на электроде после второго пика состоит из внешнего слоя  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , затем следует слой  $\text{CuO}$  и непосредственно к меди примыкает слой  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Предполагается, что пассивность электрода при потенциалах пика  $A_2$  связана с усилением взаимодействия кислорода гидроксида адсорбционного комплекса с медью.

**Ключевые слова:** медь, вращающийся дисковый электрод с кольцом, стадийное окисление, пассивация.

### ВВЕДЕНИЕ

Анодному окислению меди в щелочных растворах посвящено достаточно много работ [1—5], в которых на анодной поляризационной кривой наблюдается два пика  $A_1$  и  $A_2$ . Обычно утверждается, что при потенциалах пика  $A_1$  медь окисляется до  $\text{Cu}_2\text{O}$  и растворимых продуктов  $\text{Cu}(\text{I})$ , а при потенциалах пика  $A_2$  идет дальнейшее окисление  $\text{Cu}_2\text{O}$  до  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  или купратов. При рассмотрении этих работ обращает на себе внимание, что при потенциалах пика  $A_2$  протекает большее количество электричества, чем при потенциалах пика  $A_1$ , хотя, казалось бы, эти заряды должны быть одинаковым. В то же время с использованием *in situ* туннельной сканирующей микроскопии и рентгеноспектральных исследований [2—4] показано, что после пика  $A_2$  в продуктах окисления существуют как  $\text{Cu}_2\text{O}$ , так и  $\text{CuO}$ . В связи с этим настоящее исследование посвящено изучению окисления меди в растворах щелочи. При этом особое внимание уделено определению количества растворимых и малорастворимых продуктов окислению и их влияния на характер разрушения анода.

### ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали электрод из меди М1 (Cu 99,9%) (видимая площадь электрода составля-

ла 1,04 см<sup>2</sup>). Перед опытом электрод зачищали наждачной бумагой, затем шлифовали на фильтровальной бумаге и промывали дистиллированной водой. После этого его поверхность обезжиривали оксидом магния, промывали дистиллированной водой и высушивали. При погружении в рабочий раствор электрод катодно поляризовали при потенциале  $-0,80$  В в течение 2 минут.

Растворы готовили из реактивов марки «х.ч.» на дистиллированной воде. Электрохимическая ячейка имела разделенные шлифом анодное и катодное пространства. Эксперименты проводили при  $20 \pm 1$  °С. Поляризация осуществлялась от потенциостата П5827М. Электрод сравнения Ag, AgCl/Cl<sup>-</sup>. Потенциалы даны относительно стандартного водородного электрода.

Растворимые продукты окисления меди определяли с использованием вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК). Диск был из исследуемого металла, а кольцо — из графита. Коэффициент улавливания  $N$  определяли экспериментально в  $0,99$  М NaCl +  $0,01$  М HCl. Диск поляризовался анодно, а на кольце поддерживали потенциал  $-0,40$  В, при котором восстановление ионов меди происходит в предельных условиях. Коэффициент улавливания при использовании диска из меди равен  $0,56$ . В щелочной среде потенциал восстановления меди на графитовом кольце равен  $-0,78$

В, а потенциал окисления ионов меди 0,62 В. При расчете анодного тока, идущего на образование растворимых продуктов окисления меди на диске, использовали измерения катодного тока на кольце, при этом учитывали фоновый ток и коэффициент улавливания. Химическое растворение оксидов с поверхности диска определяли по стационарным токам на кольце после прекращения поляризации диска. При этом также принимались в расчет фоновый ток и коэффициент улавливания. Для удобства сравнения с анодным током скорость химического растворения оксидов выражали также в электрических единицах, зная, что при электрохимическом окислении меди до  $\text{Cu}_2\text{O}$  атом меди теряет один электрон, и при восстановлении продуктов химического растворения  $\text{Cu}_2\text{O}$  также участвует один электрон. При потенциалах пика  $A_2$  имеет место окисление  $\text{Cu}_2\text{O}$  до  $\text{CuO}$ , а также может быть окисление меди до  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ . В этом случае при оценке скорости реакций в массовых единицах необходимо учитывать, что последние реакции идут с участием различного количества электронов.

