

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ ЧИСТО-ЩЕЛОЧНЫЕ РАСТВОРЫ

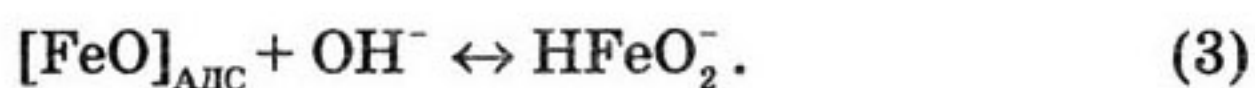
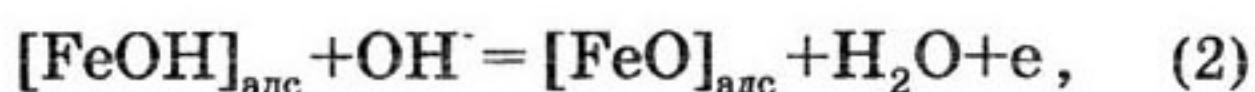
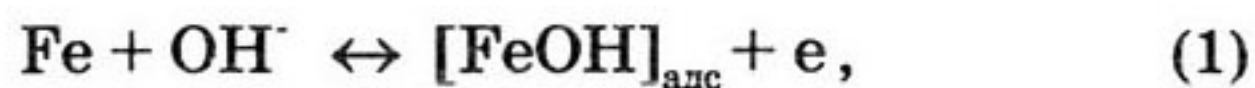
© 2005 И.К. Маршаков, Л.Е. Волкова, Н.М. Тутукина

Воронежский государственный университет
Поступила в редакцию 20.09.05

Для объяснения закономерностей анодного растворения меди в щелочных средах использованы представления об адсорбции гидроксид-ионов на поверхности медного электрода и образовании адсорбционных комплексов меди, которые при определенных потенциалах легко гидратируются и переходят в раствор. При более положительных потенциалах из-за более сильного взаимодействия гидроксид-ионов с поверхностью меди возникают труднорастворимые поверхностные соединения, блокирующие электрохимически активные участки поверхности и приводящие к анодной пассивности. Рассмотрены электрохимические и химические реакции, представляющие собой отдельные стадии анодного процесса на меди в щелочных растворах.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время накоплен обширный экспериментальный материал по влиянию рН растворов на параметры анодного окисления металлов семейства железа [1–5]. Установлено, что с увеличением рН скорость анодного растворения металлов существенно возрастает. Для объяснения ускоряющего действия гидроксид-ионов предложено несколько кинетических схем анодного процесса. В случае анодного растворения железа, никеля и кобальта эти схемы имеют несколько стадий, в которых участвуют гидроксид-ионы. Обычно растворению железа в щелочной среде приписывается схема [2]:



Принимается, что реакции (1) и (3) протекают квазиобратимо, а замедленной стадией является стадия (2). Причем допускается, что адсорбция гидроксид-иона, его взаимодействие с железом, образование $[\text{FeOH}]_{\text{адс}}$ и отрыв электрона объединены в одну стадию. Этот механизм не противоречит тому факту, что эти металлы гидрофильны и легко адсор-

бируют гидроксид-ионы. Иное дело в случае серебра и меди. Из-за трудностей исследования адсорбции воды на этих металлах была неопределенность положения меди, серебра и золота в ряду гидрофильности металлов [6]. Существовали различные мнения также о поверхностной активности гидроксид-ионов на этих металлах. Все это сдерживало исследователей использовать кинетические схемы анодного растворения меди, в которых в качестве промежуточных частиц различных стадий анодного процесса выступают адсорбированные гидроксид-ионы. Но с развитием новых методов и, в частности, метода контактного электросопротивления [7] была подтверждена высокая гидрофильность и специфическая адсорбция гидроксид-ионов на меди, серебре, золоте и платине в широкой области потенциалов, включая потенциал нулевого заряда. Методом контактного электросопротивления также исследована кинетика субмонослойного окисления меди в щелочных и хлоридных растворах и определены константы скоростей роста оксидов в виде зародышей поверхностной фазы [7]. Адсорбция OH^- и образование оксида изучено методом SMT на меди в [8] и методами вольтамперометрии и эллипсометрии в [9, 10]. Полученные данные позволяют по-но-

вому подойти к интерпретации анодных процессов на меди в щелочных растворах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электроды были изготовлены из электролитической меди, содержащей примеси менее 0,01 ат. %. Обработка поверхности электродов состояла в зачистке наждачной бумагой, обезжиривании этиловым спиртом и предварительной катодной поляризации в течение двух минут при потенциале $-0,8$ В. Растворы готовили из реактивов марки «х.ч.». В некоторых случаях их деаэрировали продуванием аргона до предельного тока по кислороду на платиновом электроде менее $1-2$ мкА/см².

Электрохимические измерения проводили на потенциостате П-5827М. Значения электродных потенциалов даны относительно стандартного водородного электрода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анодные поляризационные кривые медного электрода в щелочных растворах име-

