

Подставив  $c_i$  из (29), получаем формулы аналогичного смысла для систем с рециркуляцией электролита

$$I(x, N) = zFQ(1 - \Phi_x) c_i^0 \exp[-N(1 - \Phi)]; \quad (33)$$

$$I_L(N) = zFQ(1 - \Phi) c_i^0 \exp[-N(1 - \Phi)]. \quad (34)$$

Приближенная МИВ дает то же значение относительного локального тока, что и нестационарная МИВ. Совпадают также формулы (22) и (31), (23) и (32).

Таким образом, полученные в данной работе формулы (8), (9), (13), (15), (18—26), (28—34) могут быть использованы для учета изменения во времени локального тока и концентрации ионов вещества, восстанавливающегося на псевдооживленном катоде, и распределения их по высоте ПОЭ для случая квадратичной зависимости поперечного сечения  $A(x)$ . Кроме того, для ячеек постоянного поперечного сечения ( $B, E=0$ ) уравнения (28), (29), (32), (34) переходят соответственно в (16), (17), (38), (39) работы [2]. Как показал численный расчет, приближенная МИВ корректна, отсюда следует, что формулы (24) и (28—34) также справедливы.

1. Fleischmann M., Oldfield J. W. Fluidised bed electrodes. Pt 1.—J. Electroanal. Chem., 1971, 29, N 2, p. 211—230.
2. Walker A. T. S., Wragg A. A. The modelling of concentration time relationships in recirculating electrochemical reactor systems.—Electrochim. acta, 1977, 22, N 10, p. 1129—1133.
3. Muttoo L. H., Wragg A. A. Concentration-time behavior in a recirculating electrochemical reactor system using a dispersed plugflow model.—J. Appl. Electrochem., 1978, 8, N 5, p. 467—473.
4. Шваб Н. А., Городыский А. В. Электрохимическое разделение металлов при помощи псевдооживленного электрода. I. Расчет количества ступеней электролиза.—Укр. хим. журн., 1980, 46, № 6, с. 563—564.
5. А. с. 905330 (СССР). Электролизер кипящего слоя / А. В. Городыский, Н. А. Шваб, К. А. Каздобин.—Опублик. в Б. И., 1982, № 6.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР, Киев

Поступила 16.12.82

УДК 541.135:546.56

## КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ИОНИЗАЦИИ МЕДИ В РАСТВОРАХ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ НИЗКИХ ПЛОТНОСТЯХ ТОКА

Л. Ф. Козин, С. Н. Нагибин, К. К. Лепесов

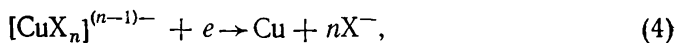
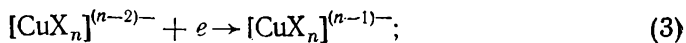
В растворах индифферентных электролитов, не образующих комплексных соединений с ионами меди, разряд и ионизация меди характеризуются плавными поляризационными кривыми суммарных двухэлектронных реакций [1—3]



которые протекают по стадийному механизму [1—6].

В присутствии лигандов, образующих комплексы с ионами  $\text{Cu}^+$ , поляризационные кривые разряда и ионизации меди имеют две сту-

пени, каждая из которых отвечает переносу одного электрона [7, 8]



где X — Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>; n — координационное число, равное 4.

С помощью вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК) было показано [3], что в серноокислом растворе электровосстановление Cu<sup>2+</sup> также протекает в две стадии, а образование только одной волны связано с нестабильностью ионов Cu<sup>+</sup> в таких растворах. Ионы Cu<sup>+</sup> при ионизации меди в хлорнокислых растворах обнаружены в работах [1, 2, 9]. Методом ВДЭК установлено [9], что с увеличением концентрации HClO<sub>4</sub> от 9 до 12 М возрастает устойчивость и выход ионов Cu<sup>+</sup> по току. Согласно работам [9—14], в растворах некомплексообразующих электролитов ионы Cu<sup>+</sup> подвергаются реакции диспропорционирования (ДПП) по уравнению



где  $k_d$  — константа скорости реакции ДПП ионов Cu<sup>+</sup>; по [10] она равна 109 М<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>; по [11] в 0,1 М Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> зависит от концентрации перхлората натрия — изменяется от 2,61·10<sup>7</sup> (1 М NaClO<sub>4</sub>) до 8,2×10<sup>5</sup> М<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> (9 М NaClO<sub>4</sub>).