Можно предполагать, что ток на кольце включает в себе не только токи восстановления растворимых продуктов анодной реакции на диске и химического растворения оксидов, но также ток восстановления растворимых продуктов, не восстановленных на кольце и перешедших в объем раствора. Однако расчет предельного катодного тока на кольце за счет восстановления продуктов окисления, накопившихся в рабочем растворе в период прохождения пиков  $A_1$  и  $A_2$  в предположении о том, что весь анодный ток идет на образование растворимых продуктов, не превышает 0,6  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , что составляет весьма малую долю от наблюдаемого тока на кольце. Поэтому этой величиной при расчете количества тока, идущего на восстановление растворимых продуктов на диске, можно пренебречь.

Рабочий раствор при работе с ВДЭК обескислородовали очищенным аргоном в течение 2 часов. Количество электричества, прошедшее за время анодной или катодной поляризации в определенном интервале потенциалов, рассчитывали, исходя из площади под потенциодинамической поляризационной кривой с применением многофункциональной вычислительной системы MathCad. Погрешность измерения заряда не превышала  $\pm 4\%$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОСУЖДЕНИЕ

На медном электроде в растворах щелочи разных концентраций наблюдаются два анодных ( $A_1$  и

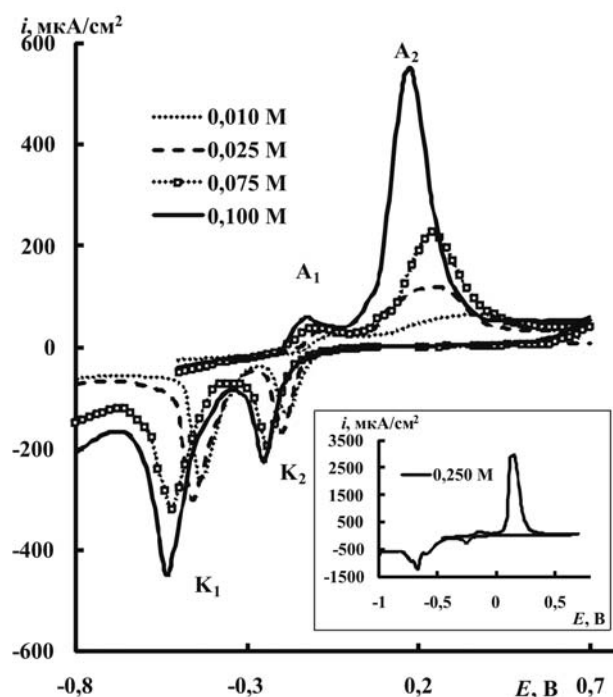
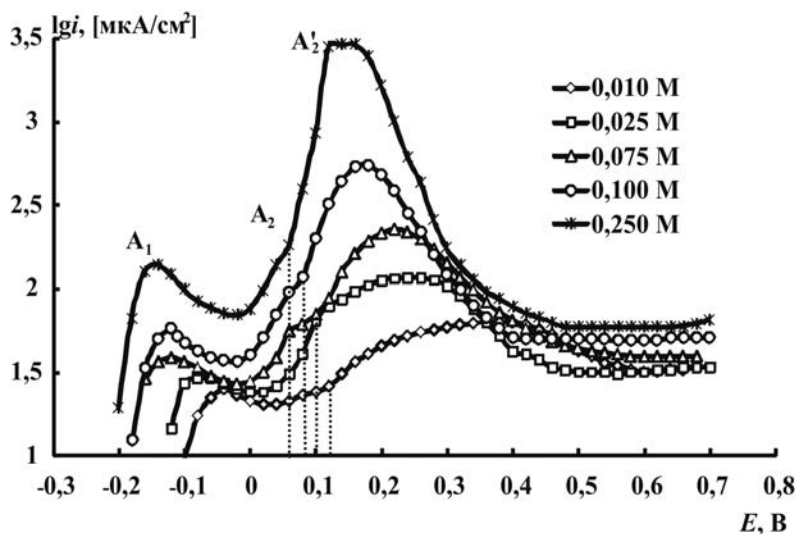


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы на статическом медном электроде (0,20 В/мин) в NaOH различной концентрации