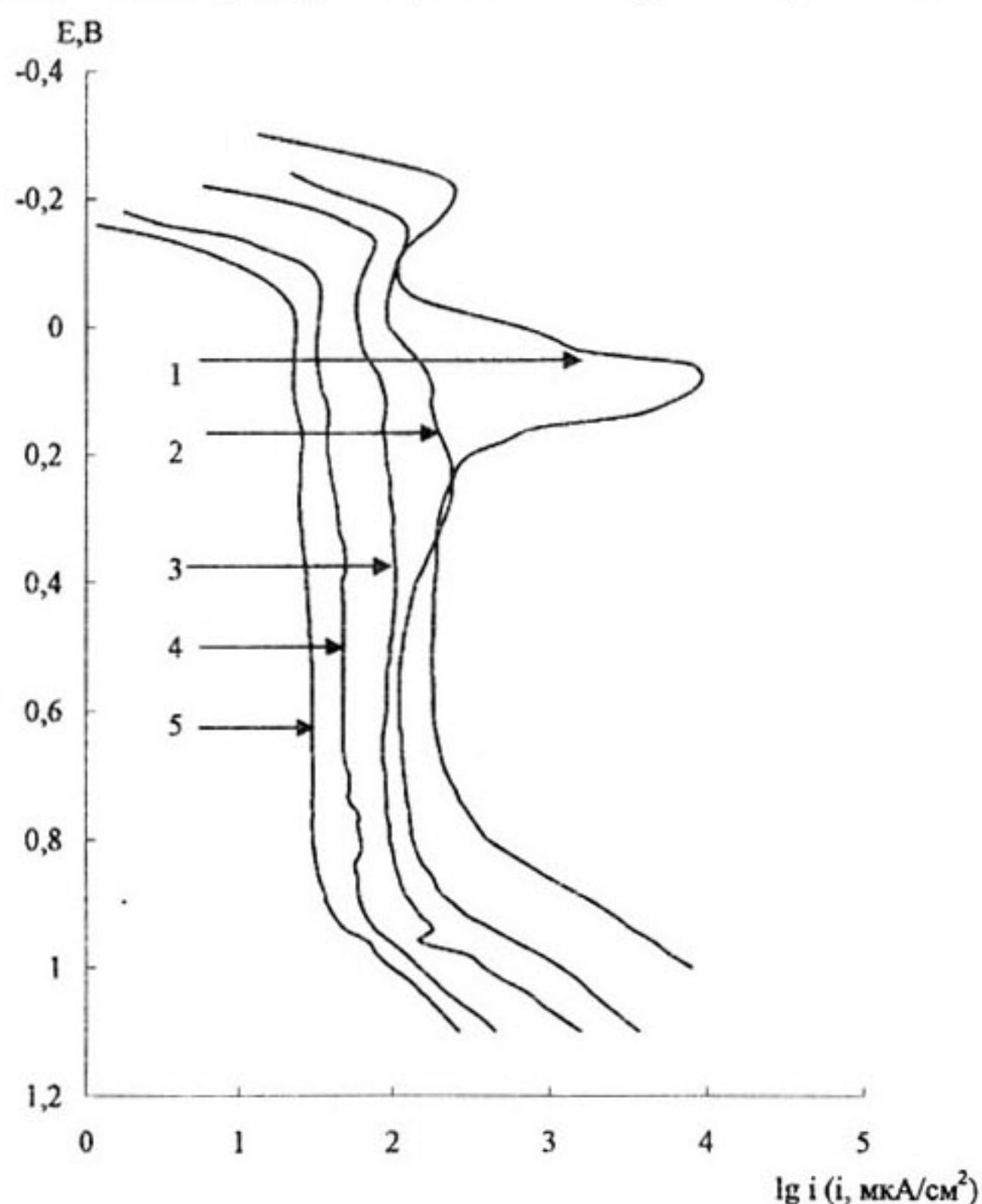


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые (0,2 В/мин) стационарного медного электрода в деаэрированном xM NaOH различной концентрации: 1-0,5 (pH 12,83); 2-0,1 (pH 12,2); 3-0,05 (pH 11,76); 4-0,01 (pH 11,27); 5-0,005 M (pH 11,08).

ют сложный вид (рис.1). У них два участка активного растворения. Особенно отчетливо они выражены при высокой концентрации щелочи (кривые 1, 2). С увеличением pH раствора эти участки смещаются в сторону отрицательных потенциалов и токи пассивации возрастают. Токи в пассивном состоянии также увеличиваются. Наиболее отчетливо это выражено только в растворах с достаточно высокой концентрацией щелочи (кривые 1, 2). При более низких концентрациях (0,01M, pH 11,27) максимумы тока хотя и сохраняются, но они не велики, а ток в пассивном состоянии при увеличении электродного потенциала продолжает возрастать. При дальнейшей поляризации наблюдается разложение воды с выделением кислорода. Увеличение щелочности раствора приводит, как и следовало ожидать, к облегчению этого процесса.

Аэрация растворов приводит к уменьшению токов растворения медного электрода как в активном, так и в пассивном состояниях (рис. 2, 3). Но это кажущееся явление. Уменьшается внешний поляризующий ток, а общий анодный ток в аэрированном растворе состоит из тока поляризации от внешнего источника тока (потенциостата) и внут-

