

вних компонентов электролита $C_{\text{GI}^-}/C_{\text{Pd}^{2+}}$ и с повышением его pH.

Результаты расчетов свидетельствуют о том, что основными формами существования ионов палладия и лиганда в кислом глицинатном электролите, не содержащем избытка лиганда, являются комплексы PdGI_2 , ионы GI^- и протонированная форма лиганда HGI , а при избытке лиганда и в щелочном электролите — PdGI_4^{2-} и GI^- соответственно. Соотношение данных форм внутри диффузионного слоя предопределяет кинетику и механизм восстановления палладия (II) из глицинатного электролита, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [3, 4, 21].

РЕЗЮМЕ. pH-потенциометрическим методом вивчено комплексоутворення паладію (II) з гліцином (HGI). Установлено, що паладій (II) утворює з гліцином у залежності від співвідношення основних компонентів і pH розчину комплекси PdGI_n^{+2-n} , де $1 \leq n \leq 4$. Визначено константи стійкості гліцинових комплексів PdGI_3^- , PdGI_4^{2-} та розраховано розподіл йонних форм паладію (II).

SUMMARY. The complex formation of palladium (II) with glycine (HGI) has been studied by the pH-potentiometric method. It has been found that palladium (II) forms PdGI_n^{+2-n} complexes (where $1 \leq n \leq 4$) with glycine depending on the ratio of the main constituents and solution pH. Stability constants of the glycinate complexes PdGI_3^- and PdGI_4^{2-} have been determined, and the distribution of the ionic species of palladium (II) has been calculated.

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. -М.: Химия, 1988.
2. Дж. Бейлар. Химия координационных соединений. -М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
3. Кравцов В.И. // Электрохимия. -2004. -40, № 12. -С. 1494—1502.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

4. Кравцов В.И., Никуфорова Т.Г. // Там же. -1998. -34, № 3. -С. 313—322.
5. А. с. № 323467, СССР, С 23b 5/30. -Опубл. 10.12.1971.
6. Maley L.E., Mellor D.P. // J. Austral Sci Res. (A). -1949. -2. -P. 579.
7. Sillen L.G., Martell A.E. Stability constants of metal-ion complexes. -London: Chem. Soc., 1964.
8. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. -М.:Л.: Химия, 1966.
9. Кравцов В.И. Электродные процессы в растворах комплексов металлов. -Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1969.
10. Россотти Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. -М.: Мир, 1965.
11. Anderegg G., Malik S.C. // Helv. Chim. Acta. -1976. -59, № 5. -P. 1498—1511.
12. Pinkard F.W., Sharratt E., Wardlaw W., Cox E.G. // J. Chem. Soc. -1934. -2. -P. 1012—1016.
13. Coe J.S., Lyons J.R. // J. Chem. Soc. (A). -1971. -№ 6. -P. 829—833.
14. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. -М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
15. Яцимирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. -М.: Изд-во АН СССР, 1959.
16. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. -М.:Л.: Химия, 1964.
17. Chaberek S., Martell A.E. // J. Amer. Chem. Soc. -1952. -74, № 20. -P. 5052—5056.
18. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. -Л.: Химия, 1985.
19. Poulsen K.G., Bjerrum J., Poulsen I. // Acta Chem. Scand. -1954. -8, № 6. -P. 921—931.
20. Спицин В.И. // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева. -1984. -29, № 3. -С. 265—272.
21. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренькая Н.В. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. -2002. -№ 3. -С. 497—502.

Поступила 12.05.2004

УДК 621.794.42:546.56

В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ И ПАССИВАЦИЯ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРАХ

Рассмотрены закономерности электрохимического растворения меди и ее сплавов в хлоридных растворах различного состава. Развита теория послойной анодной пассивации меди. Раскрыты механизмы модификации поверхностных соединений на меди под действием различных факторов и показаны пути управления их

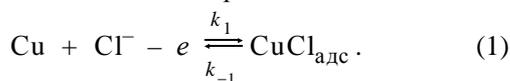
© В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова, 2005

свойствами. Для медных сплавов (Л-62, Fe–Cu, Cu–Ni) определены селективность, основные стадии процесса, причины их лимитирования и влияния соотношения компонентов в сплавах на кинетику и механизм активного растворения и пассивации поверхности как при коррозии, так и при анодном растворении.

Характерной особенностью электрохимического растворения меди в хлоридных растворах является его стадийность. В области потенциалов до 0.3 В лимитирующей является диффузия ионов хлора, при более положительных потенциалах — диффузия и перенос заряда [1]. Относительно состава образующихся комплексов Cu (I) в литературе нет единого мнения. Для хлоридных и бромидных комплексов Cu (I) наиболее часто встречается координационное число 2 или 3 [2].

Авторы работы [1] представляют анодный механизм ионизации меди включающим первую основную стадию — формирование малорастворимого слоя CuCl, который затем растворяется в избытке Cl⁻-ионов с образованием растворимых комплексов Cu (I). С увеличением анодного потенциала медного электрода протекает вторая ступень окисления меди до ионов Cu²⁺ [2]. Лимитирующей стадией процесса является диффузия ионов CuCl₂⁻ или CuCl₃²⁻ к поверхности электрода, вызывающая появление предельного тока диффузии. Путем упрощения подхода с точки зрения формальной кинетики авторами [3] был установлен первый порядок по Cu(II). Энергия активации имеет невысокое значение 22.8 кДж·моль⁻¹, свидетельствующее о диффузионном лимитировании процесса. На концентрационную природу поляризации указывает значение эффективной энергии активации процесса растворения CuCl в концентрированных хлоридных электролитах: 28.3 кДж·моль⁻¹ [4].

В работах [5, 6] изучен механизм электрохимического растворения меди в кислых хлоридсодержащих растворах в области активного растворения и предельного тока. В области активного растворения начальную стадию электроадсорбции можно выразить как



Скорость электрохимической реакции определяется по уравнению:

$$\frac{j_1}{F} = k_1 C_2(0) \cdot (1 - \Theta) - k_{-1} \Theta, \quad (2)$$

где Θ — доля площади поверхности медного электрода, покрытая адсорбционным слоем CuCl_{адс}; $C_2(0)$ — концентрация Cl⁻-ионов у поверхности меди.