Термодинамическая константа равновесия  $K_d$  реакции (5), выраженная через активность ионов, участвующих в реакции ДПП

$$K_d = k_d/k_p = a_{\text{Cu}^{2+}}/a_{\text{Cu}^+}^2, \quad (6)$$

равна 1,65·10<sup>6</sup> л/моль. В реальных растворах положение равновесия реакции (5) зависит от природы реакционной среды [2, 10, 11].

Цель настоящей работы — определить роль ионов промежуточной валентности Cu<sup>+</sup> в электродном процессе и установить кинетические параметры электродных реакций ионизации меди в растворах хлорной кислоты (0,5—10,9 М) методом ВДЭК.

Анодное растворение меди изучали на установке ВДЭК системы ИЭЛАН с медным дисковым электродом и платиновым кольцом. Медный дисковый электрод поляризовали от батареи аккумуляторов, на кольцевом электроде измеряли ток, задавая потенциалы при помощи потенциостата П-5848. Потенциалы дискового электрода измеряли потенциометром Р-307 относительно насыщенного каломельного электрода сравнения. Видимая поверхность дискового электрода равна 0,64 см<sup>2</sup>; коэффициент эффективности ВДЭК — 0,45. Скорость вращения электрода изменяли от 500 до 1700 об/мин. Перед каждым опытом на дисковый электрод наносили слой меди из серноокислого электролита меднения при токе 5,0 мА. Использовали хлорную кислоту «х. ч.», высококонцентрированную кислоту получали по [16]. Растворы деаэрировались продуванием тщательно очищенного от кислорода аргона. Эксперименты проводили в термостатируемой при 25° ячейке с разделенными электродными пространствами.

Результаты поляризационных измерений на вращающемся дисковом электроде с кольцом в 0,5 М растворе HClO<sub>4</sub> представлены на рис. 1. Ток на кольцевом электроде  $I^k$  возникает при окислении ионов одновалентной меди



образующихся при анодной поляризации медного дискового электрода и диффундирующих к кольцевому электроду.

Ход поляризационных кривых на ВДЭК показывает, что окисление ионов Cu<sup>+</sup> на кольцевом электроде начинается при потенциале, смещенном на 80—90 мВ в анодную сторону от стационарного потенциала медного дискового электрода, и лишь при токе на диске  $I^a = 1,0$  мА потен-

циал дискового электрода  $\varphi_d$  близок к потенциалу начала окисления ионов  $\text{Cu}^+$  на кольцевом электроде. При потенциале кольцевого электрода  $\varphi_k$ , равном 300—400 мВ, ток на кольце достигает предельного значения  $I_d^k$ . Подобные зависимости на ВДЭК получены и для других концентраций  $\text{HClO}_4$  в растворе.

Устойчивость одновалентных ионов в методе ВДЭК можно характеризовать коэффициентом стабильности  $K_s$  [13]:

$$K_s = \frac{I_d^k}{NI^A}, \quad (8)$$

где  $N$  — коэффициент эффективности. Для устойчивых ионов промежуточной валентности  $K_s = 1$ ; если  $K_s < 1$ , то одновалентные ионы участвуют во вторичных процессах, приводящих к снижению их выхода.