$A_2$ ) и два катодных пика ( $K_1$  и  $K_2$ ), рис. 1. При всех концентрациях щелочи при потенциалах пика  $A_1$  медь окисляется до  $\text{Cu}_2\text{O}$ , а при потенциалах пика  $A_2$  происходит дальнейшее окисление  $\text{Cu}_2\text{O}$  до  $\text{CuO}$ . При катодной поляризации соответственно восстанавливаются  $\text{CuO}$  до  $\text{Cu}_2\text{O}$  (пик  $K_2$ ) и  $\text{Cu}_2\text{O}$  до меди (пик  $K_1$ ). Обращает на себе внимание, что пик  $A_2$  значительно больше пика  $A_1$ , что указывает на наличие при его потенциалах иных окислительных процессов, помимо окисления  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Особенно это ярко выражено в 0,25 М NaOH. Следует также заметить, что пик  $A_2$  по сравнению с пиком  $A_2$  для серебра [6] весьма различен. Он простирается от 0,00 В до 0,30 В. Разница между потенциалами максимумов пиков  $A_1$  и  $K_1$ ,  $A_2$  и  $K_2$  для меди заметно больше 0,059 В, что говорит о необратимости соответствующих электродных процессов в данных условиях. С ростом концентрации щелочи токи пиков растут, причем наиболее заметное увеличение наблюдается при потенциалах пика  $A_2$ , и особенно при концентрации больше 0,1 М.

Особо отметим, что увеличение концентрации NaOH приводит к заметно большему увеличению максимального тока при потенциалах пика  $A_2$  по сравнению с током при потенциалах пика  $A_1$ . Столь значительное увеличение анодного тока указывает на то, что в этом случае при потенциалах пика  $A_2$



**Рис. 2.** Анодные ветви окисления меди в NaOH различной концентрации (0,20 В/мин) (пунктирные линии обозначают границы между пиками  $A_2$  и  $A'_2$ )

происходит не только окисление фазы  $Cu_2O$ , образовавшейся при потенциалах пика  $A_1$  и пассивного состояния, а также окисление металлической меди. Причиной увеличения скорости анодного процесса, видимо, является появление при повышении pH раствора иных анодных реакций. При этом разрушаются пассивирующие частицы, которые возникали при потенциалах максимума пика  $A_1$ . Они в [7] были обозначены как  $Cu(O-H)_{ads}$ . При более внимательном рассмотрении пика  $A_2$  (рис. 2) можно выделить собственно пик  $A_2$ , когда происходит окисление  $Cu_2O$  и пик  $A'_2$ , связанный с окислением  $Cu$  до  $Cu^{2+}$  и купратов [5].

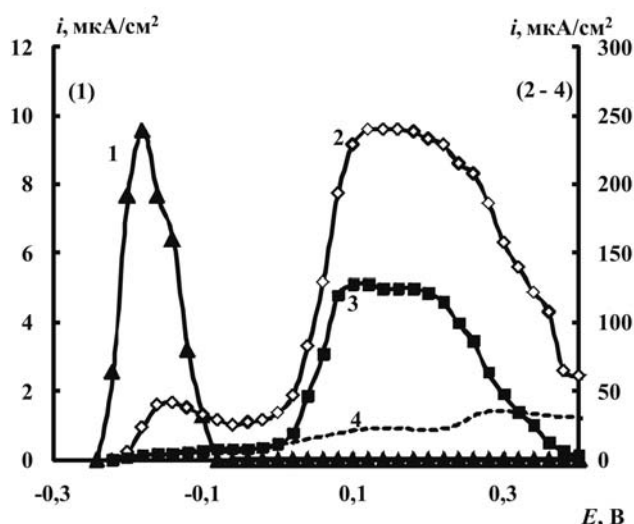
Пики  $K_2$  и  $K_1$  с увеличением концентрации щелочи также возрастают, и смещаются в сторону более отрицательных потенциалов. Особенно это относится к пику  $K_1$ . Причем площадь под пиком  $K_1$ , и соответственно, под пиком  $K_2$  заметно больше площади под пиком  $A_1$ . Это говорит о том, что  $Cu_2O$  и  $CuO$  образуются не только при потенциалах пика  $A_1$ , но и при пиках  $A_2$  и  $A'_2$ . Отметим, что площадь под пиками  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A'_2$  больше суммы площадей под пиками  $K_2$  и  $K_1$ , а это указывает на образование в первом случае растворимых продуктов окисления как  $Cu_2O$ , так и металлической меди. Следовательно, анодное окисление меди в щелочи действительно сопровождается как образованием труднорастворимых оксидов меди, так и хорошо растворимых купратов и купритов. Определить количество тех и иных можно по величине зарядов в интервале потенциалов пика  $A_1$  и пика  $K_1$ , проводя инверсию потенциала после первого пика. Заряд пика определяется по площади под кривой за вы-

**Таблица 1.** Заряды на окисление меди при потенциалах пика  $A_1$  и восстановление  $Cu_2O$  при потенциалах пика  $K_1$ , а также процент заряда на растворимые продукты окисления меди при потенциалах пика  $A_1$  от общего анодного заряда в СМ NaOH

