

УДК 621.794.42:546.56

Э.Б. Хоботова, В.И. Ларин, В.В. Даценко

**ПРОДУКТЫ ХИМИЧЕСКОЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ**

Методами поляризационных кривых и рентгенографии изучены процессы химической и электрохимической обработки поверхности меди и ее сплавов с Zn и Ni. При химическом полировании в растворах H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на поверхности металлов образуются соединения меди Cu<sub>2</sub>O, CuO и Cu(OH)<sub>2</sub>. Слой оксидов и гидроксидов имеет толщину (1—4)·10<sup>-7</sup> м. Это способствует сглаживанию шероховатостей поверхности. При электрохимическом полировании в растворах H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> образуется пассивирующее соединение CuO. Малая толщина его слоя (3—4.5 Å) может быть причиной травления поверхности металла.

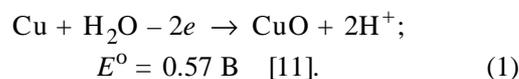
Химическое полирование и травление металлов, используемые в различных отраслях промышленности, сопровождаются образованием поверхностных пассивирующих слоев. Качество обработки поверхности зависит от природы твердофазных слоев, их толщины и адгезии к поверхности металла. Для применяемых на практике растворов обработки поверхности меди и ее сплавов известно образование следующих пассивирующих соединений: Cu<sub>2</sub>O, CuO и Cu(OH)<sub>2</sub> для щелочных и кислых растворов [1—4], CuCl и Cu<sub>2</sub>O — для солянокислых [5], CuCl, Cu<sub>2</sub>O и CuCl<sub>2</sub>·3Cu(OH)<sub>2</sub> — для медно-аммиачных хлоридных растворов [6, 7]. Сведений об образовании твердых поверхностных слоев на меди в растворах перекиси водорода и фосфорной кислоты гораздо меньше [8, 9], а для сплавов они практически отсутствуют, хотя подобные электролиты используются на производстве.

Цель работы — определение природы и толщины твердофазных пленок на поверхности меди и ее сплавов при их химическом и электрохимическом полировании в перекисном растворе и растворе H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Использовали медь марки М-99, латунь Л-68 и сплав МНЦ 15-20 (нейзильбер: 13.5—16.5 % Ni + Co и 18—22 % Zn).

Эксперименты по наращиванию пассивирующих слоев и их восстановлению проводили с помощью метода поляризационных кривых в потенциостатическом и потенциодинамическом режимах на потенциостате ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8. Рабочим электродом служил стержень из исследуемого металла, впрыснутый в тефлон. До опыта электроды полировали, обез-

жировали спиртом и в течение 1 мин протравливали в разбавленном растворе H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Все значения потенциалов (*E*) приведены относительно водородного электрода. В качестве электролитов использовали растворы состава, моль·л<sup>-1</sup>: 2.1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 0.06 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.8 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (химическое полирование) и 11 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (электрохимическое полирование). Катодное восстановление проводили в стандартном буферном тетрабортном растворе. Температура опытов 25 °С.

Природу поверхностных соединений определяли рентгенофазовым анализом на установке УСП-20 с камерой DSK в медном отфильтрованном излучении. Идентификацию соединений проводили при помощи базы данных JCPDS [10]. При электрохимической полировке меди и ее сплавов на их поверхности присутствует одно соединение — CuO. Результаты рентгенофазового анализа для случая химической обработки приведены в табл. 1. Согласно им, при химической полировке меди и ее сплавов на поверхности формируются соединения Cu<sub>2</sub>O, CuO и Cu(OH)<sub>2</sub>. Причем стационарный потенциал меди более положительный, чем латуни и нейзильбера, и составляет 0.55 В. Следовательно, можно предположить, что на поверхности образуется слой CuO по реакции:



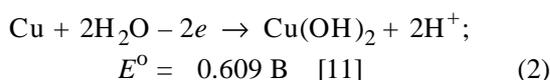
Линии, соответствующие CuO, на рентгенограммах интенсивнее, чем линии Cu<sub>2</sub>O и Cu(OH)<sub>2</sub>, которые в табл. 1 отражены понятиями "много" и "мало".

