Министерство образования и науки Украины Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ В РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА И СОЗДАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

(МОНОГРАФИЯ)

Харьков 2009

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 ВЛИЯНИЕ ИОННОГО СОСТАВА РАСТВОРА НА	
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ И ЕЕ	6
СПЛАВОВ	
1.1. Роль низковалентных ионов меди при ее	
растворении	6
1.2. Кинетика и механизм анодного окисления меди в	
хлоридных растворах	10
1.2.1. Характеристика электрохимических стадий	
ионизации меди	11
1.2.2. Закономерности образования и роста	
пассивирующих слоев на меди при ее	
электрохимическом растворении	18
1.2.3. Электрохимические осцилляции при	
ионизации меди	24
1.3 Физико-химические закономерности	
электрохимического растворения сплавов меди	29
1.4 Способы корректировки, обработки, регенерации	
и утилизации отработанных травильных растворов	32
2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОСВЯЗАННЫХ	
СИСТЕМ МЕТАЛЛ – КОМПЛЕКСЫ	
МЕТАЛЛОИОНОВ В РАСТВОРЕ В ШИРОКОМ	
ДИАПАЗОНЕ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ	39
2.1. Методы исследования процессов	
электрохимического растворения меди и ее сплавов и	
комплексообразования в растворе	39
2.1.1. Поляризационные измерения при изучении	
ионизации меди и ее сплавов и процессов	
поверхностного фазообразования	
	41
2.1.2. Исследование состава, свойств и	
модификации поверхностных малорастворимых	
соединений на меди	51
З ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕДИ И ЕЕ	
СПЛАВОВ В КИСЛЫХ И АММИАЧНЫХ ХЛОРИД-	

СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ	54
3.1. Механизм электрохимического растворения меди	
в кислых хлорид-содержащих растворах	54
3.2. Процессы поверхностного фазообразования на	
меди в растворах CuCl ₂	64
3.3. Изучение продуктов электрохимического	
растворения меди в аммиачных растворах	80
3.4. Механизм электрохимической ионизации меди в	
растворах хлорида железа (III)	124
3.5. Периодические явления в электрохимической	
системе Cl^{-} - Cu (II) – Cu (I) – Cu	153
3.6. Электрохимическое растворение сплавов меди в	
растворах различного состава	163
3.6.1. Латунь Л — 62	163
3.6.2. Сплавы Fe – Cu	168
3.6.3. Сплавы Cu – Ni	173
4 РАЗРАБОТКА МАЛООТХОДНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИ	
ЧИСТЫХ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ	
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ РЕГЕНЕРАЦИ	
ОТРАБОТАННЫХ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ	178
ВЫВОДЫ	188
ЛИТЕРАТУРА	190
ПРИЛОЖЕНИЕ	228

ВВЕДЕНИЕ

Травление и селективное растворение металлов и сплавов широко используется в радиоэлектронной и приборостроительной отраслях промышленности в технологическом процессе изготовления плат печатного монтажа (ПП). Для повышения эффективности процессов электрохимического и химического растворения меди требуется глубокое понимание механизмов таких процессов, управление их скоростью и селективностью. В настоящее время не существует единой теории этого процесса, обеспечивающей правильные подходы к растворению и травлению меди, не разработана общая концепция, связывающая процессы, протекающие в жидкой фазе и на поверхности раздела металл – раствор. До сих пор являются спорными вопросы влияния природы ионов, процессов комплексообразования на скорость травления меди и ее сплавов в растворах на основе CuCl₂.

В то же время является актуальным дальнейшее развитие теории пассивации, так как при электрохимическом растворении меди и ее сплавов в подобных растворах создаются условия для формирования на поверхности твердой фазы из малорастворимых соединений Cu (I) и Cu (II), препятствующих дальнейшему растворению металла. Немаловажная задача - установление природы и последовательности образования поверхностных соединений, возможности их физикохимической модификации, возможности изменения их электрической проводимости и определение условий, при которых они отсутствуют, что очень важно с точки зрения уменьшения образования шламов.

Исходными данными к настоящей работе можно считать исследования Лосева В.В. и Молодова А.И., касающиеся ионизации меди в разбавленных растворах или на фоне анионов, практически не образующих комплексов с ионами меди. Именно это определило основное направление современных исследований в рассматриваемой области физической химии – поиск новых подходов, которые позволили бы углубить представления о механизмах растворения меди через стадии промежуточного образования комплексов ее ионов с компонентами раствора, не только анионами, но и молекулами органического растворителя, разработка новых схем реакций с участием компонентов раствора.

Сведения, касающиеся медных сплавов достаточно ограничены, как в основном изучалась чистая медь. Отсюда понятна так необходимость проведения исследований, направленных на выяснение механизма ионизации меди и ее сплавов в растворах различного состава, взаимосвязи стадий ионизации, комплексообразования, активирования И пассивирования поверхности, на вклад и роль химических и электрохимических реакций в общем процессе.

Проведение подобных исследований также необходимо для решения прикладных задач различного характера: совершенствования процессов химического, электрохимического размерного травления, полирования электрохимических И пассивирования металлов В гальванотехнике, хемотронике, при изготовлении электрохимических источников тока, для выяснения условий получения соединений низковалентных ионов металлов, в электрометаллургии. Кроме того, полученные результаты могут быть полезны для развития практики защиты от коррозии при сознательном регулировании скорости коррозионного процесса путем варьирования состава среды, подбора условий для торможения катодной или анодной реакций коррозионного процесса.

Являются разработки актуальными замкнутых ресурсосберегающих экологически технологий, чистых новых травильных составов растворов, методов ИХ корректировки, утилизации из них меди, а также регенерации, включенных в единый цикл «травильное отделение регенератор».

1 ВЛИЯНИЕ ИОННОГО СОСТАВА РАСТВОРА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ

Известно, что скорость ионизации металлов в растворах различных электролитов определяется многими факторами, среди pН которых растворенные окислители, среды, ИОНЫ электроположительных поверхностные металлов, процессы адсорбции и образования оксидных и солевых пленок. Среди этого разнообразия кинетических параметров мало внимания уделяется влиянию компонентов раствора на скорость анодной стадии ионизации металла. В большинстве случаев анодное растворение металлов протекает через образование комплексов металлов с анионами. Другими словами, ионизация металлов происходит по механизму комплексообразования. В связи с этим необходимо аспекты, рассмотреть основные связанные С комплексообразованием ионов Cu (I), (II), Fe (II), (III) в растворах, изменение окислительно-восстановительных свойств систем Me^{*n*+}/ Ме^{*n*+1} при образовании металлокомплексов.

1.1. Роль низковалентных ионов меди при ее растворении.

В литературе описано много случаев повышения скорости редокси-процессов в присутствии ионов, обладающих переменной валентностью. Причину этого авторы склонны видеть в каталитическом характере их действия. Так, П. Бончевым в работе [1] отмечалось, что в большом числе реакций, катализируемых переходными металлоионами, катализ осуществляется за счет непрерывных переходов катализатора из одной степени окисления в другую и обратно.

Влияние подобных металлоионов на скорость растворения металлов изучено слабее. При растворении ряда металлов решающим этапом является их деполяризация, то есть отвод электронов с поверхности металла. Другие стадии (например, комплексообразование), в основном, идут быстро, без кинетических осложнений. Действие кислорода, воспринимающего электрон, обычно сопровождается кинетическими трудностями, но ионы металлов с переменной валентностью, изменяя ее, могут существенно облегчить процесс деполяризации. Такими ионами являются ионы Cu⁺. Они облегчают деполяризацию различных металлов, в том числе и металлической меди.

Растворение меди представляет собой совокупность электрохимических реакций, протекающих нескольких С образованием низковалентных частиц Cu⁺. Механизм ионизации Cu в некомплексных электролитах подробно изучен в работах В.В. Лосева и А.И. Молодова [2-7]. При обычном электрохимическом механизме (ЭХМ) на поверхности металлов протекают две сопряженные реакции

$$M \to M^{2+} + 2 \bar{e},$$
 (1.1)

$$O + \bar{e} \to O^{-}. \tag{1.2}$$

Иначе обстоит дело, если металл ионизируется стадийно, например, Cu, In, Tl, Bi, Fe. В этом случае осуществляется каталитический механизм (КМ) растворения. Авторы работ [2-7] показали, что он заключается в следующих стадиях

$$\mathbf{M} \leftrightarrow \mathbf{M}^{+} + \bar{e} \tag{1.3}$$

$$M^+ \leftrightarrow M^{2+} + \bar{e} \tag{1.4}$$

Низковалентные частицы окисляются в быстрой химической реакции с различными окислителями. В общем виде эту реакцию можно записать как

$$M^+ + Ox \to M^{2+} + Red.$$
(1.5)

Легкость окисления для Cu^+ объясняется в [8] образованием π -комплекса O_2 и Cu (I).

Таким образом, катализатором выступают ионы M^{2+} , а в рассматриваемом случае Cu^{2+} .

Авторами [2-7] использовались метод меченых атомов и оригинально разработанный способ измерения количества поглощенного кислорода [9], с применением которых удалось определить основные критерии каталитического механизма. Ими

являются превышение истинной скорости коррозии над величиной электрохимических скорости, найденной из измерений, СДВИГ стационарного потенциала в отрицательную область от равновесного и эффект автокатализа – увеличение скорости ионизации металла с Cu^{2+} . Молодовым концентрации А.И. ИОНОВ ростом было подобный КМ наблюдается В что присутствии установлено, различных окислителей, например, H₂O₂, Ce⁺⁴ и других. Реакция (1.5) для H₂O₂ может быть записана как

$$2 \operatorname{Cu}^{+} + \operatorname{H}_2\operatorname{O}_2 + 2 \operatorname{H}_3\operatorname{O}^{+} \to 2 \operatorname{Cu}^{2+} + 4 \operatorname{H}_2\operatorname{O}.$$
(1.6)

Частицы Cu⁺ образуются в ходе следующих реакций

$$\operatorname{Cu} \leftrightarrow \operatorname{Cu}^+ + e,$$
 (1.7)

$$\underline{\operatorname{Cu}^{2+}} e \leftrightarrow \operatorname{Cu}^{+}, \tag{1.8}$$

$$Cu + Cu^{2+} \leftrightarrow 2 Cu^{+}$$
(1.9)

Высокие скорости реакций, составляющих механизм, определяют его локализацию в тонкой «зоне реакции», которая расположена в объеме раствора внутри диффузионного слоя. Здесь встречаются два потока: Cu⁺ от поверхности металла в объем раствора и окислителя – из объема раствора к поверхности меди.

Детально изучить механизм ионизации металла при образовании промежуточных можно, низковалентных частиц применяя методы исследования. Так, при использовании специальные вращающегося электрода с кольцом (ВДЭК) авторы работ [10, 11] определили основные отличия ЭХМ от химического механизма наблюдаться (XM). Автокатализ может при малой реакции концентрации низковалентных частиц и в условиях их адсорбции, а также в расплавах и неводных средах, например, в растворах метанола, этанола и ацетонитрила [11]. Методом ВДЭК при изучении сопряженных реакций (1.7) и (1.8) было показано, что при $i_{01} >> i_{02}$ смещение потенциала медного дискового электрода определяется уравнением

$$\Delta E_{\rm A} = \frac{RT}{F} \ln(C_{\rm Cu^+}^S / C_{\rm Cu^+}^*), \qquad (1.10)$$

где C^{S} и C^{*} - концентрации реагента на поверхности медного электрода и в объеме раствора соответственно.

Ток на кольцевом электроде дается выражением [6]

$$I_R = 2NS_D a_2 C^*_{Cu^{2+}} \cdot \omega^{1/2}, \qquad (1.11)$$

где
$$a_2 = 0,62 \ F \ D_{Cu^{2+}}^{2/3} \cdot \upsilon^{-1/6},$$
 (1.12)

и – кинематическая вязкость жидкости,

*S*_D – площадь поверхности дискового электрода,

N – коэффициент эффективности ВДЭК.

Потенциал кольцевого электрода при низких скоростях вращения электрода, согласно [6], равен

$$E_R = \frac{RT}{F} \ln \frac{k_1 a_1}{k_2 a_2} + \frac{RT}{F} \ln C^*_{Cu^{2+}}, \qquad (1.13)$$

где $a_1 = 0,62FD_{Cu^{2+}}^{2/3} \cdot \upsilon^{-1/6},$

 k_1 и k_2 – константы скоростей анодного и катодного процессов реакции k_2

$$Cu - e \longleftrightarrow_{k_1} Cu^+.$$
(1.14)

При высоких скоростях вращения

$$E_R = \frac{RT}{\beta F} \ln \frac{a_2}{k_1} + \frac{RT}{2\beta F} \ln \omega + \frac{RT}{\beta F} \ln C^*_{\mathrm{Cu}^{2+}}, \qquad (1.15)$$

где $\beta = -\frac{\mathrm{dln}j_a}{\mathrm{d}\eta} \cdot \frac{RT}{nF}$,

η – перенапряжение.

При низких скоростях вращения потенциал медного дискового электрода практически совпадает с равновесным потенциалом ($\Delta E_D=0$), а ток на кольцевом электроде линейно растет с увеличением $\omega^{1/2}$. При высоких скоростях вращения $\Delta E_D < 0$ и имеет отклонение от линейности зависимости $I_R - \omega^{1/2}$. Причиной является более медленное нарастание скорости растворения по сравнению с равновесными условиями. Эти данные позволяют считать, что растворение меди в неводном растворе, содержащем ионы Cu²⁺,

протекает при слабом перемешивании в равновесных, а при сильном – в неравновесных условиях.

В рассмотренных работах создавались специальные условия, при которых комплексообразование ионов Cu^{2+} сводится к минимуму (разбавленные растворы с фоновым электролитом NaClO₄). Однако при включении ионов меди в комплексы их каталитическое действие сохраняется. Такое предположение было высказано в ранних работах Каковского И.А. [12, 13] на примере аммиачных комплексов меди. В аммиачных растворах медь легче меняет свою валентность, чем, например, в сульфатных, и продукт реакции $Cu(NH_3)_2^+$ устойчив и может накапливаться в растворе в заметном количестве. При этом комплекс $Cu(NH_3)_4^{2+}$ легко воспринимает электрон и облегчает деполяризацию металла, одновременно происходит его распад по реакции

$$\operatorname{Cu}(\operatorname{NH}_3)_4^{2+} + e \leftrightarrow \operatorname{Cu}(\operatorname{NH}_3)_2^{+} + 2\operatorname{NH}_3.$$
(1.16)

Авторы приводят значения $E^{\circ}=0,038$ В и константы равновесия $K_0 = 0,23$ для данной реакции.

Таким образом можно сделать предположение, что каковы бы ни были комплексы меди, именно они являются переносчиками электронов между металлом и окислителем и выполняют роль катализатора процесса. Видимо, можно ожидать изменения каталитической активности в зависимости от природы лигандов в комплексах меди (I) и (II).

1.2. Кинетика и механизм анодного окисления меди в хлоридных растворах

Характерной особенностью электродных процессов является их стадийность. Природа медленной стадии определяет характер зависимости скорости электродного процесса от многих факторов. Согласно модели сопряженных частичных стадий ионного переноса при анодном растворении металлов [14] лимитирующей стадией является перенос металлоионов через двойной электрический слой (ДЭС). При этом ионный перенос осуществляется в две стадии с участием адсорбционных, частично сольватированных интермедиатов, поверхностная концентрация которых определяет изменение потенциала в ДЭС и, следовательно, скорость переноса ионов. Необходимо отметить, что до работы [14] практически не предпринимались попытки детальных расчетов реакционного пути анодного растворения металла на молекулярном уровне. Как одну из успешных надо отметить работу [15], в которой предложена квантово-химическая модель первой стадии анодной ионизации меди. Авторами проведено исследование структурных, электронных и энергетических изменений на пути выхода атома меди из кристаллической фазы в раствор с образованием сольватированного иона. Рассчитанная плотность тока обмена (2 А·см⁻²) хорошо согласуется с экспериментальными значениями [16].

Характеристика электрохимических 1.2.1. стадий ионизации меди. Согласно работам [2-7, 17, 18] скорость стадийной ионизации меди лимитируется процессом отщепления последнего электрона. Обычно концентрации Си⁺ малы. Однако во [19-27] показано, что концентрация Cu^+ . многих работах образующейся по химической реакции репропорционирования (PПП) (1.9).определяется не только термодинамическими свойствами системы, но и комплексообразованием с анионами раствора. В качестве параметра, характеризующего стабильность ионов Cu⁺, используют отношение, предложенное в работе [23]

$$NI_R^d/I_D, (1.17)$$

где I_R^d - предельный диффузионный ток окисления Cu⁺ на кольце;

 I_D – ток на дисковом электроде;

N-коэффициент эффективности.

Вряд ли, однако, это отношение можно признать удачным, так как ток окисления на кольце зависит от ω .

В последние годы для изучения роли промежуточных частиц широко применяют метод вражающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК) [6, 19-21, 23, 28]. С помощью этого метода показано [19-24, 29], что реакция диспропорционирования (ДПП)

$$2Cu^{+} \leftrightarrow Cu^{0} + Cu^{2+} \tag{1.18}$$

протекает, главным образом, в некомплексующих средах. В зависимости от реакционной способности ионов Cu⁺ ДПП, а также

реакции взаимодействия ионов Cu⁺ с компонентами раствора (H⁺, H₂O) могут протекать в объеме раствора, в приэлектродном слое или даже на поверхности электрода, это определяется временем жизни ионов Cu⁺. Концентрация ионов Cu⁺ в приэлектродном слое не может превышать их равновесную концентрацию, которая, в свою очередь, определяется разностью потенциалов $E^{o}_{Cu^{+}/Cu^{o}}$ И $E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu^{+}}$. В таблице А.1 [30] приведены значения E° полуреакций и рассчитанные на их основе константы равновесия ДПП и РПП ионов Cu⁺. Из приведенных данных видно, что введение Cl⁻ - иона приводит к существенному превышению К_{РПП} над К_{ЛПП}, то есть меди единственный ионизация дает анодная продукт электрохимической реакции – ионы Cu⁺ при условии наличия в электролите ионов Cl^{-} , Br^{-} , I^{-} и др.

Критерием стадийности электродного процесса, если его скорость лимитируется только одной медленной стадией, является зависимость отношения кажущихся коэффициентов переноса β и α от номера лимитирующей стадии m [31]

$$\frac{\beta}{\alpha} = \frac{m + \beta_m}{n - (m+1) + \alpha_m} \tag{1.19}$$

и соответственно выполнение соотношения

$$\alpha + \beta = n, \tag{1.20}$$

где β_m и α_m – истинные коэффициенты переноса.

Согласно теоретическим расчетам [32], сближению скоростей последовательных стадий способствует значительный сдвиг потенциала электрода в область более положительных значений.

Выяснение влияния компонентов раствора на механизм определение значений процессов анодных И констант электрохимических равновесий значительно упрощается при подхода, основанного представлениях об использовании на поляризуемом электроде Me/Me^{*n*+} [33] и обратимом теории замедленного разряда для малых перенапряжений η [34]. Тогда величина стандартной скорости реакции k^0 определяется ИЗ соотношения

$$k^{0} \ge \frac{RT}{nF\eta} \cdot \frac{D_{\mathrm{Me}^{n+}}}{\delta_{\mathrm{Me}^{n+}}} \cdot C_{s}^{1-\alpha}, \qquad (1.21)$$

где $D_{Me^{n+}}$ - коэффициент диффузии;

 $\delta_{Me^{n+}}$ - толщина диффузионного слоя;

- C_s поверхностная концентрация Me^{*n*+};
- $\alpha < 1$.

Типичным примером ионизации, соответствующей вышеприведенным уравнениям, является анодное растворение меди в хлорид-содержащих электролитах.

В ряде работ [35-45] было показано, что с варьированием определенных параметров (анодного *E*, ω) изменяется скорость определяющая стадия ионизации меди. В области потенциалов до 0,3 В лимитирующей является диффузия ионов хлора, при более положительных потенциалах – диффузия и перенос заряда [35-39]. В противовес этому в работе [40] утверждается, что рост поляризации, как и увеличение концентрации ионов хлора вызывают переход от диффузионно-кинетического контроля смешанного к диффузионному. Закономерно, ЧТО при ω**→**0 лимитирующей является диффузия ионов меди в объем раствора, а при $\omega \rightarrow \infty$ скорость определяется переносом заряда [41]. На типичной анодной поляризационной кривой для меди в хлоридной среде авторы [42] выделили IV области (рис. 1.1). В I области растворение меди условиях Cu^+ смешанного протекает ДО В диффузионнокинетического контроля с замедленной диффузией комплексов $CuCl_2^-$, в областях II и III процесс контролируется диффузией, а в IV области – одновременно диффузией CuCl₂⁻ и кинетикой реакции

$$\operatorname{CuCl}_{2}^{-} - \bar{\mathrm{e}} \to \operatorname{Cu}^{2+} + 2\operatorname{Cl}^{-}$$
(1.22)



Рис. 1.1. Анодная поляризационная кривая для меди в растворе моль· л⁻¹: 0,4NaCl + 0,6 HClO₄; - диск; --- - кольцо [42]

Ток растворения Си линейно растет с $\omega^{1/2}$, порядок по Cl⁻ равен 4 в концентрированных хлоридных растворах [43-45] и 1,83 – в разбавленных [46], эффективная валентность близка к единице. Отсюда следует вывод, что скорость растворения определяется отводом в объем раствора комплексов CuCl₄²⁻, либо CuCl₂⁻. Относительно состава образующихся комплексов Cu (I) в литературе нет единого мнения. Определить координационное число n Cl⁻ ионов можно по отношению (при *E* = const) [47]

$$n = d(\lg j_{t=0})/d(\lg[Cl^{-}]_{0}]), \qquad (1.23)$$

где [Cl⁻]₀ - концентрация Cl⁻ у поверхности меди;

j _{t=0} – плотность анодного тока в момент задания потенциала.

Использование ВДЭК позволяет определить число лигандов в комплексе металлоиона по линейной зависимости lg j_K – lg C_{CI} – (рис. 1.2). Как показывают расчеты [33] для системы Cu – Cu²⁺ - Cl⁻ зависимость выражается функцией

$$\lg j_{K} = \text{const} + \lg(1 + a \cdot C_{\text{Cl}^{-}}^{2}), \qquad (1.24)$$



Рис. 1.2. Зависимость тока на кольце электорода от потенциала диска (ω =1765 об·мин⁻¹) при различном содержании Cl⁻ ионов в электролите, моль·л⁻¹: 1 - 2 · 10⁻⁴; 2 - 2 · 10⁻³; 3 - 2 · 10⁻²; 4 - 0 [33]

где $a = 1,775 \cdot 10^5$.

Для хлоридных и бромидных комплексов Cu (I) наиболее часто встречается координационное число 2 или 3 [48-57].

В работах [58, 59] было показано, что если скорость ионизации меди не зависит от концентрации собственных ионов, то скорость катодного разряда пропорциональна концентрации ионов меди в степени 2. Это позволяет предположить, что в замедленной стадии процесса принимают участие димерные ионы Cu⁺.

Добавки галогенид – ионов в малой концентрации активируют растворение меди, а более высокие – ингибируют его, вследствие закрытия поверхности металла нерастворимым CuCl [60-62]. Увеличение j_0 анодной стадии при высоких C_{Cl} - объясняется [61] каталитическим влиянием ионов Cl⁻ на анодный процесс, а снижение α и β при высоких C_{Cl} - изменением механизма реакций. При снятии диффузионных ограничений лимитирующей стадией становится десорбция продуктов электрохимической стадии с поверхности электрода [62].

Авторы работ [42, 63, 64] 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 Cu^{2+} [45, 56, 57, 65-67]. В этом процесе принимают участие комплексы Си (I) без их предварительного распада [65]. Лимитирующей стадией процесса является диффузия ионов CuCl₂⁻или CuCl₃²⁻ к поверхности электрода, вызывающая появление предельного тока диффузии [57, 65]. Ионы меди (II) преимущественно образуют комплекс CuCl⁺ [56, 66], хотя возможны и другие варианты превращений [68]. Относительно количественного выхода Cu (II) у авторов нет единого мнения. Так, в работе [67] утверждается, что даже в транспассивной области (E = 0,62 В) 81 % тока затрачивается на переход Си→Си (I) и только 19 % тока – на переход Си→Си (II). Авторы более поздней работы [68] сумели показать, что растворение меди с образованием хлоридных комплексов Cu (I) возможно только в узком диапазоне анодных потенциалов (до 0,207 -0,334 B).