Пик	$C_{NaOH}$ , моль/л	0,10	0,25
	Заряд. $10^{-3}$ , Кл		
$A_1$ (интервал $E$ , В)		2,07 (-0,24...0,04)	2,93 (-0,30...-0,02)
$K_1$ (интервал $E$ , В)		1,91 (-0,42...-0,2)	2,61 (-0,46...-0,26)
Доля растворимых продуктов		8	11

четом фонового заряда. Результаты расчета приведены в табл. 1. Оказалось, что процент заряда, идущий на образование растворимых продуктов меди (I) в статических условиях невелик и составляет лишь 8—11%. С увеличением концентрации щелочи с 0,10 до 0,25 М он возрастает в 1,4 раза.

Более точные сведения о наличии растворимых продуктов окисления меди получили при использовании ВДЭК. Прежде всего, были определены потенциалы, при которых определяются растворимые продукты окисления меди со степенью окисления +1 и +2. Чтобы обнаружить первые, на графитовом кольце поддерживался потенциал 0,62 В, при котором медь (I) окисляется до  $Cu(II)$ . Отметим, что медь (I) в заметных количествах образуется только при потенциалах пика  $A_1$  (рис. 3,



**Рис. 3.** Анодная потенциодинамическая кривая (0,12 В/мин) на Cu-диске (2) и соответствующие токи, пошедшие на электрохимическое окисление Cu-диска в деаэрированной 0,10 М NaOH,  $E_{\kappa}=0,62$  В (1),  $E_{\kappa}=-0,78$  В (3) и химическое растворение оксидов меди (4) (по данным ВДЭК, 15 об/с)

кривая 1). При потенциалах пассивного состояния и пика  $A_2$  она практически отсутствует. При потенциале на кольце  $-0,78$  В происходит восстановление меди со степенью окисления +1, так и +2. На кривой 3 рис. 3 видно, что количество растворимой меди резко увеличивается, начиная с потенциала около 0,00 В. Так как ток окисления Cu(I) при потенциалах  $-0,08$  В и более положительных практически отсутствует (рис. 3, кривая 1), то отсюда следует, что катодный ток на кольце при катодной

поляризации обусловлен только восстановлением меди (II). Но при этом необходимо учесть, что в величину тока на кольце входит ток восстановления продуктов химического растворения оксидов меди. При потенциалах пика  $A_1$  он возрастает с увеличением потенциала медного диска (рис. 3, кривая 4), так как при этом увеличивается количество и площадь образовавшихся оксидов. Поэтому сравнение скоростей общего окисления меди, химического и электрохимического растворения необходимо проводить при определенном потенциале или в заданном интервале потенциалов. А при расчете тока электрохимического окисления диска нужно ток, измеряемый на кольце, уменьшить на скорость химического растворения оксидов. Результаты таких расчетов проведены в табл. 2. Обращает на себе внимание, что в условиях поставленных опытов при потенциалах пика  $A_1$  основное количество электричества идет на образование малорастворимого  $Cu_2O$ , и лишь незначительное — на электрохимическое окисление меди (28—40%). С увеличением анодного потенциала (пик  $A_2$  и  $A'_2$ ) количество электричества на образование растворимых продуктов достигает 58%, причем медь в этих продуктах имеет степень окисления +2. Однако это не исключает образование малорастворимых продуктов со степенью окисления +1, например,  $Cu_2O$ . При потенциалах за максимумом пика  $A'_2$  количество растворимых продуктов резко уменьшается практически до нуля, что свидетельствует о наступлении пассивности.

При расчетах зарядов при потенциалах пиков  $A_2$  и  $A'_2$  необходимо иметь в виду, что образуя-

**Таблица 2.** Регистрируемый общий анодный ток (мкА) на медном диске  $I_{\text{д}}^{\text{общ.}}$ , общий ток растворимых продуктов с медного диска на кольцо  $I_{\text{раст.}}^{\text{общ.}}$ , скорость химического растворения оксидов  $I_{\text{раст}}^{\text{хим}}$  и электрохимического окисления  $I_{\text{раст.}}^{\text{эл-х.}}$  и электрохимического образования  $Cu_2O$   $I_{\text{д}}^{\text{оксид.}}$  при различных потенциалах пиков  $A_1$  и  $A_2$  в деаэрированной 0,10 М NaOH