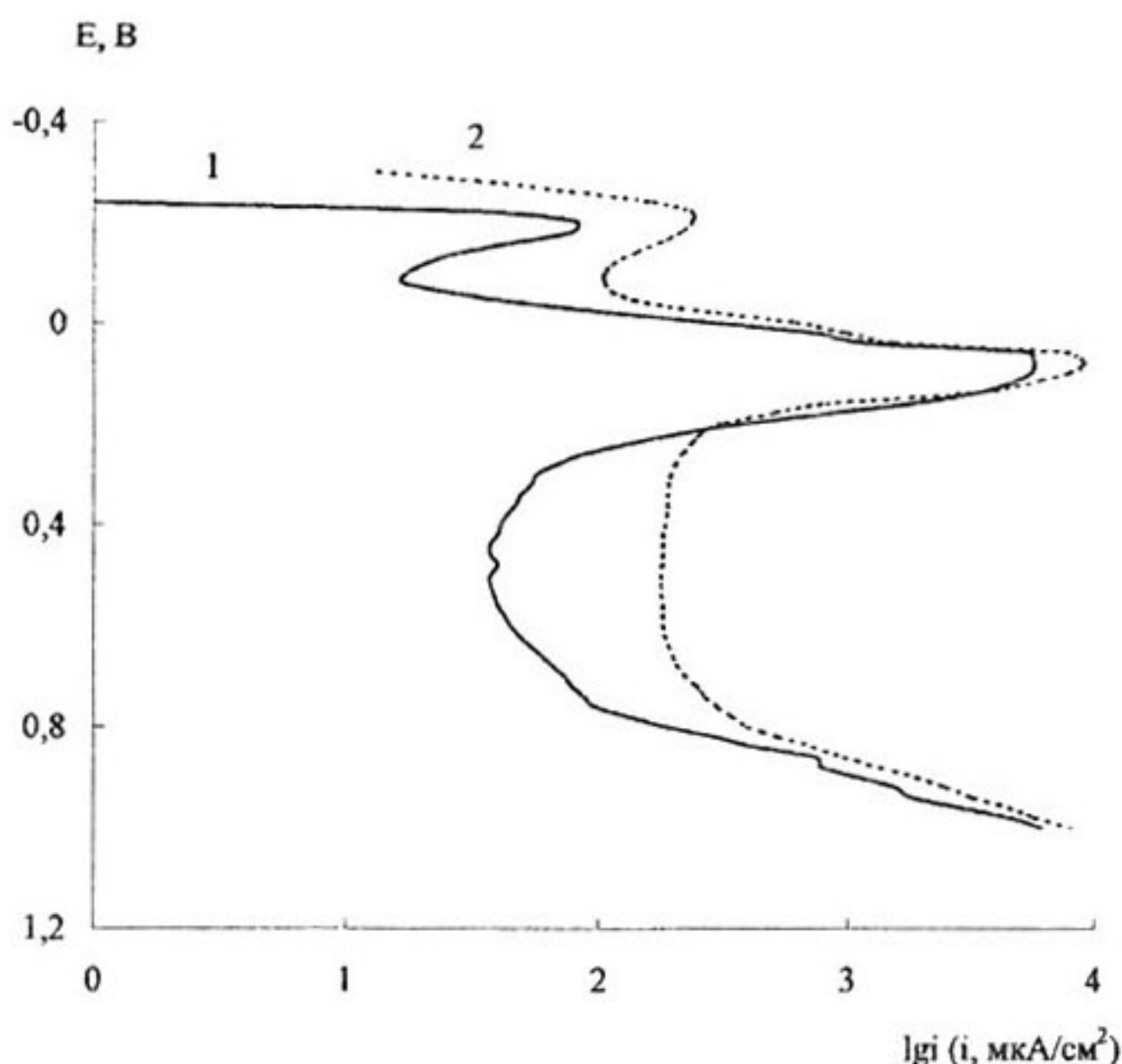


Рис. 2. Потенциодинамические поляризационные кривые (0,2 В/мин) стационарного медного электрода в естественно аэрированном (1) и деаэрированном (2) 0,5M NaOH.

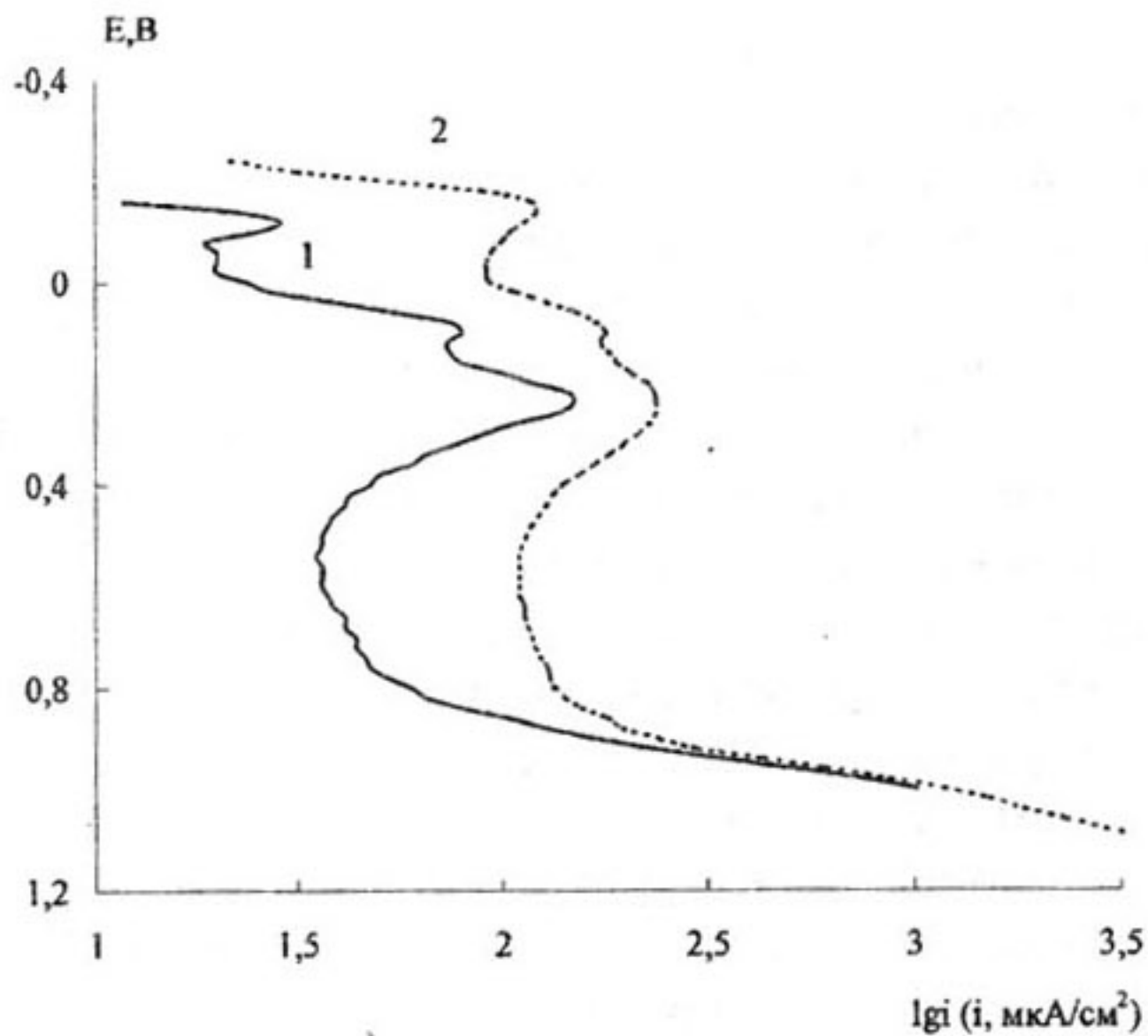


Рис. 3. Потенциодинамические поляризационные кривые (0,2 В/мин) стационарного медного электрода в естественно аэрированном (1) и деаэрированном (2) 0,1М NaOH

ренного анодного тока, возникающего за счет кислородной деполяризации. Последний практически равен уменьшению внешнего анодного тока в аэрированном растворе. Следовательно, присутствие кислорода в растворе и его катодное восстановление не влияет на скорость анодного окисления меди в щелочной среде и на кинетику разложения воды с выделением кислорода (участок катодной при потенциалах 0,8...1,0 В).