Кинетическое описание системы медь – растворы CuCl₂ также может внести дополнительные сведения об изучаемом процессе. Путем упрощения подхода К рассмотрению столь сложной многоступенчатой реакции с точки зрения формальной кинетики авторами [69] был установлен первый порядок по Cu (II). Энергия 22,8 кДж∙моль⁻¹, невысокое значение активации имеет свидетельствующее о диффузионном лимитировании процесса. На природу поляризации указывает концентрационную значение активации процесса растворения CuCl в эффективной энергии концентрированных хлоридных электролитах: 28,3 кДж·моль⁻¹ [70]. Уменьшение энергии активации до 17,1 кДж моль⁻¹ [70] при увеличении анодной поляризации и снижении концентрации ионов предположение о решающей хлора позволяет сделать роли устойчивых анионных комплексов Cu (I) в лимитирующей стадии реакции.

При совместном присутствии в растворе ионов Cu (I) и (II) регистрируется перенапряжение реакции разряда – ионизации и замедленная гомогенная химическая реакция, которая связана с медленным распадом сложного гетероядерного комплекса с общей формулой Cu(CuCl₃) [65, 70].

Механизм анодного растворения меди не изменяется в присутствии в растворе ионов Fe^{3+} [71].

Аналогичные вышеперечисленным результаты были получены при изучении анодного растворения меди в галогенидных растворах F⁻, Br⁻, I⁻ [41, 54, 72]. При низких концентрациях Br⁻, I⁻ процесс анодного растворения проходит в области диффузионной кинетики, при высоких – электрохимической [54, 72].

Электрохимическое поведение Си в кислых сульфатных растворах было изучено в работах [33, 73-78]. В области малых анодных поляризаций лимитирует процесс отвод ионов Cu²⁺ [33], при снятии диффузионных ограничений контролирующим процессом становится вторая стадия ионизации [73], коэффициент переноса которой 0,43 [73, 79].

В работе [80] сделан вывод, что ионизация меди до Cu^{2+} включает три стадии, причем в каждой из двух первых (до Cu^{+}) переносится лишь часть заряда электрона, а промежуточный ион с дробным зарядом находится в адсорбированном состоянии. Авторы работы [81] предполагают участие в анодном растворении меди адсорбированных комплексов $CuSO_4^{2-}$ и $CuOH^{-}$.

Анодная ионизация меди в щелочных растворах достаточно сложная, включающая появление растворимых и нерастворимых частиц Cu (I) и Cu (II) с одновременным образованием и растворением различных фаз. Относительный вклад каждой реакции зависит от области положительного потенциала, а также от типа [82]. Большинство развертки потенциала ИЗ предложенных механизмов [82-88] включают электроадсорбцию ОН-ионов на активных центрах поверхности меди в начальной стадии реакции, затем электрорастворение меди с образованием растворимых частиц и рост пассивирующего слоя Cu₂O. В основном реализуются две степени окисления меди, хотя в [83] утверждается, что в 1 моль л⁻¹ КОН стадии окисления меди с образованием найдены три соединений Cu (I), Cu (II), Cu (III).

В ряду щелочей КОН<NaOH<LiOH возрастают скорости реакций анодного окисления и ДПП, что связано с изменением устойчивости комплексных соединений – конечных продуктов реакции [85]. Основными комплексами являются $Cu(OH)_n^{2-n}$ [86]. При депротонировании гидроксокомплексов возможны следующие формы $CuO_2^{2^-}$ [87, 88] или $Cu_2O_2^{2^-}$, $Cu_2O_2H^-$ [82].

В аммиачных растворах NH₄Cl анодное растворение Cu

протекает в области предельного тока с диффузионным контролем [89-92]. Наличие предельного тока связано с замедленностью отвода продуктов реакции $Cu(NH_3)_2^+$ от анода. Образование данного растворении при комплекса аммиачного протекает **ДВУХ** пассивирующих соединений CuCl и Cu₂O в присутствии свободного аммиака. Скорость анодных и катодных процессов возрастает с раствор добавок, повышающих растворимость введением В соединений меди **(I)**. промежуточных Катодные И анодные процессы осложнены гомогенными химическими реакциями. Так при катодном восстановлении аммиачных комплексов Cu (II) истинная схема реакции будет следующей [90]

$$Cu(NH_3)_4^{2+} \leftrightarrow Cu(NH_3)_3^{2+} + NH_3, \qquad (1.25)$$

$$\operatorname{Cu}(\operatorname{NH}_3)_3^{2+} + \bar{e} \leftrightarrow \operatorname{Cu}(\operatorname{NH}_3)_2^{+} + \operatorname{NH}_3.$$
(1.26)

Данные работы [93] противоречат вышесказанному, а именно, установлено образование простых двухвалентных ионов меди при ее анодной ионизации в аммиачном растворе.

стадийности Исследования процесса ионизации меди В средах [94-98] показали, большинства ЧТО неводных ДЛЯ органических растворителей характерно двухстадийное протекание процесса разряда – ионизации меди. Для растворителей с є = 23 возможен двухэлектронный перенос Cu⁰ ↔ Cu²⁺ [94]. Наличие анионов, стабилизирующих Cu⁺ в средах ДМF, AN и ацетона, реализации двухстадийного механизма приводит к [95.] 961. Присутствие анионов $(ClO_{4}^{-}),$ либо же других высокая концентрация органического компонента приводят к преобладанию двухэлектронного механизма ионизации.

1.2.2. Закономерности образования и роста пассивирующих слоев на меди при ее электрохимическом растворении. Физикохимические характеристики пассивации меди рассмотрены в ряде работ [99-110]. Пассивное состояние может наблюдаться при анодном и самопроизвольном растворении меди, длительное время оно может поддерживаться на электроде, если через систему протекает анодный ток j_a большей плотности, чем плотность коррозионного тока, или, если в растворе содержится окислитель, способный электрохимически восстанавливаться со скоростью, эквивалентной *j*_a.

В водных растворах возможна как оксидная, так и солевая пассивация меди. Последняя протекает в 3 стадии: первоначальное поверхности части кристаллами; закрытие всей покрытие поверхности тонкой солевой пленкой в результате пересыщения приэлектродного раствора разложения слоя ИЛИ соединения толщины [111]. Оксидная прианодного слоя и рост пленки солеобразования, второй фазе пассивность, наступающая BO исключает третью стадию.

Образующиеся на меди пассивирующие соединения обладают различным типом проводимости: $Cu_2O - p$, a CuCl и CuO – n – типом [32, 112]. Движение заряженных частиц в них может осуществляться за счет миграции и диффузии. Поверхностные слои чаще всего аморфны.

Физико-химическому состоянию поверхностных слоев на меди в кислых хлорид-содержащих растворах уделялось довольно много внимания [51, 54, 55, 63, 113-116]. Процесс анодного окисления меди осуществляется при участии анионов хлора с образованием на комплексных соединений CuCl_{anc}, поверхности являющихся исходным продуктом для фазовой кристаллизации [51, 63, 68]. При разряде адсорбированного хлорокомплекса меди ион хлора играет роль электронного мостика, облегчая стадию процесса разряда [113, 115]. Пассивное состояние меди наблюдается значительно раньше, чем это можно определить по уменьшению поляризующего тока [117]. Осаждение CuCl происходит в результате пересыщения приэлектродного пространства комплексами типа $CuCl_2^-$ и $CuCl_3^{2-}$ [49, 55]. Постепенно слой CuCl из аморфного превращается в хорошо кристаллизованный [55]. Типичная вольтамперограмма для меди в растворе NaCl приведена на рис. 1.3, когда двум анодным пикам образования CuCl соответствует один катодный, по мнению отвечающий [55], восстановлению авторов растворимых комплексов CuCl₂. При повышенных температурах слой CuCl исчезает с поверхности меди [50]. Аналогичное поведение меди



Рис. 1.3. Циклическая вольтамперограмма для меди в 30 % NaCl при скорости развертки потенциала 5 мВ · с⁻¹ [55]

Вг⁻ и Г - содержащих ратворах [54, 72, 118]. Раздвоение анодного пика объясняется [54] тем, что в области пика A_1 процесс контролируется диффузией Вг⁻ к электроду, а в области A_2 – диффузией CuBr⁻₂ и CuBr²₃ в объем раствора.

При потенциалах более высоких, чем $E_{\Pi CuCl}$ наблюдается образование растворимых соединений Cu (II): Cu²⁺, CuCl⁺, CuCl₂ и др. [66, 117, 119, 120]. Однако, если в области активного растворения поверхность меди блестящая, то в транспассивной – тусклая. Авторы [121, 122] предполагают, что растворение здесь происходит или через слой модифицированной CuCl, либо CuO. В транспассивной области *n*-проводимость усиливается. Вывод о том, что в области высоких потенциалов не может быть Cu₂O, видимо, не совсем правильный. Так в работах [123-126] было установлено, что соединение Cu₂O может менять свой тип проводимости с *p* на *n*. Изменение проводимости связано с pH среды, наличием ионов Cu²⁺ и Cl⁻, а если растворяется сплав, то с его составом [124, 125].

Итак, помимо CuCl в хлорид-содержащих растворах может образовываться Cu₂O как при анодной поляризации, так и в условиях коррозии меди [56, 127, 128]. На диаграммах *E*-lg [Cl⁻]



Рис. 1.4. Диаграмма *E*-pCl системы Cu – Cl⁻ – CO₂ – H₂O. Области устойчивости: 1,1′ - Cu; 2,2′ - Cu₂O; 3,3′ - CuCO₃·Cu(OH)₂; 4,4′ - Cu₂(OH)₃Cl; 5,5′ - CuCl; (•) – потенциалы коррозии [127]

можно выделить несколько областей, соответствующих формированию Cu_2O , CuCl, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, $Cu_2(OH)_3Cl$ (рис. 1.4).

предложенных Большинство механизмов, ДЛЯ объяснения анодных процессов на меди в щелочных растворах, включают: электроадсорбцию ОН- на активных центрах меди с образованием 0,5 CuOH более монослоя c толщиной не HM [129]; зародышеобразование и рост трехмерного слоя Cu₂O или CuOH; образование на внешней поверхности Cu₂O гидроксида или оксида Cu (II), осаждающегося результате насыщения приэлектродного В пространства растворимыми соединениями Cu (II): полное пассивирование в результате электроформирования CuO в порах слоя Cu_2O .

Поведение меди чувствительно изменению К экспериментальных условий, поэтому следует проявлять осторожность, сравнивая разных результаты авторов И предложенных ими моделей. Анодное растворение меди в щелочнх изучено С привлечением электрохимических растворах И работах [88, 130-141]. оптических методов Обычная В поляризационная кривая в растворах щелочи включает два анодных и соответствующие им катодные пики (рис. 1.5), отвечающие образованию и восстановлению Cu₂O и Cu(OH)₂ (или CuO).



Рис. 1.5. Цикловольтамперограмма на меди в растворе 1,0 моль · π^{-1} LiOH при $S = 0,223 \text{ B} \cdot \text{c}^{-1}$. Сплошная линия – первое, пунктирная – двадцатое сканирование [88]

адсорбционного Сведения 0 природе первичного СЛОЯ противоречивы, есть данные об адсорбции как кислорода [137], так и водорода на поверхности [142]. Образующийся слой CuOH_{алс} является прообразом трехмерного слоя Cu₂O, поэтому условия формирования CuOH (начальный катодный *E*) определяют величину пика AI [142, 143]. При незначительной и кратковременной поляризации возможен рост от одного до трех мономолекулярных слоев оксида переменного состава CuO_x с диэлектрической близкой к ϵ_{Cu_2O} (ϵ_{CuO_x} =13; ϵ_{Cu_2O} =12). Небольшая постоянной разница по мнению авторов [144, 145] обусловлена как различным составом, так и малой толщиной слоя CuO_x. Пленка CuO_x начинает диспропорционировать нестабильна И сразу после образования мономолекулярного слоя Cu₂O. С ростом потенциала слой Си₂О нарастает изнутри. Авторы [146] предлагают два пути образования Cu₂O по химической (1.69) и возможных электрохимической реакции (1.28)

$$2Cu^{+} + 2OH^{-} \rightarrow Cu_2O + H_2O, \qquad (1.27)$$

$$2Cu + 2OH^{-} - 2e^{-} \rightarrow Cu_2O + H_2O; E^{0} = -0,358 B.$$
 (1.28)

Соединение CuOH также можно рассматривать как продукт анодного окисления. Спектроэлектрохимическими исследованиями [137, 147] в осадках, полученных при E_{AI} , обнаружена смесь Cu₂O и CuOH. Предполагаются следующие реакции

$$Cu + H_2O \rightarrow CuOH + H^+ + \bar{e}, \qquad (1.29)$$

и дегидратация CuOH:

$$2CuOH \rightarrow Cu_2O + H_2O. \tag{1.30}$$

Получение смеси оксида и гидроксида Cu (I) в различных кристаллических модификациях является причиной нескольких пиков восстановления [147].

В работах [137, 148] предложен механизм образования Cu₂O через выпадение в осадок неустойчивого соединения Na₂CuO₂, распадающегося с образованием CuO. Далее следует реакция РПП с получением Cu₂O. Оксиды меди (I), образующиеся при анодном окислении Cu и катодном восстановлении CuO, являются электрохимически достаточно различными веществами [149].

Фотохимические свойства Cu₂O изучены в работах [148, 150-156]. Cu₂O – полупроводник чаще всего с *p*-типом проводимости, ширина запрещенной зоны 2,3 эВ [148]. Авторы [148] считают, что толстые пленки Cu₂O не проявляют фотоэлектрохимических свойств. В противовес этому в работе [150] показано два участка релаксации фотоэффекта для толстого слоя Cu₂O. Изменение типа проводимости Cu₂O возможно не только при утолщении слоя, но и при увеличении поляризации и длительном циклировании потенциала. Так в работе [154] доказано, что в данных условиях в Cu₂O скапливается избыток меди и проявляется *n*-тип проводимости.

Характеристика механизма и кинетики роста слоя CuO – Cu(OH)₂ даны в работах [130, 146, 147, 157-160]. Слой CuO может формироваться из растворимых ионов CuO₂²⁻ [130, 148, 157], при окислении Cu в порах Cu₂O [147, 156, 160], либо при дегидратации слоя Cu(OH)₂ [137, 158, 160]. Толстый слой Cu(OH)₂ имеет следующую структуру [161, 162]: пористый основной слой, растущий по механизму твердого состояния, и внешний слой кристаллов, сформированный зародышеобразованием и ростом из раствора. Слой Cu(OH)₂ – главное препятствие для ионной

миграции, сила электрического поля (4 - 7) \cdot 10 ⁶ В \cdot см ⁻¹ [163].

В литературе описаны примеры окислительных состояний меди при высоких положительных потенциалах. Например, в работе [146] зарегистрирован пероксид меди CuO₂, быстро распадающийся с выделением кислорода. В этой же области потенциалов ($E \ge 1,2$ В) установлено [144] образование частиц переменного состава CuO_y · zH₂O. Существует много доказательств [137, 142, 149, 161, 164] присутствия Cu (III) в виде Cu₂O₃ или Cu(OH)₃. Низкая температура способствует стабилизации высшего окислительного состояния, так в [149] зафиксировано соединение CuOOH.

Галогенид-ионы активизируют поверхность меди, вызывают пептизацию пассивирующих оксидов, пики AI и AII при этом возрастают [165, 166], эффект анионов увеличивается в ряду $SO_4^{2^-} < Cl^- < I^-$. В присутствии ионов хлора механизм образования Cu_2O состоит в гидролизе неустойчивых при высоких pH хлоридных комплексов меди (I) [33, 167-169].

Увеличение концентрации Cl⁻ приводит к изменению механизма ионизации меди в щелочных растворах. При $C_{\text{Cl}} - \leq 1,7$ моль · π^{-1} образуются CuO и хлороксид Cu₂(OH)₃Cl; при $C_{\text{Cl}} - \sim 4 - 5$ моль · π^{-1} – CuCl и Cu₂O.

1.2.3. Электрохимические осцилляции при ионизации меди. Колебательные явления связаны со многими химическими процессами, В том числе С межфазным переносом, реакциями, электрохимическими зарождением новой фазы И поверхностными явлениями. Современное состояние этого вопроса освещено в большом числе публикаций, например [170-174]. Приведены математические модели и формализованные схемы изменения параметров химических систем при периодических процессах [171-174]. Электрохимические осцилляторы изучены на систем. К относятся примере различных ранним работы, выполненные под руководством Д.Н. Грицана, например, [175, 176]. Теоретические основы колебательной неустойчивости разработаны черновицкой школой физикохимиков [177-180]. В обобщающей работе [181] рассмотрены процессы возникновения, стабилизации и нарушения периодических явлений в корродирующих системах, анодном растворении, электрополировке и при В катодных Изучены частотные характеристики колебательных процессах.

процессов в условиях термодинамической неустойчивости [181-183] и даны обобщенные критерии и математические модели появления осцилляций при протекании электродных процессов [184, 185]. При анодном растворении металлов колебательные явления наблюдаются в основном при высоких поляризациях, в области перехода от одного механизма электродной реакции к Предложено объяснения множество схем ЛЛЯ другому. периодических изменений сопротивления электрода. Все ОНИ основаны на том, что осцилляции происходят, когда система может существовать в двух состояниях, ни одно из которых постоянно не стабильно. Возникновение и развитие одного ИЗ процессов наиболее благоприятными заканчивается условиями, ДЛЯ противоположного процесса.

Не претендуя на исчерпывающую полноту, приведем основные причины возникновения колебаний в электрохимических системах, акцентируя внимание на системе медь/электролит:

- изменение значения pH приэлектродного слоя, вызывающее сдвиг Фладе-потенциала для перехода активное — пассивное состояние [186];

- процессы адсорбции на поверхности металла продуктов электрохимической реакции [174, 187, 188], либо других соединений (например, ПАВ). При этом скорость их десорбции определяет возможность возникновения самоподдерживающихся колебаний [188];

- диффузия реагирующих веществ и продуктов электролиза [189-192]. В работах [187-189] обосновывается, что периодические явления обусловлены наложением в тонком адсорбционном слое реакций электронного переноса и сопровождающих его химических реакций с одной стороны и процессов массопереноса в виде поверхностой диффузии – с другой стороны.

С этих позиций авторы [192] объяснили механизм осцилляций в системе Cu/H₃PO₄ при возникновении ламинарного потока раствора электролита у поверхности электрода. Уменьшение концентрации аниона-акцептора, активирующего растворение [186], также послужило причиной колебательных явлений на медном электроде;

- диэлектрический или механический разрывы поверхностного слоя [186];

- структурные особенности поверхности кристаллического тела, градация по активности и последовательность вступления в реакцию групп кристаллов одинакового размера и частиц однофракционного и многофракционного состава и их самодробление [193]. В системе Ni – КСІ – КІ осцилляции при анодном растворении объяснены [194] Ni растворением преимущественным ПО границам зерен. многослоевое осаждение металла Предварительное на инертный причиной осцилляций может быть при его электрод анодном растворении. В работе [195] это было показано на примере Ад. При катодных процессах вероятность возникновения колебаний выше при дендритов [196]. Определенную роль играет обработка росте Так, предварительная полировка поверхности. меди приводит к длительному незатуханию осцилляций [192], а нарушение поверхности электрода стеклом вызывает хаотичность колебаний [186].

превращения пассивной твердофазной пленки, в том числе первоначальная пептизация коллоидных систем [197], процессы транспорта, рекристаллизации накопление И ионного активирующих В решетке, тонкие анионов изменения В стехиометрии твердых анодных слоев, переходы от изолятора к проводнику и другие. Работа [186] является весьма интересной как с теоретической, так и с экспериментальной точки зрения. Ее авторы наблюдали осцилляции анодного потенциала медного электрода в смешанных электролитах на фоне ClO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , OH^- в присутствии добавок Cl⁻ и I⁻. Показано, что подъем и падение потенциала в течение цикла обусловлены ростом и разрушением плотно сцепленного с поверхностью слоя, в случае системы Си -ClO₃⁻ это была пленка оксида меди (I) – полупроводника *p*-типа. Причиной изменения ее толщины служит изменение природы проводимости: во время фазы роста потенциала непористая пленка обладает ионной проводимостью, после достижения критического значения потенциала начинают формироваться каналы С Постепенное проводимостью. электронной ИХ накапливание вызывает резкое падение сопротивления и потенциала электрода, что сопровождается сдвигом и разрушением слоя на местах, смежных с каналами. Создаются условия для начала нового цикла.

Изменения в пассивирующей пленке – это одна из причин, наиболее часто используемых авторами для объяснения

периодических явлений, причем пассивация может быть различной природы, как оксидной, так и солевой. Подобные процессы происходят на алюминии, алюминий – магниевых сплавах в хлоридсодержащих растворах [198, 199], при электрополировании сурьмы [200], оксидной [201] и предшествующей ей пассивации никеля слоем Ni(OH)₂ [202]. На ниобии авторы работы [203] наблюдали осцилляции в период формирования вязкой пленки ее оксида, сопровождающегося периодическим растворением и образованием слоя. Первоначально осцилляции имели синусоидальную форму, а спустя определенное время принимали типичный вид, когда за пиком тока следует участок его затухания – квазистационарная область переходного пассивного состояния. Для нее изменение толщины оксидной пленки (h) связано с конкуренцией скорости и скорости ее химического растворения, (j)пленки роста пропорциональной потоку растворяющих частиц і [204]

$$\frac{\rho_{\rm oK}}{M_{\rm oK}} \cdot \frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}\tau} = \frac{j}{zF} - i\,,\tag{1.31}$$

где $\rho_{\text{ок}}$, $M_{\text{ок}}$ – плотность и молекулярная масса оксида;

τ – время.

Фазовый переход в стационарное пассивное состояние связан с изменением химического состава пленки. Авторы работы [205], напротив, наблюдали утолщение пленки Nb₂O₅ до определенного предела, после чего наступает полное удаление ее с поверхности в результате разогрева до критической температуры $T_{\rm kp}$, при которой взаимодействие Nb₂O₅ со смесью кислот ускоряется настолько, что приводит к его быстрому растворению. Разогрев пленки идет во времени согласно уравнению [205]

$$j \cdot \tau = \frac{a \cdot C_p}{k} \ln \frac{T_{\kappa p}}{T}, \qquad (1.32)$$

где a, k – постоянные;

 C_p – теплоемкость Nb₂O₅.

На кобальтовом электроде наблюдали возникновение осцилляций при формировании слоя оксида [206], либо солевой пленки сложного состава [207]. Колебания тока на цинковом

электроде, вызванные пассивацией ZnO, продолжались даже тогда, когда металл не находился в контакте с раствором [208].

Образование оксидных пленок на меди оказывает различное влияние на протекание осцилляций. Так, в работе [209] отмечено, что слой Cu₂O стабилизирует колебательный процесс, а в работе пленку Cu₂O рассматривали как причину исчезновения [210] хаотических осцилляций и установления стационарного значения Подчас периодические явления тока. связаны с изменением природы оксида, например, переходами Cu₂O ↔ CuO [211], либо с конкурентным образованием пленок Cu_2O (рKa = 14,32), CuSCN (pKa = 14,0) и CuCl (pKa = 6,40) [212, 213], либо со смешанным образованием оксидно-солевой пленки Cu₂O + CuCl [214, 215] и $Cu_2O + CuO + Cu_3(PO_4)_2$ [216]. B patotax [111, 121, 165, 166] показано, что токовые осцилляции связаны с ростом и разрушением анодных пленок на меди, то есть с периодически протекающими процессами пассивации и активации.