Т а б л и ц а 1

Результаты рентгенофазового анализа поверхностных твердофазных слоев, полученных при химическом растворении меди и ее сплавов, и продуктов их катодного восстановления

Обра- зец	E, В	Соединение			
		Cu	Cu <sub>2</sub> O	CuO	Cu(OH) <sub>2</sub>
Медь М-99					
1	0.55 (стац.)	—	—	Много	Мало
2	-1.2	Мало	Мало	Много	Мало
3	-1.5	Мало	Много	Много	Мало
4	-1.8	Много	Много	Мало	—
Латунь Л-68					
5	0.50 (стац.)	—	—	Много	Мало
6	-1.2	Мало	Мало	Много	Мало
7	-1.5	Много	Мало	Мало	—
8	-1.8	Много	Мало	Мало	—
Нейзильбер МНЦ 15-20					
9	0.45 (стац.)	—	—	Много	Много
10	-0.1	Мало	Мало	Много	Много
11	-1.2	Мало	Мало	Много	Мало
12	-1.5	Много	Мало	Мало	Мало
13	-1.8	Много	Мало	Мало	—

Гидроксид меди (II) может образовываться как по реакции



при непосредственном окислении меди, так и при последовательном превращении из CuO [3]. Стационарные потенциалы меди и ее сплавов меньше, чем  $E^0$  реакции (2), поэтому Cu(OH)<sub>2</sub> образуется мало, что подтверждают данные рентгенофазового анализа.

При катодном восстановлении пассивирующих слоев на меди на  $j, E$ -кривых наблюдаются один катодный пик для меди и два — для ее сплавов (рис. 1, 2).

Катодные пики восстановления поверхностных соединений на меди становятся выше с увеличением времени химического полирования. Это однозначно свидетельствует об утолщении фазовых пленок при химической обработке по-

верхности. Визуально на поверхности меди в области потенциалов восстановления ( $E_K$ )  $-(1.2-1.7)$  В наблюдается образование осадка черного цвета, а при дальнейшем сдвиге потенциала в катодную область — выделение водорода. Соединением черного цвета может быть образующаяся высокодисперсная медь.

Катодные поляризационные кривые для латуни и нейзильбера имеют два пика восстановления (рис. 2): первый пик при  $E_K > -0.9$  В, второй — в области  $-(1.2-1.7)$  В. Для сплава МНЦ 15-20  $j, E$ -кривые сдвинуты в анодную область. Визуально после первого пика на поверхности электродов не наблюдается никаких изменений, а после второго пика появляется осадок черного цвета. Можно предположить, что первый катодный пик соответствует катодному восстановлению соединений цинка и никеля. Это подтверждается зависимостью высоты катодного пика ( $j_K$ ) от содержания Zn и Ni в сплавах. А именно, при содержании в латуни Л-68 20, 32 и 38 % Zn плотность катодного тока  $j_K$  равна 10, 12, 18 А·м<sup>-2</sup>. При содержании в МНЦ 15-20, 13.5, 15.5, 16.5 % Ni  $j_K$  составляет 13, 16, 20 А·м<sup>-2</sup>. Рентгенофазовый анализ соскоба с поверхности сплавов, выдержанных при  $E = -0.96$  В, показал отсутствие соединений Zn (II) и Ni (II) в результате их полного электрохимического восстановления.