Циклическая вольтамперограмма, снятая с той же скоростью, что и анодная кривая (0,2 В/мин), в анодной части полностью повторяет соответствующую потенциодинамическую анодную кривую (рис. 4). То есть имеется два максимума анодного тока при потенциалах -0,18 (A₁) и 0,25 (A₂) В. Эти значения положительнее значений равновесных потенциалов реакций образования Cu₂O (-0,25 В), CuO (-0,15 В) Cu(OH)₂ (-0,11 В) при данном значении рН. На катодной ветви циклограммы также имеются два пика катодного тока при потенциалах -0,2 и -0,47 В, которые на рисунке обозначены соответственно как А'₁ и А'₂. Один из них, а именно А'₂ находится при потенциалах более положительных, чем потенциалы электрода Cu/Cu₂O, но более отрицательных, чем потенциалы электродов Cu/CuO или Cu/Cu(OH)₂. Отсюда следует, что пики А₂ и А'₂ отвечают соответственно окислению меди до +2 и соответственно восстановлению фазовых продуктов окисления CuO или Cu(OH)₂ до Cu₂O или металлической меди. Пик тока А₁ обусловлен окислением меди до +1. Среди продуктов окисления может быть осадок Cu₂O, который при дальнейшей анодной поляризации может окисляться до CuO, Cu(OH)₂ и растворимых купратов меди. Однако из циклограмм, приведенных на рис. 5 не следует, что

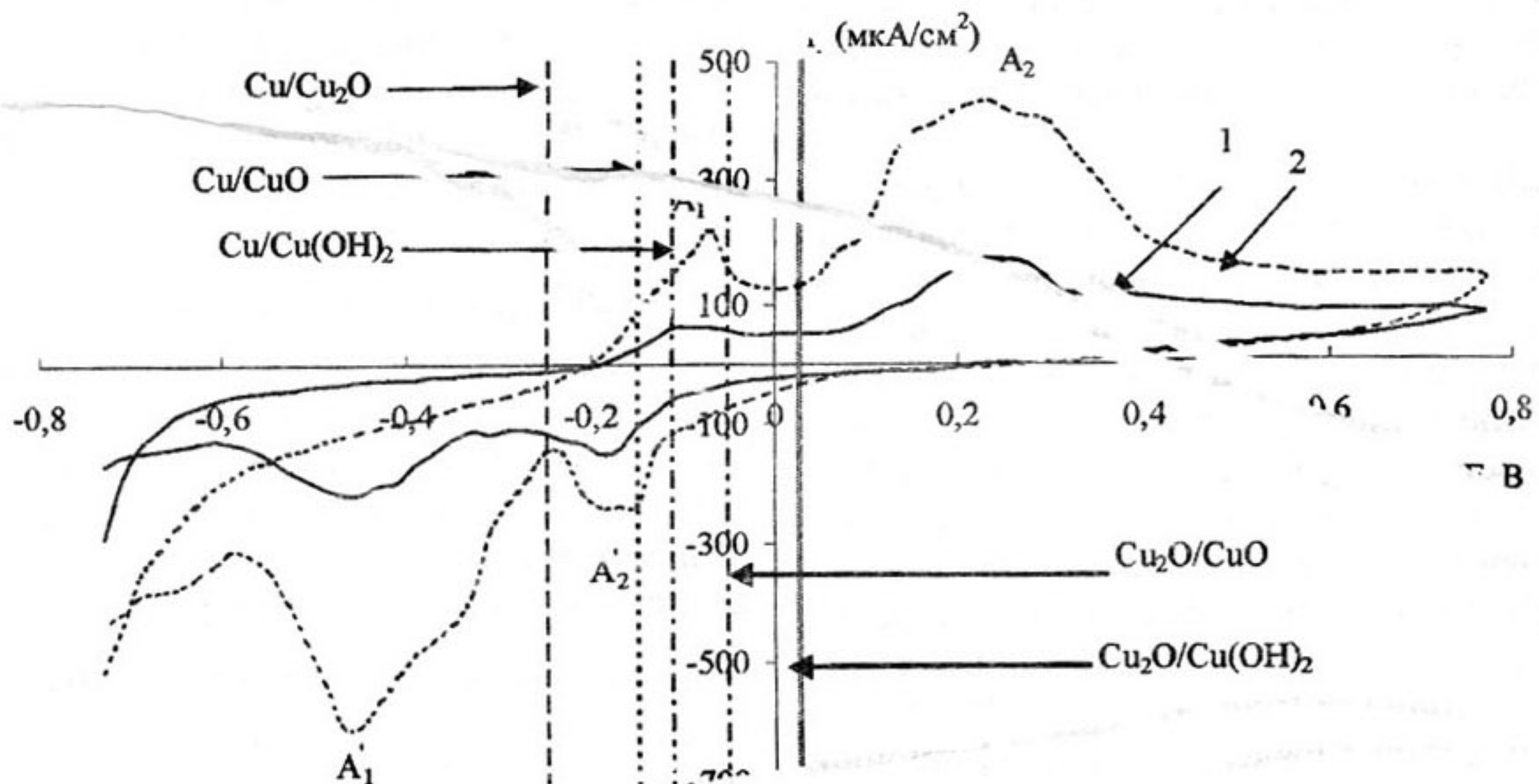


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы (0,2 В/мин) на стационарном (1) и вращающемся (2) медном электроде в деаэрированном 0,1М NaOH. Вертикальными линиями обозначены равновесные потенциалы электрохимических реакций на медном электроде при рН 12,2.