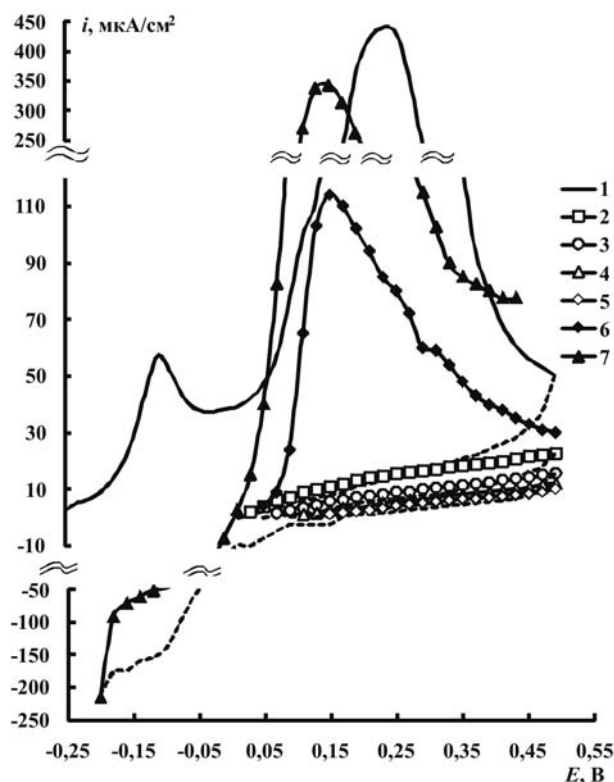
$E_{\text{д}}, \text{В}$	$I_{\text{д}}^{\text{общ.}}$	$I_{\text{раст.}}^{\text{общ.}}$	$I_{\text{раст.}}^{\text{хим}}$	$I_{\text{раст.}}^{\text{эл-х.}}$	$I_{\text{д}}^{\text{оксид.}}$
-0,12	13,0	5,4	1,8	3,6	9,4
-0,04	9,0	5,4	1,8	3,6	5,4
0,08	52,0	35,7	5,4	30,3	21,7
0,16	65,0	42,9	6,3	36,6	28,4
0,28	51,0	28,6	9,8	18,8	32,2
0,32	22,0	13,4	8,9	4,5	17,5
0,38	9,8	9,8	8,9	0,9	8,9

щиеся при этом продукты могут иметь степень окисления +1 и +2. Некоторое представление об этих процессах можно получить из рассмотрения зарядов катодных пиков. Исследование с ВДЭК показали, что количество электричества, пошедшее на образование растворимых продуктов за счет электрохимического окисления меди в 0,10 М NaOH при потенциалах от -0,04 В до 0,38 В (пик  $A_2$  и  $A'_2$ ), достигает  $45 \pm 2\%$  от общего анодного заряда, а при потенциалах пика  $A_1$  (от -0,22 В до -0,04 В) оно составляет  $17 \pm 3\%$ .

На циклических вольтамперограммах медного электрода (рис. 1) даже визуальное сравнение размеров площадей при пиках  $A_1$  и  $K_1$ , указывает, что при пике  $K_1$  восстанавливается большее количество  $Cu_2O$ , чем его образуется при пике  $A_1$ . Это может быть только в том случае, если оксид  $Cu_2O$  возникает при окислении при потенциалах пика  $A'_2$ . На это также указывает более большой заряд при потенциалах  $K_2$ , чем заряд, пошедший на образование  $Cu_2O$  при потенциалах пика  $A_1$ . Можно предположить, что окисление при потенциалах пика  $A'_2$  идет не только стадийно с образованием промежуточных частиц  $Cu(I)_{ads}$  с последующим окислением до  $Cu(II)_{ads}$  и кристаллизацией фазы  $CuO$ , но на электроде также возникает промежуточная фаза  $Cu_2O$ . Другими словами, продукты окисления меди представляют собой слой, состоящий из фазы  $Cu_2O$  и находящейся сверху фазы  $CuO$ . Кроме того на поверхности и в порах оксидов находятся частицы  $[Cu(OH)_2]_{ads}$ , которые дают растворимые купраты.