Чисто солевая пассивация также может быть причиной колебательных явлений. Авторы [217] связывают осцилляции с образованием на поверхности железа пористых пленок хлоридов, не обладающих защитными свойствами, а в работе [218] показано, что периодические явления ртутном электроде определяются на механическим нарушением целостности пленок Hg₂Br₂ или Hg₂SO₄, что приводит к реактивации отдельных участков. На меди в хлоридсодержащем растворе формируется слой CuCl, обусловливающий осцилляции тока в процессе конкурирования стадий образования и растворения [219], либо изменения структуры пленки [220]. Авторами [220, 221] показано, что переходные процессы удается наблюдать при условии более медленного изменения природы медной поверхности по сравнению с характеристическим временем динамического поведения. Осцилляции на медном электроде чаще всего имеют сложную форму, являются многопериодными и многоамплитудными, кроме того возможны переходы от одного вида периодических осцилляций к другому. Авторы работ [222-224] объясняют эти явления растворением меди по механизму ДПП.

1.3. Физико-химические закономерности электрохимического растворения сплавов меди

При коррозионных и анодных процессах на сплавах каждый из компонентов проявляет свои собственные электрохимические Из медных сплавов наиболее изучены латуни. свойства. С электрохимических (ВДЭК), различных использованием γспектрометрических и физических методов в работах [225-231] показано, что возможно как селективное растворение (CP) Zn с обогащением поверхностного слоя медью, так и равномерное растворение обоих компонентов с последующим восстановлением меди на поверхности латуни. Анодное растворение латуней обычно коррозионного отсутствием псевдоселективного отличается от растворения. Повышенные значения коэффициента селективности Zn (Z_{7n}) и более ранний переход от CP к равномерному наблюдаются с ростом *j*. Z_{Zn} снижается во времени и при перемешивании раствора.

Для латуней с низким содержанием Zn суммарный анодный процесс контролируется растворением Cu. Подобный эффект наблюдается для бинарных сплавов меди с Ni, Al, Mn [226].

Критерием СР сплава по механизму объемной диффузии является линейность зависимости $j_A - \tau^{-1/2}$ [237]

$$j_A = \frac{Z_A \cdot F \cdot K}{2\tau^{1/2}},\tag{1.33}$$

где *j*_A – парциальный ток растворения электроотрицательного элемента (Zn);

 Z_A – его коэффициент селективности;

F – постоянная Фарадея;

К – постоянная интегрирования.

Зависимость $j_A - \tau^{-1/2}$ может искривляться в результате уменьшения коэффициента диффузии Zn во времени. Для сплава Cu30Zn получены [231] значения $D_{Zn} = 5,4\cdot10^{-14}$; $2,6\cdot10^{-15}$; $5,6\cdot10^{-16}$ см² · с⁻¹, относящиеся к интервалам времени 0,1 – 1; 2 – 25 и 25 – 100 с, что может быть связано с уменьшением концентрации неравновесных вакансий в приповерхностных слоях сплавов из-за падения скорости растворения Zn. В результате CP на поверхности латуни образуется

тонкий обедненный цинком слой, толщина которого ($\delta_{3\phi}$) может быть рассчитана согласно формуле [229]

$$\delta_{\mathrm{s}\phi} = \frac{\Delta Q_{\mathrm{Zn}}}{C_{\mathrm{Zn}}^{\mathrm{o}\delta}} = \frac{D_{\mathrm{Zn}}}{V},\tag{1.34}$$

где ΔQ_{Zn} – избыточное количество растворившегося Zn по сравнению с равномерным;

 C_{Zn}^{ob} – его объемная концентрация;

V – скорость растворения сплава.

В реальных условиях для сплава Cu30Zn были найдены следующие значения $\delta_{3\phi}$: 10⁻⁶ см [426]; 8·10⁻⁶ см [238], 100 атомных слоев [237]. Формула (1.76) справедлива только для малых плотностей анодного тока, при $j > 10^{-5}$ А·см⁻² величина $\delta_{3\phi}$ стабилизируется на значении 6·10⁻⁹ м (1 – 2 атомных слоя) и в дальнейшем не зависит от интенсивности растворения [228]. Расчет содержания меди в слое приводит к N_{Cu} =0,85 по сравнению с N_{Cu} =0,70 в объеме сплава [237]. Избыточное количество меди на поверхности сплава Cu30Zn после коррозии в течение 4,5 ч составило 300 монослоев [226].

Равномерному растворению способствуют сдвиг потенциала в анодную область и наличие в коррозионной среде окислителя. растворение α-латуней В различных электролитах Анодное (хлоридных, сульфатных, аммиачных) в стационарных условиях протекает равномерно. Однако вид аниона и рН среды оказывает определенное влияние на ионизацию компонентов α-латуней [239, 240]. Соотношение Cu⁺/Cu²⁺ зависит от pH раствора: при малых pH доля ионов Cu⁺ мала, в щелочных растворах эта величина возрастает. В работе [240] показано, что в аммиачных растворах на α-латуни возможно образование поверхностного слоя Си₂О. При низких $j (< 5 \text{ мA} \cdot \text{см}^{-2})$ коррозия идет только с образованием Cu⁺ и Zn²⁺ [241] и контролируется диффузией [242], а при высоких *j* ионизация до Cu²⁺ [241], контроль возможна при ЭТОМ осуществляется растворением медной компоненты [242]. В сульфатной среде Н₂O₂ является промежуточным продуктом, образующимся по реакции [243]

$$Cu + O_2 + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2O_2.$$
 (1.35)

В хлорид-содержащих растворах H₂O₂ – стабильный продукт реакции, описанной в работе [244].

В растворах хлоридов и сульфатов анодный процесс на γ – и єструктурах контролируется реакцией ионизации Zn-составляющей, то есть является селективным. В работе [245] разграничены области *j*, где образуются ионы Cu⁺ и Zn²⁺ (1,4·10⁻⁶ – 2,5·10⁻⁶ A·cm⁻²) и только Cu⁺ (2,5·10⁻⁶ – 9·10⁻⁴ A·cm⁻²); не зафиксированы ионы Cu²⁺ и поверхностные слои. Процент меди, перегруппировавшейся в собственную фазу, зависит от химического состава β-латуни (см. табл. А.2 по данным [246]).

Псевдоселективное растворение β -, γ –латуней изучено в работах [246-249], где показано, что образование зародышей медной фазы является причиной пространственного разделения катодных и анодных процессов. Особенностью растворения двухфазной (α + β)-латуни является то, что анодные участки сконцентрированы в β -фазе, а катодными служат как участки чистой меди в β -фазе, так и α -фаза [247].

Поверхности латуней могут пассивироваться в зависимости от условий различными соединениями: CuCl на Cu38Zn-латуни [250], Cu₂O и CuO на Cu82Zn [237], что связано с окислением активной медной поверхности при отрицательных потенциалах. Возможные продукты пассивации для ε-латуни приведены в табл. А.3.

В литературе также имеются сведения об электрохимической устойчивости медно-никелевых сплавов. При анодном растворении из общего количества электричества на растворение Ni расходуется 70-80 %, а на Cu – только 10 % [251]. Если в сплаве Cu-Ni присутствуют добавки Fe, то CP начинается с его ионизации в широкой области потенциалов, особенно при низкой поляризации [252-254].

В работе [251] показано превышение нестационарного анодного тока у сплава Cu30Ni по сравнению с Cu10Ni. На примере сплава Cu30Ni, растворяющегося в хлоридной среде, установлен [255] сдвиг сопротивления поляризации от значения для чистой меди в начале растворения до значения для Ni через несколько дней.

Анодное растворение сплавов Cu-Ni практически не зависит от pH [252], но определяется анионным составом электролита [256, 257]. При низких анодных потенциалах медь из сплавов (0-30 % Ni)

растворяется в виде Cu (I), если $C_{CI} = 0,1-5,0$ моль $\cdot n^{-1}$. Анодное растворение до Cu (II) определяется как значением потенциала, так и C_{CI} - [256]. Зависимость скорости электрорастворения сплава от C_{CI} - варьирует с его составом. Определена [257] критическая C_{CI} -, ниже которой сопротивление коррозии возрастает с уменьшением содержания Ni в сплаве, а выше – с его увеличением. В отсутствие сильных окислителей (Fe³⁺) анодный процесс контролируется диффузией, а катодный – переносом заряда. Введение в электролит ионов Fe³⁺ изменяет контроль стадий: анодная лимитируется переносом заряда, а катодная – диффузией [258]. Если окислителем является растворенный кислород, то контролирующей стадией анодного процесса является диффузия CuCl₂, а катодного – восстановление O₂ [259].

В работах [260-262] изучено анодное поведение Cu-Al сплавов. Показана возможность формирования пористой пленки, обогащенной Cu, не только при коррозии, но и в процессах обработки поверхности [260, 261]. Окисление меди за счет растворенного в электролите и сплаве кислорода приводит к растрескиванию пленки и доступу раствора к поверхности сплава с последующим повторным анодированием [262]. В сплавах Al-Cu-Мg толщина подобной пленки составляет 2 нм [263-265].

1.4. Способы корректировки, обработки, регенерации и утилизации отработанных травильных растворов

Одним из путей удешевления процесса поизводства печатных плат, повышения культуры производства и решения вопросов охраны окружающей среды является регенерация травильных растворов, которая может осуществляться различными методами.

Существует ряд способов регенерации, основанных на химическом окислении компонентов отработанных травильных растворов (ОТР). В качестве окислителя могут выступать H_2O_2 , Cl_2 , O_3 и другие агенты. Наиболее часто этот метод применяется для регенерации ОТР CuCl₂. Окисление Cu (I) в производственных условиях чаще всего осуществляют введением смеси H_2O_2 и HCl за счет прохождения реакции [266-269]

$$2 \operatorname{CuCl} + 2 \operatorname{HCl} + \operatorname{H}_2 \operatorname{O}_2 \rightarrow 2 \operatorname{CuCl}_2 + 2 \operatorname{H}_2 \operatorname{O}_2.$$
 (1.36)

Однако возможно и окисление озоном [267]. Целью регенерации является поддержание плотности растворов CuCl₂ 1,28 – 1,295 г · см ⁻³ и постоянства E_{Cu}^{2+} /_{Cu}⁺ = 510 – 530 мВ [270].

Растворы $FeCl_3$ чаще всего либо озонируют [270-272], либо хлорируют [273, 274]. Расход O_3 на окисление Fe (II) несколько меньше теоретического [271], а при хлорировании на 1 г Cu требуется 1,7 г Cl_2 +

0,4 г HCl [270]. Оптимальные значения плотности и $E_{\rm Fe}^{3+}$ /Fe²⁺ после регенерации, соответственно, 1,41 г · см⁻³ и 550 – 570 мВ [270, 274]. Предпринимались попытки использовать эффект разделения ионов при капельном уносе, происходящем в результате пропускания в раствор озона [275]. Для рассмотренных способов необходимо отметить недостатки - постепенное накопление ионов Cu (II); после нескольких циклов регенерации раствор будет уже смешанным железо-медно-хлоридным с, соответственно, измененными травильными характеристиками.

Истощение мировых запасов меди, а также то, что ее выделение желательно проводить в форме, в какой медь может быть в дальнейшем использована в промышленности, обусловили широкое применение электрохимической регенерации. Долгое время этот метод не использовался из-за трудности соблюдения некоторых взаимоисключающих требований: строгой эквивалентности полезных регенерации, катодных И анодных процессов при получения выделяемой меди в товарном виде, достаточной эффективности конструкции регенератора регенерации, простоты процесса И невысокого расхода электроэнергии [276].

Определение оптимальных режимов работы установок регенерации потребовало исследования кинетики происходящих при этом электродных превращений. Было показано, что электрохимическая регенерация ОТР эффективна при плотности тока не менее 10³ A \cdot м⁻² [277-285] и отношении поверхностей анода и катода, как 2:1 [278], 3,5:1,35 [284]. Для медноаммиачных растворов катодная плотность тока высока и достигает 600 $A \cdot M^{-2}$ [286], однако при снижении j_{κ} в определенных условиях отказаться непрерывной возможно OT [287]. B циркуляции электролита таких условиях значительно конкурирующих доля уменьшается катодных процессов: восстановления окислителей, повторного растворения осадившейся

меди и т. д.

Анодные процессы В травильных растворов каждом ИЗ специфичны. Лимитирующие стадии и кинетические константы, характеризующие окисление ионов Cu (I) и железа (II), рассмотрены в работах [286-291]. При большом содержании CuCl₂ в растворе скорость анодного процесса окисления Fe (II) снижается из-за образования в растворе гетероядерных хлоридных комплексов меди (I) и (II), распад которых затруднен [290]. При высоких плотностях тока на аноде который практически начинается выделение хлора, полностью предотвращает доступ ионов металлов к аноду, что исключает их электрохимическое окисление. Окисление ионов Cu (I) и Fe (II) осуществляется хлором в объеме раствора [89, 277].

В аммиачных растворах анодный процесс имеет свои трудности. отсутствие Си **(I)** результате Практическое В ИХ окисления растворенным кислородом и щелочная реакция раствора значительно облегчают анодный процесс выделения O₂ [89]. Ионы NH⁺₄ могут подвергаться окислению или непосредственно на аноде или в ходе вторичных реакций. взаимодействуя первичными с анодными продуктами. Это устраняет выделение в атмосферу хлора, который практически весь реагирует с ионами NH₄⁺ [292]. Помимо этого анодным продуктом может быть монохлорамин [288]. При достижении потенциала выделения хлора на аноде образуются азот, углекислый газ в результате протекания реакций [292]

$$4 \text{ NH}_4\text{OH} + 1,5 \text{ Cl}_2 \rightarrow 0,5 \text{ N}_2 + 3 \text{ NH}_4\text{Cl} + 4\text{H}_2\text{O}, \qquad (1.37)$$

$$Cl_2 + 2 OH^- \rightarrow ClO^- + Cl^- + H_2O,$$
 (1.38)

$$5 \text{ NH}_4\text{OH} + 3 \text{ ClO}^- \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{ NH}_4\text{Cl} + 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{OH}^-.$$
 (1.39)

Увеличение температуры раствора уменьшает выход по току для меди, ускоряя ее обратное растворение [293] и повышая долю восстановления нежелательных процессов окислителей [89]. В растворах восстановление комплексов Cu (I) и (II) аммиачных области происходит В одной И той же потенциалов, однако, скоростей реакций соотношение отдельных изменяется при варьировании Е и содержании ионов меди в растворе [90, 288].

Медь в солянокислых растворах выделяется обычно в виде порошка или гранул [278], имеющих очень слабую адгезию к материалу катода. В результате осыпания меди существенно увеличивается длительность процесса регенерации. В работе [294] установлено, что осадки меди высокого качества получаются, если концентрация Cu (II) в растворе не опускается ниже 5 г \cdot л⁻¹. Увеличить адгезию можно также добавлением малых количеств аммиака, NH₄Cl, мочевины или тиомочевины [294], полиэтиленполиамина [295]. Разработан метод электрохимической регенерации железо-медно-хлоридных растворов с улучшающими органическими добавками (AN), в присутствии которых на катоде осаждается монолитная медь [89].

Из медноаммиачных растворов медь может быть извлечена или в виде порошка, или в виде плотного осадка, что определяется режимами электролиза: j_{κ} , скоростью протока электролита, а также составом раствора. Осаждение меди в плотной монолитной форме, с выходом по току 60 –65 % достигается при $j_{\kappa} = 10 \text{ A} \cdot \text{дм}^{-2}$, температуре 40 °C с таким протеканием через регенератор раствора, чтобы уменьшить в нем содержание меди на 5 – 10 г · л⁻¹ [292].

электрохимическое Непосредственное извлечение меди ИЗ растворов может быть достигнуто ванне разделенными В С электродными пространствами с угольным [296], либо титановым катодом [295]. На 1 кг меди расходуется 4,5 кВт-ч электроэнергии. Очищенный от меди раствор затем поступает в анодное отделение, где происходит окисление Fe (II) до Fe (III). На 1 кг переработанного хлорида Fe (II) расходуется 3 кВт·ч энергии и 23 моля HCl [296]. Способы, приведенные в работах [297-300], в общих чертах совпадают с описанными и отличаются лишь величиной отдельных параметров Уменьшить хлоровыделения процесса. величину В анодном пространстве можно путем суспендирования в ОТР активированного угля, поглощающего газообразный хлор [301].

Смешанными электролитическим и химическим способами осуществляют регенерацию OTP FeCl₃. Перед осаждением меди на катоде ионы Cu^+ переводят в Cu^{2+} добавлением H_2O_2 [302].

Способы регенерации травильных растворов на основе CuCl₂ очень близки. Их сущность заключается в катодном выделении меди и протекании одного из анодных процессов: окисления ионов меди (I) до меди (II) [303-305], либо непроизводительных с точки зрения

регенерации процессов окисления OH $^-$ или SO₄²⁻ - ионов [306, 307]. В большинстве случает используется двухкамерный электролизер с катионактивной мембраной, через которую осуществляется перенос избытка ионов Cu (II) из анодного пространства в катодное [303]. Регенерация осуществляется довольно быстро и эффективно, однако вследствие легкого окисления Cu (I) кислородом воздуха в травильных машинах струйного типа, возможен дисбаланс катодных и анодных превращений и в конечном итоге выделение газообразного хлора [89, 292]. С целью снижения лишних энергозатрат авторы [308-310] предложили ввести в растворы CuCl₂ железохлоридный компонент и оптимизировать раствор по трем его составляющим. При совместном присутствии в растворе CuCl₂ и FeCl₃ эффективность регенерации Обнаруженное явление было положено повышается. В OCHOBV одновременной разработки циклов травления С непрерывной регенерацией [311, 312]. Создание подобного комплекса экономически оправдано лишь при глубоком истощении раствора.

Электролиз медноаммиачных растворов может происходить в снабженных диафрагмой [313-317], электролизерах, при этом плотность раствора в катодном отделении выше, чем в анодном и должна составлять 1,2 г см⁻³ [313]. Для предотвращения выделения хлора в анодном отделении применяют специальный графит и малые анодные плотности тока [316]. Однако ряд авторов электролитическая регенерация подчеркивает. ЧТО случае В аммиачных растворов эффективна и без разделения электродных пространств, как для ОТР [89, 292, 286, 318], так и для промывных аммиачных вод [319, 320].

отработанных Для обезвреживания медных травителей И извлечения меди часто используется метод контактного обмена OTP (цементация). Осаждение меди из осуществляется более активными металлами – железом [321-326], цинком [327-329], оловом [330] или алюминием [331] (в последнем случае из щелочных современном предпринимаются Ha растворов). этапе попытки повышения эффективности контактного обмена за счет снижения расхода железа, увеличения скорости реакции, улучшения качества меди. В основу положены исследования выделяемой кинетики процесса. Опыт показал [332], что цементация как гетерогенная реакция протекает согласно закономерностям первого порядка, поэтому для ее
описания применима формула Богуски

$$k = \frac{V}{S \cdot \tau} \quad \ln \frac{C_0}{C}, \tag{1.40}$$

где *k* – константа скорости реакции;

V-объем раствора;

S – поверхность железного осадителя;

С₀, С – концентрации меди начальная и в момент т.

кДж∙моль⁻¹ Значение энергии активации 20.8 [333] И Левича применимость уравнения К реакции осаждения меди данной гетерогенной реакции свидетельствуют о протекании В диффузионной области. Наблюдения за состоянием выделяемого осадка меди путем препарирования под микроскопом отдельных частиц в различных стадиях реакции показали [334], что анодный и катодный процессы цементации строго разделены в пространстве – разряд ионов меди протекает лишь на наружной поверхности, а растворение железа – внутри полости осадка, полученного контактным способом.

Анализируя кинетические данные контактного выделения меди на железе в интерпретации различных авторов, можно сделать вывод, что в каждом конкретном случае необходимо знать границы ускоряющего действия различных факторов. Так, например, при слишком высокой температуре возрастает сверхэквивалентный расход железа; в растворах с низким pH скорость падает в результате выделения водорода [332]; добавка хлорид-ионов благоприятствует процессу цементации [333]; присутствие индифферентных ионов щелочных металлов меняет структуру осадков меди: из рыхлых они становятся более плотными и розовыми [334]. Повышение дисперсности железа, без сомнения, уменьшает его расход, облегчает протекание цементации [335]. Для утилизации ОТР медь обычно выделяют на железной стружке с последующей кристаллизацией раствора солей железа [321-324, 332].

Интересен способ регенерации [336], сочетающий электрохимические процессы и контактное выделение меди. В электролизере с разделенными пространствами в катодном отделении получают высокодисперсный порошок железа, а в анодном – окисляют Fe (II) до Fe (III). Медь удаляют цементацией на образующемся порошке железа, после чего раствор в определенных пропорциях поступает в отделения электролизера.

Своеобразной комбинацией химических и электрохимических методов является регенерация растворов H₂O₂, представленная в работе [337]. Первоначально медь удаляется электролизом, а затем – контактным вытеснением на стальных пластинах.

Из современных электрохимических методов можно отметить [338, 339], пригодные как для соляно-, так и для сернокислых растворов, содержащих H_2O_2 . Метод, описанный в работе [339], может использоваться для регенерации растворов на основе (NH₄)₂S₂O₈.

Электрохимическая регенерация персульфатных травильных растворов практически никогда не бывает полной. Ее малая эффективность обусловлена тем, что при пропускании раствора пространство на катодное катоде в первую через очередь $S_2O_8^2$ -ионы. Ha восстанавливаются аноде же они ΜΟΓΥΤ образоваться параллельно с выделением кислорода только в случае температур (≤20°C) электродах низких на С высоким перенапряжением кислорода (Pt) [292, 340]. Обычной процедурой при электрохимической регенерации растворов (NH₄)₂S₂O₈ является первоначальная катодная обработка раствора с выделением меди и восстановлением $S_2O_8^2$ - ионов до SO_4^2 , после чего раствор переводят в анодное отделение для образования персульфата аммония [341-343].

Таким образом, на основании анализа методов переработки ОТР, установлено, что электрохимические методы регенерации являются наиболее эффективными и производительными. Современные установки травления и регенерации позволяют полностью согласовать составы травильных растворов с режимами процессов регенерации снизить дисбаланс протекающих процессов травления и регенерации. Как недостаток следует отметить потребность в постоянном отсосе анодных газов, необходимость в холодильной машине для охлаждения растворов перед электролизером, нестойкость мембран и другие.

2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОСВЯЗАННЫХ СИСТЕМ МЕТАЛЛ – КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОИОНОВ В РАСТВОРЕ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

2.1. Методы исследования процессов электрохимического растворения меди и ее сплавов и комплексообразования в растворе

Так как поставленные в работе задачи требуют изучения процессов, протекающих как в объеме раствора, так И на поверхности металлического электрода в широком диапазоне поляризации, соответственно были выбраны анодной то И экспериментальные методы. Для процессов ионизации меди и фазообразования выбраны поверхностного были методы (ВДЭ), вращающегося дискового электрода ВДЭК, рентгенографический электрохимические, электронной И микроскопии.

С целью установления механизма ионизации меди проведены многочисленные эксперименты по определению вида зависимостей скорости растворения меди от различных факторов: скорости вращения ВДЭ, концентрации растворов, потенциала медного электрода и других. Из них можно получить первоначальные сведения о характере растворения Си. На рис. 2.1 представлена зависимость скорости ионизации меди в растворах FeCl₃ от величины потенциала и скорости вращения ВДЭ. При $\omega = 0$ об с⁻¹ скорости растворения меди в 1,0 моль π^{-1} FeCl₃ (кривая 1) зависит от потенциала в области от -0,15 до 1,0 В, что свидетельствует о протекании растворения меди по электрохимическому механизму. Подобная зависимость сохраняется и в области стационарного потенциала, отражая тот факт, что травление меди имеет электрохимическую природу. В области E > 1,0 В скорость растворения Си не зависит от потенциала, однако это не может служить абсолютным критерием растворения по химическому механизму. В случае последнего скорость растворения, измеренная гравиметрически, должна быть больше скорости, рассчитанной по плотности анодного тока, чего не наблюдается. Скорости растворения, определенные двумя методами, имеют одинаковую величину по всей области потенциалов.



Рис. 2.1. Зависимость скорости растворения меди от потенциала в 1,0 моль \cdot л⁻¹ FeCl₃ при скоростях вращения дискового электрода ω , об \cdot с⁻¹: 1–0; 2–40; 3 – 50; 4 – 70

Независимость скорости растворения меди от E в области выше 1,0 В можно объяснить усиливающимся экранированием электрода по мере накопления малорастворимого CuCl. Возрастание скорости растворения меди за счет анодного растворения CuCl наблюдается в области положительных потенциалов, не указанной на рис. 2.1.