Поскольку адсорбционный слой CuCl раст-

воряется в избытке Cl⁻-лигандов с образованием анионных комплексов, то скорость образования CuCl_{адс} в итоге определяется по уравнению материального баланса:

$$\frac{d\Theta}{d\tau} = \frac{j_1}{F} - k_2 C_2(0) \Theta + k_{-2} C_1(0), \quad (3)$$

где $C_1(0)$ — концентрация CuCl₂⁻ в слое раствора у поверхности электрода.

Упрощенная модель процессов переноса, происходящих при активном растворении меди, приведена на рис. 1, а. Если предположить, что Θ достаточно мала, тогда $1 - \Theta \approx 1$. Концентрационный градиент Cl⁻-ионов практически исче-

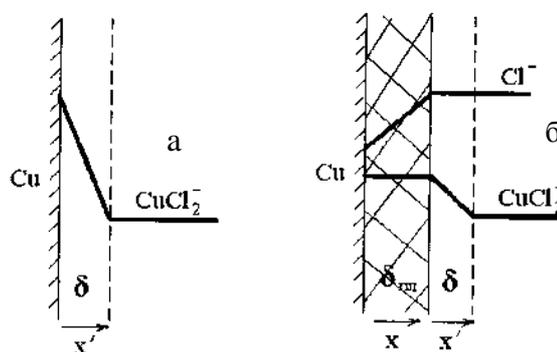


Рис. 1. Схематическая диаграмма диффузионных процессов, происходящих в области: а — активного растворения меди; б — предельного тока (δ — толщина диффузионного слоя; $\delta_{\text{пл}}$ — толщина фазовой пленки).

зает, то есть $C_2(0) = C_2$, где C_2 — концентрация Cl⁻-ионов в объеме раствора. Тогда уравнение (2) можно преобразовать так:

$$\frac{j_1}{F} = k_1 C_2 - k_{-1} \Theta. \quad (4)$$

Уравнение, описывающее кинетику активного растворения меди, следующее:

$$\frac{F}{j} = \frac{1}{k_1 C_2} + \frac{k_{-1}}{k_1 k_2 C_2^2} + \frac{k_{-1} k_{-2}}{k_1 k_2 C_2^2} \cdot \frac{\delta}{D_1'}, \quad (5)$$

где $\delta = 1.805 D_1'^{1/3} \cdot \nu^{1/6} \cdot \omega^{-1/2}$ — толщина диффузионного слоя на ВДЭК.

Уравнение (5) можно преобразовать к виду:

$$\frac{F}{j} = \frac{1}{k_1 C_2 \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right)} + \frac{k_{-1}'}{k_1 k_2 C_2^2 \exp\left(\frac{FE}{RT}\right)} +$$

$$+ \frac{k'_{-1}k_{-2}t\omega^{-1/2}}{k'_1k_2C_2^2\exp\left(\frac{FR}{RT}\right)}, \quad (6)$$

где $t=1.805D_1^{-2/3}\cdot\nu^{1/6}$; ν — вязкость раствора.

Образующийся CuCl имеет низкую растворимость и осаждается в виде пористой кристаллической фазы на меди. Этому предшествует адсорбция частиц CuCl. При этом уравнение (2) преобразуется так:

$$\frac{j_1}{F} = k_1C_2(0)\cdot(1 - \Theta). \quad (7)$$

Пористый слой CuCl может растворяться за счет образования анионных комплексов и ионизации до Cu^{2+} . При этом скорость электрохимической реакции равна:

$$\frac{j_2}{F} = k_6\Gamma, \quad (8)$$

где Γ — доля площади поверхности меди, покрытая $\text{Cu}^+_{\text{адс}}$.

Скорость образования $\text{CuCl}_{\text{адс}}$ подчиняется материальному балансу:

$$\frac{d\Theta}{d\tau} = \frac{j_1}{F} - k_3\Theta - k_5\Theta + k_{-5}\Gamma C_2(0), \quad (9)$$

а формирование и растворение пористого слоя задается материальным балансом:

$$\rho_{\text{CuCl}}(1 - \epsilon)\frac{d\delta_{\text{пл}}}{d\tau} = k_3\Theta - k_4C_{\text{в}} + k_{-4}C'_1(0), \quad (10)$$

где ϵ — пористость; ρ_{CuCl} — молярная плотность кристаллического слоя CuCl.

Первый член правой части выражения (10) соответствует росту слоя на границе электрод—пленка, а второй и третий члены описывают растворение слоя на межфазной границе пленка—раствор. Отсюда материальный баланс для интермедиатов $\text{Cu}^+_{\text{адс}}$ составляет:

$$\frac{d\Gamma}{d\tau} = k_5\Theta - k_{-5}\Gamma C_2 - k_6\Gamma. \quad (11)$$

Упрощенная модель растворения меди в области предельного тока показана на рис. 1, б. Концентрация CuCl_2^- достигает насыщения внутри пор слоя CuCl, поэтому величина потока CuCl_2^- внутри пленки равна нулю. Так как в области предельного тока образуется мало частиц CuCl_2^- , концентрация интермедиата $\text{CuCl}_{\text{адс}}$ может быть определена как

$$\Theta = \frac{k_1C_2(0) + k_{-5}\Gamma C_2(0)}{k_1C_2(0) + k_3 + k_5}. \quad (12)$$

Если предположить, что k_6 мала, то

$$\Gamma = \frac{k_5\Theta}{k_{-5}C_2(0)}. \quad (13)$$

Толщина пленки CuCl $\delta_{\text{пл}}$ описывается выражением

$$\frac{\delta_{\text{пл}}}{D_2} = \frac{\delta k_{-4}}{D_1 k_4} - \frac{1}{k_1}. \quad (14)$$

Выражение для предельной плотности тока, включающее рассматриваемые переменные, будет следующим:

$$\frac{j_1}{F} = \frac{D'_1 C_2 k_4}{k_{-4}} = \frac{C_2 k_4 \omega^{1/2}}{\tau k_{-4}}. \quad (15)$$

Ток на кольце за счет регистрации ионов Cu^{2+} определяется по уравнению:

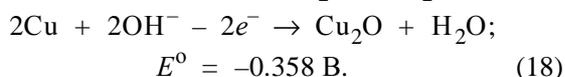
$$\frac{j_2}{F} = \frac{k_6 k_5 k_1 \tau \omega^{-1/2}}{k_{-5} k_4 C_2}. \quad (16)$$

При анодной ионизации меди в щелочных растворах появляются растворимые и нерастворимые частицы Cu (I) и Cu (II). Большинство из предложенных механизмов [7] включают электроадсорбцию OH^- -ионов на поверхности меди в начальной стадии реакции, затем электро растворение меди с образованием растворимых частиц и рост пассивирующего слоя Cu_2O . В основном реализуются две степени окисления меди, хотя в работе [8] утверждается, что в 1 моль-л⁻¹ КОН найдены соединения Cu (I), Cu (II), Cu (III). При депротонировании гидросокомплексов меди возможны следующие формы: CuO_2^{2-} или $\text{Cu}_2\text{O}_2^{2-}$, $\text{Cu}_2\text{O}_2\text{H}^-$ [7].