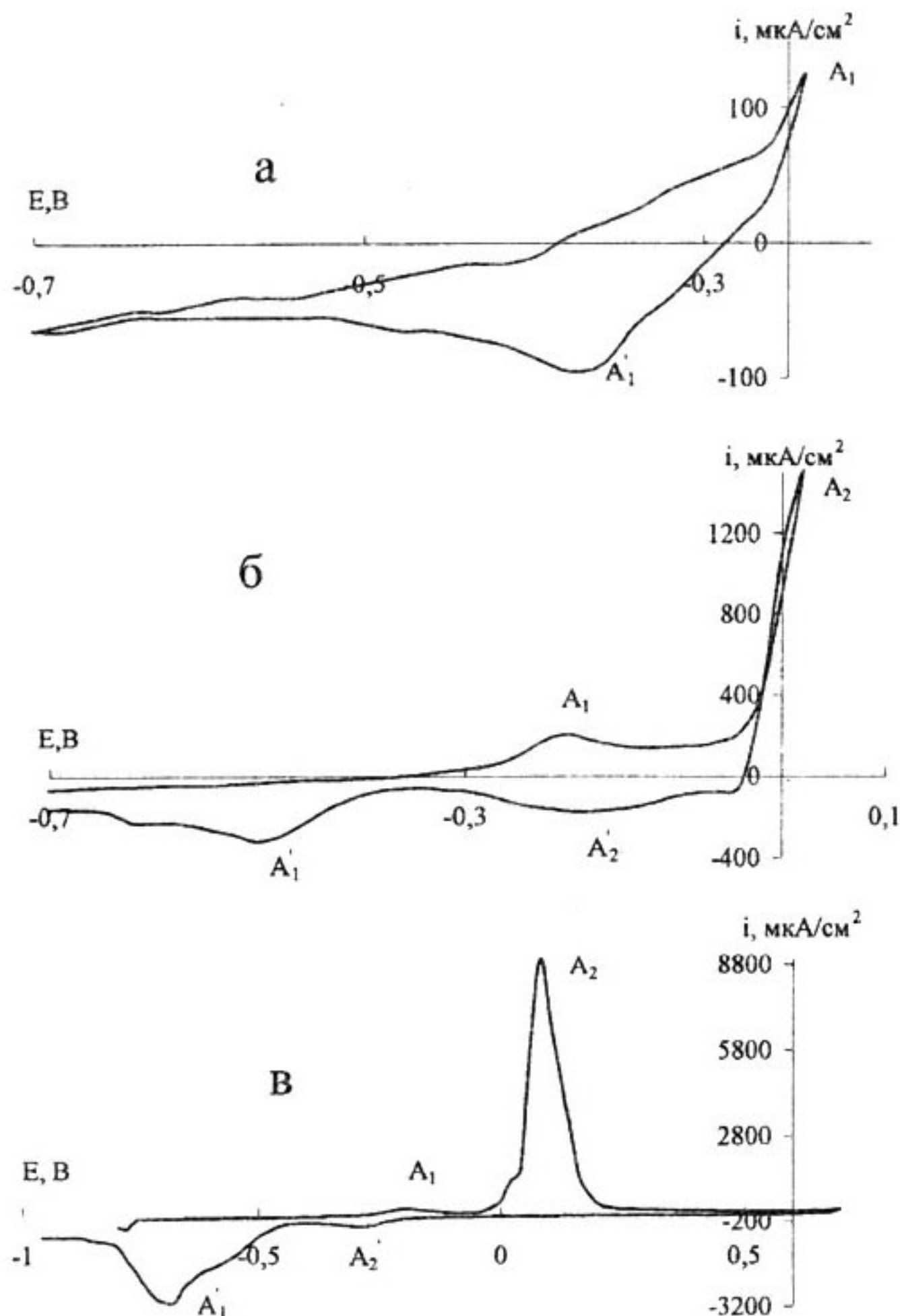


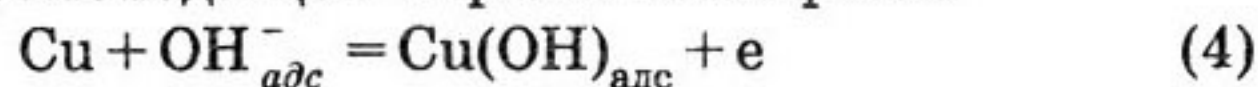
Рис. 5. Циклические вольтамперограммы (0,2 В/мин) на стационарном медном электроде в деаэрированном 0,5М NaOH. Переполюсовка с анодной поляризации на катодную проведена ранее максимума A_1 (а); после максимума A_1 , но ранее максимума A_2 (б); после максимума A_2 (в).

весь Cu_2O в активной области второго участка будет полностью окислен. Вольтамперограммы показывают, что перемена тока с анодного на катодный как вначале второго участка активной области, так и в конце, приводит к появлению максимумов тока A_1 и A_2 , что свидетельствует о том, что Cu_2O полностью не окисляется в этом случае. В противном случае катодного максимума A_1 не было бы.

Вращение электрода вызывает ускорение анодного растворения меди в активных и пассивных состояниях (рис. 4, кривая 2), что говорит о наличии определенного диффузионного контроля анодных процессов, при этом ускорение анодного растворения меди, связанное с облегчением диффузионного отвода ра-

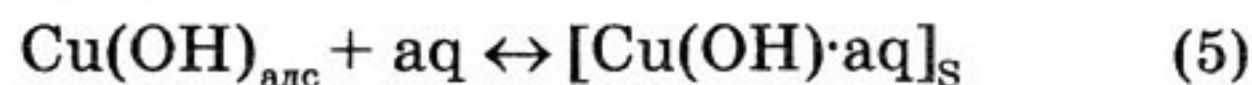
створимых продуктов окисления, также увеличивает количество нерастворимых продуктов окисления. Об этом свидетельствует возрастание пиков катодного тока A_1 и A_2 .

Учитывая совокупность полученных экспериментальных данных, а также результаты работы [10, 11] по изучению продуктов окисления меди в щелочных средах, можно общую схему анодного растворения меди представить следующим образом. Первой стадией анодного процесса на меди в щелочном растворе, видимо, следует считать взаимодействие меди с адсорбированным гидроксид-ионом, в результате чего образуются поверхностные комплексы при одновременном происходящем отрыве электрона:

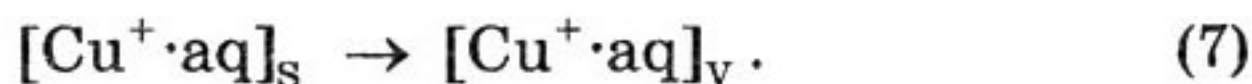
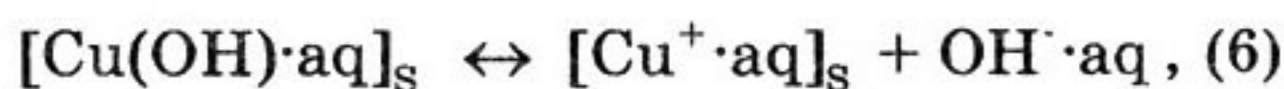


Естественно, что с повышением концентрации OH^- в растворе будет увеличиваться концентрация $OH^-_{адс}$, что приведет к смещению равновесных потенциалов реакции (4) в отрицательную сторону и соответственно к сдвигу анодной поляризационной кривой в область отрицательных потенциалов. Конечно, никакой уверенности не существует, что образуется именно соединения $Cu(OH)_{адс}$. Может быть, лучше было бы говорить о соединении типа $[Cu(OH)_n]^-_{адс}$, так как неизвестно количество гидроксид-ионов в комплексном соединении. Однако будем пользоваться формулой, приведенной в уравнении (4).