При постепенном увеличении ω до 70 об \cdot с⁻¹ (кривые 2 – 4, рис. 2.1) v, E – зависимость приобретает S-образный вид: в области потенциалов от – 1,0 до 1,0 В скорость растворения меди мало зависит от E. При E > 1,0 В скорость резко возрастает; при E < 1,0 В действует эффект катодной защиты. Наклон участка от – 1,0 до 1,0 В уменьшается с ростом ω . При $\omega = 70$ об \cdot с⁻¹ скорость практически не зависит от E. Иначе говоря, проявляющаяся с ростом ω независимость скорости растворения меди от E обусловливается экранированием электрода хлоридом меди (I), несмотря на интенсивное вращение и вероятное снятие рыхлой части осадка СuCl с поверхности. Однако с ростом ω пассивация электрода уменьшается, о чем свидетельствует увеличение v (кривые 2 – 4, рис. 2.1). Вероятно, растворение меди протекает через поры и трещины слоя CuCl.

значений скорости, рассчитанных Сравнение ПО данным гравиметрии и по анодному току для условий $\omega = 70$ об \cdot c⁻¹, показало Однако превышение $v_{\text{грав}}$. ЭТОТ некоторое факт не является доказательством преобладания химического механизма растворения. Из представленных первичных данных можно предположить, что, вероятно, растворение меди протекает по двум параллельным путям: электрохимическому и химическому. Последний путь приводит к пассивации поверхности меди.

2.1.1. Поляризационные измерения при изучении ионизации меди и ее сплавов и процессов поверхностного фазообразования. Нами использован комплексный подход, когда параллельно с измерением скорости электрохимической реакции потенциостатических независимым методом В **VCЛОВИЯХ** устанавливали значение определенного параметра, либо проводили микроскопические съемки состояния поверхности металла при различных В сочетании потенциалах И др. С основными электрохимическими методами применяли методы ВДЭ и ВДЭК, изучении кинетики при практикуется что широко анодного растворения металлов и их сплавов. Данные методы постоянно совершенствуются. Одной из последних модификаций ВДЭК можно назвать вариант с двумя кольцами, представленный в работе Метод ВДЭ показал эффективность для исследования [344]. механизма электродных реакций при растворении меди. Как известно, если лимитирующей стадией является диффузия, то измеренного вращающемся зависимость тока, на дисковом электроде, от $\sqrt{\omega}$ должна быть прямолинейной и проходить через начало координат. При диффузионных ограничениях скорость всего процесса определяли гравиметрическим методом, отдельные же парциальные реакции исследовали на ВДЭ с наложением внешнего тока.

Метод ВДЭК использовался для определения промежуточных соединений, образующихся при многостадийной ионизации меди, исследовании пассивации, при ee также при изучении а закономерностей растворения медных сплавов. Данный метод дает определить скорости растворения возможность истинные времени сплавов любой момент без компонентов В

предварительного накопления ионов в растворе. При этом диск изготавливался из латуни, а кольцо – из меди. При анодном растворении диска в гальваностатических условиях ионы меди восстанавливались (либо окислялись) на кольце при потенциалах, предельному току. По величине отвечающих ЭТОГО тока, исправленного с учетом коэффициента конвективного переноса, растворения рассчитывались парциальные токи Cu И Zn. этого метода для изучения анодного растворения Применение латуни Л-62 в хлорид-содержащих растворах позволило сделать вывод об устойчивости режимов селективного и равномерного растворения сплава в определенных интервалах токов.

Рассмотрим более подробно отдельные результаты, полученные при использовании методов ВДЭ и ВДЭК. Анодные поляризационные кривые, полученные при линейной развертке медном ВДЭК в растворах НСІ различной потенциала на концентрации, имеют два основных участка: в области низких растворения участок активного тафелевским потенциалов С наклоном ≈ 70 мВ и участок предельного тока при высокой анодной поляризации. Как известно [345], скорость анодного растворения меди и ее сплавов зависит от условий перемешивания раствора. Наши результаты подтвердили это. Как в тафелевской области, так и в области предельного тока величина *j* определялась скоростью вращения Си-электрода. Аналогичная ситуация может наблюдаться тогда, когда механизм растворения контролируется диффузией и реакционной кинетикой. Подобную смешанную кинетику мы проанализировали при помощи графиков 1/j, $1/\sqrt{\omega}$ (рис. 2.2 – 2.6), представляющих линейные зависимости. Из рис. 2.2 видно, что наклон 1/j, $1/\sqrt{\omega}$ - прямых уменьшается с ростом анодного потенциала. Все прямые не проходят через начало координат. Результаты по изучению участка предельного тока приведены на рис. 2.3. В логарифмическом виде зависимости величин *j*_{пред} и $\frac{dy}{d\omega^{-1/2}}$ от *E* представлены на рис. 2.4. Наклон lg $j_{\text{пред.}}$, *E*-прямой

имеет значение 90 мВ, в то время как наклон $\lg \frac{dj^{-1}}{d\omega^{-1/2}}$, *E* равен – 69 мВ. Таким образом, характер зависимостей 1/j, $1/\sqrt{\omega}$ для разных

областей потенциала приводит к мысли, что в тафелевской области анодное растворение меди лимитируется диффузионно и кинетически, а в области предельного тока только диффузионно.

Использование ВДЭК помогло определить линейный характер зависимости j_{κ} , $1/\sqrt{\omega}$ (рис. 2.5, 2.6), прямые рис. 2.5 проходят через начало координат. Пропорциональность j_{κ} потоку хлоридных комплексов Cu (I), может отражать тот факт, что скорость потока CuCl_i^{1-j} определяется диффузией.



Рис. 2.2. Зависимость 1/j от $1/\sqrt{\omega}$ для меди при потенциалах, B:1–0,1; 2–0,11; 3-0,12; 4 – 0,13; 5 – 0,16 (Раствор 0,5 моль·л⁻¹ HCl, то же для рис. 2.3 – 2.6)



Рис. 2.3. Зависимость $1/j_{пред.}$ от $1/\sqrt{\omega}$ для меди при 0,26 В



Рис. 2.4. Зависимость $\lg j_{пред.}$ и наклонов рис. 2.2 от потенциала медного электрода



Рис. 2.5. Зависимость $1/j_{\kappa}$ от $1/\sqrt{\omega}$ для меди при $E_{\kappa} = 0.85$ В и $E_{\pi} = 0.26$ В

В области высоких анодных потенциалов на медном диске возможно образование ионов Cu^{2+} , которые фиксировались на кольце при его потенциале $E_{\kappa} = 0,14$ В. Зависимость $j_{\kappa}, 1/\sqrt{\omega}$ представлена на рис. 2.6. Важно отметить, что характер этой зависимости не отвечает конвективному массопереносу ионов Cu^{2+} .

Метод ВДЭК использовался при исследовании границы медь – раствор при переходе металла в пассивное состояние. Сопоставляя поляризационные кривые, измеренные одновременно на диске и кольце (рис. 2.7), можно отметить, что при небольшой поляризации анода ($\Delta E = 0,04$ В) наблюдается соответствие между токами диска (кривая 1) и кольца (кривая 2), которое при отсутствии пассивации может быть представлено в виде уравнения

$$j_{\rm d} = \frac{j_{\rm \kappa}}{N},\tag{2.1}$$

где *N* – коэффициент эффективности кольца.



Рис. 2.6. Зависимость $1/j_{\kappa}$ от $1/\sqrt{\omega}$ для меди при $E_{\kappa} = 0,14$ В и $E_{\pi} = 0,34$ В



Рис. 2.7. Поляризационные кривые для меди на диске – 1 и на кольце – 2 в растворе 0,1 моль \cdot л⁻¹ KCl + 0,1 моль \cdot л⁻¹ HCl (pH 2) при ω = 20 об \cdot с⁻¹

С ростом поляризации j_{α} начинает превышать j_{κ} . Нарушение

предположить. ЭТОГО соответствия позволяет ЧТО все не образовавшиеся в результате ионизации комплексы переходят в раствор. По всей вероятности, та часть анодного тока, которая не зафиксирована на кольце, тратится на образование пассивной пленки CuCl. Причем, чем больше разность между токами, тем быстрее осуществляется пассивация медного диска. Кроме того, если при достижении диском $E_{\text{пас}}$ продолжать его поляризовать, то при отключении тока поляризации ток на кольце некоторое время сохраняется. В этом случае количество электричества, рассчитанное по формуле

$$Q = \left(j_{\pi} - \frac{j_{\kappa}}{N}\right) \cdot \tau = \text{const}, \qquad (2.2)$$

где т – время поляризации соответствует количеству электричества, прошедшему через кольцо после снятия поляризации диска.

Следовательно, возникающая разность между токами диска и кольца свидетельствует о начале развития пассивации. Причем линейный участок (совпадение кривых 1 и 2, рис. 2.7) отвечает области активного анодного растворения Сu, а начало второго совпадает с переходом в пассивное состояние. Таким образом, по нарушению соответствия между токами диска и кольца можно судить о начале перехода металла в пассивное состояние.

Подтверждением того, что в области активного растворения меди осуществляется электрохимический механизм ионизации меди без присутствия пленки CuCl на поверхности являются наклоны соответствующих участков *j*, *E* – кривых. Для кислых растворов FeCl₃ и CuCl₂ и аммиачных растворов CuCl₂ отношение $\frac{dE}{d \ln j}$ изменялось в интервале от 40 до 130 мВ в зависимости от скорости вращения ВДЭ (от 78 до 0 об \cdot с⁻¹).

Все электрохимические измерения проводились на потенциостате ПИ-50-1.1. с программатором ПР-8. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, вспомогательным – платиновый. Перед измерениями Рt-электрод в течение 2 минут декапировали в концентрированной азотной кислоте, после чего тщательно промывали. Все значения *E* в работе приведены

относительно водородного электрода. Осцилляции тока и потенциала регистрировались на осциллографе С1-83.

поддержания потенциала Точность при работе В потенциостатическом режиме определялась техническими данными $\pm 3.10^{-3}$ именно Погрешность B. потенциостата, a самого установления поляризующего тока составляла ± 2 %. Измерения 25±0,1°C, кроме проводили при оговоренных случаев. Термостатирование осуществляли при помощи термостата УТ-15 У 42. Рабочая ячейка была снабжена «рубашкой», через которую жидкость прокачивалась термостата. постоянно ИЗ Опыты проводили при закрытой крышке, оснащенной держателями для Капилляр Луггина-Габера электродов. подводили к самой поверхности рабочего электрода. Объем раствора во всех опытах составлял 150 мл. Деаэрация растворов в отдельных экспериментах проводилась продуванием азота.

Была выбрана стандартная исходная обработка поверхности электрода, заключающаяся в механической зачистке и шлифовке, обезжиривании, химической полировке в растворе Н₃РО₄. Так как в происходить местный процессе зачистки может разогрев поверхности меди и ее окисление, то в некоторых, оговоренных ниже, эспериментах проводили катодное восстановление в рабочем гальваностатических осуществлялось растворе. Оно В ИЛИ потенциостатических условиях. В последнем случае потенциал выбирался на 100 200 отрицательнее _ мΒ восстановления коррозионного, области. находящегося В активной Продолжительность выдержки чтобы была минимальной, результаты процесса не влияли на поведение электрода. В отдельных опытах проводили дополнительную электрополировку поверхности медного электрода в растворе Н₃РО₄. Потенциал электрополировки был равен 1,2 – 1,6 В. Сравнение результатов, полученных при химической и электрохимической полировке, показало их идентичность, в связи с чем в дальнейшем мы ограничились только химической полировкой.

Поляризационные кривые снимали при линейной развертке потенциала из катодной области без предварительной выдержки медных электродов при свободной коррозии. Для циклических вольтамперограмм были выбраны следующие режимы:

последовательное сканирование потенциала между определенными катодными и анодными его значениями; треугольная развертка Е от увеличивающегося фиксированного катодного значения ЛО значения $E_{\rm a}$; изменение скорости развертки E от 10^{-3} до 10^{-1} В \cdot с⁻¹; варьирование скорости вращения медного электрода от 0 до 90 об · с⁻¹. Работа в первом режиме электрохимической тренировки способствовала воспроизводимости повышению результатов измерений за счет изменения состояния поверхности электродов и повышения электрохимической активности меди. Помимо этого потенциостатической использовали прием стандартизации поверхности, что важно при измерениях в пассивной области. Для этого рабочие электроды выдерживали определенное время при анодном потенциале пассивной области, в результате чего в исходном состоянии их поверхности покрывались одинаковым «стандартным» пассивным слоем, имеющим фиксированную толщину, идентичные химические и полупроводниковые свойства. Другие конкретные режимы снятия цикловольтамперограмм оговорены в тексте.

Нестационарные зависимости скорости электродных реакций потенциала дают возможность получить расширенную OT информацию о механизме процесса. Так, с их помощью можно избежать влияния диффузии в растворе. На рис. 2.8 представлены анодные поляризационные кривые для меди, полученные при разных скоростях развертки потенциала (S). При медленных измерениях скорость ионизации меди возрастает с увеличением вращения дискового электрода, что скорости является свидетельством диффузионных ограничений (кривые 1, 2 рис. 2.8). При увеличении S (кривая 3) диффузионные процессы за время измерений не успевали произойти, то есть на скорости процесса не могли сказаться различия толщины диффузионного слоя при разных скоростях вращения ВДЭ.

По нестационарным зависимостям определялись некоторые стационарные параметры. Это требовало совпадения измеряемых нестационарных токов со скоростью ионизации меди. Таким стационарным параметром являлся потенциал пассивации. Его



Рис. 2.8. Анодные поляризационные кривые для меди в растворе, моль· π^{-1} 0,05 CuCl₂ + 1,0 HCl при скорости развертки потенциала, B·c⁻¹: 1, 2 - 2· 10⁻⁵ (по ступеням); 3 – 6,66·10⁻². Скорость вращения электрода, об·с⁻¹: 1, 3 – 0; 2, 3 - 78

значение не изменялось в зависимости от *S* в растворах CuCl₂. Так, например, в 0,25 моль \cdot л⁻¹ растворе CuCl₂ $E_{\text{пас}} = 0,25$ В. Однако для медноаммиачных растворов значение $E_{\text{пас}}$ менялось при варьировании *S*. Подробно соответствующие данные обсуждаются в разделе 3. При нестационарных измерениях не удалось фиксировать медленно протекающие процессы: разрыхления поверхностных соединений, модифицирования их структуры и др.

Использовались также методы хроноамперо- и хронопотенциометрии. В случае хроноамперометрических измерений вначале поддерживали такой потенциал, при котором растворение исключено, затем E резко увеличивали до значений, отвечающих ионизации меди, либо одного из компонентов ее сплавов и фиксировали j, τ – кривые. Для определения парциальных токов растворения компонентов сплавов применяли химические методы анализа раствора, либо ВДЭК.

Применение метода хронопотенциометрии включало снятие E, τ -кривых при определенной величине анодного тока и регистрацию кривых спада потенциала после выключения анодной поляризации.

Гальваностатический метод позволил установить среднюю валентность ионизирующейся меди (\bar{n}_{Cu}). Ее определяли по потерям массы медного электрода (Δm) при анодном растворении и

$$\overline{n}_{\rm Cu} = \frac{I\tau \cdot 64}{F \cdot \Delta m},\tag{2.3}$$

где 64 – атомная масса меди.

В зависимости от величины *j* средняя валентность меняется (рис. 2.9), а именно: с ростом *j* происходит уменьшение \overline{n}_{Cu} . Ее минимальное значение 1,2 достигается при $j \ge 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$.

Кроме того, средняя валентность может быть определена по углу наклона прямой, построенной в координатах потери массы медного электрода – количество электричества (Q) при проведении эксперимента в гальваностатических условиях (в нашем случае $j = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$), то есть как производная по уравнению

$$\frac{M}{\overline{n}_{\rm Cu}} = \frac{\mathrm{d}\Delta m}{\mathrm{d}Q}.$$
(2.4)

Полученные результаты, представленные на рис. 2.10, показывают наличие двух участков, на первом из которых \overline{n}_{Cu} =1,59, а на втором - \overline{n}_{Cu} =1,22. То есть с увеличением количества пропущенного электричества средняя валентность снижается,







Рис. 2.10. Зависимость потерь массы медного электрода от количества электричества при $j = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$. Электролит - 0,1 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ HCl, $\omega = 74$ об $\cdot \text{c}^{-1}$

достигая значения, полученного первым методом. Аналогичные результаты в эксперименте при $j = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$.

Возможность электрохимических реакций с участием пассивных соединений CuCl, Cu₂O и других на меди обусловили применение кулонометрического метода. Измеряли количество электричества, затраченное на восстановление поверхностных пленок. Для этого медный электрод предварительно выдерживали при постоянном стабилизации количества фазовой потенциале ДО пленки на поверхности, после чего проводили восстановление вещества в гальвано -, в потенциостатических условиях, либо при развертке потенциала. В последнем случае S выбирали высокой, чтобы количество изучаемого вещества не успело измениться за счет других (саморастворения процессов электролите), кроме В электрохимической реакции. Площадь области пика тока В фазового слоя равна восстановления затраченному количеству электричества представляет собой величину катодного И ИЛИ анодного заряда соответственно при восстановлении или образовании поверхностного соединения.

2.1.2. Исследование состава, свойств и модификации поверхностных малорастворимых соединений на меди. Фазовые поверхностные пленки, образующиеся на меди и ее сплавах при анодном растворении, изучались методами рентгенографии, электронной микроскопии и радиоактивных индикаторов.

Рентгенофазовый анализ параметрам позволил ПО кристаллической решетки выявить наличие определенных фаз. представление Ланный метод дал 0 качественном составе пассивирующих слоев, так как по интенсивности спектральных линий на фотопленке можно сделать лишь относительный вывод о количестве той или иной фазы, что отражено в тексте понятиями «мало» и «много». Использовался рентгенофазовый метод Дебая-Шерера. Поликристаллический образец помещался на пути медного отфильтрованного излучения ($\lambda_{Cu-K\alpha} = 1,54175$ A°) в камеру DSK Рентгенографирование установки каждого УСР-20. образца дублировалось при и без вращения, на медных шлифах и на поверхности электрода спрессованных удаленных c И сформированных с помощью клея БФ осадках. Идентификация соединений проводилась при помощи базы данных JCPDS [346]. Снимались также дифрактограммы на дифрактометре «Siemens D-500».

рентгенофазового метода C помощью была установлена природа поверхностных соединений на меди и медных сплавах в различного состава. Показано, растворах что основными пассивирующими фазами на меди в растворах CuCl₂ и FeCl₃ являются CuCl и Cu₂O, помимо них обнаружены твердые растворы CuCl, coctab которых точно не установлен. В на основе медноаммиачных растворах на меди формируются CuCl, Cu₂O, CuO, CuCl₂·3Cu(OH)₂ (или Cu₂(OH)₃Cl), CuCl₂·2NH₄Cl·2H₂O, a также ряд неидентифицированных фаз, среди которых кубическая фаза с параметром решетки 0,603 нм. В зависимости от условий (концентрации растворов, анодного потенциала и др.) преобладали те или другие соединения. Таким образом, стало возможным установить условия получения фунгицида хлороксида Cu (II) (Cu₂(OH)₃Cl) при анодной поляризации металла.

Для сплавов меди выявлены следующие соединения. Медноникелевые сплавы покрываются NiO в аммиачной и CuCl – в хлорид-содержащей среде. Латунь (Л-62) пассивируется CuCl в солянокислой водной среде и ZnO с малым количеством CuCl и CuOH – в хлорид-содержащем водно-ацетонитрильном растворе. Для железо-медных сплавов в щелочной среде обнаружен ряд соединений: Cu₂O, CuOH, Cu(OH)₂, Fe(OH)₂ и примесь Fe(OH)₃, три из которых образуются в области высоких положительных поляризаций. То есть, установлена возможность анодного синтеза сырья для моноферрита меди CuFe₂O₄. Рентгенофазовый анализ позволил установить области селективного растворения сплавов по преобладанию в поверхностном слое менее активного компонента.

Для установления природы соединений меди проводился также расчет структуры по дифракции электронов с использованием электронного микроскопа ЭМВ-100 БР. В частности, было доказано, что в области высоких анодных потенциалов на меди в растворах CuCl₂ с добавлением NaCl формируется слой CuCl₂, а не CuCl₂·2H₂O, как следовало из некоторых литературных источников. Расчетные данные представлены в таблице А.4. При расчете использовались данные из работы [347].

С целью обнаружения модификаций пассивирующих фаз методы растровой электронной микроскопии использовали И индикаторов. Полученные РЭМ-100У радиоактивных на 4500 раз) микрофотографии (увеличение в поверхности меди определенных экспериментальных условиях доказали. что В происходит видоизменение структуры пассивирующих осадков, а именно: изменение размеров кристаллов, разрыхление слоя, либо уплотнение. В зависимости природы химического его OT соединения эти процессы имели разную направленность.

3 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ В КИСЛЫХ И АММИАЧНЫХ ХЛОРИД-СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ

3.1. Механизм электрохимического растворения меди в кислых хлорид-содержащих растворах

С помощью поляризационных измерений можно достаточно точно определить механизм растворения металлической фазы при изменяющихся значениях ee потенциала. По форме кривой полученным электрохимическим поляризационной И характеристикам можно составить представление о кинетике и механизме растворения металла. Представленные в пункте 2.1.1 результаты исследования электрохимического растворения меди в растворах HCl различной концентрации с помощью ВДЭК и потенциодинамического метода показали, что на *j*, *E* – кривых существует две основные области: активного растворения и участок предельного тока, для которых должны существенно различаться механизмы ионизации меди. Рассмотрим основные процессы, протекающие в каждой из указанных областей, и соответствующие им кинетические уравнения.

В области активного растворения происходит ионизация меди до однозарядного состояния [40-42]. Причем в зависимости от концентрации Cl⁻ионов возможны различные продукты ионизации. При C_{Cl} < 1,0 моль \cdot π^{-1} протекает формирование частиц CuCl, адсорбирующихся на поверхности меди. Начальная стадия электроадсорбции выражается как

$$Cu + Cl^{-} - e \xrightarrow[k_{-1}]{k_{-1}} CuCl_{adc}.$$
 (3.1)

Скорость электрохимической реакции может быть определена по уравнению

$$\frac{j_1}{F} = k_1 C_2(0) \cdot (1 - \Theta) - k_{-1}\Theta, \qquad (3.2)$$

где Θ – доля площади поверхности медного электрода, покрытая

адсорбционным слоем CuCl_{адс};

 $C_2(0)$ – концентрация Cl⁻ионов у поверхности меди. Константы скорости электрохимических реакций k_1 и k_{-1} зависят от величины анодного потенциала. Первый член правой части уравнения (3.2) представляет собой анодную, а второй – катодную составляющую.

Адсорбционный слой CuCl растворяется в избытке Clлигандов с образованием анионных комплексов Cu (I), чаще всего $CuCl_2^-$ [48-57], что можно выразить уравнением

$$\operatorname{CuCl}_{a,dc} + \operatorname{Cl}^{-} \xrightarrow[k_{-2}]{k_{-2}} \operatorname{CuCl}_{2}^{-} . \tag{3.3}$$

Скорость образования CuCl_{адс} в итоге определяется по уравнению материального баланса

$$\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\tau} = \frac{j_1}{F} - k_2 C_2(0)\Theta + k_{-2} C_1(0), \qquad (3.4)$$

где $C_1(0)$ – концентрация $CuCl_2^-$ в слое раствора у поверхности электрода. Слагаемые правой части уравнения (3.4) отражают суммарную скорость образования $CuCl_{adc}$ по уравнениям (3.1) и (3.3).

Упрощенная модель процессов переноса, происходящих при активном растворении меди, приведена на рис. 3.1 (а). Концентрационный градиент CuCl₂⁻ определяется конвективной диффузией

$$\frac{dC_1}{d\tau} = D_1 \frac{d^2 C_1}{dx^2} - v_x \frac{dC_1}{dx}, x > 0.$$
 (3.5)

Координата х берет свое начало от поверхности медного электрода. Уравнение (3.5) подчиняется следующим граничным условиям

$$\mathbf{x} = 0 \qquad N_1(0) = k_2 \Theta \cdot C_2(0) - k_{-2} C_1(0), \qquad (3.6)$$

$$\mathbf{x} = \infty \qquad C_1(\infty) = 0, \tag{3.7}$$



a Рис. 3.1. Схематическая диаграмма диффузионных процессов, происходящих в области: а – активного растворения меди; б – предельного тока. δ – толщина диффузионного слоя; δ_{пл} – толщина фазовой пленки

где N_1 – поток CuCl $_2^-$ - комплексов.