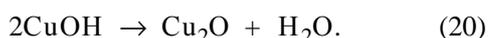
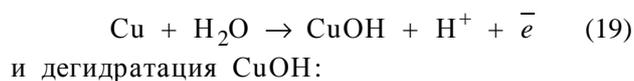
При электрохимическом растворении меди в водных растворах возможна как оксидная, так и солевая пассивация. Физико-химическому состоянию поверхностных слоев на меди в кислых хлоридсодержащих растворах уделялось довольно много внимания [9—11]. Осаждение CuCl происходит в результате пересыщения при электроодного пространства комплексами типа CuCl_2^- и CuCl_3^{2-} . Постепенно слой CuCl из аморфного превращается в хорошо кристаллизованный. Помимо CuCl в хлоридных растворах может образовываться Cu_2O как при анодной поляризации, так и в условиях коррозии меди [12]. При отсутствии в кислом растворе Cl^- -ионов на поверхности меди возможно формирование Cu_2O , CuO и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [13]. Слой Cu_2O может быть различных модификаций. Большинство механизмов, предложенных для объяснения анодных процессов на меди в щелочных растворах,

включают: электроадсорбцию OH^- с образованием монослоя CuOH с толщиной не более 0.5 нм [14]; зародышеобразование и рост трехмерного слоя Cu_2O или CuOH ; образование на внешней поверхности Cu_2O гидроксида или оксида Cu (II), осаждающегося в результате насыщения приэлектродного пространства растворимыми соединениями Cu (II); полное пассивирование в результате электроформирования CuO в порах слоя Cu_2O . Слой $\text{Cu}(\text{OH})_2$ — главное препятствие для ионной миграции, сила электрического поля $(4-7) \cdot 10^6 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ [15].

С ростом потенциала слой Cu_2O нарастает изнутри. Авторы работы [16] предлагают два возможных пути образования Cu_2O по химической и электрохимической реакциям:



В осадках, полученных при E_{AI} , обнаружена смесь Cu_2O и CuOH . Предполагаются следующие реакции:



Увеличение концентрации Cl^- приводит к изменению механизма ионизации и пассивации меди в щелочных растворах. При $C_{\text{Cl}^-} \leq 1.7 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ образуются CuO и хлорид $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$; при $C_{\text{Cl}^-} \sim 4-5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ — CuCl и Cu_2O [17].

Результаты исследований [18—29] процессов пассивации меди в медно-аммиачных растворах показали, что на ее поверхности образуется многослойная пленка из малорастворимых соединений. Характерная циклическая вольтамперограмма для меди в растворах $\text{CuCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$ без перемешивания представлена на рис. 2. Она имеет три четко выраженных анодных пика тока AI, AII и AIII. Образующиеся анодные соединения обладают различной плотностью и реактивностью, поэтому в начале обратной развертки потенциала в катодном направлении часто наблюдается превышение тока над прямым, а также пики анодного тока, обозначенные A_{cIV} , A_{cIII} , A_{cII} и A_{cI} , которые отвечают восстановлению соединений при катодной развертке потенциала. Корреляция электрохимических данных с рентгенографическими позволяет утверждать, что пик AI соответствует образованию CuCl , AII — Cu_2O . Когда окисление CuCl и Cu_2O ста-

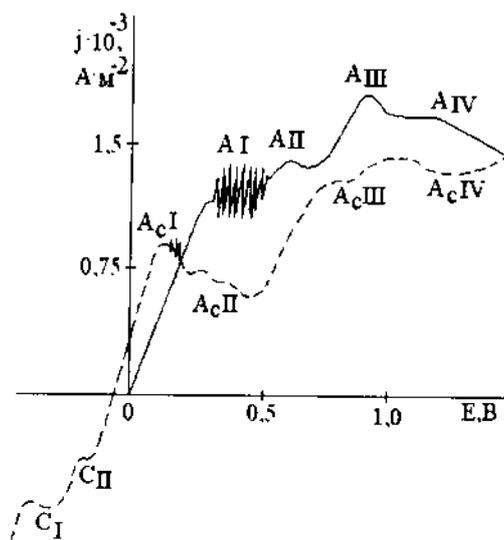
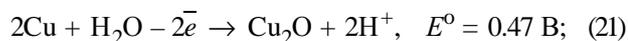


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма для медного электрода в растворе, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$: $0.75 \text{ CuCl}_2 + 1.0 \text{ NH}_4\text{Cl} + 1.5 \text{ NaCl} + 5.0 \text{ NH}_3$ при скорости развертки потенциала $S=3.33 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ и граничных катодном и анодном потенциалах: $E_{\text{c}}=-0.25 \text{ В}$; $E_{\text{a}}=1.4 \text{ В}$.

новится возможным, на внешней стороне анодного слоя образуется $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ (пики AIII и AIV). Основная часть слоя CuCl образуется по механизму растворения—осаждения при насыщении приэлектродного пространства растворимыми комплексами CuCl_3^{2-} . Осадок CuCl пористый, он недолго служит эффективным диффузионным барьером. Слой Cu_2O также формируется по механизму растворения—осаждения. Контакт меди с электролитом при этом осуществляется через поры и несплошности первоначально сформированного слоя CuCl . Постадийное катодное восстановление слоев показывает, что слой Cu_2O — главное препятствие для диффузии ионов. Пористый осадок Cu_2O может образовываться в результате протекания реакций:

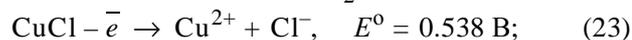
в основании пор CuCl :



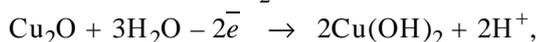
у поверхности CuCl :



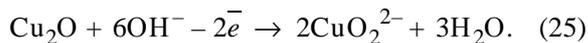
Электрохимические реакции включают в основании пор Cu_2O :