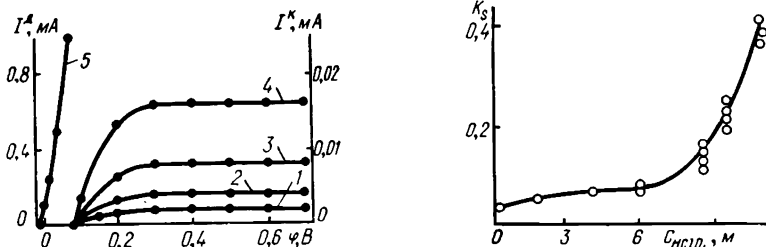
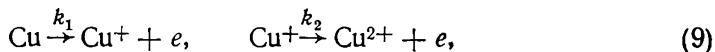


Рис. 1. Поляризационные кривые окисления ионов  $\text{Cu}^+$  на кольцевом электроде в 0,5 М  $\text{HClO}_4$  при токе на дисковом электроде, мА: 1 — 0,1; 2 — 0,25; 3 — 0,5; 4 — 1,0; 5 — поляризационная кривая анодного растворения медного дискового электрода.  $t = 25^\circ$ ,  $\omega = 500$  об/мин.

Рис. 2. Зависимость коэффициента стабильности  $K_s$  ионов  $\text{Cu}^+$  от концентрации хлорной кислоты  $C_{\text{HClO}_4}$ .  $t = 25^\circ$ ,  $\omega = 500$  об/мин.

На рис. 2 показана зависимость  $K_s$  ионов  $\text{Cu}^+$  от концентрации кислоты при токе на диске 0,1—1,0 мА. При концентрации  $\text{HClO}_4$  8—10,9 М значение  $K_s$  резко возрастает. Во всех растворах  $\text{HClO}_4$   $K_s < 1$ , что свидетельствует о протекании какой-то реакции, снижающей концентрацию ионов  $\text{Cu}^+$ , достигающих кольцевого электрода. Ею может быть электрохимическая реакция окисления ионов  $\text{Cu}^+$  в соответствии со схемой [1, 2]



или химическая реакция ДПП ионов  $\text{Cu}^+$  [9—11, 14]



Это так называемые  $E$ - и  $EC$ -механизмы. Без теоретического анализа экспериментальных данных нельзя отдать предпочтение ни одному из названных механизмов.

**$E$ -механизм.** Для упрощения теоретического анализа примем, что реакции стадийного отщепления электронов (9) протекают необратимо, а скорость перехода ионов  $\text{Cu}^+$  в раствор с поверхности электрода определяется только диффузией. Ток на дисковом электроде в соответствии с уравнением (9) представим выражением

$$I^A = I_1 + I_2 = s_d F (k_1 + k_2 c_{\text{Cu}^+}^s), \quad (12)$$

а предельный ток окисления ионов  $\text{Cu}^+$  на кольцевом электроде — соотношением

$$I_d^k = s_k F N D_{\text{Cu}^+} c_{\text{Cu}^+}^s / \delta_d \text{Cu}^+, \quad (13)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости электрохимического окисления меди до ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $s$  — поверхность дискового и кольцевого электродов ( $s_d = s_k$ );  $F$  — число Фарадея;  $\delta_d$  — толщина диффузионного слоя;  $D_{\text{Cu}^+}$  — коэффициент диффузии ионов  $\text{Cu}^+$ ;  $c_{\text{Cu}^+}^s$  — концентрация ионов  $\text{Cu}^+$  у поверхности дискового электрода.

Для обработки экспериментальных данных, полученных с помощью ВДЭК, пользуются отношением  $I^d/I_d^k$ :

$$I^d/I_d^k = \frac{k_1 + k_2 c_{\text{Cu}^+}^s}{ND_{\text{Cu}^+} c_{\text{Cu}^+}^s / \delta_d} = \frac{k_1}{ND_{\text{Cu}^+} c_{\text{Cu}^+}^s / \delta_d} + \frac{k_2}{ND_{\text{Cu}^+} / \delta_d}. \quad (14)$$