Если предположить, что Θ достаточно мала, тогда 1 – $\Theta \approx 1$. Концентрационный градиент СІ-ионов практически исчезает, то есть $C_2(0) = C_2$, где C_2 – концентрация Cl⁻-ионов в объеме раствора. Тогда уравнение (3.2) можно преобразовать

$$\frac{j_1}{F} = k_1 C_2 - k_{-1} \Theta.$$
(3.8)

б

Концентрационный градиент $CuCl_2^-$ задается уравнением (4.5) и граничными условиями по уравнениям (3.6) и (3.7). Решив уравнение (3.5) и 3.4) для Θ и подставив полученные выражения в уравнение (3.8), получим

$$\frac{F}{j} = \frac{1}{k_1 C_2} + \frac{k_{-1}}{k_1 k_2 C_2^2} + \frac{k_{-1} k_{-2}}{k_1 k_2 C_2^2} \cdot \frac{\delta}{D_1'},$$
(3.9)

где $\delta = 1,805 D_1$ ' ^{1/3} · $\upsilon^{1/6}$ · $\omega^{-\frac{1}{2}}$ - толщина диффузионного слоя на ВДЭК.

Так как $k_1 = k_1' \exp\left\{-(1-\alpha) \cdot \frac{FE}{RT}\right\}$, то уравнение (3.9) можно

преобразовать до

$$\frac{F}{j} = \frac{1}{k_1' C_2 \exp\left(\frac{\alpha F E}{RT}\right)} + \frac{k_{-1}'}{k_1' k_2 C_2^2 \exp\left(\frac{F E}{RT}\right)} + \frac{k_{-1}' k_{-2} t \omega^{-1/2}}{k_1' k_2 C_2^2 \exp\left(\frac{F E}{RT}\right)}, \quad (3.10)$$

где $t = 1,805D_1^{\prime -2/3} \cdot \upsilon^{1/6}$, υ – вязкость раствора; $\alpha = \frac{\mathrm{dln}j_k}{\mathrm{d}\eta} \cdot \frac{RT}{nF}$

Рис. 2.2 и 2.4 подтверждают соответствие уравнения (3.10) особенностям изучаемой реакции. Согласно рис. 2.4 наклон $dj^{-1/2}$ $d\omega^{-1/2}$ пропорционален $C_{\text{Cl}}^{-1,92}$ и имеет зависимость от потенциала, а именно наклон прямой в координатах $\lg(dj^{-1}/d\omega^{-\frac{1}{2}}) - E$ равен – 69 мВ. Оба эти значения соответствуют полученным по уравнению (3.10): C_{Cl}^{-2} и наклон – 60 мВ.

Согласно рис. 2.4 наклон $\frac{dE}{dlgj_{npeq}} = 90$ мВ. Уравнение (3.10)

определяет, что $j_{\text{пред}}$ пропорционален C_{Cl}^{-x} , где x = 1 - 2, $\frac{\text{d}E}{\text{dlg}j_{\text{пред}}} = 60$

– 120 мВ. Следовательно, уравнение (3.10) удовлетворительно описывает кинетику растворения меди при активном растворении.

В области потенциалов *j*, *E* – кривых, где достигаются предельные токи, на медном электроде осаждается пористый слой CuCl. Контролирующей скорость реакцией является перенос Clионов к реагирующей поверхности [49 - 54]. Изменился вид частиц, перенос которых замедлен и направление их диффузии, отсюда необходимо ожидать И ИНОГО ионизации механизма меди. Недостаточный СГ-ионов ПОДВОД К поверхности меди не образования $\operatorname{CuCl}_{2}^{-}$. обеспечивает анионных комплексов Образующийся CuCl имеет низкую растворимость и осаждается в виде пористой кристаллической фазы на меди. Этому предшествует адсорбция частиц CuCl. То есть можно предположить, что реакция (3.1) протекает преимущественно в прямом направлении. При этом

уравнение (3.2) преобразуется до

$$\frac{j_1}{F} = k_1 C_2(0) \cdot (1 - \Theta). \tag{3.11}$$

Вслед за адсорбцией CuCl следует его осаждение в виде более толстого слоя

$$\operatorname{CuCl}_{\operatorname{adc}} \xrightarrow{k_3} \operatorname{CuCl}.$$
 (3.12)

Так как пленка CuCl обладает низкой проводимостью, то электрохимическая реакция может протекать только на участках меди, не покрытых CuCl.

Пористый слой может растворяться за счет химической реакции

$$\operatorname{CuCl} + \operatorname{Cl}^{-} \xrightarrow{k_{4}} \operatorname{CuCl}_{2}^{-} . \tag{3.13}$$

В этой области потенциалов зарегистрированы ионы Cu²⁺, образующиеся в результате последовательности реакций

$$\operatorname{CuCl}_{a,c} \xleftarrow{k_{5}}{k_{-5}} \operatorname{Cu}_{a,c}^{+} + \operatorname{Cl}^{-}, \qquad (3.14)$$

$$\operatorname{Cu}_{\operatorname{adc}}^{+} - e \xrightarrow{k_{6}} \operatorname{Cu}^{2+}.$$
 (3.15)

Скорость электрохимической реакции (4.15) равна

$$\frac{j_2}{F} = k_6 \Gamma, \qquad (3.16)$$

где Г – доля площади поверхности меди, покрытая Cu⁺_{адс}. Записывая таким образом уравнение (3.16), мы предполагаем, что реакция (3.15) протекает преимущественно в прямом направлении, катодная составляющая тока пренебрежимо мала.

С учетом уравнений (3.12) и (3.14) скорость образования CuCl_{адс} подчиняется материальному балансу

$$\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\tau} = \frac{\mathrm{j}_1}{F} - k_3 \Theta - k_5 \Theta + k_{-5} \Gamma C_2(0) \,. \tag{3.17}$$

Члены правой части этого уравнения представляют суммарное образование CuCl_{адс} с учетом реакций (3.1), (3.12) и (3.14).

Формирование и растворение пористого слоя задается материальным балансом

$$\rho_{\rm CuCl}(1-\varepsilon)\frac{d\delta_{\rm III}}{d\tau} = k_3\Theta - k_4C_{\rm B} + k_{-4}C_1'(0), \qquad (3.18)$$

где є – пористость;

ρ_{CuCl} – молярная плотность кристаллического слоя CuCl. Первый член правой части выражения (3.18) 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 Cu⁺_{адс} представляет

$$\frac{\mathrm{d}\Gamma}{\mathrm{d}\tau} = k_5 \Theta - k_{-5} \Gamma C_2 - k_6 \Gamma. \qquad (3.19)$$

Два первых члена этого выражения отвечают за образование Cu⁺_{адс} по реакции (3.14), а третий – за окисление Cu⁺_{адс} по реакции (3.15).

Упрощенная модель растворения Си в области предельного тока иллюстрируется рис. 3.1 (б). Концентрация CuCl_2^- достигает насыщения внутри пор слоя CuCl, поэтому величина потока CuCl_2^- внутри пленки равна нулю или $N_1(\delta_{nn})=0$. Отсюда можно предположить, что все CuCl_2^- -ионы, регистрируемые на кольце, образуются по реакции с участием CuCl на межфазной границе пленка - раствор.

Градиент концентрации Cl⁻ионов в пористом слое определяется уравнением молекулярной диффузии

$$\frac{\mathrm{d}C_2}{\mathrm{d}\tau} = D_2 \cdot \frac{\mathrm{d}^2 C_2}{\mathrm{d}x^2}, \, \mathbf{x} > \delta_{\mathrm{n}\pi}. \tag{3.20}$$

Начало координаты х лежит на границе Cu – CuCl.

Дифференциальное уравнение (3.20) подчиняется следующим граничным условиям

x = 0
$$N_2(0) = \frac{j_1}{F} - k_5 \Theta + k_{-5} \Gamma C_2(0),$$
 (3.21)

$$\mathbf{x} = \delta_{\Pi \Pi} \qquad C_2(\delta_{\Pi \Pi}) = C_2, \tag{3.22}$$

где N_2 – поток Cl⁻ ионов; δ_{nn} – толщина слоя CuCl;

 C_2 – объемная концентрация Cl⁻ионов.

Градиент концентрации ионов CuCl₂⁻ определяется по уравнению конвективной диффузии

$$\frac{dC_{1}}{d\tau} = D_{1}' \frac{d^{2}C_{1}'}{dx'^{2}} - v_{x'} \frac{dC_{1}'}{dx'}, x' > 0.$$
(3.23)

Начало координаты х' находится на границе раздела CuCl – раствор, то есть х' = х – $\delta_{пл}$. C_1 ' - концентрация CuCl₂⁻ в растворе; D_1 ' - коэффициент диффузии CuCl₂⁻.

Граничными условиями являются

$$\mathbf{x}' = 0 \qquad N_1'(0) = k_4 C_2(\delta_{nn}) - k_{-4} C_1'(0), \qquad (3.24)$$

$$x' = \infty C_1'(\infty) = 0.$$
 (3.25)

Данная модель не учитывает таких эффектов, которые не относятся к молекулярной или конвективной диффузии, как, например, миграция в электрическом поле. В модели были также приняты следующие упрощения: молекулярная диффузия внутри пористого слоя описывается одним эффективным коэффициентом диффузии; слой CuCl однороден пористости; ПО все концентрационные изменения происходят В направлении координаты х; межфазные границы плоские и перпендикулярны оси вращения; продукты растворения не накапливаются в порах CuCl; концентрационные профили устанавливаются мгновенно.

Так как в области предельного тока образуется мало частиц $CuCl_2^-$, концентрация интермедиата $CuCl_{adc}$ может быть определена

$$\Theta = \frac{k_1 C_2(0) + k_{-5} \Gamma C_2(0)}{k_1 C_2(0) + k_3 + k_5}.$$
(3.26)

Если предположить, что k_6 мала, то Γ равно

$$\Gamma = \frac{k_5 \Theta}{k_{-5} C_2(0)}.$$
 (3.27)

Интегрирование уравнения (3.20) с учетом граничных условий (3.21) и (3.22) и уравнений для расчета Θ и Γ , соответственно (3.26) и (3.27), дает выражение для величины $C_2(0)$ в стационарных условиях

$$C_2(0) = \frac{C_2/k_1}{1/k_1 + \delta_{\pi\pi}/D_2 - C_2/k_3}.$$
(3.28)

Подставив выражения $C_2(0)$ и Θ из уравнений (3.26) – (3.28) в уравнение (3.11) и упростив его, получаем

$$\frac{j_1}{F} = \frac{C_2}{1/k_1 + \delta_{\rm nn}/D_2}.$$
(3.29)

Так как нами было сделано предположение, что ионы CuCl_2^- не образуются на поверхности меди, то разность $k_4C_2 - k_4C_1'(0)$ определяет поток CuCl_2^- от медного диска. Этот поток фиксируется как ток кольца при достижении потенциалом величины 0,85 В.

При решении уравнения (3.23) с учетом граничных условий (3.24) и (3.25) мы получаем выражение для потока $CuCl_2^-$, направленного от диска

$$N_{1}'(0) = \frac{k_{4}C_{2}D_{1}'/\delta}{D_{1}'/\delta + k_{-4}}.$$
(3.30)

Если сделать предположение, что $k_{-4} >> D_1'/\delta$, то тогда прямая зависимости $j_k^{-1} - \omega^{-\frac{1}{2}}$ должна проходить через начало координат, что подтверждается рис. 2.5.

Следовательно уравнение (3.18) преобразуется до

$$\frac{k_3 k_1 C_2(0)}{k_1 C_2(0) + k_3} - \frac{D_1 k_4 C_3}{\delta k_{-4}} = 0.$$
(3.31)

Подстановка уравнений (3.26) и (3.27) в уравнение (3.31) и решение его относительно δ_{nn} дает выражение

$$\frac{\delta_{_{\Pi\Pi}}}{D_2} = \frac{\delta \cdot k_{-4}}{D_1' k_4} - \frac{1}{k_1}.$$
(3.32)

Уравнение (3.32) показывает, что толщина пленки не зависит от концентрации СГ и должна быть пропорциональна $\omega^{-\frac{1}{2}}$. Это хорошо согласуется с нашими экспериментальными данными (рис. 3.2). Величину относительной толщины пленки CuCl $\delta_{\text{отн}}$ получали путем интегрирования j_k , τ -кривых в предположении, что пористость пленки постоянная во всех экспериментах.

Подставив уравнение (3.32) в (3.29), мы получили выражение для предельной плотности тока, включающее рассматриваемые переменные

$$\frac{j_1}{F} = \frac{D_1 C_2 k_4}{k_{-4}} = \frac{C_2 k_4 \omega^{1/2}}{\tau k_{-4}}.$$
(3.33)



Рис. 3.2. Зависимость относительной толщины пленки CuCl $\delta_{\text{отн}}$ от концентрации HCl при E = +0,25 В и $\omega = 24$ об \cdot с $^{-1}$

Соответствие данного уравнения кинетике изучаемого процесса в области предельного тока подтверждается экспериментальными данными, представленными на рис. 2.3 и 3.3.

В области потенциалов, отвечающих достижению $j_{пред}$ образуются ионы Cu²⁺. Их поток, регистрируемый на кольце при $E_{\kappa} = 0,15$ В, пропорционален $\omega^{-\frac{1}{2}}$. Вклад реакции образования Cu²⁺ в ток диска может быть рассчитан по уравнению (3.16). Решив систему из уравнений (3.16), (3.26) – (3.28) и (3.32), мы получили





выражение для тока на кольце за счет регистрации ионов Cu^{2+}

$$\frac{j_2}{F} = \frac{k_6 k_5 k_1 \tau \omega^{-1/2}}{k_{-5} k_4 C_2}.$$
(3.34)

Согласно полученному уравнению зависимость $j_k - \omega^{-\frac{1}{2}}$ должна иметь положительный наклон, что подтверждается результатами рис. 2.6.

Таким образом, показано, что анодное растворение меди протекает через формирование адсорбированного слоя CuCl. В области активного растворения интермедиаты $CuCl_{adc}$ реагируют с CГ-ионами с образованием анионных комплексов $CuCl_2^-$. Скорость определяющими стадиями являются как сама реакция, так и массоперенос $CuCl_2^-$ от поверхности меди. В области предельного тока интермедиаты $CuCl_{adc}$ служат основой для образования пористого кристаллического слоя CuCl. Лимитирующей стадией

является диффузия Cl⁻-ионов через поры поверхностного слоя.

3.2. Процессы поверхностного фазообразования на меди в растворах CuCl₂

целью устранения неопределенностей в сведениях С об электрохимическом поведении меди в кислых хлоридных растворах меди (II) и выяснения степени участия механизмов растворения -«старения» В физико-химических осаждения И процессах пассивирования нами было проведено исследование, позволяющее установить природу образующихся анодных продуктов на меди, начиная с момента погружения электрода в раствор и во время анодной поляризации, а также возможные изменения этих слоев в зависимости от условий образования [348].

Интерпретация данных опирается на корреляцию между электрохимическими, микроскопическими измерениями и данными рентгенофазового анализа.

Циклические вольтамперограммы снимали при развертке потенциала из катодной области без предварительной выдержки электродов при свободной коррозии. Обсуждение медных эксперимента результатов основывается на цикловольтамперограммах: a) последовательно СНЯТЫХ между определенными катодными и анодными потенциалами; б) С конечными анодными точками; в) с различной различными скоростью развертки потенциала от 1,67 \cdot 10⁻³ до 3,33 \cdot 10⁻² B·c⁻¹; г) при различной скорости вращения медного электрода от 0 до 74 $\mathbf{o}\mathbf{\delta} \cdot \mathbf{c}^{-1}$.

Использовались растворы, моль · π^{-1} : CuCl₂ 0,25 – 2,0; NaCl 0 – 1,5.

Данные рентгенографического исследования приведены в таблице 3.1.

Представленные на рис. 3.4 потенциодинамические кривые имеют экстремумы. В большинстве случаев два анодных пика хорошо разрешены, в последующем тексте они обозначены AI (первый анодный процесс) и AII (второй процесс). Двум анодным пикам соответствует один катодный пик - С, то есть различные анодные частицы восстанавливаются при катодном процессе

Таблица 3.1

Раствор, моль · л ⁻¹	Условия			Относительное количество вещества	
	$S \cdot 10^{-3}$, B/c	$E_{\rm c},{ m B}$	$E_{\rm a},{ m B}$	Cu	CuCl
0,25 CuCl ₂	6,67	-0,1	+0,65	много	мало
- ** -	3,33	-0,4	+0,65	много	много
- `` -	3,33	+0,05	+0,32	нет	много
- ** -	1,67	+0,05	+0,45	мало	много
0,5 CuCl ₂ +1,0 NaCl	3,33	-0,05	+1,2	мало	много
- ** -	3,33	-0,4	+0,25	много	много
(соотношение 1:1)					

Результаты рентгенофазового анализа соединений меди

одновременно. Пик С значительно смещен по оси потенциалов в отрицательную область, сдвиг иногда так существенен, что пик С не регистрируется при завершении цикла. Величина катодного заряда во всех исследованиях превышала анодный заряд. Циклические вольтамперограммы имеют следующие особенности:

- при развертке потенциала в катодном направлении наблюдается небольшой изгиб кривой в виде плеча *R*, чаще проявляющийся в области анодных токов (рис. 3.4, кривая 3), но при низких скоростях развертки возможно его "сползание" в область отрицательного тока. Пик *R* воспроизводился с недостаточной точностью;

- при невысоких *S* изменение направления развертки потенциала с анодного на катодное приводит к превышению тока обратной развертки над прямым. Отчетливо видно на кривых 1,2 (рис. 3.4);

- после прохождения пика AII на восходящей ветви кривой во многих случаях регистрировались колебания анодного тока.

Наличие экстремумов свидетельствует о пассивации поверхности электрода труднорастворимым соединением, которым по данным рентгенофазового анализа является CuCl (таблица 3.1). Примесь высокодисперсного порошка меди в анализируемых осадках



Рис. 3.4. Циклические вольтамперограммы, полученные на меди в растворах, моль · л ⁻¹: 1 – 3 0,25CuCl₂ + 0,50NaCl; 4 – 6 0,25 CuCl₂ при $E_c = -0.4$, $E_a = +1.2$ В, $\omega = 0$ об · c⁻¹ и S · 10⁻³, В · c⁻¹; 1, 4 – 3,33; 2, 5 – 6,67; 3 – 33,3; 6 – 16,7

образуется, вероятно, в результате восстановления ионов меди (II) при величиной Наблюдается между катодном ходе. зависимость катодного $E_{\rm c},$ скоростью развертки потенциала начального И количеством высокодисперсной меди. Так, наибольшее количество примеси меди в образце 6, то есть при $E_c = -0.4$ B, аналогично медь присутствует в образцах 1, 2. Уменьшение S при начальной анодной точке +0,05 В (образец 4) также дает примесь меди. В остальных случаях медь в образцах практически отсутствует. Соединение CuCl образуется во всех случаях независимо от величины S, E_a и E_c. Это пассивировании свидетельствует 0 электрода не только электрохимически, но и в результате химического взаимодействия по реакции РПП

$$Cu + Cu^{2+} + 2Cl^{-} \rightarrow 2CuCl (TB.). \qquad (3.35)$$

Скорость вращения электрода определяет форму j, E –кривой (рис. 3.5). Так при вращении со скоростью 40 - 47 об с⁻¹ (кривые 2, 5, 8) полностью исчезают пики. Однако это не свидетельствует о протекании активного растворения, так как наклоны j, E -кривых в области активной ионизации больше (участок a, б, рис. 3.5). Исследования [349-351] анодных процессов на меди в хлорид-содержащих растворах показали, что в подобных условиях тонкий

пассивный слой сохраняется и растворение меди протекает через него.

Характерной особенностью кривых при вращении электрода является совпадение величины тока при прямой и обратной развертке потенциала.

j, E -кривые для определенной концентрации компонентов лежат кучно, однако в интервале $\omega = 0.74$ об \cdot с⁻¹ наблюдается уменьшение их угла наклона. Так как в данных условиях происходит утоньшение пассивного слоя за счет уноса его рыхлой части при интенсивном вращении, то увеличение сопротивления электрода может объясняться изменением свойств слоя CuCl: его уплотнением, уменьшением количества пор, их утоньшением, равносильным росту сопротивления электролита в порах. Анализ результатов свидетельствует о том, что при вращении электрода, по-видимому, сразу образуется тонкий плотный слой.

С ростом концентрации ионов хлора (рис. 3.5, кривые 5-10) толщина пассивирующего слоя уменьшается в результате растворения CuCl в виде хлоридных комплексов меди (I)

$$\operatorname{CuCl}(\mathsf{TB.}) + \operatorname{n}\operatorname{Cl}^{-} \leftrightarrow \operatorname{CuCl}_{n+1}^{n-}.$$
(3.36)

В этой реакции принимают участие ионы Cl⁻, не входящие в комплексы с металлоионами, так называемые свободные ионы хлора. За счет уменьшения толщины слоя и, следовательно, его сопротивления происходит увеличение наклона *j*, *E* - кривых, однако, он далек от наклона кривых в области активного растворения. В растворе 2,0 моль \cdot л⁻¹ CuCl₂ наклоны кривых меньше, чем в растворе, моль \cdot л⁻¹: 0,5 CuCl₂ + 1,0 NaCl (сравните кривые 6 и 9 или 7 и 10, рис. 3.5), что может быть связано с более интенсивным протеканием химической реакции при столь высокой концентрации CuCl₂.

Таким образом, исходя из зависимости формы циклических электрода, вольтамперограмм ОТ скорости вращения можно предположить наличие двух структур пленки CuCl. Более рыхлый внешний слой частично снимается при вращении образца, a уплотняется, рост сопротивления частично ЧТО вызывает пассивного слоя и, следовательно, уменьшение наклона кривых



Рис. 3.5. Циклические вольтамперограммы, полученные на меди в растворах, моль π^{-1} : 1 - 4 0,25CuCl₂; 5 – 7 2,0CuCl₂; 8 – 10 0,50CuCl₂ + 1,0NaCl при $E_c = -0,4, E_a = +1,2$ B, S=6,67 \cdot 10⁻³, B \cdot c⁻¹ и ω , об \cdot c⁻¹: 1 - 0; 8 - 40; 2, 5 - 47; 3, 6, 9 - 61; 4, 7, 10 - 74

(сравните кривые 5-7, рис. 3.5). Тонкий хорошо сцепленный слой остается, его удаление происходит только при химической реакции с ионами хлора (реакция (3.36)). Двум модификациям CuCl соответствуют два анодных пика. Подобное раздвоение анодных пиков было зарегистрировано в работах [227, 288].

j, *E* - кривые сильно зависят от скорости развертки потенциала, то есть анодное образование и катодное восстановление слоя CuCl зависят от истории его формирования.

Для растворов $CuCl_2$ при малой S высота пика AI больше, чем AII. С ростом S пик AII превышает AI (кривые 4-6, рис. 3.4), то есть при быстром протекании электрохимического пассивирования вклад первого процесса уменьшается, пик AI определяет более медленно протекающий процесс. С ростом концентрации

свободных Cl^- -ионов (кривые 1-3, рис. 3.4) подобного эффекта не наблюдалось, вид *j*, *E* -кривых сохраняется, а именно, пик AI всегда выше пика AII. Высокая концентрация ионов хлора независимо от скорости протекания электрохимического процесса обеспечивает основной вклад в пассивацию первого процесса. Иными словами, Cl^- ионы принимают участие в первом процессе (AI) и его лимитирование осуществляется при недостаточном подводе к поверхности Cl^- -ионов.