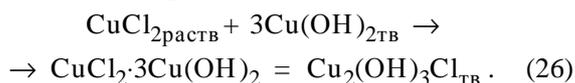
у поверхности Cu_2O :



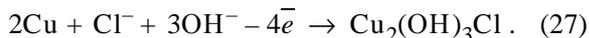
$$E^0 = 0.747 \text{ В}; \quad (24)$$



При взаимодействии CuCl_2 и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ у поверхности Cu_2O



Непосредственно при взаимодействии металлической меди в основании пор



Наибольшему анодному уплотнению подвержен слой CuCl . Об этом свидетельствуют микрофотографии поверхности медного электрода, расчет толщины слоев (рис. 3) и зависимости максимальных значений токов от скорости развертки потенциала (рис. 4). Иной ход зависимостей j_{Cl} и j_{AcI} от S свидетельствует о существенном уплотнении слоя CuCl в отличие от Cu_2O и $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. Последний как при старении, так и в условиях анодной поляризации разрыхляется. Причем процесс уплотнения CuCl и Cu_2O более медленный, чем разрыхление. Электрохимическое старение CuCl и Cu_2O вызывает изменение структуры слоев и потерю способности растворяться.

Подробное изучение электрохимического поведения меди в растворах CuCl_2 приводит к выводу [30—32] о модифицировании одного поверхностного осадка CuCl во времени и под действием анодной поляризации, что отражается на вольт-амперной кривой в виде раздвоения анодного пика, соответствующего его образованию.

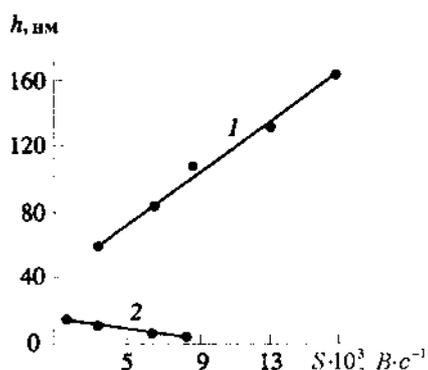


Рис. 3. Зависимость толщины осадков на медном электроде в растворе с концентрациями, моль·л⁻¹: CuCl_2 — 0.5; NH_4Cl — 1.0; NH_3 — 5.0 при циклическом сканировании потенциала между $E_c = -0.16 \text{ В}$; $E_a = +1.4 \text{ В}$ от скорости сканирования потенциала (то же для рис. 4.)

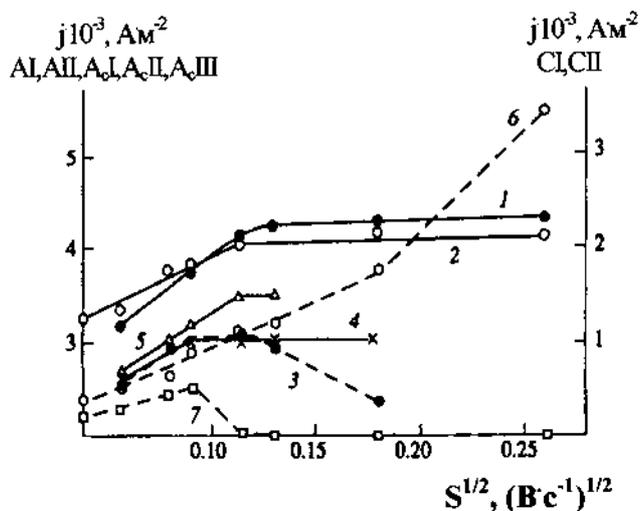


Рис. 4. Зависимость максимальных токов пиков циклических вольтамперограмм для медного электрода от скорости сканирования потенциала для пиков: 1 — AI; 2 — AII; 3 — AсI; 4 — AсII; 5 — AсIII; 6 — Cl; 7 — ClI.

Образование CuCl протекает параллельно с его рекристаллизацией до более крупных кристаллов, вклад которой увеличивается во времени, при вращении медного электрода при быстрой анодной развертке и при уменьшении концентрации хлорид-ионов.

В работах [33—37] показано, что при растворении меди в растворах FeCl_3 наблюдается пассивация меди соединениями Cu_2O , CuCl и твердыми растворами на основе CuCl . Для слоя CuCl так же, как и в растворах CuCl_2 , установлено раздвоение пика пассивации. В области потенциалов первого пика образуется рыхлый слой CuCl , а в области второго пика происходит его уплотнение. Синхронный и противоположный ход зависимостей токов $j_{\text{ПАИ}}$, $j_{\text{ППАИ}}$ и $j_{\text{ПАА}}$, $j_{\text{ППАА}}$ (рис. 5) от концентрации растворов хлорида Fe (III) свидетельствует о том, что процесс образования рыхлого слоя CuCl более быстрый. При высоких анодных потенциалах слой CuCl становится настолько компактным, что влияние ионов Fe (III) не проявляется (рис. 6, кривые 8, 10). При меньших поляризациях ведущую роль играет концентрация ионов Fe (III) (рис. 6, кривые 1—3).

С ростом концентрации растворов FeCl_3 увеличивается диффузия ионов Fe (III) в слой CuCl , повышается его проводимость, плотность и ограничивается доступ электролита в поры слоя. Диффузия ионов Fe (III) по границам зерен кристаллов CuCl была изучена в работах

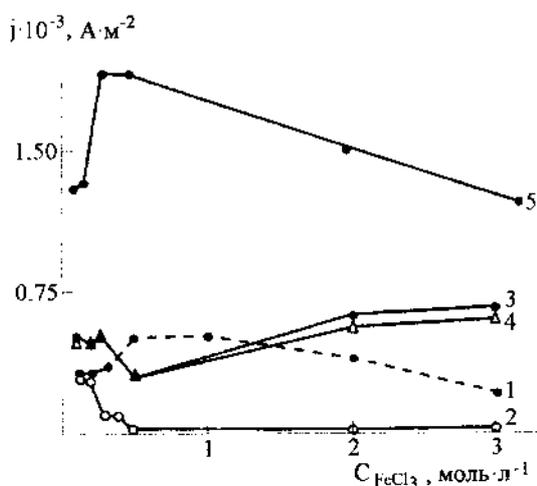


Рис. 5. Зависимость токов пассивации $j_{пАI}$ (1); $j_{пАII}$ (3); $j_{пАIII}$ (5) и полной пассивации $j_{ппАI}$ (2), $j_{ппАII}$ (4) от концентрации растворов $FeCl_3$ по данным цикловольтамперограмм, снятых при скорости развертки потенциала $6.66 \cdot 10^{-2} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$.