Согласно данным табл. 1, восстановление поверхностных фаз CuO и Cu(OH)<sub>2</sub> до Cu и Cu<sub>2</sub>O

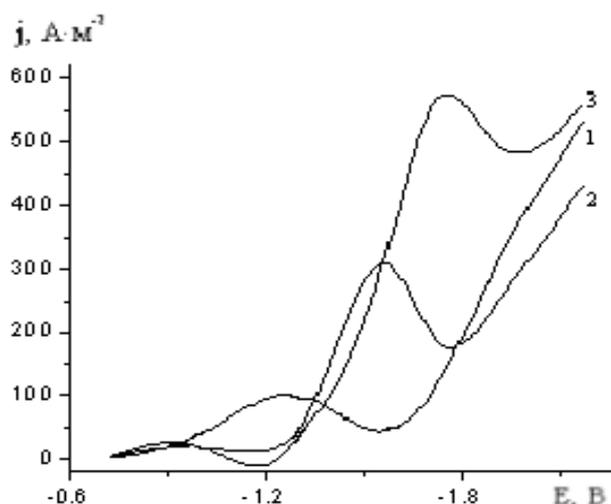


Рис. 1. Катодные вольтамперограммы для меди в тетраборатном растворе при скорости развертки потенциала  $S=10^{-2}$  В·с<sup>-1</sup> и предварительном выдерживании меди в перекисном растворе полирования в течение 30 (1); 60 (2); 90 (3) с.

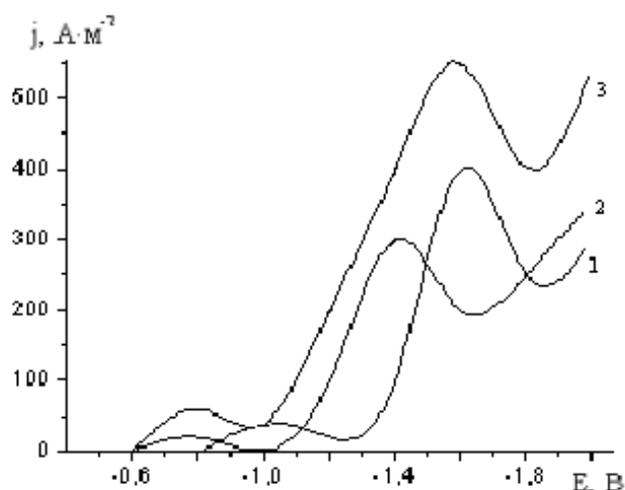


Рис. 2. Катодные вольтамперограммы для латуни Л-68 (1) и нейзильбера МНЦ 15-20 (2, 3) в тетраборатном растворе при  $S=10^{-2}$  В·с<sup>-1</sup> и предварительном выдерживании образцов в перекисном растворе полирования в течение 90 (1, 2) и 180 с (3).

происходит при более отрицательных потенциалах латуни и нейзильбера, чем меди. Для меди характерно неполное восстановление до  $\text{Cu}_2\text{O}$  (ср. образцы 3, 4 и 7, 8 или 3, 4 и 12, 13). Причем сплав МНЦ 15—20 является единственной металлической фазой из исследованных, на которой в существенном количестве образуется  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (образец 9).

Соединения  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  восстанавливаются в последовательности, обратной их образованию. Сначала восстанавливается фаза  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , а затем  $\text{CuO}$ . Этому соответствует исчезновение линий  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  в рентгенограммах образцов 7, 8, 13 (табл. 1) и снижение их интенсивности для образцов 11, 12, в то время как линии  $\text{CuO}$  остаются интенсивными (11).

Можно сделать предположение, что структура образующегося слоя  $\text{CuO}$ — $\text{Cu}(\text{OH})_2$  не слоистая, а смешанная, так как образование  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  при сформированном слое  $\text{CuO}$  может идти в направлении от поверхности металла (реакция (2)) и в обратном направлении за счет гидратации  $\text{CuO}$  на стороне осадка, обращенной к раствору. Авторы работы [12] считают, что контролирующим процессом наращивания слоя  $\text{CuO}$ — $\text{Cu}(\text{OH})_2$  процессом является первый. Компонент поверхностного слоя  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  обладает более высокой ионной проводимостью, чем  $\text{CuO}$  [13], что способствует проникновению через слой ионов цинка и никеля.