Резкий спад анодного тока за максимумом пика  $A'_2$  нельзя объяснить полным окислением  $Cu_2O$  до  $CuO$ , так как при потенциалах пика  $K_1$  количество восстанавливающегося  $Cu_2O$  до  $Cu$  значительно больше, чем его образовалось при потенциалах пика  $A_1$ . Остается предположить, что этот спад тока происходит за счет пассивации, которая обусловлена тем, что при этих потенциалах взаимодействие кислорода гидроксидов с атомом меди в  $[Cu(OH)_2]_{ads}$  резко возрастает, и образуется труднорастворимый гидроксид типа  $[Cu(O-H)_2]_{ads}$ . В результате происходит блокировка активных мест на поверхности электрода. Фаза  $Cu_2O$  при этом под слоем фазы  $CuO$  не окисляется и сохраняется до достижения потенциалов пика  $K_1$ . Такое же строение оксидного слоя на меди при потенциалах пика  $A_2$  предлагается в [2—4].

Возникающее при этом пассивное состояние достаточно устойчиво, так как оно не разрушается при быстрой, хотя и многократной инверсии потенциала электрода в пределах пиков  $A'_2$  и  $A_2$  (рис.

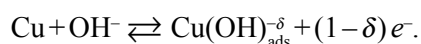


**Рис. 4.** Анодные потенциодинамические поляризационные кривые (0,20 В/мин) статичного Cu электрода в 0,10 М NaOH, непрерывная поляризация (1), инверсия в пределах потенциалов 0,02 и 0,50 В (2—5), анодная кривая после выдержки пассивного электрода в рабочем растворе в течение 1 час (6), и анодная кривая после изменения поляризации при 0,50 В и достижения катодного потенциала -0,20 В (7)

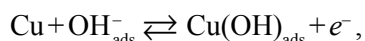
4, кривые 2—5). Однако, если после наступления пассивации прекратить поляризацию, то потенциал сразу смещается в отрицательную сторону и устанавливается вблизи значений потенциала электродов  $Cu_2O$ ,  $Cu(OH)_2/OH^-$  и  $Cu_2O$ ,  $CuO/OH^-$ . Если электрод выдержать некоторое время без внешней анодной поляризации, то после возобновления последней вновь наблюдается пик  $A_2 + A'_2$ , хотя и меньше начального пика. Эти результаты говорят о том, что наблюдается частичная депассивация электрода (рис. 4, кривая 6). Но если при катодной поляризации дойти до потенциала пика  $K_2$ , когда происходит хотя бы частичное восстановление  $[Cu(O-H)_2]_{ads}$  и  $CuO$ , то происходит полная активация электрода и анодные пики  $A_2$  и  $A'_2$  достигают первоначальных размеров (рис. 4, кривая 7).

Обобщая сведения, опубликованные в литературе [2—5, 7], и полученный экспериментальный материал анодный процесс на меди в щелочном растворе можно представить следующими схемами.

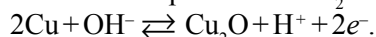
Согласно [2], уже при  $-0,7 \dots -0,25$  В на меди наблюдается адсорбция гидроксид-ионов с частичным переносом электронов от кислорода гидроксида на электрод. В этом случае можно говорить об образовании поверхностных комплексов по реакции:



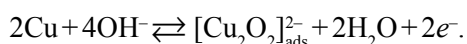
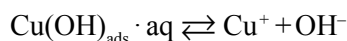
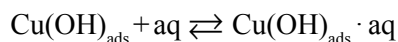
При потенциалах пика  $A_1$  наблюдается необратимое окисление меди с полным переносом электрона:



не исключается и образование  $\text{Cu}_2\text{O}$ :



При потенциалах пика  $A_1$  появляются и хорошо растворимые продукты окисления за счет гидратации  $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{ads}}$  и его последующей диссоциации, а также непосредственного образования купритов в результате электрохимической реакции:



При этом нужно иметь в виду, что во время эксперимента постоянно химически растворяются оксиды, поэтому при расчете количества образующихся оксидов при анодной поляризации по величине электрического заряда, пошедшего на восстановление  $\text{Cu}_2\text{O}$ , необходимо полученную величину увеличивать на количество растворившихся оксидов. Однако количество последних достаточно большое, достигает 40 % от общего потока растворимых продуктов. Кроме того, разделить скорости образования растворимых продуктов за счет электрохимического и химического растворения оксидов меди сложно и не всегда возможно. Поэтому при расчете количества  $\text{Cu}_2\text{O}$ , образовавшихся при потенциалах пика  $A_1$ , будем говорить об оставшихся оксидах за вычетом их частичной потери в ходе химического растворения с образованием растворимых продуктов.