Зависимости максимумов $j_{\text{пиков}}$ от $S^{1/2}$ линейны (рис. 3.6), то есть лимитирующей стадией является диффузия к поверхности электрода и отвод продуктов реакции в объем раствора, Тот факт, представленных зависимостей не могут ЧТО некоторые ИЗ экстраполироваться на нулевое значение тока свидетельствует о зародышеобразования протекании химических процессов пассивного слоя и в отсутствие развертки потенциала.



Рис. 3.6. Зависимость максимальных токов пиков (*j*) от скорости развертки потенциала ($S^{1/2}$) для пика AI в растворах, моль $\cdot \pi^{-1}$: 1 – 0,25 CuCl₂; 2 – 0,50 CuCl₂; 3 – 1,00 CuCl₂; 4 – 0,25 CuCl₂ + 0,50 NaCl; 5 – 0,25 CuCl₂ + 1,50 NaCl; 6 – 0,50 CuCl₂ + 0,50 NaCl; 7 – 0,50 CuCl₂ + 1,00 NaCl; для пика AII в растворах, моль $\cdot \pi^{-1}$: 8 – 0,25 CuCl₂; 9 – 0,50 CuCl₂; 10 – 0,25 CuCl₂ + 0,50 NaCl; 11 – 0,25 CuCl₂ + 1,50 NaCl; 12 – 0,50 CuCl₂ + 1,00 NaCl; для пика C в растворе , моль $\cdot \pi^{-1}$: 13 – 0,50 CuCl₂ + 1,00 NaCl при $\omega = 0$ об $\cdot c^{-1}$

Отклонение представленных зависимостей от линейных в отрицательную сторону свидетельствует о лимитировании процесса диффузией катионов анионов первоначально И через сформировавшуюся солевую контролирует пленку, что ee Особенно наглядно дальнейший рост. проявляется ЭТО ДЛЯ растворов с повышенным содержанием Cl⁻ионов (кривые 4, 7, 13). Причем для второго анодного пика AII отклонение зависимости *j* - *S*^{1/2} при используемых *S* не зарегистрировано. По этому поводу можно предположить переход лимитирования от диффузии в растворе к диффузии в порах пленки при более высоких S. Омическое сопротивление было признано контролирующим фактором при образовании слоя (пик AII) [55, 113].

Кроме того, для диффузионно-контролируемого процесса в потенциодинамическом режиме наклоны зависимостей $j_{\text{пиков}}$ - $S^{1/2}$ пропорциональны концентрациям диффундирующих частиц и их диффузии. Отмечается уменьшение указанных коэффициентам наклонов при росте C_{Cl} - (сравните кривые 1, 4, 5; 8, 10, 11 или 9,12; свидетельствует о соответствующем снижении ЧТО 3.6), рис. частиц $CuCl_{2}^{-}$ коэффициента диффузии И Cl -ИОНОВ В концентрированных растворах.

Снятие циклических вольтамперограмм до определенного E_a , лежащего в области пика AI, показало резкое падение тока при смене направления развертки потенциала, в катодную область. Этот факт свидетельствует о формировании слоя CuCl по механизму растворения - осаждения [55, 136]. Диффундирующим соединением являются комплексы CuCl₃²⁻ и преимущественно CuCl₂⁻, образующиеся по реакции

$$Cu + 2 Cl^{-} \leftrightarrow CuCl_{2}^{-} + e.$$
 (3.37)

Когда концентрация этих комплексов в приэлектродном пространстве достигает насыщения, начинается формирование слоя CuCl осаждением по уравнению [55]

$$\operatorname{CuCl}_{2}^{-} \leftrightarrow \operatorname{CuCl}(\operatorname{TB.}) + \operatorname{Cl}^{-}.$$
(3.38)

На рис. 3.7 (фото 1) показана поверхность электрода при прохождении потенциалом первого максимума тока. Как видно из



Рис. 3.7. Микрофотографии пассивирующих слоев на поверхности меди, полученных в растворах, моль π^{-1} : 1, 2 - 0,25CuCl₂; 3 – 6 0,50CuCl₂ + 1,0NaCl при $\omega = 0$ об \cdot c⁻¹; $E_c = -0,1$ B, E_a , B и S $\cdot 10^{-3}$, B $\cdot c^{-1}$: 1 – 0,3; ; 3,33; 2 – 0,6; 3,33; 3 – 0,15; 3,33; 4 – 0,43; 3,33; 5 – 0,34; 1,67; 6 – 0,425; 1,67. Увеличение в 500 раз

микрофотографии, внешний слой рыхлый, по-видимому, хорошо проницаемый для раствора.

При перемешивании, то есть непрерывном отводе растворимых продуктов реакции от поверхности электрода осаждения CuCl из раствора не происходит. В этом случае можно предположить пассивирование тонким слоем, сформировавшимся как в результате химического взаимодействия (реакция (3.35), так и электрохимически

Cu + Cl⁻ ↔ CuCl (TB.) +
$$e; E_0 = +0,137$$
 B [204]. (3.39)

После осаждения слоя CuCl, ток вновь возрастает, достигая пика AII (рис. 3.4), скорость в данном случае контролируется сопротивлением электролита в порах или трещинах пленки при достижении ими малых размеров (на рис. 3.6 эта область не приведена). На микрофотографии поверхности меди при данных условиях появляются плотные, хорошо закристаллизованные участки (фото 2, рис. 3.7). Таким образом, по мере роста анодного потенциала происходит изменение структуры пассивирующего слоя

CuCl от рыхлого до плотноупакованного, что отражается на поляризационных кривых в появлении двух анодных пиков.

зарегистрированы Подобные явления авторами [137] ДЛЯ системы Cu/Cu(OH)₂/ Cu₂O/NaOH. Первоначально образующиеся растворимые частицы меди **(I)** являлись наиболее реакционноспособными, а осадок - рыхлым. По мере их осаждения на электроде и "старения" Си(ОН)₂ активность соединений падала. Разную реакционную способность электролитически осажденного CuCl на медном электроде в зависимости от кислотности осалка среды обнаружили и авторы [113]. Осадок, формирующийся в концентрированном кислоте растворе, является ПО менее реакционноспособным, причем под последним понятием подразумевается способность к электровоостановлению. Л. Юнг [352] утверждает, что прохождение через пассивирующую пленку тока вызывает ее "старение", то есть не только изменение дефектов, но и локальной конфигурации ионов в стеклоподобном состоянии. При этом протекающая во времени кристаллизация вызывает повышение [121]. Процесс сопротивления обычно слоя начинается OT поверхности металла и, если он не охватывает весь объем пленки, то образуются двухслойные структуры. Внутренний слой обладает стехиометрической структурой и большей плотностью, а внешний содержит включения ионов раствора и легко растворим [353].

Концентрации компонентов раствора существенно влияют на протекание стадий процесса анодного растворения меди. Из рис. 3.4 видно, что с ростом $C_{\rm Cl}$ - в определенной концентрационной области Cl^- -ионов при постоянной $C_{\mathrm{Cu}\,\mathrm{(II)}}$ уменьшается относительная величина пика AI по сравнению с AII, что сохраняется при всех изученных S (сравните кривые 1 и 4 ; 2 и 5). При более высоких C_{Cl} второй процесс (пик AII), заключающийся подавляется В под действием возрастающего пленки уплотнении анодного потенциала. Эти данные согласуются с выводами работ [167, 354] о разрыхляющем действии хлорид-ионов. Образующаяся первой поверхностная фаза (в пике AI) более рыхлая. Она формируется, как механизму растворенияотмечалось выше, медленнее, ПО осаждения, включающему участие Cl⁻-ионов, поэтому ее появление при увеличении C_{Cl} - более вероятно.

Кроме разрыхляющего действия Cl-ион может оказывать
влияние на проводимость пленки CuCl. Имеется корреляция [122] проводимости поверхностных слоев и скорости растворения металла с изменением концентрации и типа аниона электролита. Другими словами, анион принимает участие в формировании пленки, тип проводимости которой определяется природой этого аниона.

С ростом C_{CuCl_2} токи всей *j*, *E* -кривой уменьшаются, пассивация идет при меньших *j*. Пик AI уменьшается при любой скорости развертки и в итоге проявляется в виде плеча на отрицательной стороне пика AII. Сокращение участка активного растворения меди вызвано более ранним наступлением пассивации в результате химического взаимодействия меди с хлоро-комплексами меди (II) с образованием CuCl (реакция 3.35). При этом подавляется результате нехватки свободных ионов хлора.

На рис. 3.8 приведены циклические вольтамперограммы, снятые с различными конечными анодными потенциалами. Когда обратный катодный ход начинается с точки, лежащей на восходящей ветви пика АІ, то он совпадает с первоначальной линией, что свидетельствует о растворении с "голой" поверхности меди (кривая 1). Однако в данном случае развертке анодной соответствует католный пик. происходящий от восстановления растворимых частиц меди (I) $CuCl_{2}^{-}$ и $CuCl_{3}^{2-}$, находящихся вблизи поверхности электрода. По этой причине катодные заряды превышают анодные же BO всех экспериментах. При сдвиге Е_а в анодную область наблюдается уменьшение тока при развертке потенциала в катодную область, свидетельствующее о растворении меди по механизму растворенияосаждения. Как видно из рис. 3.8 (кривая 2), этот же механизм продолжает действовать и в области потенциалов пика AII, то есть совпадая во времени с процессами рекристаллизации осадка CuCl.

Дальнейшее увеличение E_a ведет к тому, что при смене направления развертки потенциала в конечной точке ток обратного хода превышает прямой (кривая 3). Подобный эффект наблюдается, главным образом, в области пика АШ и после него. Превышение $j_{обр.}$ над $j_{прям.}$ тем больше, чем выше E_a . С этой же областью потенциалов сопряжены часто наблюдающиеся осцилляции обратного тока.



Рис. 3.8. Циклические вольтамперограммы, полученные на меди при различных конечных анодных потенциалах E_a в растворе, моль·л⁻¹: 0,25 CuCl₂ + 0,50 NaCl при $E_c = -0,1$ B; $S = 6,67 \cdot 10^{-3}$, B· c⁻¹, $\omega = 0$ об·c⁻¹

По мере увеличения E_a меняется форма и величина катодного пика С (рис. 3.9). Максимум Q_c совпадает с первым минимумом



Рис. 3.9. Зависимость количества электричества, соответствующего пикам циклических вольтамперограмм (Q), от конечного анодного потенциала (E_a): $1 - 4 - Q_c$ в растворах, моль· π^{-1} : 1 - 0.25 CuCl₂ + 0.50 NaCl; 2 - 0.25 CuCl₂ + 1.50 NaCl; 3 - 0.50 CuCl₂ + 0.50 NaCl; 4 - 0.50 CuCl₂ + 1.0 NaCl; $5 - Q_{AII}$ и $6 - Q_{AI}$ в растворе, моль· π^{-1} : 0.25 CuCl₂ + 0.50 NaCl при E_c =-0.1 B, $S = 6.67 \cdot 10^{-3}$ B·c⁻¹, $\omega = 0$ об·c⁻¹

пассивации, а минимуму Q_c отвечает область пассивации за пиком АШ. С дальнейшим увеличением E_a катодный заряд либо достигает практически постоянной величины, либо возрастает. Вклад в заряд восстановления частиц, образованных катодный в AII потенциала, анодного увеличивается c ростом 0 чем свидетельствует подобие Q, E_a - кривых для катодного заряда (1-4) и анодного AII (кривая 5). Параллельное изменение кривых Q_c - E_a и Q_{AII} - E_a является доказательством того, ЧТО это сопряженные процессы.

Максимум *Q*_c, отвечающий первой области пассивации, однако, нельзя рассматривать как свидетельство высокой электрохимической устойчивости при восстановлении осадка CuCl, так как первоначально образующиеся частицы всегда более активные. Так, формирующийся в этой области потенциалов осаждением из раствора осадок CuCl пористый, рыхлый (фото 3, рис. 3.7), что способствует повышению его реакционной способности. Кроме того, методом просвечивающей электронной микроскопии на образцах меди с высокой скоростью потенциала обнаружены были участки развертки незакристаллизовавшегося аморфного CuCl. Высокое значение Q_c связано с вышеупомянутым электроосаждением из раствора купрахлоридных комплексов, либо с возможным затруднением протекания катодного процесса.

Минимуму Q_с отвечает область второй пассивации. С ростом анодного потенциала изменяется размер и морфология кристаллов, они становятся более крупными (фото 4, рис. 3.7). Уменьшается поверхность кристалла/объем, что сказывается отношение В замедлении растворения при этих потенциалах. Однако, несмотря инициирование физических изменений при сдвиге Еа на В CuCl положительную область осадок еше недостаточно закристаллизован, потеря им реакционной способности начинается или при более высоких E_a, либо при медленно протекающих процессах анодного образования. Так, на рис. 3.7 (фото 5,6) микрофотографии представлены поверхностных осадков, полученных при скорости развертки потенциала 1,67 · 10⁻³ $B \cdot c^{-1}$. Соответствующее сравнение вида поверхности после пика АІ при более быстрой (фото 3) и более медленной развертке (фото 5) и аналогично для области после пика AII: $S = 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ B} \cdot \text{c}^{-1}$ (фото 4) и

 $S = 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ B} \cdot \text{c}^{-1}$ (фото 6), показало, что осадок CuCl "стареет" во времени. Кристаллы при этом укрупняются, поры исчезают. собой Поверхность на фото 6 представляет хорошо закристаллизованную пленку ($E_a = 0,425$ B). Таким образом. увеличение $Q_{\rm c}$ для высоких анодных потенциалов связано с образованием более компактной структуры, уплотнением слоя CuCl.

В связи с вышеизложенным можно выдвинуть следующее предположение: так как при высоких E_a (рис 3.8, кривая 3) наблюдается превышение $j_{oбp}$ над $j_{прям}$, то возможно изменение сопротивление" поверхностного произведения "ток Х слоя. Причины изменения сопротивления обусловливаются кинетикой анодного процесса, перестройкой ионов Cu⁺ и Cl⁻ в слое CuCl. C затруднение быть связано же может И катодного ЭТИМ восстановления.

Протекание стадий анодного процесса определяется начальной катодной точкой развертки потенциала E_c . При сдвиге E_c в область положительных потенциалов регистрируется уменьшение пика AI, а при отсутствии добавки NaCl в растворы CuCl₂ данного пика не отмечалось вовсе. Величина пика AII при сдвиге E_c не меняется.

Из этих наблюдений можно заключить следующее. При начальной развертке потенциала от E_c до достижения положительной поверхности электрода величины потенциала на осаждается осадок высокодисперсный меди, регистрируемый рентгенографическим методом, о чем упоминалось выше. Обладая высокой активностью, он первым вступает в электрохимическую реакцию окисления с образованием первичного слоя CuCl. Так как процесс, связанный с пиком AII, является лишь следствием первого процесса, то его протекание практически не изменяется.

При снятии многократных последовательных циклических вольтамперограмм их вид изменяется. При малых концентрациях ионов Cu²⁺ и Cl⁻ во втором цикле заметно резкое увеличение пика AI, возрастает наклон кривой в области активного растворения. То есть формирование слоя CuCl облегчается, когда медь прошла через цикл окисление - восстановление. С дальнейшим увеличением номера цикла пик AI принимает некоторое среднее значение между первоначальным и максимальным, уменьшается наклон кривой в

анодной области после пиков, снижается величина превышения $j_{\rm oбp}$ над $j_{\rm прям}$ при изменении направления развертки потенциала. Происходит стабилизация формы вольтамперограмм, они совпадают друг с другом, что свидетельствует о достижении системой равновесия.

CuCl₂ растворов Рост без концентрации введения NaCl более быстрое вызывает дополнительно установление равновесия, абсолютное совпадение последовательных *j*, *E* -кривых. Не наблюдается увеличения токов и изменения наклона в области активного растворения. Зоны растворения после пиков имеют ниспадающий характер, регистрируется превышение *j*_{обр} над *j*_{прям}. То есть с номером цикла быстро накапливается осадок CuCl в результате химического взаимодействия меди с ее двухвалентными ионами.

Накопление ионов хлора ни коим образом не влияет на величину анодных пиков в последующих циклах, но существенно увеличивает величину превышения $j_{обр}$ над $j_{прям}$, что свидетельствует об участии ионов хлора в процессах данной области потенциалов. Объяснением подобному явлению может служить то, что ионы хлора могут локально атаковать пленку CuCl, приводя к развитию трещин и разломов, что было показано в [167]. Разрушение пленки увеличивает площадь ее поверхности и скорость процесса ионизации.

На рис. 3.10 представлены зависимости величины катодного и анодного зарядов от номера последовательных циклических вольтамперограмм. Как отмечалось выше, при низких C_{CuCl}, и C_{Cl}анодный ток второго цикла превышал первичный ток, при этом зависимости Q_a - N и Q_c - N имеют экстремальный характер. Максимум Q_a, по-видимому, можно объяснить тем, что осадок CuCl после первого цикла хорошо не закристаллизовался, кроме околоэлектродного пространства произошло того, ИЗ восстановление дисперсной меди. Окисление подобного мелкокристаллического слоя CuCl и приводит к отношению $Q_{a2} >$ Q_{a1} . Ход зависимости Q_c - N в данном случае повторяет Q_a - N(сравните кривые 4 и 8). По мере старения осадка CuCl процесс приходит к равновесию. Последующие анодные и катодные заряды имеют практически одинаковые величины при повсеместном

превышении Q_c над Q_a . Таким образом, процессы идут на окончательно сформировавшейся компактной пленке CuCl. Мелкокристаллическим, реакционноспособным является лишь вновь образующийся в каждом цикле осадок CuCl.

Избыток ионов хлора (кривые 5 и 9), помогая химическому растворению CuCl, приводит к практически равновесному положению, когда количество образовавшегося CuCl равно количеству восстановившегося или $Q_c = Q_a$.

Отдельно остановимся на рассмотрении области высоких анодных потенциалов, в которой происходит превышение j_{obp} над $j_{прям}$ при изменении направленности развертки потенциала. Объяснением этому может служить изменение сопротивления поверхностного слоя в результате перестройки структуры и локальное растворение CuCl под действием высокой концентрации



Рис. 3.10. Зависимость количества электричества, соответствующего пикам циклических вольтамперограмм (*Q*), от номера последовательной

цикловольтамперограммы (*N*), снятой при $E_c = -0,1$; $E_a = +1,2$ B, $S = 6,67 \cdot 10^{-3}$ B·c⁻¹, $\omega = 0$ об·c⁻¹ для Q_a (1 – 7) в растворах, моль·л⁻¹: 1 – 0,50 CuCl₂; 2 – 1,0 CuCl₂; 3 – 2,0 CuCl₂; 4 – 0,25 CuCl₂ + 0,50 NaCl; 5 – 0,25 CuCl₂ + 1,50 NaCl; 6 – 0,50 CuCl₂ + 0,50 NaCl; 7 – 0,50 CuCl₂ + 1,0 NaCl; для Q_c (8, 9) в растворах, моль·л⁻¹: 8 – 0,25 CuCl₂ + 0,50 NaCl; 9 – 0,25 CuCl₂ + 1,50 NaCl

ионов хлора. Анодный ток в определенных условиях превышает катодный, то есть при прямой развертке пассивирующая пленка CuCl растворяется в области высоких E_a настолько, что при обратном ходе снижается сопротивление переносу заряда. Методом просвечивающей электронной микроскопии было показано образование при данных потенциалах соединений меди (II). Расчет

структуры по дифракции электронов показал, что осаждающимся соединением является CuCl₂. Протекает электрохимическая реакция

$$CuCl + Cl^{-} \leftrightarrow CuCl_{2} + \bar{e}; E_{0} = +0,568 \text{ B} [120].$$
 (3.40)

Растворимость $CuCl_2$ выше, чем CuCl, поэтому возможно его самопроизвольное растворение в электролите, что также является одной из причин наблюдаемой петли. Помимо данной реакции возможно образование CuCl⁺ и Cu²⁺ [120]

$$CuCl \leftrightarrow CuCl^+ + \bar{e}; E_0 = +0,531 \text{ B}, \qquad (3.41)$$

CuCl ↔ Cu²⁺ + Cl⁻ +
$$\bar{e}$$
; $E_0 = +0,538$ B. (3.42)

Итак, физико-химические закономерности процесса пассивации меди CuCl следующие:

1) Первичным процессом на границе металл-раствор при анодной поляризации является образование по механизму растворения-осаждения рыхлого, пористого осадка CuCl. Лимитирование процесса происходит на стадии диффузии Cl⁻ ионов к поверхности медного электрода.

2) При снятии ограничений диффузии в растворе лимитирующей стадией становится диффузия Cu⁺ и Cl⁻-ионов через поры первичного слоя CuCl.

3) Во времени ("старение") и под действием анодного потенциала в слое CuCl происходят превращения (вторичный процесс): его рекристаллизация, уплотнение. Процесс физических изменений начинается от поверхности меди, хотя нет данных о включении в него всей толщины пленки. При интенсивном вращении медного электрода образуется только тонкий компактный слой.

4) Процесс **(I)** осаждения хлорида меди ПО механизму растворения-осаждения происходит параллельно С процессом рекристаллизации, последнего является HO вклад основным И увеличивается при быстрой анодной развертке потенциала.

5) Процесс рекристаллизации подавляется при высокой концентрации Cl⁻-ионов. В области высоких анодных потенциалов также возможно разрыхление и растворение компактного слоя с

3.3. Изучение продуктов электрохимического растворения меди в аммиачных растворах

Литературные данные, посвященные ионизации и пассивации меди в растворах, содержащих одновременно ионы Cu²⁺, Cl⁻ и аммиак, практически отсутствуют. Так, в работе [355] сделано лишь краткое исследование вольтамперометрических характеристик меди растворах. Исследование одного медноаммиачных состава раствора и использование ионизации в узкой области потенциалов не позволили авторам [355] дать полную информацию обо всех пассивирующих соединениях. Очень ограниченной по объему исследований можно считать и работу [91]. Авторы изучили только $NH_4Cl.$ B растворы слабощелочные присутствии неводного растворителя медь реагирует с солями аммония с образованием смешанных аммиачно-галогенидных комплексов Cu(NH₃)Hal и Cu(NH₃)₂Hal₂ [356].

С целью изучения стадийности протекания электрохимических и химических реакций в ходе анодного растворения, выявления степени электрохимических реакциях участия В различных механизмов образования пассивирующих слоев и вкладов процессов старения и рекристаллизации нами было проведено изучение анодного И химического поведения меди в растворах, содержащих CuCl₂, NH₄Cl и NH₃. Основные результаты исследования изложены в работах [349, 350, 357-365]. Интерпретация экспериментальных данных опиралась на корреляцию между электрохимическими измерениями, данными рентгенографии и электронномикроскопических исследований.

представлена Ha рис. 3.11 характерная циклическая вольтамперограмма для меди в растворах CuCl₂ + NH₄Cl + NH₃ без Потенциодинамические перемешивания. кривые имеют экстремумы. Однако вид *j*, *E* - зависимостей определяется многими параметрами, такими как состав растворов, значения потенциалов, между которыми идет развертка, скорость сканирования потенциала, условия перемешивания, число последовательных циклов и др. Представленная на рис. 3.11 кривая имеет три четко



Рис. 3.11. Циклическая вольтамперограмма для меди в растворе, моль $\cdot \pi^{-1}$: CuCl₂ – 0,75; NH₄Cl – 1,0; NaCl – 1,5; NH₃ – 5,0 при $\omega = 0$ об $\cdot c^{-1}$; $S = 3,33 \cdot 10^{-1}$ ³ B $\cdot c^{-1}$; $E_c = -0,25$ B; $E_a = +1,4$ B

выраженных анодных пика тока AI, AII и AIII. Пик AIV в данном случае регистрируется в виде плеча, прилегающего к пику AIII со стороны положительных потенциалов. Пики AI и AII в большинстве случаев хорошо разрешены, они проявляются в довольно узкой области потенциалов.

На кривой 6 (рис. 3.12) пик А IV более четко разрешен.