Толщина поверхностного слоя нарастает во

времени, из чего можно заключить, что преобладающим процессом из двух — рост слоя и его растворение — является первый. Относительную толщину слоя рассчитывали по формуле:

$$h = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F \cdot \rho}, \text{ мкм}, \quad (3)$$

где  $M$  — молярная масса поверхностного соединения (среднее арифметическое из молярных масс  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , равное 88.5);  $\rho$  — плотность поверхностного слоя ( $4.9 \text{ г·см}^{-3}$ );  $z=2$ ;  $F$  — число Фарадея;  $Q$  — количество электричества, пошедшее на восстановление поверхностного слоя (определено по площади пика восстановления).

Рассчитанные величины  $h$  поверхностных слоев приведены в табл. 2. Наименьшая толщина слоя на меди, наибольшая — на латуни.

Так как полное катодное восстановление поверхностных слоев не происходит, то их абсолютная толщина несколько больше рассчитанной. За счет образования твердофазных слоев соединений меди собственно и происходит химическое полирование и сглаживание шероховатости поверхности. Исходя из наибольшей толщины пассивирующего слоя на латуни, можно заключить, что качество ее полирования наиболее высокое. Другие компоненты сплавов не участвуют в образовании твердофазных слоев.

Электрохимическое полирование меди, латуни и нейзильбера проводили в  $11 \text{ моль·л}^{-1}$  растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при  $E=1.4 \text{ В}$  в течение 60 с. Согласно данным рентгенофазового анализа, на поверхности образуется единственное соединение  $\text{CuO}$ . Толщина пассивирующего слоя определялась по методу катодного восстановления без извлечения образцов из раствора. После отключения анодной поляризации потенциал электродов достаточно быстро возвращался к ста-

Т а б л и ц а 2

Толщина поверхностных слоев на меди, латуни и нейзильбере при различном времени выдержки в растворах химического полирования

$\tau, \text{ с}$	Толщина поверхностного слоя, мкм, на		
	меди	латуни	нейзильбере
30	0.10	0.23	0.17
60	0.15	0.30	0.22
90	0.38	0.45	0.40

Т а б л и ц а 3

Зависимость времени ( $t$ ) установления значения стационарного потенциала электродов из меди, латуни и нейзильбера, заряда, идущего на катодное восстановление оксидного слоя ( $Q$ ), и постоянной времени для заряжения двойного слоя на меди ( $\tau_{Cu}$ ) от плотности катодного тока ( $j_k$ )

$j_k, \text{A}\cdot\text{м}^{-2}$	$t, \text{с}$			$Q\cdot 10^3, \text{Кл}$			$\tau_{Cu}, \text{с}$
	Cu	Л-68	МНЦ	Cu	Л-68	МНЦ	
0	0.25	0.38	0.45	—	—	—	—
1	0.24	0.36	0.42	0.02	0.03	0.04	0.18
5	0.20	0.26	0.30	0.08	0.16	0.2	0.03
10	0.16	0.22	0.26	0.16	0.19	0.25	0.02
50	0.10	0.15	0.18	0.27	0.27	0.28	0.004
100	0.07	0.08	0.09	0.48	0.43	0.34	0.003
150	0.04	0.03	0.03	0.52	0.48	0.38	0.001
200	0.03	0.02	0.02	0.50	0.48	0.40	0.0009
400	0.01	0.01	0.01	0.51	0.47	0.40	0.0004

нарному значению: для меди через 0.27 с; для латуни — 0.38 с; для нейзильбера — 0.45 с. При включении катодного тока время достижения  $E_{\text{стац}}$  существенно сокращалось. Экспериментальные данные представлены в табл. 3.

Постоянную времени для заряжения двойного слоя на меди вычисляли по формуле:

$$\tau = \frac{E \cdot c_d}{j_k}, \quad (4)$$

где  $E$  — потенциал, В;  $c_d$  — емкость двойного слоя,  $\text{A}\cdot\text{с}\cdot\text{В}^{-1}$ .