[30, 37] методом радиоактивных индикаторов с изотопом ^{59}Fe . При сравнении скорости диффузии ионов $Fe(III)$ в слой $CuCl$, предварительно образованный в растворах $FeCl_3$ и $FeCl_3 + CuCl_2$, было отмечено ее уменьшение во втором случае, что связано со встречной диффузией ионов $Cu(I)$, конкурентной диффузией $Cu(II)$, уплотнением слоя $CuCl$ в результате "залечивания" структурных дефектов и уменьшением различий структуры между границей и телом зерна. Эффективность "залечивания" возрастает с увеличением радиуса катиона, соотношение же между радиусами катионов следующее: $r_{Cu^{2+}} \approx r_{Cu^+} > r_{Fe^{3+}}$, поэтому ионы $Fe(III)$ в подобных пленках скапливаются на внешней поверхности осадка $CuCl$, не проникая в его внутренние слои. Экспериментально определенный коэффициент граничной диффузии имеет пределы $(0.133-2.4) \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Для электрохимического растворения меди характерны колебательные явления. Приведем основные причины возникновения колебаний в электрохимических системах, акцентируя внимание на системе медь—электролит: изменение значения pH приэлектродного слоя, вызывающее сдвиг потенциала перехода активное — пассивное состояние [38]; процессы адсорбции на поверхности металла продуктов электрохимической реакции [39] или других соединений (например, ПАВ); диффузия реагирующих веществ и продуктов электролиза [39]. С этих позиций

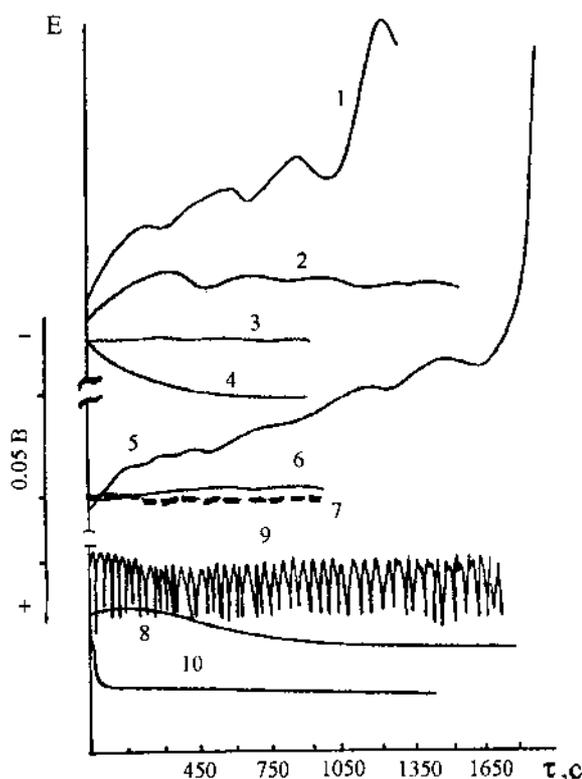


Рис. 6. Хронопотенциограммы для медного электрода, полученные при $j_c = 14.7 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ и предварительной выдержке 960 с при потенциалах: 1-4 — стационарном; 5-7 — $E_{пАI}$; 8-10 — $E_{ппАI}$ в растворах $FeCl_3$, моль · л $^{-1}$: 1, 5 — 0.07; 2, 6 — 0.09; 3, 7 — 0.27; 8 — 0.30; 9 — 1.0; 4, 10 — 2.0.

авторы [40] объяснили механизм осцилляций в системе $Cu-H_3PO_4$ при возникновении ламинарного потока раствора электролита у поверхности электрода; диэлектрический или механический разрывы поверхностного слоя [38]; структурные особенности поверхности кристаллического тела, градицию по активности и последовательность вступления в реакцию групп кристаллов одинакового размера и частиц однофракционного и многофракционного состава и их самодробление [41]. Определенную роль играет обработка поверхности. Предварительная полировка меди приводит к длительному незатуханию осцилляций [40], превращению пассивной твердофазной пленки, процессам рекристаллизации и ионного транспорта, накоплению активирующих анионов в решетке, тонким изменениям в стехиометрии твердых анодных слоев, переходам от изолятора к проводнику и др. [38].

Образование оксидных пленок на меди оказывает различное влияние на протекание

осцилляций. Так, в работе [42] отмечено, что слой Cu_2O стабилизирует колебательный процесс, а в работе [43] пленку Cu_2O рассматривали как причину установления стационарного значения тока. Подчас периодические явления связаны с изменением природы оксида, например с переходами $\text{Cu}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuO}$ [44], или со смешанным образованием оксидно-солевой пленки $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuCl}$ [45] и $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO} + \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ [46]. В работе [47] показано, что токовые осцилляции связаны с ростом и разрушением анодных пленок на меди, то есть с периодически протекающими процессами пассивации и активации.

Как показано в работе [48], осцилляции потенциала медного электрода в хлоридных растворах имеют пилообразную форму и проявляются только при снятии ограничений диффузии. Колебания затухают во времени, при этом возрастает частота и уменьшается средняя амплитуда колебаний. Рост концентрации хлорид-ионов до определенного значения снижает амплитуду колебаний, они становятся более продолжительными во времени. С ростом концентрации Cu (II) амплитуда осцилляций увеличивается. Действие повышения температуры аналогично по своему растворяющему слой CuCl эффекту увеличению концентрации ионов хлора. С увеличением j величина частоты резко увеличивается до предельного значения. Дальнейшее повышение j не может ускорить процессы, обуславливающие периодические явления. В работе [48] обосновывается следующий механизм осцилляций. Окончание формирования мало-растворимого слоя CuCl определенной толщины вызывает увеличение концентрации ионов меди в приэлектродном слое раствора и падение плотности тока в случае колебаний тока в потенциостатических условиях. Это резко уменьшает концентрацию раствора в порах и разрывах сплошности пленки CuCl и электродный потенциал. Ниже его критического значения прекращается формирование и начинается химическое растворение слоя CuCl , продолжающееся до тех пор, пока поверхность меди не очистится настолько, что начнется новый цикл. Изменение толщины слоя в течение периода сказывается на отличающихся значениях потенциала электрода в максимуме и минимуме колебательного цикла. Колебательный процесс разрушает плотный слой CuCl .