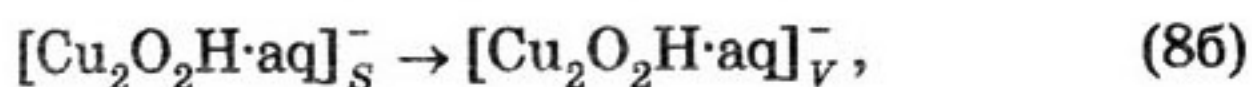
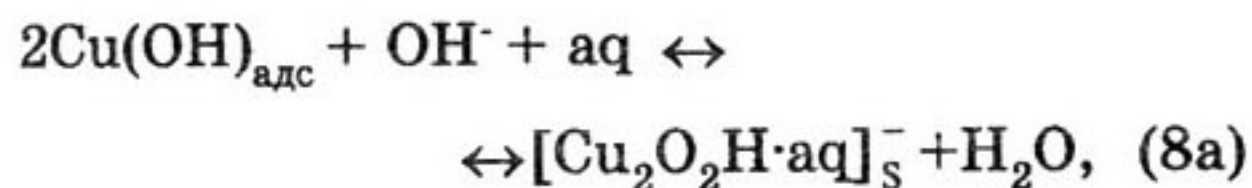
Соединение $Cu(OH)_{адс}$, возникающее в области первого участка активного растворения меди, гидратируется и переходит в раствор приэлектродного слоя:



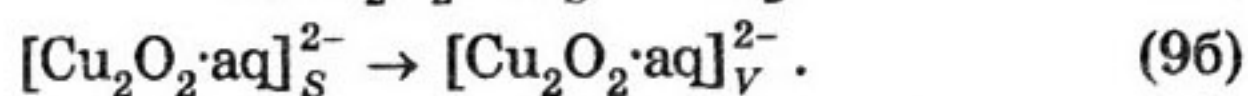
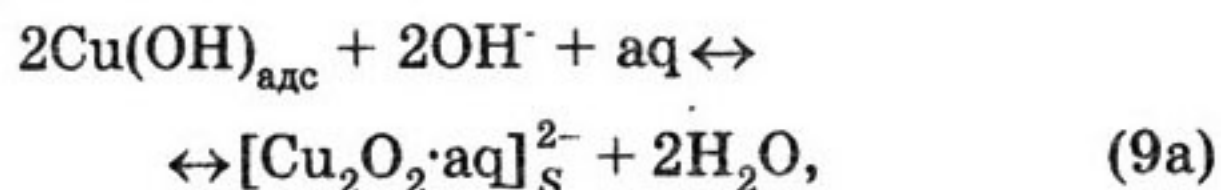
Согласно [12] соединение $Cu(OH)$ представляет собой основание средней силы, поэтому можно полагать, что оно в приэлектродном слое в значительной степени диссоциирует, и образовавшиеся ионы $Cu^+ \cdot aq$ диффундируют в объем раствора:



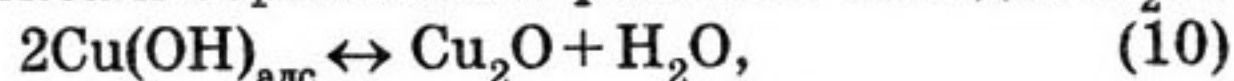
Возможно также растворение $Cu(OH)_{адс}$ с образованием купритов в приэлектродном слое и затем их диффузия в объем раствора:



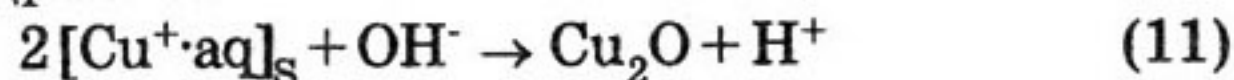
или



Наряду с этими реакциями, в которых образуются растворимые продукты анодного окисления меди, параллельно протекают процессы, приводящие к появлению трудно-растворимых соединений. Это, прежде всего, реакции дегидратации поверхностного комплекса и образование фазового оксида Cu_2O :



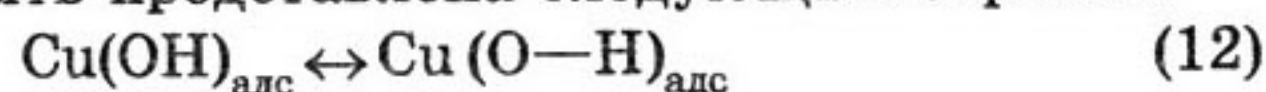
а также возникновение Cu_2O в результате гидролиза:



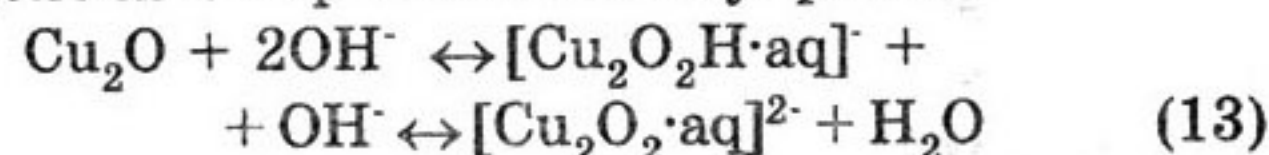
Циклограммы рис. 5 показывают, что Cu_2O образуется уже во время первого участка растворения меди (рис. 5а). Действительно, изменение поляризации с анодного на катодное направление в пределах этого участка (до появления A_1) приводит к появлению на катодной ветви циклограммы максимума A_1 , который свидетельствует о восстановлении Cu_2O . При потенциалах максимума A_1 идет уже более интенсивное образование Cu_2O (рис. 5в). Величина тока при этом возрастает со 100 до 400 мкА/см².