Таким образом, общий заряд, идущий на окисление меди при потенциалах пика  $A_1$ , который обозначим через  $Q_{\text{общ}}^{A_1}$ , равен сумме зарядов электрохимического окисления меди до  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{A_1}$ ) и образованию растворимых продуктов ( $Q_{\text{раст.}}^{A_1}$ ):

$$Q_{\text{общ}}^{A_1} = Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{A_1} + Q_{\text{раст.}}^{A_1}.$$

При потенциалах пиков  $A_2$  и  $A'_2$  дело обстоит заметно сложнее. При потенциалах пика  $A_2$  проис-

ходит электрохимическое окисление  $\text{Cu}_2\text{O}$  до  $\text{CuO}$ , на которое идет заряд  $Q_{\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}}^{A_2}$ . При этом должно быть выполняться равенство:

$$Q_{\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}}^{A_2} = Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{A_1}. \quad (1)$$

Одновременно в порах осадка на электроде идет стадийное окисление меди до  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Обозначим заряд, идущий на этот процесс, через  $Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{CuO}}^{A_2}$ . Также при потенциалах пика  $A'_2$  образуется  $\text{Cu}_2\text{O}$ , как это уже говорили выше. Заряд, идущий на этот процесс, обозначается как  $Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{A'_2}$ .

Эксперимент показал (рис. 3), что при потенциалах пиков  $A_2$  и  $A'_2$  доля образованных растворимых продуктов в виде гидратированных  $\text{Cu}^{2+}$  и купратов  $\text{HCuO}_2^-$ ,  $\text{CuO}_2^{2-}$  достаточно велика. Обозначим заряд, идущий на их образование, через  $Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}}^{A_2+A'_2}$ . Поскольку определение границы между пиками  $A_2$  и  $A'_2$  затруднено, то будем рассчитывать общий заряд при потенциалах этих пиков следующим образом:

$$Q_{\text{общ.}}^{A_2+A'_2} = Q_{\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}}^{A_2} + Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{A_2} + Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{CuO}}^{A_2} + Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}}^{A_2+A'_2}$$

или с учетом (1):

$$Q_{\text{общ.}}^{A_2+A'_2} = Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{A_1} + Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{A'_2} + Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{CuO}}^{A_2} + Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}}^{A_2+A'_2}. \quad (2)$$

Также отметим, что первое слагаемое  $Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{A_1}$  можно определить по разности между зарядами  $Q_{\text{общ.}}^{A_1}$  и  $Q_{\text{раст.}}^{A_1}$ , которые рассчитываются по циклическим вольтамперограммам с учетом данных табл. 1. Значение  $Q_{\text{общ.}}^{A_2+A'_2}$  определяется по циклическим вольтамперограммам (рис. 1), а величина  $Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}}^{A_2+A'_2}$  определяется по методу ВДЭК.

При потенциалах катодного пика  $K_2$ , происходит восстановление  $\text{CuO}$ , образованных при пике  $A_2$  и  $A'_2$ , до  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Заряд, идущий на этот процесс, обозначается  $Q_{\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{K_2}$ . Пренебрегаем восстановлением растворимых продуктов меди (II) при катодном пике, имеем:

$$Q_{\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{K_2} = Q_{\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}}^{A_2} + \frac{1}{2} Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{CuO}}^{A'_2}$$

$$\text{или } Q_{\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{K_2} = Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{A_1} + \frac{1}{2} Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{CuO}}^{A'_2}.$$

Отсюда можно найти

$$Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{CuO}}^{A'_2} = 2(Q_{\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{K_2} - Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{A_1}). \quad (3)$$

При потенциалах катодного пика  $K_1$  имеет место восстановление  $\text{Cu}_2\text{O}$  до  $\text{Cu}$ . Заряд, идущий на этот процесс, обозначается  $Q_{\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}}^{K_1}$ :

$$Q_{\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}}^{K_1} = Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{A_1} + \frac{1}{2} Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{CuO}}^{A'_2} + Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{A_2}.$$

**Таблица 3.** Электрические заряды (мКл) при потенциалах пиков  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A'_2$ ,  $K_1$ ,  $K_2$  и заряды, идущие на те или иные процессы.

$C_{\text{NaOH}}$ , моль/л	0,10	0,25
Обознач. эл. зарядов		
$Q_{\text{общ.}}^{A_1}$	2,34	5,02
$Q_{\text{раст.}}^{A_1}$	0,19	0,55
$Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{A_1}$	2,15	4,47
$Q_{\text{общ.}}^{A_2+A'_2}$	30,06	110,22
$Q_{\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{K_2}$	3,79	5,20
$Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{CuO}}^{A'_2}$	3,28	1,46
$Q_{\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}}^{K_1}$	12,79	33,73
$Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{A'_2}$	9,00	28,53
$Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}}^{A_2+A'_2}$	18,04	—

С учетом (3)  $Q_{\text{Cu} \rightarrow \text{CuO}}^{A'_2} = Q_{\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}}^{K_1} - Q_{\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}}^{K_2}$ .