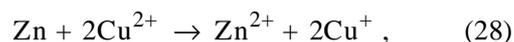
При коррозионных и анодных процессах на сплавах каждый из компонентов проявляет

свои собственные электрохимические свойства. Из многих сплавов наиболее изучены латуни. В работе [49] показано, что возможно как селективное растворение (СР) Zn с обогащением поверхностного слоя медью, так и равномерное растворение обоих компонентов с последующим восстановлением меди на поверхности латуни. Анодное растворение латуни обычно отличается от коррозионного отсутствием псевдоселективного растворения. Повышенные значения коэффициента селективности Zn (Z_{Zn}) и более ранний переход от СР к равномерному наблюдаются с ростом j . Z_{Zn} снижается во времени и при перемешивании раствора. В результате СР на поверхности латуни образуется тонкий обедненный цинком слой.

Равномерному растворению латуни способствуют сдвиг потенциала в анодную область и наличие в коррозионной среде окислителя. Со-отношение $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ зависит от pH раствора: при малых pH доля ионов Cu^+ мала, в щелочных растворах эта величина возрастает. В работе [50] показано, что в аммиачных растворах на α -латуни возможно образование поверхностного слоя Cu_2O , а на Cu38Zn -латуни в боратном электролите — CuCl [51].

Проведены исследования [52, 53] по ионизации сплава Л-62 в концентрированных растворах FeCl_3 , CuCl_2 и в водно-ацетонитрильных растворах. При растворении Л-62 в растворах хлоридов происходит селективное растворение цинка, процесс контролируется растворением меди. Растворение латуни лимитируется диффузией продуктов в объем раствора. Обогащение поверхности медью более интенсивно в медно-хлоридных растворах, что объясняется протеканием реакции контактного обмена. Поверхностными фазами являются слой, обогащенный медью, и CuCl .

При анодном растворении латуни в водно-ацетонитрильных растворах до определенной концентрации ацетонитрила (70 % мас.) увеличивается скорость ионизации сплава. Контролирующей стадией процесса является катодная. Обесцинкование, характерное для смесей с малой концентрацией ацетонитрила, быстро уменьшается во времени, сменяясь равномерным растворением латуни. В результате прямой ионизации Zn и Cu до ионов Zn (II) и Cu (II):



а также в результате реакций репропорционирования между ионами Cu (II) и участками, обо-

гашенными медью, контактного обмена образуется совокупность ионов цинка и меди как растворимых продуктов электрохимической коррозии, а также нерастворимые продукты ZnO, CuCl и в меньшем количестве CuOH, Cu(OH)₂, Zn(OH)₂. Увеличение концентрации ацетонитрила вызывает исчезновение ионов Cu (I), образующихся в смесях, богатых ацетонитрилом, по реакциям репропорционирования и контактного обмена.

Для медно-никелевых сплавов в начальный период растворения характерно СР никеля с последующим переходом к равномерному растворению при более длительной поляризации. Содержание Ni в поверхностной зоне (3–4 атомных слоя) понижается приблизительно на 30 % [54]. Интегральный коэффициент селективности составляет 47, причем при анодном растворении из общего количества электричества на растворение Ni расходуется 70–80 %, а на Cu — только 10 % [55].

В работе [56] исследована коррозионная стойкость сплавов Cu—Ni с различным содержанием никеля. Граница стойкости наблюдается при 50 % ат. Ni, а граница скорости коррозии — при 31–37 % ат. Ni. Показано превышение нестационарного анодного тока у сплава Cu30Ni по сравнению с Cu10Ni. Зависимость скорости электро растворения сплава от C_{Cl^-} изменяется в зависимости от его состава. Определена [57] критическая C_{Cl^-} , ниже которой сопротивление коррозии возрастает с уменьшением содержания никеля в сплаве, а выше — с его увеличением. В отсутствие окислителей анодный процесс контролируется диффузией, а катодный — переносом заряда. Введение в электролит ионов Fe³⁺ изменяет контроль стадий: анодная лимитируется переносом заряда, а катодная — диффузией [58]. В хлоридных растворах Cu—Ni сплавы могут пассивироваться соединениями CuCl [54], Cu₂O и Cu₂(OH)₃Cl [59].

В работах [53, 60] на примере сплавов МН 19, МНЖ Мц 30-0,8-1, МН Мц 40-1,5, МН Мц 43-0,5 было изучено коррозионное и анодное поведение Cu—Ni систем в кислых хлоридных и аммиачных растворах. Селективность растворения сплавов определяется как природой раствора, так и содержанием никеля в сплаве. В хлоридной среде сплавы с содержанием никеля до 29 % мас. активно растворяются с образованием ионов Ni (II) и Cu (I). Поверхность сплава обогащается CuCl и медью. При более высоком содержании никеля анодное растворение

сплавов лимитируется его растворением. Такие сплавы обладают высокой поляризуемостью, характерной для пассивного состояния. При высокой анодной поляризации резкое увеличение тока сопровождается разрыхлением поверхности (рис. 7, кривые 1, 2). Предварительная выдержка сплавов с высоким содержанием никеля в растворах NaCl активирует поверхность, вероятно, за счет специфической адсорбции Cl⁻-ионов в широком диапазоне потенциалов (рис. 7, кривая 5). Аналогичный эффект оказывает повышение температуры. Растворенный кислород переводит сплавы в пассивное состояние.

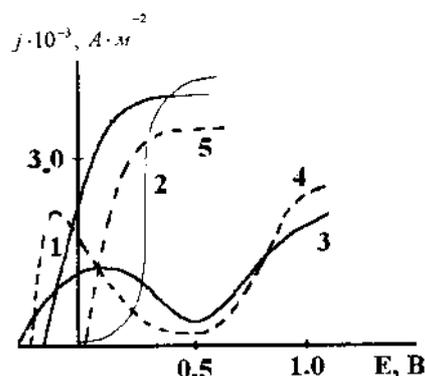


Рис. 7. Анодные поляризационные кривые, снятые на сплавах с содержанием Ni, % мас.: 1, 3 — 18; 2, 4, 5 — 43.5 в растворах, моль·л⁻¹: 1, 2, 5 — 1.0 NaCl (5 — после выдержки в концентрированном растворе NaCl в течение 72 ч); 3, 4 — 5.0 NH₃ при $S=1.66 \cdot 10^{-3}$ В·с⁻¹ и $\omega=0$ об/с⁻¹.