Оксид меди (I) закрывает часть поверхности электрода и при увеличении электродного потенциала общий анодный ток падает. На поляризационных анодных кривых при этом возникает максимум тока (рис. 1). Образование Cu_2O также может происходить в результате гидролиза ионов меди $\text{Cu}^+\cdot\text{aq}$ в приэлектродном слое по реакции (11). Поэтому в размещиваемых растворах или при использовании вращающегося дискового электрода пересыщение раствора относительно Cu_2O происходит при заметно больших плотностях тока, чем в стационарных условиях, из-за облегченного отвода $\text{Cu}^+\cdot\text{aq}$ из приэлектродного слоя в объем раствора. В условиях облегченного конвективного переноса веществ у поверхности электрода наблюдается не только увеличение скорости

растворения на первом активном участке, но и закрытие поверхности электрода осадком Cu_2O происходит при больших плотностях тока (рис. 4, кривая 2). Потенциал анода при этом достигает столь положительных значений, что в поверхностных соединениях $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{адс}}$ происходит дополнительное смещение электронов от кислорода к металлической поверхности. Согласно [1,2] такие адсорбционные комплексы являются трудно-растворимыми. Они блокируют оставшиеся участки электрохимически активной поверхности и приводят к окончательной пассивации электрода, то есть общий анодный ток резко уменьшается при повышении электродного потенциала. Следовательно, стадия, приводящая к пассивации, может быть представлена следующим образом:

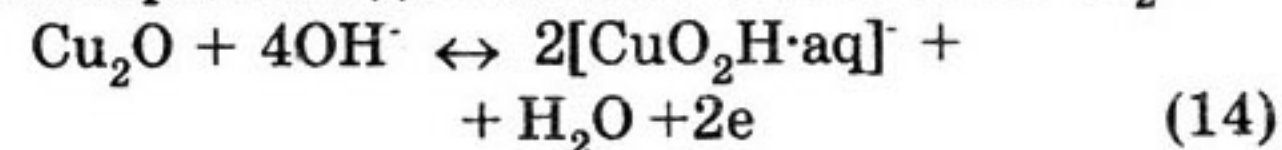


В пассивном состоянии растворение электрода по-прежнему существует. Это, прежде всего, химическое растворение Cu_2O в щелочи с образованием купритов:

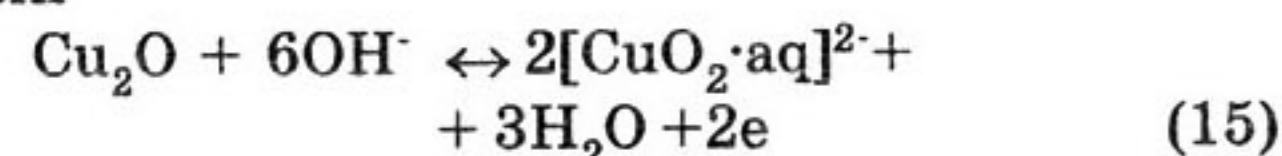


А также протекают электрохимические реакции (4) - (9), за счет чего и протекает анодный ток в пассивном состоянии. В стационарных условиях скорость анодного окисления меди равна скорости химического растворения Cu_2O .

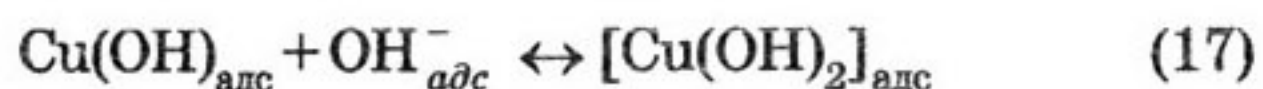
При достижении анодного потенциала, равного примерно 0,00 В (рис. 1), вновь начинается активное растворение медного электрода. Можно было бы полагать, что это растворение идет за счет окисления Cu_2O :



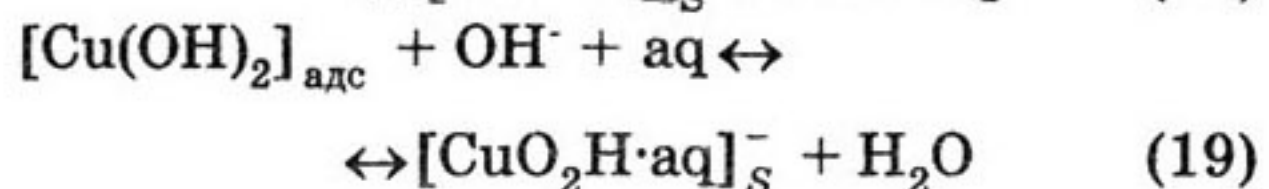
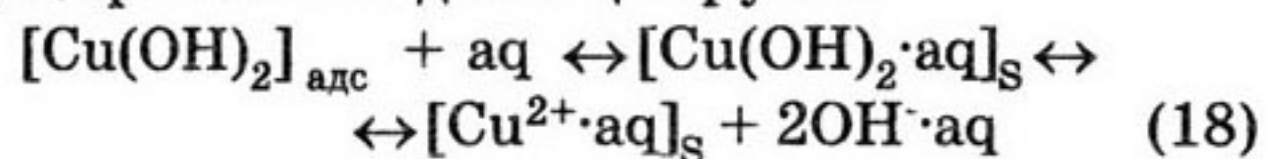
или



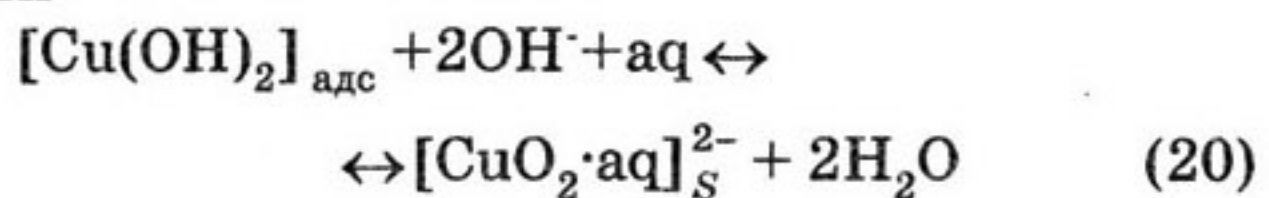
Однако окисляется Cu_2O до растворимых продуктов только частично. На это указывают вольтамперограммы, приведенные на рис. 5. Поэтому окисление Cu_2O приводит лишь к частичному обнажению металлической поверхности электрода, на которой происходит электрохимическое окисление меди до +2. Такие реакции на металлах являются двухстадийными:



Контролирующей стадией, как обычно [13], является стадия (17), то есть отрыв второго электрона. Образовавшиеся адсорбционные комплексы $[\text{Cu}(\text{OH})_2]_{\text{адс}}$ гидратируются, переходят в раствор приэлектродного пространства и диссоциируют:

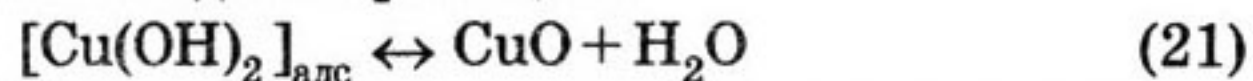


или



Диффузионный перенос этих частиц из приэлектродного слоя в объем раствора только в определенной степени контролирует процесс анодного растворения, так как положение участка активного растворения зависит от вращения электрода (рис 4), а зависимость силы анодного тока от корня квадратного из скорости вращения электрода нелинейна и не экстраполируется в начало координат.