Поверхностную концентрацию ионов  $\text{Cu}^+$  на дисковом электроде определим из уравнения материального баланса по ионам  $\text{Cu}^+$ :

$$k_1 = (k_2 + D_{\text{Cu}^+} / \delta_d) c_{\text{Cu}^+}^s; \quad (15)$$

$$c_{\text{Cu}^+}^s = \frac{k_1}{k_2 + D_{\text{Cu}^+} / \delta_d}. \quad (16)$$

Учитывая, что толщину диффузионного слоя можно выразить уравнением [15]

$$\delta_d = 1,61 D_{\text{Cu}^+}^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (17)$$

( $\nu$  — кинематическая вязкость электролита;  $\omega$  — скорость вращения электрода), после подстановки  $c_{\text{Cu}^+}^s$  и  $\delta_d$  в уравнение (14) получим удобное для анализа экспериментальных данных выражение

$$I^d/I_d^k = \frac{1}{N} + \frac{3,22 k_2 \nu^{1/6}}{ND_{\text{Cu}^+}^{2/3}} \cdot \omega^{-1/2}. \quad (18)$$

Поскольку константа скорости электрохимической реакции (7) окисления ионов  $\text{Cu}^+$  зависит от потенциала дискового электрода —

$$k_2 = k_2^0 \exp[\alpha F \phi / RT], \quad (19)$$

то в координатах  $I^d/I_d^k - \omega^{-1/2}$  для разных значений  $I^d$  мы должны получить веерообразный ход прямых. Однако экспериментальные данные в координатах  $I^d/I_d^k - \omega^{-1/2}$  укладываются на одну прямую (рис. 3). Последнее указывает, что анодное растворение меди на ВДЭК в хлорноокислом растворе протекает не по  $E$ -механизму.

**ЕС-механизм.** Предположим, что реакция ДПП ионов  $\text{Cu}^+$  протекает необратимо в тонком реакционном слое, в реакции ДПП принимает участие лишь часть ионов  $\text{Cu}^+$ , а в объем раствора ионы  $\text{Cu}^+$  переходят в результате диффузии. Такие предположения согласуются с экспериментальными результатами данной работы. Для реакции окисления меди до ионов  $\text{Cu}^+$  по реакции (10)

$$I^d = s F k_1, \quad (20)$$

а ток окисления ионов  $\text{Cu}^+$  на кольцевом электроде будет отвечать уравнению (13). Отношение  $I^d/I_d^k$  выражается в виде

$$I^d/I_d^k = \frac{k_1}{ND_{\text{Cu}^+} c_{\text{Cu}^+}^s / \delta_d}. \quad (21)$$

Из уравнения материального баланса

$$k_1 = (k_d + D_{\text{Cu}^+} / \delta_d) c_{\text{Cu}^+}^s \quad (22)$$

определяем поверхностную концентрацию ионов  $\text{Cu}^+$ :

$$c_{\text{Cu}^+}^s = \frac{k_1}{k_d + D_{\text{Cu}^+} / \delta_d}. \quad (23)$$

После подстановки уравнений (17) и (23) в (21) получим выражение для отношения токов  $I^a/I_d^k$  при ионизации по  $EC$ -механизму:

$$I^a/I_d^k = \frac{1}{N} + \frac{1,61k_d\nu^{1/6}}{ND_{Cu}^{2/3}} \omega^{-1/2}. \quad (24)$$

Результаты измерений на ВДЭК при  $I^a=0,1 \div 1,0$  мА в растворах  $HClO_4$  0,5—10,9 М, полученные при различных скоростях вращения электрода, представлены в координатах  $I^a/I_d^k - \omega^{-1/2}$  на рис. 4. Зависимости  $I^a/I_d^k - \omega^{-1/2}$  представляют прямые линии, отсекающие на оси