Учитывая, что  $c_d$  для меди в  $10 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4$  составляет  $1.6\cdot 10^{-5} \text{ Ф}\cdot\text{см}^{-2}$  [14] и  $E$  равно разности анодного и стационарного потенциалов, то есть  $1.4 - 0.3 = 1.1 \text{ В}$ , получаем

$$\tau = \frac{1.1 \cdot 1.6 \cdot 10^{-5}}{j_k}.$$

Согласно данным табл. 3, нетрудно оценить величину количества электричества, пошедшую на заряжение ДЭС и на восстановление оксидного слоя. При увеличении  $j_k$  доля второго возрастает. В интервале  $j_k$  200—400  $\text{A}\cdot\text{м}^{-2}$  практически весь ток расходуется на восстановление оксидного слоя, то есть весь поверхностный слой восстанавливается электрохимически, а не раст-

воряется в электролите. При этом  $Q$  составляет для меди 0.5, латуни — 0.48, МНЦ — 0.39 мКл. Используя эти данные, можно рассчитать толщину оксидного слоя  $\text{CuO}$  на поверхности металлических фаз. Они равны,  $\text{Å}$ : на меди — 3.2; на латуни — 3.0; на нейзильбере — 2.5. Полученные толщины одного порядка и меньше значений, приводимых в литературе. Столь малая толщина поверхностных слоев на практике может выражаться в отсутствии слоя оксида на отдельных местах, что будет приводить к травлению этих участков. Качество электрополировки при этом существенно ухудшается. Таким образом, с позиций качества обработки поверхности, определяемой по толщине пассивирующих слоев, сглаживающих шероховатости, предпочтительнее химическое полирование в перекисном растворе, чем электрохимическое в растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

**РЕЗЮМЕ.** Методами поляризационных кривых і рентгенографії вивчено процеси хімічної та електрохімічної обробки поверхні міді та її сплавів з Zn і Ni. Визначено, що при хімічному поліруванні в розчинах  $\text{H}_3\text{PO}_4$  на поверхні металів утворюються сполуки міді  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  та  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Шар оксидів та гідроксидів має товщину  $(1-4)\cdot 10^{-7} \text{ м}$ . Це сприяє згладжуванню шорсткостей поверхні. При електрохімічному поліруванні в розчинах  $\text{H}_3\text{PO}_4$  утворюється сполука  $\text{CuO}$ , що пасивує. Мала товщина цього шару  $(3-4.5 \text{ Å})$  може бути причиною травлення поверхні металу.

**SUMMARY.** The processes of chemical and electrochemical surface treatment of copper and its alloys with Zn and Ni were investigated by methods of polarization curves and rentgenography. It was determined that during the chemical polishing in  $\text{H}_2\text{O}_2$  solutions the copper compounds  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  and  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  were formed on the metal surfaces. The layer of oxides and hydroxides has the thickness  $(1-4)\cdot 10^{-7} \text{ m}$ . It promotes the smooth of surface roughness. The passive compound  $\text{CuO}$  forms during the electrochemical polishing in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  solutions. The little thickness of its layer  $(3-4.5 \text{ Å})$  may be the reason of etching of metal surface.

1. *Da Costa S.F., Agostinho S.M., Rubim J.C.* // J. Electroanal. Chem. -1990. -**295**, № 1-2. -P. 203—214.
2. *Tromans D., Ahmed T.* // J. Electrochem. Soc. -1998. -**145**, № 2. -P. 601—608.
3. *Tromans D., Sun R.-R.* // Ibid. -1992. -**139**, № 7. -P. 1945—1951.
4. *Metikos-Hukovic M., Babic R., Paic I.* // J. Appl. Electrochem. -2000. -**30**, № 5. -P. 617—624.
5. *Хоботова Э.Б., Ларин В.И.* // Укр. хим. журн. -1996. -**62**, № 10. -С. 107—112.
6. *Хоботова Э.Б.* // Журн. прикл. химии. -1992. -**65**, № 8. -С. 1761—1768.