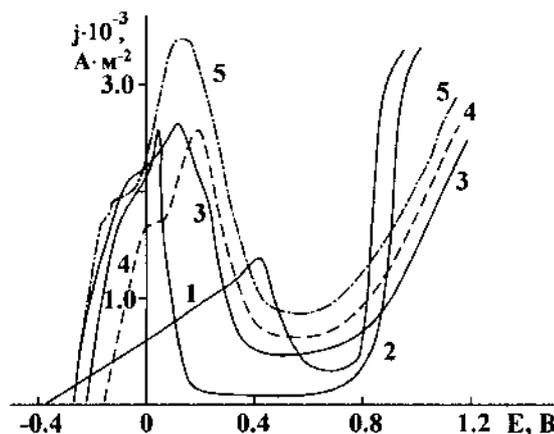


Рис. 8. Анодные поляризационные кривые, снятые при $S=1.66 \cdot 10^{-3}$ В·с⁻¹ в 1.0 моль·л⁻¹ растворе NaOH на железе (1), меди (5) и сплавах Fe—Cu с содержанием Fe: 2 — 77; 3 — 38; 4 — 15 % мас.

С целью выяснения возможности электролитического получения гидроксидов меди и железа как основы для производства ферритов в работах [61—63] изучены влияние компонентов сплавов на электрохимическое поведение системы Fe—Cu в щелочных растворах и природа пассивирующих соединений. В области высоких поляризации основными пассивирующими соединениями сплавов являются $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Область пассивации (рис. 8) глубокая с малыми значениями тока. Для сплава с 38 % мас. Fe подобран режим электролиза с получением гидроксидного сырья для синтеза моноферрита меди. Последующая его термическая обработка дает возможность получить феррит CuFe_2O_4 .

РЕЗЮМЕ. Розглянуто закономірності електрохімічного розчинення міді та її сплавів у хлоридних розчинах різного складу. Розвинуто теорію пошарової анодної пасивації міді. Розкрито механізми модифікації поверхневих сполук на міді під дією різних факторів. Показано шляхи керування їхніми властивостями. Для мідних сплавів (Л-62, Fe—Cu, Cu—Ni) визначено селективність, основні стадії процесу, причини їх лімітування та впливу співвідношення компонентів у сплавах на кінетику та механізм активного розчинення та пасивації поверхні як при корозії, так і при анодному розчиненні.

SUMMARY. The main regularities of copper and its alloys dissolution in chloride solutions with different compositions were considered. The catalytic mechanism of process was showed, the forms of catalytic and inhibiting complexes were defined. The theory of layer anodic copper passivation in chloride solutions of different acidity was developed. The mechanisms of surface copper compounds modification under of different factors were discovered. For copper alloys (Brass-62, Fe—Cu, Cu—Ni) the selectivity, main process stages, causes of its limitation and influence of alloy's component correlation on kinetics and mechanism of active dissolution and surface passivation under corrosion and anodic dissolution were determined.

1. Lee H.P., Nobe K. // J. Electrochem. Soc. -1986. -**133**, № 10. -P. 2035—2043.
2. Fontana A., Van Muylder J., Winand R. // Electrochim. Acta. -1985. -**30**, № 5. -P. 641—647.
3. Ivasean S., Vandraber F. // Rev. chim. -1980. -**31**, № 11. -P. 1066—1069.
4. Дроздович В.Б., Жарский И.М., Новиков И.И. Деп. в ВИНТИ 24.10.77. -№ 4087-77 Деп. -Минск, 1977.
5. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Пшеничная С.В., Бородкина А.А. // Вісн. Харк. нац. ун-ту. -2002. -Вип. 8. -№ 549. -С. 172—175.
6. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Пшеничная С.В., Бородкина А.А. // Там же. -2002. -Вип. 9. -№ 573. -С.

215—220.

7. Gennero de Chialvo M.R., Zerbino J.O., Marchiano S.L., Arvia A.J. // J. Appl. Electrochem. -1986. -**16**, № 4. -P. 517—526.
8. Тарасевич М.Р., Хрущева Е.И., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод с кольцом. -М.: Наука, 1987.
9. Crousier J., Pardessus L., Crousier J.-P. // Electrochim. Acta. -1988. -**33**, № 8. -P. 1039—1042.
10. Лежава Т.И., Ананиашвили Н.Ш. Деп. в ВИНТИ, 20.10.87. -№ 7576-B87. -М., 1987.
11. Moller F., Magnussen O.M., Behm R. // J. Electrochim. Acta. -1995. -**40**. -Spec. Issue 6th Int. Fischer Symp. Nanotechniques in Electrochem. -P. 1259—1265.
12. Gu Z.N., Fahidy T.Z. // J. Appl. Electrochem. -1989. -**19**, № 3. -P. 354—360.
13. Невская Е.Д., Горичев И.Г., Зайцев Б.Е., Шаплыгин И.С. // Журн. физ. химии. -1992. -**66**, № 9. -С. 2396—2403.
14. Gennero de Chialvo M.R., Zerbino J.O., Marchiano S.L., Arvia A.J. // J. Appl. Electrochem. -1986. -**16**, № 4. -P. 517—526.
15. Strehblow H.-H., Titze B. // Electrochim. Acta. -1980. -**25**, № 6. -P. 839—850.
16. Gomez Becerra J., Salvarezza R.C., Arvia A.J. // Ibid. -1988. -**33**, № 5. -P. 613—621.
17. Metikos-Hukovic M., Babic R., Paic I. // J. Appl. Electrochem. -2000. -**30**, № 5. -P. 617—624.
18. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д. и др. // Журн. прикл. химии. -1989. -**62**, № 9. -С. 2077—2082.
19. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д. и др. // Там же. -1989. -**62**, № 9. -С. 2077—2082.
20. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д. и др. // Электрохимия. -1990. -**26**, № 2. -С. 165—170.
21. Хоботова Э.Б., Баумер В.Н. // Там же. -1993. -**29**, № 5. -С. 616—621.
22. Хоботова Э.Б., Глушко В.И. // Там же. -1994. -**30**, № 5. -С. 616—624.
23. Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Сващенко В.В. // Вісн. Харк. ун-ту. -1997. -№ 395. -С. 284—288.
24. Хоботова Э.Б., Сващенко В.В., Ларин В.И. // Журн. прикл. химии. -2000. -**73**, № 11. -С. 1843—1849.
25. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Даценко В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. -2002. -**45**, № 4. -С. 87—90.
26. Хоботова Э.Б. // Журн. прикл. химии. -1992. -**65**, № 8. -С. 1761—1768.
27. Хоботова Э.Б. // Вестн. Харьк. ун-та. -1993. -№ 378. -С. 13—27.
28. Хоботова Э.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. -1996. -**39**, № 6. -С. 40—42.
29. Хоботова Э.Б. // Электрохимия. -1999. -**35**, № 5. -С. 641—644.
30. Хоботова Э.Б., Красноперова А.П. // Там же. -1996. -**32**, № 5. -С. 610—615.
31. Хоботова Э.Б., Ларин В.И. // Укр. хим. журн. -1996. -**62**, № 10. -С. 107—112.
32. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Даценко В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. -2003. -**46**, № 1. -С. 93—97.
33. Хоботова Э.Б. // Там же. -1996. -**39**, № 6. -С. 40—42.