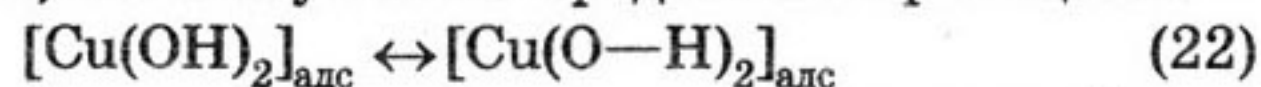
Оксид меди CuO начинает образовываться уже на втором участке активного растворения меди по реакции:



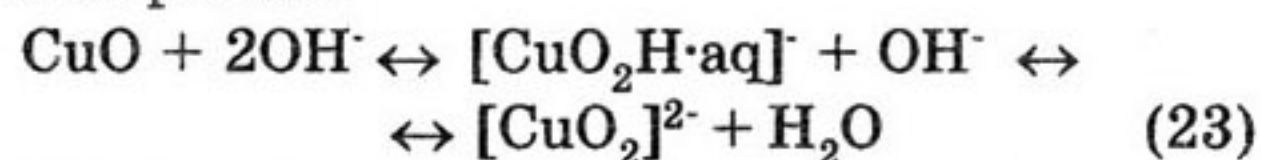
На это указывают результаты вольтамперометрического исследования. Циклограмма, снятая при изменении поляризации с анодной на катодную ранее максимума A_2 , на катодной ветви уже имеет два максимума A_1 и A_2 , у которых последний соответствует восстановлению CuO (рис. 5б). При потенциале максимума A_2 (рис. 5в) образование CuO идет особенно интенсивно, о чем говорит увеличение катодных токов при A_2 до 3100 мкА/см^2 против 300 мкА/см^2 в первом случае.

Образующийся CuO , как и Cu_2O в предыдущем случае, закрывает часть электрохимически активной поверхности электрода и вызывает резкий сдвиг потенциала в положительную сторону, что обуславливает усиление взаимодействия $[\text{Cu}(\text{OH})_2]_{\text{адс}}$ с поверхностью металла, блокирует оставшиеся активные участки поверхности электрода и вызывает его пассивацию. Появление таких блокирую-

щих комплексов, которые труднорастворимы, можно условно представить реакцией:



В пассивном состоянии на внешней стороне слоя оксида CuO идет его химическое растворение:



На дне пор и других дефектов слоя CuO протекают реакции (15) – (19), что и обуславливает наличие анодного тока в пассивном состоянии. В стационарных условиях скорости этих двух процессов одинаковы. При более положительных потенциалах на поверхности слоя CuO происходит разложение воды с выделением кислорода, так как CuO обладает электронной проводимостью.

В аэрированном растворе NaOH анодные кривые меди смещаются в область меньших токов (рис. 2, 3). Это говорит о том, что влияние растворенного кислорода сводится только к деполяризующему действию, в результате которого появляется коррозионный ток, на величину которого и происходит смещение анодных кривых при аэрации раствора. Влияние образующихся при катодном восстановлении кислорода гидроксид-ионов на кинетику анодного растворения меди минимально, так как основное влияние обуславливают гидроксид-ионы, концентрация которых в растворе достаточно велика.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представления о специфической адсорбции гидроксид-ионов на металлах в широком интервале потенциалов оказались плодотворным для объяснения процессов анодного окисления меди. В щелочной среде растворение обусловлено образованием адсорбционных комплексов на первом участке активного растворения $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{адс}}$ или $[\text{Cu}(\text{OH})_2]_{\text{адс}}$ на втором участке активного растворения, которые переходят в растворимые купраты и куприты. Параллельно идет дегидратация с образованием Cu_2O и CuO . Последние резко уменьшают электрохимически активную поверхность электрода и приводят к увеличению электродного потенциала, что, в свою очередь, вызывает более сильное взаимодействие гидроксид-

ионов с металлом и окончательную блокировку электрохимически активных участков поверхности электрода, находящихся на дне пор, трещин и других дефектов оксидного слоя. Толщина поверхностного оксидного слоя в пассивном состоянии определяется соотношением скоростей химического растворения оксидов и образованием адсорбированных комплексов меди в результате электрохимических реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. Л. Химия. 1973. 264 с.
2. Кабанов Б.Н. Электрохимия металлов и адсорбция. М. Наука. 1966. 222 с.
3. Флорианович Г.М. // Итоги науки и техники. ВИНТИ. Сер. Коррозия и защита от коррозии. 1978. Т. 6. С. 136-179.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М. Химия. 2001. 623 с.
5. Ротинян А. Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. Л. Химия. 1981. 422 с.
6. Маричев В.А. // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 6. С. 565-582.
7. Маричев В.А. // Защита металлов. 1997. Т. 33. № 9. С. 1069-1076.
8. Strehblow H.-H., Marrison V., Marcus P. // *Electrochimica Acta*. 2001. V. 46. P. 3755-3766.
9. Abd el Haleem S.M, Bard G. Ateya // *J. Electroanal. Chem.* 1981. V. 117. P. 309-319.
10. Gennero de Chialvo M. R., Marchiano S.L., Arvia A.J. // *J. of Applied Electrochemistry*. 1984. V. 14. № 2. P. 165-175.
11. Gennero de Chialvo M.R., Zerbino J.O., Marchiano S.L. // *J. of Applied Electrochemistry*. 1986. V. 16. P. 517-526.
12. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М. Химия. 1967. 399 с.
13. Лосев В.В. // Итоги науки и техники. ВИНТИ. Сер. Химия. Электрохимия. М. 1971. Т. 6. С. 62-131.