Рис. 3.12. Анодные поляризационные кривые для меди в растворах, моль \cdot л⁻¹ 2,73 NH₃ с добавками: 1- 0,58 CuCl₂ + 1,84 NaCl (0,38); 2 – 0,50 CuCl₂ + 2,00 NaCl (0,67); 3 – 0,40 CuCl₂ + 2,20 NaCl (1,05); 4 – 0,30 CuCl₂ + 2,40 NaCl (1,45); 5 – 0,15 CuCl₂ + 2,70 NaCl (2,08); 6 – 3,0 NaCl (2,73); ω = 0 об \cdot с⁻¹. (В скобках указано содержание свободного NH₃ в системе)

Катодные пики CI и CII значительно смещены в отрицательную область по сравнению с соответствующими им

анодными. Циклические вольтамперограммы имеют следующие особенности:

- после прохождения пика AI часто наблюдаются хаотические осцилляции тока с различной амплитудой;

- при обратном катодном ходе повсеместно наблюдаются высокие анодные токи и пики тока, обозначенные соответственно A_cIV , A_cIII , A_cII и A_cI . В зависимости от условий эти пики могут расщепляться, например, пик A_cII (рис. 3.11);

- в начале обратной развертки потенциала в области высоких анодных значений часто наблюдается повышение обратного тока над прямым, так называемая "петля" (рис. 3.13), которая представляет непосредственно начало пика A_cIII или A_cIV.

Указанные особенности доказывают, что электрохимическая реакция очень чувствительна к изменениям поверхности металла на межфазной образованию способных границе, К к самопроизвольному растворению в электролите соединений меди (I) и свидетельствуют (II). Кроме того. они об образовании многослойных пленок из соединений меди.



Рис. 3.13. Циклические вольтамперограммы для меди в растворе, моль·л⁻¹: CuCl₂ – 0,5; NH₄Cl – 1,0; NH₃ – 5,0 при ω = 0 об· c⁻¹; *S* = 6,66·10⁻³ B·c⁻¹; *E*_c = - 0,17 В и различных *E*_a

Корреляция представленных результатов с рентгенографией, данные которой приведены в табл. 3.2, позволяет утверждать, что в пике AI образуется соединение CuCl, пик AII соответствует началу пассивации Cu₂O. Когда окисление CuCl и Cu₂O становится возможным, на внешней стороне анодного слоя образуется CuCl₂· $3Cu(OH)_2$. Этому процессу соответствуют пики AIII и AIV.

Данные рентгенографического анализа образцов, выдержанных при потенциалах, соответствующих первому минимуму, показывают присутствие CuCl в фазовых слоях (таблица 3.2, образцы № 5, 8, 18, 19).

Необходимо отметить, отсутствие В таблице 3.2 ЧТО непосредственно самого соединения CuCl в исследуемых образцах при соответствующих потенциалах является следствием окисления $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ агрессивной CuCl ЛО В среде. Последнее соединение может присутствовать на поверхности меди при самых низких анодных потенциалах, так как при этих же потенциалах образуется CuCl. В аналогичных условиях зарегистрирован и Cu₂O, являющийся, вероятно, в этом случае продуктом химического растворения меди.

Электрохимическое образование Cu_2O происходит при более высоких потенциалах. Рентгенограммы образцов, выдержанных при потенциалах, близких второму минимуму, показывают наличие закиси меди (табл. 3.2, № 5, 9). В области указанных потенциалов при помощи 2,2′ - дихинолила на поверхности меди были обнаружены соединения Cu (I). Окраска слоев менялась от белой (CuCl) до коричнево-красной (Cu₂O). В присутствии ионов Cu (II) соединения меди (I) фиксировались в широкой области анодных потенциалов.

Согласно [366], хлорид меди (I) растет ИЗ отдельных довольно толстой пленки, затем срастающихся между участков итоге поликристаллическое зернистое собой, представляя В образование. Рост пленки происходит за счет диффундирующих возможно электронной наружу катионов, ЧТО при малой проводимости. По трещинам и порам образовавшейся пленки раствор проникает непосредственно К поверхности металла; реакция образования Cu_2O последующая электрохимическая протекает как бы внутри слоя CuCl.

Таблица 3.2

Результаты рентгенофазового анализа поверхностных пленок, образующихся на меди в различных условиях

Ma		Соединение							
<u>่</u> ม₀					Неиденти-	Кубическая		0.01	
oopa	L, D	Cu	Cu ₂ O	CuO	фицирован-	фаза	CuCl	$CuCl_2$ ·	$CuCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 2H_4Cl \cdot 2H_4Cl \cdot $
зца					ные фазы	α=6,03 A°		5Cu(ОП) ₂	21120
Раствор 0,15 M CuCl ₂ + 5,0 M NH ₃ + 2,7 M NaCl									
1	+ 0,6	+	+	-	+	-	-	-	-
2	+ 1,2	-	-	-	+	-	-	+	-
Раствор 0,6 M CuCl ₂ + 5,0 M NH ₃ + 1,8 M NaCl									
3	+0,2	-	-	-	-	+	-	-	-
4	+0,25	+	+	-	-	+	-	-	-
5	+0,35	I	+	-	-	-	+	-	-
6	+0,70	-	-	-	-	+	+	-	-
7	+ 1,2	-	-	-	-	+	+	+	-
Раствор 1,1 M CuCl ₂ + 5,0 M NH ₃ + 0,8 M NaCl									
8	+0,12	+	+	-	-	-	+	+	-
9	+0,30	+	+	-	+	+	I	+	-
10	+0,75	+	-	+	-	+	+	+	+
Раствор 1,25 M CuCl ₂ + 8,0 M NH ₃ + 0,5 M NaCl									
11	+0,20	+	-	-	-	-	I	-	-
12	+0,40	+	-	-	-	-	-	-	-
13	+0,60	I	-	-	-	+	-	+	-
14	+ 1,05	I	-	-	-	+	+	+	-
15	+ 1,20	-	-	-	-	-	-	+	-
Раствор 0,58 M CuCl ₂ + 2,73 M NH ₃ + 2,43 M NH ₄ Cl									
16	+ 1,72	-	-	+	-	+	-	+	-
Раствор 1,5 M NH ₃ + 1,5 M NaCl									
17	- 0,07	-	-	-	+	-	-	-	-
18	+0,30	-	-	+	+	-	+	-	-
19	+0,44	-	-	-	+	+	+	-	-
20	+0,83	+	-	+	-	+	+	+	+

С образованием Cu₂O связаны определенные осложнения. В присутствии ионов меди (II) возможна реакция

 $3 \operatorname{Cu}_2 O + 4 \operatorname{Cu} Cl_2 + 3H_2 O \rightarrow 6 \operatorname{Cu} Cl + \operatorname{Cu} Cl_2 \cdot 3 \operatorname{Cu}(OH)_2, \quad (3.43)$

в результате которой увеличивается содержание CuCl и появляется хлорид меди (II) в виде объемной пленки сине-зеленого цвета.

Такой фазовый слой был зарегистрирован рентгенографически при довольно низких анодных потенциалах (табл. 3.2, образцы № 9, 13), соответствующих протеканию электрохимической реакции образования Cu₂O при заданной концентрации компонентов. При повышении концентрации CuCl₂ возможно полное реагирование Cu₂O по рекации (3.43).

Природа третьего минимума *j* связана с образованием соединений меди (II). В зависимости от условий формируются: CuCl₂ · 3Cu(OH)₂ (таблица 4.2, № 2, 7, 10, 14-16), CuCl₂ · 2NH₄Cl · 2H₂O (№ 10, 20), CuO (№ 10, 16, 20) либо двухслойные пленки из этих соединений. Соответствующая электрохимическая реакция

$$Cu_2O + H_2O \rightarrow 2CuO + 2H^+ + 2e; E_0 = +0,669 B$$
 (3.44)

протекает до полного исчезновения Cu_2O , однако при промежуточных потенциалах можно получить пленку с внешним слоем CuO и внутренним - Cu_2O . Практи ческое отсутствие CuO в рентгенограммах может быть связано по мнению авторов [148] с взаимодействием

$$CuO + Cu \rightarrow Cu_2O, \qquad (3.45)$$

а по мнению [168] с протеканием реакций растворения CuO в щелочном растворе

$$CuO + OH^{-} \leftrightarrow HCuO_{2}^{-}$$
 (3.46)

ИЛИ

$$CuO + 2OH^{-} \leftrightarrow CuO_{2}^{2^{-}} + H_{2}O, \qquad (3.47)$$

либо с образованием хлороксида меди (II)

$$2CuO + H^+ + Cl^- + H_2O \leftrightarrow Cu_2(OH)_3Cl (TB.).$$
 (3.48)

Реакции (3.46) и (3.47) вряд ли возможны, так как в аммиачном электролите невысока концентрация свободных гидроксид-ионов. Более вероятен процесс (3.48), протекающий в приэлектродном слое раствора в результате его подкисления (по реакции (3.44)).

CuO также может быть результатом химической реакции разрушения аммиачных комплексов меди (II) [367]

 $[Cu(NH_3)_n(H_2O)_{6-n}]^{2+} + 2 O^{-} \rightarrow CuO + n NH_3 + (7-n)H_2O. (3.49)$

Образование CuCl₂·3Cu(OH)₂ возможно и непосредственно при окислении меди при высоких анодных потенциалах [168].

Таким образом, все анодные продукты (CuCl, Cu₂O и CuCl₂ · 3Cu(OH)₂) одновременно являются продуктами электрохимических и химических реакций.

В отличие от щелочных растворов гидроксидов металлов для представленных электролитов рентгенографически не зарегистрировано соединение Cu(OH)₂. В работе [163] предлагается реакция его образования на поверхности пленки Cu₂O

Cu₂O + 3H₂O → 2Cu(OH)₂ + 2H⁺ + 2
$$\bar{e}$$
; $E_0 = +0,73$ B. (3.50)

Причину отсутствия Cu(OH)₂ мы видим либо в его расходовании в последующей химической реакции образования CuCl₂· 3Cu(OH)₂, либо в возможной дегидратации [137]

$$Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O.$$
 (3.51)

Сама по себе дегидратация при температурах ниже 40 °C является медленным процессом, но может существенно ускоряться анодным потенциалом [137].

Авторы [167] пришли к заключению, что при анодном окислении меди в щелочных растворах уже в области первого пика термодинамически возможны состояния Cu₂O, CuO и Cu(OH)₂, реализации которых может мешать наличие Cl⁻ионов, стабилизирующих медь (I) в соединении CuCl.

Кроме того, некоторых рентгенограммах были на зафиксированы ЛИНИИ высокодисперсной меди, чаше всего образующейся в близкой по потенциалам области формирования Си2О (таблица 3.2, № 1, 12, 20). Причин ее возникновения может быть несколько. Во-первых, в подобных системах протекает реакция [366]

$$3CuO + 2NH_3 \rightarrow 3Cu + N_2 + 3H_2O.$$
 (3.52)

Анализ данных показал, что подобный процесс идет при высоких потенциалах, позволяющих предварительно сформироваться слою CuO (таблица 3.2, № 20).

Во-вторых, существует определенная вероятность восстановления Cu₂O при малых анодных потенциалах по островковому механизму, что типично для пассивных пленок с медленным ионным переносом. Необходимый массоперенос ионов осуществляется в местах с повышенной локальной напряженностью поля, в разрывах сплошности пленки.

Линии металлической меди, наблюдающиеся в рентгенограммах, могут являться следствием реакций диспропорционирования соединений меди (I)

$$3Cu_2O + 3H_2O + 2Cl^- \rightarrow CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2 + 2Cu,$$
 (3.53)

$$6\mathrm{CuCl} + 6\mathrm{OH}^{-} \rightarrow \mathrm{CuCl}_{2} \cdot 3\mathrm{Cu}(\mathrm{OH})_{2} + 2 \mathrm{Cu} + 4\mathrm{Cl}^{-}, \quad (3.54)$$

либо результатом восстановления ионов меди (II) из раствора при катодных потенциалах в начале развертки.

Электрохимическая природа протекающих стадий подтверждается аналогичным ходом j, E – кривых в отсутствие ионов меди (II) (рис. 3.14).

Влияние величины конечного анодного потенциала на анодное поведение меди изучить С помощью циклических можно вольтамперограмм, снятых С использованием треугольной развертки потенциала при постоянной скорости развертки (S) от $(E_c = -0.17)$ фиксированного катодного потенциала B) ЛО увеличивающегося значения конечного анодного потенциала (E_a) (рис. 3.13).

Если *E*_a находится в области порогового потенциала пика AII, то при обратном ходе наблюдается гистерезис между анодным и катодным ходами, что свидетельствует о покрытии поверхности соединением электрода (Cu_2O) С достаточно высоким сопротивлением. При ЭТОМ пассивирующая пленка может образовываться либо при непосредственном зародышеобразовании на металле, либо по механизму осаждения-растворения, когда межфазной границе концентрация на превышает уровень насыщения. Для рассматриваемого случая более вероятен второй вариант. Для реализации первого требуется непосредственный контакт меди с электролитом. Этот контакт затруднен, так как осуществляется через первоначально сформировавшийся слой CuCl.



Рис. 3.14. Анодные поляризационные кривые для меди в растворах, моль·л⁻¹ 1,5 NaCl с добавками аммиака концентрации: 1-0,5; 2–1,5; 3–3,5; 4–5,0; 5–8,0; $\omega = 0$ об·с⁻¹

Катодный ход в этом случае имеет три максимума тока, один из которых - анодный - соответствует растворению первичного слоя CuCl. Два катодных пика CI и CII отвечают восстановлению пленок CuCl и Cu₂O соответственно.

 E_{a} Возрастание до значения, переходящего пороговый потенциал AII, приводит к сдвигу всей катодной кривой в область анодных потенциалов. Более очевиден вклад тока в положительную часть пиков CI и CII. Наблюдаемые в этом случае три анодных пика при катодном ходе свидетельствуют 0 начале образования пассивирующего соединения меди (II), хотя еще не завершено формирование (I). Иными соединений меди словами, ИНИциирование процесса, протекающего более анодного при положительных потенциалах, не дает возможности полностью завершиться образованию слоев CuCl и Cu₂O. Если катодный ход ускорить, тонкая структура пиков A_cI - A_cII исчезает.

Данной кривой в катодной области соответствуют два пика: CI и CII. Таким образом, соединение CuC1₂·3Cu(OH)₂ не восстанавливается катодно, так как полностью растворилось за время сканирования потенциала в катодном направлении.

Сдвиг катодных пиков в область отрицательных потенциалов по отношению к анодным и величина гистерезиса связаны с общим количеством поверхностного соединения и омическим

сопротивлением пленок. Для рассматриваемого случая гистерезис и, следовательно, толщина пленок больше, что и следовало ожидать. Слой Cu₂O - главное препятствие для диффузии ионов, слой CuCl недолго служит эффективным диффузионным барьером для ионов.

В связи с пассивированием меди многослойной пленкой необходимо отметить, что всякое новое поверхностное соединение препятствует завершению формирования предыдущего соединения. Это уже отмечалось для $CuC1_2 \cdot 3Cu(OH)_2$, то же самое можно видеть и для Cu_2O . Начало анодного осаждения этого соединения не дает возможности пленке CuCl пройти все изменения под действием анодного потенциала, связанные с модифицированием структуры слоя и его активности [55, 118].

Дальнейший сдвиг E_a в анодную область усложняет лишь часть катодного хода с положительным током, практически не внося изменений в характер катодных пиков. *ј*, *Е*-Кривые сдвигаются при этом в область отрицательных потенциалов. На кривых наблюдается "петля" анодного тока, рассматриваемая как пик A_cIII. Данное явление регистрируется только после анодного окисления с образованием CuC12·3Cu(OH)2 (пик AIII и AIV). Существует несколько мнений о первопричине возникновения подобной "петли". Ранее [88] было показано, что для меди в растворах гидроксидов подобное явление отмечается для начальной стадии образования CuO. Авторы связали его с частичным растворением предшествующего соединения Си₂О при прямом анодном сканировании, ЧТО уменьшает сопротивление переносу заряда при растворении на обратном ходе. В рассматриваемом случае подобный вывод вряд ли справедлив, так как "петля" тока наблюдается при завершении образования пассивирующего осадка CuC1₂·3Cu(OH)₂. В работе [136] авторы связывают появление "петли" тока с уменьшением сопротивления пассивирующего слоя при образовании высших оксидов (эффект IR). Более подходящей можно [55, версию 147], что превышение тока считать вызывается возрастанием площади электрода из-за коррозии меди. В этом случае одной из стадий анодных процессов является массоперенос продуктов реакции в объем раствора через поры пленки. Проведенные в [55, 147] исследования касались пассивных слоев Cu(OH)2 и CuCl. В случае образования CuCl₂·3Cu(OH)₂, таким образом, происходит увеличение площади поверхности осадка и его разрыхление, облегчающее

растворение. Образующиеся анодные соединения обладают различной реактивностью, наиболее активные из них растворяются при катодном ходе еще в области положительных потенциалов, остальные - восстанавливаются катодно. Относительно $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ можно отметить, что данное соединение может образовываться химически и электрохимически: окислением CuCl и Cu₂O и осаждением из раствора при образовании Cu (II)-ионов (две стадии). Вторая стадия - осаждение из раствора - особенно наглядно видна при повышении концентрации Cu²⁺-ионов (рис. 3.11, пик AIV). Анодный потенциал оказывает решающее влияние на структуру образующегося осадка, так как энергетика частиц, образующихся при более высоких E_a .

Таким образом, можно просуммировать все наиболее вероятные реакции, протекающие при анодном растворении меди:

Область пика AI:

Cu + Cl⁻ -
$$\bar{e}$$
 → CuCl (тв.); $E_0 = 0,137$ B [30], (3.55)

Cu + 3Cl⁻ -
$$e$$
 → CuCl₃²⁻ (раств.); $E_0 = 0,20$ В [120]. (3.56)

Согласно экспериментальным данным, основная часть слоя CuCl образуется по механизму растворения-осаждения при насыщении приэлектродного пространства растворимыми комплексами CuCl₃²⁻. Осадок CuCl пористый.

До протекания этих реакций также можно предположить осуществление анодных процессов

Cu + 2NH₃ - e → Cu(NH₃)⁺₂;
$$E_0 = -0,12$$
 B [30], (3.57)

Cu + 4NH₃ - 2e → Cu(NH₃)₄²⁺;
$$E_0 = -0,07$$
 B [30], (3.58)

молекулы H₂O в формулах комплексов опущены.

Так как реакции (3.57) и (3.58) имеют более отрицательный потенциал, чем предшествующие, они могут протекать ранее, то есть до начала пассивации. В силу высокой растворимости комплексы $Cu(NH_3)_2^+$ и $Cu(NH_3)_4^{2+}$ не фиксируются на поверхности и не определяются рентгенографически.

Область пика AII:

В основании пор CuCl

$$2Cu + H_2O - 2e \rightarrow Cu_2O (TB.) + 2H^+; E_0 = 0,47 B [368],$$
 (3.59)

У поверхности CuCl

$$2CuCl_m^{1-m} + 2OH^- \rightarrow Cu_2O + 2mCl^- + H_2O$$
 [168]. (3.60)

Осадок Си₂О пористый [369].

Область пиков AIII и AIV:

В основании пор Cu₂O - реакция (3.42).

У поверхности Cu_2O протекают две реакции: трансформация Cu_2O в $Cu(OH)_2$ (3.50) и

$$Cu_2O + 6OH^- - 2\bar{e} \rightarrow 2CuO_2^{2^-} + 3H_2O$$
 [88]. (3.61)

При взаимодействии продуктов реакций $CuCl_2$ и $Cu(OH)_2$ у поверхности Cu_2O возможна реакция

$$CuCl_2(pactb.)+3Cu(OH)_2(tb.) \rightarrow CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2(tb.)=Cu_2(OH)_3Cl(tb.). \quad (3.62)$$

Непосредственно при взаимодействии металлической меди в основании пор CuCl и Cu₂O протекает реакция

$$2Cu + Cl^{-} + 3OH^{-} - 4e \rightarrow Cu_2(OH)_3Cl (TB.) [168].$$
 (3.63)

Она приемлема только для пика А III.

Осадок CuCl₂·3Cu(OH)₂ рыхлый. Таким образом, в [350, 358, 365] нами впервые была показана возможность электрохимического синтеза хлороксида меди, обладающего фунгицидными свойствами.

При вращении медного электрода коренным образом меняется вид циклической вольтамперограммы (рис. 3.15 и 3.16). В работе [358] показано, что *j*, *E* - кривые не имеют пиков тока, что, однако, не является свидетельством активного растворения металла. Наклон чем кривых, гораздо меньший, ДЛЯ протекания активного растворения, свидетельствует о наличии пассивирующей пленки с достаточно плотной структурой. Наклон кривых с ростом ω уменьшается (рис. 3.15). Поскольку в этом случае нельзя предположить утолщения пленки, то, следовательно, речь идет об изменении структуры слоя, при котором происходит его уплотнение. В результате сопротивление пленки возрастает. Чем больше ω , тем в большей мере уплотняются пассивные слои, достигая, однако, определенного предела. Об этом свидетельствуют данные таблицы 3.3.

Подобные изменения *j* с ростом скорости вращения свидетельствует [147] о растворении меди через плотную пленку и значительном вкладе ионного массопереноса через нее.

Постепенное разрыхление осадка CuCl₂· 3Cu(OH)₂ приводит к тому, что при низких ω ток обратного хода превышает прямой (кривые 1 - 4), аналогичное явление наблюдалось для $\omega = 0$. При вращении электрода с $\omega = 74$ об · с ⁻¹ (кривая 5) рыхлая часть осадка уносится более интенсивно, поэтому вольтамперограмма до $E_a =$ +1,1 В полностью обратима, и лишь высокие анодные потенциалы способны разрыхлить поверхность настолько, что наблюдается "петля" тока.

Таблица 3.3

Величина тока анодного растворения меди (A·м⁻²) в растворе, моль·л⁻¹: CuCl₂ – 0,5; NH₄Cl – 1,0; NH₃ – 5,0 при $S = 3,33 \cdot 10^{-3}$ B· c⁻¹, $E_a = +1.0$ В и различных ω (об·с⁻¹)

ω	j · 10 ³
0	3,48
47	1,1
60	0,8
74	0,78

Если ускорить сам процесс анодного растворения путем повышения *S*, то кривые для разных скоростей вращения сливаются друг с другом и с обратным катодным ходом. Это наблюдается, вероятно, вследствие довольно медленной скорости процесса разрыхления, так что разрушение плотной структуры пассивирующего слоя не достигается за короткое время анодного хода потенциала.

Интересно проследить влияние компонентов раствора – ионов Cl^{-} , Cu^{2+} и NH_4^{+} на электрохимическое поведение меди (рис. 3.12; 3.17; 3.18).

Увеличение концентрации Cu²⁺-ионов и, следовательно, уменьшение доли свободных хлорид-ионов (их концентрация указана в скобках) вызывает следующие изменения (рис. 3.12; 3.17; 3.18):



Рис. 3.15. Циклические вольтамперограммы для меди в растворе, моль·л⁻¹: CuCl₂ - 0,5; NH₄Cl - 1,0; NH₃ - 5,0 при $S = 3.33 \cdot 10^{-3}$ B·c⁻¹; $E_c = -0,25$ B и различных ω , об·с⁻¹: 1, 2 - 47; 3, 4 - 60; 5, 6 - 74 и различных E_a , B: 1, 3, 5 - + 1,1; 2, 4, 6 - +1,4



Рис. 3.16. Анодные поляризационные кривые для меди в растворах, моль $\cdot \pi^{-1}$ 5,0 NH₃ с добавками: 1 – 0,15 CuCl₂ + 2,70 NaCl; 2 – 1,10 CuCl₂ + 0,80 NaCl; $\omega = 68$ об $\cdot c^{-1}$

- уменьшаются токи вольтамперограмм, вероятно, по причине облегчения химического взаимодействия Cu^{2+} + Cu. Наклон *j*, *E* - кривой в области активного растворения намного меньше, чем в более разбавленных по Cu^{2+} -ионам растворах;

- в области образования CuCl наступает резкая пассивация при небольших j, сопровождаемая осцилляциями тока, причем амплитуда осцилляций возрастает с увеличением C_{Cu}^{2+} ;

- отмечается тенденция к смещению *j*, *E* - кривых в катодную область;

- изменяется вид вольтамперограммы, а именно величина пиков AI и AII становится намного меньше, чем AIII и AIV. Пик AIV повсеместно появляется в концентрированных по CuCl₂ растворах. Усиливается пассивация после формирования CuCl₂ · $3Cu(OH)_2$ в силу того, что становятся достижимыми две структуры этого соединения. Слой CuCl₂ · $3Cu(OH)_2$, по-видимому, является главным препятствием для ионной диффузии: по данным [370]



Рис. 3.17. Анодные поляризационные кривые для меди в растворах, моль $\cdot \pi^{-1}$ 5,0 NH₃ (1-6) с добавками: 1 – 1,10 CuCl₂ + 0,80 NaCl (0,50); 2 – 1,00 CuCl₂ + 1,00 NaCl (0,84); 3 – 0,80 CuCl₂ + 1,40 NaCl (1,58); 4 – 0,60 CuCl₂ + 1,80 NaCl (3,38); 5 - 0,30 CuCl₂ + 2,40 NaCl (3,66); 6 - 0,15 CuCl₂ + 2,70 NaCl (4,32) и в растворах 8,0 NH₃ (7 - 10) с добавками 7 - 1,25CuCl₂ + 0,50 NaCl (2,52); 8 - 1,00 CuCl₂ + 1,00 NaCl (3,53); 9 - 0,60 CuCl₂ + 1,80 NaCl (5,25); 10 - 0,10 CuCl₂ + 2,80 NaCl (7,53) при $\omega = 0$ об $\cdot c^{-1}$

напряженность электрического поля равна (4-7) \cdot 10⁸ B \cdot м⁻¹.