7. Хоботова Э.Б., Баумер В.Н. // Электрохимия. -1993. -**29**, № 5. -С. 616—621.
8. Weis A. // Galvanotechnik. -1990. -**81**, № 10. -S. 3669—3673.
9. Галушко В.П., Мешко В.Д., Ковтун В.Н. // Укр. хим. журн. -1972. -**38**, № 11. -С. 1100—1103.
10. Powder Diffraction File. -Pennsylvania, 1977.
11. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1981.
12. Strehblow H.-H., Titze B. // Electrochim. Acta. -1980. -**25**, № 6. -P. 839—850.
13. Лазарев В.Б., Красов В.Г., Шаплыгин И.С. Электропроводность окисных систем и пленочных структур. -М.: Наука, 1979.
14. Кричмар С.И., Шапунов Л.А., Галушко В.П. // Журн. физ. химии. -1956. -**30**, № 7. -С. 1452—1454.

Научно-исследовательский институт химии при Харьковском национальном университете им. В.Н.Каразина

Поступила 20.02.2004

УДК 621.355

**М.В. Уминский, И.П. Колесникова, А.В. Колесников**

### **ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИКЕЛЬКОБАЛЬТОВОЙ ШПИНЕЛИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА**

Изучено влияние температуры обработки на смесь соосажденных гидроксидов никеля и кобальта как исходных веществ для синтеза никель-кобальтовой шпинели. Температура отжига изменялась от 200 до 360 °С при длительности обработки 4 ч. Измерена поверхность синтезированных образцов. Из полученных оксидов сформированы газодиффузионные электроды, которые при комнатной температуре исследованы в элементах воздух—цинк и в полуэлементах с внешней поляризацией. Показано, что оптимальной температурой отжига является 250 °С.

Проблема создания высокоэффективных дешевых воздушных (кислородных) катализаторов на основе материалов, не содержащих благородных металлов, является одной из важнейших при создании химических источников тока. Разработанный ранее [1] способ получения катализатора на основе сложной системы оксидов никеля и кобальта обладает хорошо воспроизводимыми электрофизическими и электрохимическими характеристиками, а оксидные катоды, изготовленные из никель-кобальтовой шпинели, обеспечивают высокие электрохимические характеристики как в щелочных металлвоздушных источниках тока, так и в источниках с нейтральным электролитом [2—5].

Изменение условий синтеза шпинельного катализатора оказывает существенное влияние на состав и структуру образующейся оксидной системы, на ее электропроводность, удельную поверхность и на эффективность процесса электровосстановления кислорода в щелочной среде.

Решающее влияние на процесс шпинелеобразования оказывает температура прокаливания гидроксидов. Однако литературные данные об оптимальных условиях термолитиза довольно разно-

речивы. Оптимальная температура шпинелеобразования зависит от способов соосаждения гидроксидов металлов, природы исходных солей и осадителя, условий проведения процесса осаждения и сушки осадка гидроксидов.

С целью увеличения электрохимической активности никель-кобальтовой шпинели и повышения устойчивости воздушных катодов на ее основе к глубокой катодной поляризации проводились исследования по определению оптимальной температуры прокаливания соосажденных гидроксидов.

В экспериментах по изучению влияния режима термообработки гидроксидов на физико-химические свойства оксидного катализатора использовали азотнокислые соли никеля и кобальта (марки ч.д.а.), взятые в соотношениях по металлам Ni : Co = 1:1, 1:1.5 и 1:2. Совместное осаждение гидроксидов проводили из смеси 0.5 М растворов азотнокислых солей никеля и кобальта с использованием в качестве осадителя 10 %-го раствора гидроксида аммония. Во всех опытах осаждение осуществлялось в одинаковом объеме (3 л) при температуре 22 ± 3 °С. Осадок соосажденных гидроксидов после про-