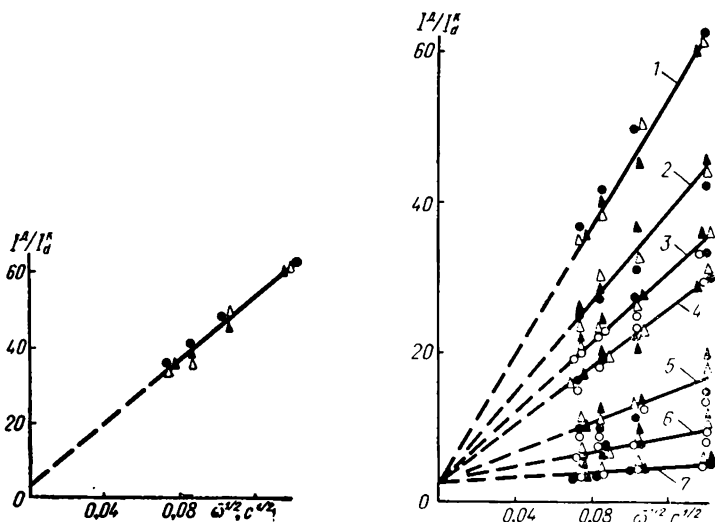


Рис. 3. Результаты измерений на ВДЭК в 0,5 М  $HClO_4$  при различных скоростях вращения в координатах  $I^a/I_d^k - \omega^{-1/2}$ .  $t=25^\circ$ .

Рис. 4. Зависимость  $I^a/I_d^k - \omega^{-1/2}$  при ионизации меди в растворах  $HClO_4$ , М/л: 1—0,5; 2—2,0; 3—4,2; 4—6,0; 5—8,6; 6—9,6; 7—10,9.  $t=25^\circ$ .

ординат отрезок  $1/N=2,2$  ( $N=0,45$ ), что соответствует уравнению (24). С увеличением концентрации  $HClO_4$  в растворе токи на кольцевом электроде  $I_d^k$  возрастают и, следовательно, угловые коэффициенты прямых  $I^a/I_d^k - \omega^{-1/2}$  уменьшаются. Увеличение  $I_d^k$  в концентрированных растворах  $HClO_4$  обусловлено возрастанием устойчивости ионов  $Cu^+$  из-за снижения активности воды [11, 14]. Таким образом, представленные на рис. 4 данные свидетельствуют, что процесс анодного растворения меди в растворах  $HClO_4$  при небольших плотностях тока ( $I^a=0,1 \div 1,0$  мА;  $i^a=0,15-1,56$  мА/см<sup>2</sup>) подчиняется  $EC$ -механизму, состоящему из двух

Константы скорости ДПП ионов  $Cu^+$  в растворах  $HClO_4$

[ $HClO_4$ ], М	$tg\alpha$	$\nu^{1/6}$ , $C_T^{1/6}$	$k_d$ , см/с
0,5	420	0,305	$2,24 \cdot 10^{-1}$
2,0	290	0,308	$1,53 \cdot 10^{-1}$
4,2	230	0,311	$1,21 \cdot 10^{-1}$
6,0	200	0,318	$1,03 \cdot 10^{-1}$
8,6	100	0,340	$4,79 \cdot 10^{-2}$
9,6	50	0,349	$2,34 \cdot 10^{-2}$
10,9	20	0,361	$9,03 \cdot 10^{-3}$

стадий — электрохимической реакции (10) образования ионов  $Cu^+$  и последующей химической реакции ДПП (11), не зависящей от потенциала.

Значения константы скорости реакции ДПП  $k_d$  в соответствии с уравнением (24) можно рассчитать из угловых коэффициентов зависи-

мостей  $I_d/I_d^k - \omega^{-1/2}$  (таблица). При расчетах значение  $D_{Cu^+}$  было принято равным  $1,41 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, а  $\nu$  для HClO<sub>4</sub> при 25° рассчитаны по данным работы [16].

С увеличением концентрации HClO<sub>4</sub> значения  $k_d$  снижаются. Следовательно, равновесие реакции ДПП с уменьшением активности воды в растворе HClO<sub>4</sub> смещается в сторону образования ионов Cu<sup>+</sup>, возрастает их устойчивость, что и является причиной увеличения токов кольцевого электрода и снижения отношения  $I_d/I_d^k$  в растворах HClO<sub>4</sub> высоких концентраций.