Таким образом, все слагаемые процесса окисления меди в щелочном растворе можно определить. Рассчитанные величины даны в табл. 3.

Точность метода расчета этих величин можно проверить по уравнению (2). Поставляя все расчетные величины для раствора 0,10 М NaOH в это уравнение, получим, что  $Q_{\text{общ.}}^{A_2+A'_2} = 32,47$  мКл, что хорошо совпадает с величиной, измеряемой по циклической вольтамперограмме. В табл. 4 приведен процент зарядов, идущий на образование оксидов меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$  по стадийному окислению меди при потенциалах пиков  $A_2$  и  $A'_2$ . Отметим, что  $\text{Cu}_2\text{O}$  хорошо образуется при этом, причем с ростом концентрации щелочи процент электрических зарядов, идущий на стадийное окисление  $\text{Cu}_2\text{O}$  при потенциалах пиков  $A_2$  и  $A'_2$  уменьшается. Количество  $\text{CuO}$ , образованное по стадийному окислению меди при потенциалах пиков  $A_2$  и  $A'_2$  резко уменьшается с ростом pH раствора. Это может быть связано с образованием растворимых продуктов окисления меди при высоком pH раствора.

**Таблица 4.** Процент зарядов, идущий на образование  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$  по стадийному окислению меди при потенциалах пика  $A_2$  и  $A'_2$  в растворе xM NaOH.

$C_{\text{NaOH}}$ , М	0,10	0,25
продукты	Процент, %	
$\text{Cu}_2\text{O}$	30	26
$\text{CuO}$	11	1

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что при анодной поляризации меди в чисто-щелочном растворе пик  $A_2$ , связан не только с окислением предварительно образованного  $\text{Cu}_2\text{O}$  до  $\text{CuO}$ , но и со стадийным окислением металлической меди. Пассивность после второго пика вызывается усилением взаимодействия кислорода гидроксида адсорбционного комплекса с медью, при этом образуются трудно-растворимые соединения, которые согласно [7] были обозначены как  $[\text{Cu}(\text{O}-\text{H})_2]_{\text{ads}}$ . Эти продукты блокируют активные участки поверхности электрода и вызывают пассивацию. Рассчитаны количества электричества, которые участвуют в парциальных процессах, протекающих на электроде в интервале потенциалов пиков  $A_1$  и  $A_2 + A'_2$ .

Благодарим В. Ю. Кондрашина за помощь в постановке эксперимента.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-03-00554.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hamson N. A., Lee I. B., Macdonald K. I. // J. Electro-anal. Chem. 1971. V. 32. № 2. P. 165—173.
2. Strehblow H.-H., Maurice V., Marcus P. // Electrochimica Acta. 2001. V. 46. № 24—25. P. 3755—3766.
3. Kunze J., Maurice V., Klein L. H., et al. // J. Phys. Chem. 2001. V. 105. № 19. P. 4263—4269.
4. Burke L. D., Ahern M. I. G., Ryan T. G. // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. № 2. P. 553—561.
5. Gomez Becerra J., Salvarezza R. C., Arvia A. J. // Electrochim. Acta. 1988. V. 33. № 5. P. 613—621.
6. Игнатова Н. Н. Анодное окислирование, пассивация и локальная активация серебра в водных щелочных растворах: Автореф. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронеж. ун-т, 2010. 17 с.
7. Кабанов Б. Н. Электрохимия металлов и адсорбция. М: Наука, 1966. 222 с.

Чан Фыонг Зунг — магистрантка 2 курса, химического факультета, кафедры физической химии ВГУ; тел.: (4732) 208538, e-mail: dung\_luckystar@mail.ru

Tran Phuong Dung — the magistrate of 2 course, chemical faculty, Voronezh State University; tel: (4732) 208538; e-mail: dung\_luckystar@mail.ru

*Маршаков Игорь Кириллович* — д.х.н., профессор кафедры физической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208538

*Marshakov Igor K.* — grand PhD (chemistry), the professor of chair of physical chemistry, Voronezh State University; tel: (4732) 208538

*Тутукина Нина Михайловна* — к.х.н., ассистент кафедры физической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208538

*Tutukina Nina M.* — PhD (chemistry), the assistant, Voronezh State University; tel: (0732) 208538