34. Хоботова Э.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. -1996. -**39**, № 6. -С. 40—42.
35. Хоботова Э.Б., Горобец С.Д., Баумер В.Н. // Там же. -1992. -**35**, № 2. -С. 90—95.
36. Хоботова Э.Б., Горобец С.Д., Баумер В.Н. // Электрохимия. -1993. -**29**, № 2. -С. 188—193.
37. Хоботова Э.Б., Красноперова А.П. // Журн. прикл. химии. -1994. -**67**, № 11. -С. 1808—1811.
38. Cooper J.F., Muller R.H., Tobias C.W. // J. Electrochem. Soc. -1980. -**127**, № 8. -Р. 1733—1744.
39. Talbot J.V., Orlandi R.A. // Electrochim. Acta. -1985. -**30**, № 10. -Р. 1277—1284.
40. Гадушко В.П., Мешко В.Д., Ковтун В.Н. // Укр. хим. журн. -1972. -**38**, № 11. -С. 1100—1103.
41. Продан Е.А., Пытлев С.И. // Докл. АН БССР. -1990. -**34**, № 4. -С. 341—344.
42. Kohler J.M.Z. // Phys. Chem. (DDR). -1989. -**270**, № 3. -S. 545—554.
43. Bassett M.R., Hudson J.L. // J. Phys. Chem. -1988. -**92**, № 24. -Р. 6963—6966.
44. Amariglio A., Benals O., Amariglio H. // J. Catal. -1989. -**118**, № 1. -Р. 164—174.
45. Deward H.D., Parmananda P., Rollins R.W. // J. Electroanal. Chem. -1991. -**306**, № 1—2. -Р. 297—300.
46. Tritsopoulos L.T., Tsotsis T.T., Webster I.A. // Surface Sci. -1987. -**191**, № 1—2. -Р. 225—238.
47. Al-Kharafi F.M., El-Tantawy I.A. // Corros. Sci. -1982. -**22**, № 1. -Р. 1—12.
48. Хоботова Э.Б., Ларин В.И. // Журн. прикл. химии. -1995. -**68**, № 3. -С. 416—420.
49. Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Г.А. Бобков В.Ю. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. -Воронеж: Изд-во ВГУ, 1988.
50. Breslin C.B., Macdonald D.D. // Electrochim. Acta. -1998. -**44**, № 4. -Р. 643—651.
51. Ismail K.M., El-Egamy S.S., Abdelfatah M. // J. Appl. Electrochem. -2001. -**31**, № 6. -Р. 663—670.
52. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Добриян М.А., Даценко В.В. // Вісн. Харк. нац. ун-ту. -2002. -№ 532. -С. 183—188.
53. Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Даценко В.В. // Вісн. Львів. ун-ту. -2002. -№ 42, ч. 1. -С. 21—24.
54. Золотарев Е.И., Пчельников А.П., Скуратник Я.Б. и др. // Защита металлов. -1987. -**23**, № 6. -С. 922—929.
55. Золотарев Е.И., Пчельников А.П., Скуратник Я.Б. и др. // Электрохимия. -1989. -**25**, № 2. -С. 208—213.
56. Борщевский А.М., Скорчеллетти В.В., Куликова Г.А. // Защита металлов. -1977. -**13**, № 1. -С. 93—96.
57. Milosev I., Metikos-Hukovic M. // J. Appl. Electrochem. -1999. -**29**, № 3. -Р. 393—402.
58. Maciel J.M., Agostinho S.M.L. // Ibid. -2000. -**30**, № 8. -Р. 981—985.
59. Kato C., Pickering H.W. // J. Electrochem. Soc. -1982. -**129**, № 8. -Р. 321 С.
60. Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Даценко В.В., Добриян М.А. // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 5. -С. 32—35.
61. Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Добриян М.А., Даценко В.В. // Вісн. Харк. нац. ун-ту. -2002. -№ 532. -С. 180—182.
62. Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Даценко В.В. // Электрохимия. -2003. -**39**, № 7. -С. 850—852.
63. Khobotova E.B., Larin V.I., Datsenko V.V. // Russian J. Electrochem. -2003. -**39**, № 7. -Р. 769—770.

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

Поступила 13.09.2004

УДК 541.138

Н.Е. Евтушенко, Ю.А. Тарасенко

МОДЕЛЬ ИМПЕДАНСНОГО СПЕКТРА ДВУХ СОПРЯЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ПРЕДШЕСТВУЮЩЕЙ СТАДИЕЙ АДСОРБЦИИ

Рассчитан импедансный спектр двух сопряженных электрохимических реакций с учетом конечных скоростей адсорбции и переноса заряда в рамках модели Гельмгольца для двойного электрического слоя. Импеданс представлен в виде дробно-рационального разложения по степеням частоты, а также в виде эквивалентной схемы.

При изучении поверхностных явлений одним из важнейших методов исследования является импедансная спектроскопия. Функциональная зависимость электрохимических импедансных характеристик от частоты под действием сигналов тока малой величины позволяет описывать динамическое поведение межфазной гра-

ницы электрод—раствор. Анализ спектров электрохимического импеданса обычно проводится с помощью эквивалентных схем, которые являются структурной моделью импеданса, построенной по данным экспериментов [1—5].

Одним из достижений теории электрохимических процессов является доказательство того,

© Н.Е. Евтушенко, Ю.А. Тарасенко, 2005