1. Молодов А. И., Маркосян Г. Н., Лосев В. В. Определение кинетических параметров стадийных электродных процессов с помощью индикаторного электрода. Медный электрод.— Электрохимия, 1971, № 2, с. 263—267.
2. Изучение влияния концентрации одновалентной меди на безтоковый потенциал меди / А. И. Молодов, Г. Н. Маркосян, И. Р. Люмкис, В. В. Лосев.— Там же, 1973, № 10, с. 1460—1467.
3. Некрасов Л. Н., Березина Н. П. Исследование процесса электровосстановления меди с помощью дискового электрода с кольцом.— Докл. АН СССР, 1962, 142, № 4, с. 855—858.
4. Maitson E., Bockris J. O'M. Galvanostatic studies of the kinetics of deposition and dissolution in the copper+copper sulphate system.— Trans. Faraday Soc., 1959, 55, N 9, p. 1586—1601.
5. Bockris J. O'M., Enoy M. Mechanism of electrodeposition and dissolution processes of copper in aqueous solutions.— Ibid., 1962, 58, N 6, p. 1187—1202.
6. Brown O. R., Thirsk H. R. The rate determining step in the electrodeposition of copper on copper from aqueous cupric sulphate solutions.— Electrochem. Acta, 1965, 10, N 4, p. 383—392.
7. Козин Л. Ф., Лепесов К. К., Нагибин С. Н. Исследование ионизации меди в растворах LiCl методами дискового электрода и дискового электрода с кольцом. I.— Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1980, № 4, с. 11—16; II — № 6, с. 28—33.
8. Алтухов В. К., Моргунова Т. А. Влияние хлорида на ионизацию и пассивацию меди.— Защита металлов, 1981, 17, № 5, с. 557—560.
9. Козин Л. Ф., Лепесов К. К., Кобранд Е. Е. Исследование ионизации меди в концентрированных растворах хлорной кислоты методом дискового электрода с кольцом.— Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1978, № 6, с. 14—17.
10. Иорданов Б., Трифионов А. О. кинетике диспропорционирования ионов Cu<sup>+</sup> в водном растворе.— Докл. БолгАН, 1960, 13, № 1, с. 18—25.
11. Козин Л. Ф., Курдюмова Т. А., Кобранд Е. Е. Изучение кинетики и механизма разряда и ионизации многовалентных металлов методом импедансных измерений.— Кинетика и механизм электродных реакций. Алма-Ата, 1980, вып. 21, с. 3—34.
12. Карякин Ю. В., Ангелов И. М. Чистые химические вещества.— М.: Химия, 1974.— 407 с.
13. Козин Л. Ф., Лепесов К. К., Кобранд Е. Е. Некоторые характеристики устойчивости ионов низшей валентности при изучении электродных процессов методом вращающегося дискового электрода с кольцом.— Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1976, № 4, с. 18—23.
14. Козин Л. Ф., Сокольский Д. В. Роль ионов низшей валентности в кинетике электродных реакций.— В кн.: Электродные процессы: Труды ИОКЭ АН КазССР. Алма-Ата: Наука, 1971, т. 2, с. 3—44.
15. Плесков Ю. В., Филиновский В. Ю. Вращающийся дисковый электрод.— М.: Наука, 1972.— 344 с.
16. Зиновьев А. А., Багаева В. П. Хлорная кислота и ее производные. IV. Гидраты хлорной кислоты.— Журн. неорган. химии, 1957, 11, № 9, с. 2188—2195.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР, Киев

Поступила 04.10.82

УДК 541.135.52

## МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ НА ТИТАНЕ В СЕРНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

А. Т. Васько, Е. М. Циковкин, С. К. Ковач

К электрохимическому осаждению пленок селенида кадмия на титане исследователи проявляют значительный интерес, поскольку они широко используются в новой технике, в частности в преобразовании солнечной энергии. Однако механизм этого процесса мало изучен. Авторы