На максимумы плотности тока и последующие периоды пассивации оказывают влияние pH и C_{CI} . Первый максимум тока становится менее четким при увеличении pH. С ростом содержания свободного аммиака полностью исчезают максимумы *j* в области низких потенциалов в результате повышения скорости растворения соединений Cu (I) над скоростью их образования. Варьирование содержания CuCl₂, следовательно, и несвязанного в комплексы NH₃, дает аналогичный эффект (рис. 3.12; 3.17). Так, при содержании NH₃ 2,73 моль· π^{-1} (рис. 3.12) его количество недостаточно для полного растворения поверхностных соединений Cu (I); в этом случае на всех *j*, *E* – кривых отмечено наличие двух участков пассивации. С



Рис. 3.18. Циклические вольтамперограммы для меди при $\omega = 0$, об · c⁻¹, $S = 6,66 \cdot 10^{-3}$ B· c⁻¹; $E_c = -0,25$ B; $E_a = +1,4$ B в растворах, моль · π^{-1} : 1 - 0,25 CuCl₂ + 1,0 NH₄Cl + 2,5 NaCl + 5,0 NH₃; 2 - 0,50 CuCl₂ + 1,0 NH₄Cl + 2,0 NaCl + 5,0 NH₃; 3 - 0,75 CuCl₂ + 1,0 NH₄Cl + 1,5 NaCl + 5,0 NH₃; 4 - 1,0 CuCl₂ + 1,0 NH₄Cl + 1,0 NaCl + 5,0 NH₃

увеличением общей концентрации NH₃ до 5,0 и 8,0 моль·л⁻¹ NH₃ (рис. 3.17) ход кривых существенно меняется. Для растворения слоя Cu₂O и исчезновения пика AII достаточна концентрация свободного аммиака 3,5 моль·л⁻¹ [349, 350].

С увеличением концентрации свободных С1⁻-ионов, то есть не входящих в комплексы с медью (П), наблюдаются следующие закономерности (рис. 3.18, кривая 1):

- уменьшается пассивация в результате растворения осадков в электролите и утоньшения пленок. Пики AI и AII при этом сливаются;

- катодный ход, однако, имеет анодные пики, свидетельствующие о формировании всех пассивирующих соединений;

- отсутствуют "петли" тока в области пиков, AIII AIV. При всех E_a обратная развертка начинается с уменьшения тока. Исходя из этого можно предположить, что в рассматриваемых условиях из двух функций хлорид-ионов, растворяющей и разрыхляющей, в большей степени проявляется первая;

- часто наблюдаются осцилляции анодного тока в области образования CuCl.

Уменьшение концентрации NH_4^+ -ионов (раствор, моль $\cdot n^{-1}$: 0,5 $CuCl_2 + 1,0$ NaCl + 5,0 NH₃) приводит к значительно более раннему наступлению пассивации, снижению токов поляризационной кривой. Объяснением может служить увеличение концентрации OH $^-$ -ионов в результате сдвига равновесия реакции

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$
 (3.64)

вправо при уменьшении $C_{NH_4^+}$ и, следовательно, усиление пассивации соединениями Cu₂O и CuCl₂ · 3Cu(OH)₂.

Таким образом, для системы CuCl₂ - NH₄Cl - NH₃ можно подобрать соотношение концентраций компонентов, наименее благоприятное для фазообразования CuCl и Cu₂O на поверхности меди.

С целью выяснения роли процессов старения (эффекта времени) нами было изучено влияние скорости потенциодинамического сканирования на протекание анодной и катодной стадий электрохимической реакции на меди [357, 359, 361].

Рост и восстановление пассивных слоев на меди в значительной

степени определяется историей формирования осадков, параметрами процесса электроокисления. На рис. 3.19 представлены циклические вольтамперограммы для разных S. Как на данном рисунке, так и в дальнейшем, кривая, соответствующая развертке потенциала в анодную область, обозначена сплошной линией, а кривая катодной развертки пунктиром. При большой скорости развертки катодные и анодные пики не имеют тонкой структуры (кривые 7, 8). Уменьшение *S* приводит к появлению различимых вкладов отдельных процессов в реакции электрохимического окисления и катодного восстановления (кривые 1становится различимым 3). Например. хорошо пик AIII предшествующая ему область пассивации. Для промежуточных значений *S* наблюдается постепенное сужение анодной области: кривая 4 завершается началом пика AIII, кривые 5, 6 - областью пассивации, кривая 7- окончанием пика AII.

Интересно проследить за изменением величины "петли" тока в данном случае под величиной "петли" зависимости от *S*. В подразумевается не величина пика AIII. a непосредственное *j*_{обр.} над *j*_{прям}. С ростом *S* величина петли скачала превышение увеличивается, достигая максимального значения при $S = 8,3 \cdot 10^{-3}$ В c^{-1} (кривая 4), затем при $S = 1,33 \cdot 10^{-2} \text{ B} \cdot c^{-1}$ начинается ее уменьшение. При $S = 1,66 \cdot 10^{-2}$ B c⁻¹ петля практически исчезает (кривая 7). Причиной появления петли тока является разрыхление слоя CuCl₂ . $3Cu(OH)_2$. При малом значении S этот эффект проявляется слабо из-за саморастворения рыхлой части осадка в растворе электролита за длительное время анодного процесса. При высоких S для недостаточно сильного проявления этого эффекта имеются две причины: во-первых, в условиях снятия кривых 7, 8 область электрохимической пассивации $CuCl_2$ · $3Cu(OH)_2$ не достигается; во-вторых, там, где она достигается (кривые 5, 6) величина петли уменьшается из-за гораздо меньшей разрыхления скорости ПО сравнению скоростью co разрыхление электрохимического процесса, иными словами, не успевает произойти.

Пороговые потенциалы катодных пиков практически не зависят от величины S. Потенциалы анодных пиков имеют тенденцию сдвигаться с ростом S в область отрицательных потенциалов. Для потенциала пика A_cI с ростом S наблюдается первоначально сдвиг в катодную область и лишь при высоких скоростях развертки E_{A_aI}

становится более положительным, что свидетельствует о снижении растворимости CuCl в этих условиях.

Ранее [88] для подобных электрохимических процессов была зафиксирована противоположная зависимость E_p - S, а именно: для анодных пиков наблюдалось смещение пороговых потенциалов в *S*. что область ростом является анодную С доказательством необратимости формирования пассивных пленок. В рассматриваемом случае на сдвиг пороговых потенциалов оказывает влияние другой фактор - изменение реакционной способности пассивирующего соединения. Уменьшение S вызывает сдвиг E_p в анодную область, то есть способствует снижению способности электрода к растворению в результате уменьшения реакционной активности пассивирующего соединения при более длительном пребывании анодно поляризованного электрода в растворе.

Максимальные значения токов пиков (j_p) , в большинстве случаев, достигают постоянной величины с увеличением *S* (рис. 3.20). Это касается пиков AI, AII, A_cII, A_cIII, что свидетельствует о смене лимитирующей стадии данных процессов. При этом их общая скорость будет определяться не диффузией в растворе, а, в основном, диффузией в порах пленки.

Аналогичные результаты, полученные авторами [142] для пассивирующего слоя CuO, были объяснены ими с позиций контроля процесса переносом ионных частиц в твердую фазу.

Две величины j_{CI} и j_{A_cI} зависят от S противоположным образом, причем ход этих зависимостей иной, чем для других j_p . Уменьшение $j_{A_c I}$ с ростом S свидетельствует о подавлении самопроизвольного раствобыстром смещении рения CuCl при потенциала В катодном направлении. Возрастание *j*_{CI} в этих условиях говорит о восстановлении CuCl. Таким образом, поведение осадка CuCl резко отличается от поведения Cu₂O и CuCl₂·3Cu(OH)₂. Последние хорошо растворяются катодной поляризации. при быстрой Об лаже ЭТОМ также свидетельствуют зависимости толщины осадка (h) от S (рис. 3.21). Толщина слоя рассчитывалась по величине катодных зарядов Q_c по формуле

$$h = \frac{M \cdot Q_c}{Z \cdot F \cdot \rho},\tag{3.65}$$



Рис. 3.19. Циклические вольтамперограммы для меди в растворе с концентрациями, моль $\cdot n^{-1}$: CuCl₂ – 0,5; NH₄Cl – 1,0; NH₃ – 5,0 при $\omega = 0$ об $\cdot c^{-1}$; $E_c = -0,16$ B; $E_a = +1,4$ B и различных S, B $\cdot c^{-1}$: 1–1,66 × 10⁻³; 2–3,33 × 10⁻³; 3–6,66×10⁻³; 4–8,33×10⁻³; 5 – 1,33 × 10⁻²; 6 – 1,66 × 10⁻²; 7 – 3,33 × 10⁻²; 8 – 6,66 × 10⁻²

$$j \cdot 10^{-3}, \mathbf{A} \cdot \mathbf{M}^{-3}$$



Рис. 3.20. Зависимость максимальных токов пиков (рис. 4.19) от скорости сканирования потенциала для пиков: 1 - AI; 2 - AII; $3 - A_cI$; $4 - A_cII$; $5 - A_cIII$; 6 - CI; 7 - CII

где M - молекулярная масса; ρ - плотность осадка; Z = 1.

Для соединений CuCl и Cu₂O они, соответственно, равны: M, г·моль⁻¹: 197,9; 143; р, г·см⁻³: 3,53; 6,0. Как видно из рис. 3.21 толщина нерастворившегося за катодный ход осадка CuCl возрастает, а Cu₂O – уменьшается. Это та часть пленок, которая уплотнилась во времени и под действием анодного потенциала.

Представленные данные отнюдь не доказывают увеличения общей толщины пленки CuCl с ростом *S*. Согласно [149, 163] труднее увеличить толщину внутреннего слоя, тесно примыкающего к металлу, при увеличении анодного потенциала. В данном случае увеличивается только часть плотного осадка CuCl и уменьшается доля рыхлого.



Рис. 3.21. Зависимость толщины осадков (рис. 4.19) от скорости сканирования потенциала для соединений: 1 – CuCl; 2 – Cu₂O

Интерпретация этих данных может быть сделана в терминах более сильного, чем для ОН⁻ связывания Cl⁻ -ионов с медью (I). Подобное объяснение было предложено в [88] для результатов исследования потенциодинамического поведения меди в щелочных растворах, включающего образование поверхностных интермедиатов Cu (I) - ОН⁻. Ход зависимости j_{A_cI} - $S^{1/2}$ является свидетельством уплотнения осадка, то есть уменьшения его поверхности.

Величина катодного заряда, исходя из этих экспериментов, определяется как

$$Q_{\rm c} = Q_{\rm a} - Q_{\rm ac}, \qquad (3.66)$$

где Q_{ac} - заряд, пошедший на растворение осадков во время катодного хода. Q_c обычно составляет 10-20 % от Q_a в зависимости от условий эксперимента. Превышение Q_a над Q_c свидетельствует о том, что:

- основная часть образующихся соединений растворима и покидает поверхность электрода;

- поверхностные соединения пористые, электропроводность через такие структуры плохая;

- образующиеся пленки, обладают полупроводниковыми свойствами: CuCl - *n*-типа; Cu₂O - *p*-типа. О низкой электропроводности подобных пленок свидетельствует свечение

внешних поверхностных слоев при заряжении потоком электронов на РЭМ-100 У (белые участки).

Аналогичное превышение Q_a над Q_c было зарегистрировано в ряде работ [63, 93, 371].

Относительно пассивирующего еще ОДНОГО соединения $CuCl_2 3Cu(OH)_2$ можно сказать следующее. Реакция растворения CuCl₂³Cu(OH)₂ контролируется как кинетикой поверхностных процессов, так и диффузией продуктов растворения от поверхности. Подобное явление зафиксировано для Cu(OH)₂ в работе [162], а именно: контроль скорости происходит за счет потока частиц меди (II) от поверхности электрода, а не потока молекул NH₃ или C1⁻ -ионов к электроду, поскольку во всех экспериментах $C_{x=0 \text{ NH}_3} >> C_{x=0 [Cu(OH)_n]^{2-n}}$ и $C_{x=0 \text{ Cl}} >> C_{x=0 [Cu(OH)_n]}^{2-n}$ ($C_{x=0}$ - концентрация указанного компонента у поверхности электрода). Под частицами меда (II) подразумеваются $[Cu(H_2O)_4Cl_2], [Cu(H_2O)_3Cl_3], [Cu(H_2O)_m(NH_3)_n]^{2+}$ комплексы И $[Cu(H_2O)_3(OH)_3]^{-1}$ образующиеся меньшем количестве В И $[Cu(H_2O)_2(OH)_4]^2$

Экстраполяция представленных на рис. 3.20 зависимостей не приводит к нулевым значениям тока. Этот факт свидетельствует о протекании химических процессов зародышеобразования пассивного слоя и в отсутствие развертки потенциала.

Заслуживает внимания результат эксперимента, представленный на рис. 3.22. Это циклические вольтамперограммы, полученные при одинаковой скорости анодной развертки (S_a) и различных скоростях катодного хода (S_c). При сравнении данных рис. 3.19 и 3.22 видно, что уменьшение S_a по сравнению с S_c приводит к улучшению разрешения анодных пиков при катодном ходе (рис. 3.22, кривые 3, 4 и рис. 3.19, кривые 4, 5), то есть более медленная анодная развертка приводит к четкому формированию анодных слоев, послойно растворяющихся при катодном ходе.

одной особенностью полученных Еше данных является меньшая величина петли тока. Как отмечалось выше, это может причине самопроизвольного растворения происходить ПО соединений результате длительного пребывания меди В В электролите при анодной развертке. Последующая вслед за этим быстрая катодная развертка потенциала дает кривую с малой петлей.

При повторяющемся циклировании В неперемешиваемом электролите на поверхности электрода происходит прогрессирующее образование осадков. Формирование CuCl и Cu₂O гораздо вероятнее происходит тогда, когда медь прошла через цикл окисление -[149]. восстановление Последовательные циклические вольтамперограммы регистрировались для различных S между катодных и анодных потенциалов. В определенными значениями OT условий эксперимента менялся зависимости характер вольтамперометрических кривых с большим номером цикла.

Если конечный $E_a = 1,4$ В (рис. 3.23), то есть достигается область образования CuCl₂ · 3Cu(OH)₂ (кривые 1-4), то для *j*, *E* - кривых при увеличении количества циклов характерны следующие особенности:

- наклон кривых в области активного растворения первоначально уменьшается, а затем стабилизируется;

- происходит сдвиг в анодную область потенциалов;

- увеличивается петля тока в области $E_a = 1,2$ - 1,4 В при обратном ходе;

- пассивационный минимум, отвечающий образованию CuCl₂⁻³Cu(OH)₂ становится глубже;

- увеличивается общий ток;

- в случае увеличения S до 3,33 10^{-3} В с⁻¹ наклоны в области активного растворения не зависят от номера цикла.

Указанные особенности характерны для j, E -кривых с различными начальными и конечными катодными потенциалами, то есть вне зависимости от того, происходит более или менее глубокое катодное восстановление осадков в каждом цикле. По-видимому, главную роль играет толщина осадков, которая, согласно, вышеперечисленным данным увеличивается. Кроме того, с номером цикла значительно возрастает разрыхление слоя CuCl₂ 3Cu(OH)₂. При катодном восстановлении хлороксида Cu (II) в щелочных растворах зарегистрированы [372] следующие продукты



Рис. 3.22. Циклические вольтамперограммы для меди в растворе с концентрациями, моль $\cdot \pi^{-1}$: CuCl₂ – 0,5; NH₄Cl – 1,0; NH₃ – 5,0 при $\omega = 0$, oб $\cdot c^{-1}$, $E_c = -0,25$ B; $E_a = +1,4$ B; $S_a = 3,33 \cdot 10^{-3}$ B $\cdot c^{-1}$ и различных S_c , B $\cdot c^{-1}$: 1 – 3,33 $\cdot 10^{-3}$; 2 – 6,66 $\cdot 10^{-3}$; 3 – 8,33 $\cdot 10^{-3}$; 4 – 1,33 $\cdot 10^{-2}$; 5 – 1,66 $\cdot 10^{-2}$; 6 – 3,33 $\cdot 10^{-2}$



Рис. 3.23. Последовательные циклические вольтамперограммы для меди в растворе с концентрациями, моль $\cdot n^{-1}$: CuCl₂ – 0,5; NH₄Cl – 1,0; NH₃ – 5,0 при $\omega = 0$ об $\cdot c^{-1}$; $E_c = -0,15$ B; $S = 1,66 \times 10^{-3}$ B $\cdot c^{-1}$ и разных E_a , B: + 1,4 – (a) (1 - 4); + 0,7 – (б) (5 - 7)

то есть при неполном катодном восстановлении можно ожидать накопления Cu₂O и CuCl. Однако, соединения CuCl и Cu₂O, образующиеся при окислении и при восстановлении других внешних пассивирующих слоев, являются электрохимически достаточно различными веществами [149].

Если конечный анодный потенциал $E_a = +0,7$ В (кривые 5-7), то есть достигается область пассивации соединением Cu₂O, то для *j*, *E* -кривых с $S=1,66\cdot10^{-3}$ В с⁻¹ характерны вышеперечисленные особенности за исключением того, что отсутствует петля тока, и общий ток уменьшается. Как отмечалось ранее соединению Cu₂O присуще уплотнение структуры, возрастающее с номером цикла. Различия в поведении осадков CuCl₂·3Cu(OH)₂ и Cu₂O обуславливают отличия в *j*, *E* -зависимостях при длительном циклировании.

Если *S* увеличивается до $3,33^{\cdot}10^{-3}$ B[·]c⁻¹, то исчезают практически все проявления "старения" на *j*, *E* -кривых:

- ток не уменьшается;

- наклоны *j*, *E* -кривых в области активного растворения не изменяются;

- сдвига в анодную область не происходит;

уплотнение Cu₂O, в То есть отличие OT разрыхления CuCl₂ 3Cu(OH)₂, не проявляется при столь высокой скорости Процесс уплотнения структуры сканирования. осадков более разрыхление, характерно медленный, чем ЧТО ДЛЯ хлоридсодержащих растворов. По данным [167] основная функция хлоридионов в щелочных растворах – растворение и разрыхление образующихся пассивных соединений.

Еще одним доказательством старения осадка Cu_2O является зависимость Q - N (рис. 3.24). Анодные заряды (Q_a) и заряды растворения при катодном ходе (Q_{ac}) имеют тенденцию к

(3.67)

уменьшению с увеличением номера цикла. Причем, чем глубже восстановление в каждом цикле, тем меньше заряды и более резко они уменьшаются (сравните кривые 4 и 5). Электрохимическое изменение старение Cu₂O вызывает структуры И потерю реакционной способности К растворению. Ранее изменение структуры Cu₂O во времени было зарегистрировано в работах [147, И ДЛЯ других анодных слоев в [157, 162, 374]. 371. 3731 Реструктурирование Cu_2O более делает трудным его восстановление, подобно тому, как более реакционно-способные частицы восстанавливаются первыми, а более стабильные анодные компоненты – при значительных перенапряжениях [147, 371].

Для выяснения механизма восстановления осадка использовался метод частичного восстановления и повторного окисления. Из рис.



Рис. 3.24. Зависимость величины пика от номера последовательной цикловольтамперограммы для меди в растворе с концентрациями, моль $\cdot n^{-1}$: CuCl₂ – 0,5; NH₄Cl – 1,0; NH₃ – 5,0 при $\omega = 0$ об $\cdot c^{-1}$ для $Q_{AI}+Q_{AII}(1)$ и $Q_{A_cI}+Q_{A_cII}(2)$ при $S = 6,66 \times 10^{-3}$ B·c⁻¹; $E_c = -0,14$ B; $E_a = +0,70$ B; $Q_{AI}+Q_{AII}(3)$ и $Q_{A_cI}+Q_{A_cII}(4)$ при $S = 3,33 \times 10^{-3}$ B·c⁻¹; $E_c = -0,14$ B; $E_a = +0,70$ B; $Q_{A_cI}+Q_{A_cII}(5)$ при $S = 3,33 \times 10^{-3}$ B·c⁻¹; $E_c = -0,14$ B; $E_a = +0,70$ B; $P_{A_cII}+Q_{A_cII}(5)$ при $S = 3,33 \times 10^{-3}$ B·c⁻¹; $E_{cI} = -0,14$ B; $E_a = +0,70$ B, где E_{cI} и E_{c2} – начальный и конечный катодные потенциала каждого цикла 3.25 видно, что частичное восстановление CuCl, Cu₂O и CuCl₂ · 3Cu(OH)₂ вызывает уменьшение токов при последующем цикле. Высокая скорость сканирования потенциала 6,66·10⁻³ В·с⁻¹ была выбрана специально, чтобы предотвратить разрыхление осадка CuCl₂ · 3Cu(OH)₂, происходящее при меньших *S*. Полученные результаты объяснить восстановлением, можно ЛИШЬ протекающим ПО островковому механизму, что приводит к появлению свободных от осадков частей поверхности, окруженных оставшимися участками невосстановленной пленки. Для системы Cu/OH⁻ данный механизм был установлен в работе [144]. Это наблюдение типично ЛЛЯ пассивирующих пленок, растущих в условиях электрохимических напряженности в силу ограниченности ионного полей высокой массопереноса внутри слоя. При восстановлении быстрый массоперенос ионов происходит по трещинам и разрывам сплошности пленки, в то время, как основная часть ее не участвует в процессе.

Подобное поведение характерно для изоляционных пленок. Ранее уже отмечалось свечение изучаемых пассивирующих слоев при



Рис. 3.25. Циклические вольтамперограммы для меди в растворе с концентрациями, моль $\cdot n^{-1}$: CuCl₂ – 0,5; NH₄Cl – 1,0; NH₃ – 5,0 при ω =0 об · c ⁻¹; $S = 6,66 \times 10^{-3}$ B·c ⁻¹; $E_{c1} = -0,15$ B; $E_{c2} = +0,11$ B и различных E_a , B: + 0,6 (1 - 3); + 0,7 (4 - 6); + 1,4 (7 - 9)
заряжении потоком электронов на РЭМ – 100У, характерное для диэлектриков.

[357, 358] изучения В ДЛЯ работах влияния режима потенциодинамического сканирования на пассивацию меди был выбран следующий режим изменения поляризации: развертка в определенного область положительных потенциалов ДО E_{a} выдержка различное время (т_а) при *E*_a, затем изменение потенциала в катодном направлении, $S_a = S_c = 3,33 \cdot 10^{-3}$ В $\cdot c^{-1}$. Данные представлены на рис. 3.26. Увеличение времени выдержки при анодном потенциале Е_а усложняет катодный ход *j*, *E* – кривой. Кривой без номера показан анодный ход.

Если E_a лежит в области образования CuCl (кривые 1 – 4), то с ростом времени выдержки заметно существенное уменьшение катодного тока (j_c) в результате прогрессирующей пассивации меди осадком CuCl. Длительная выдержка (60 мин) при E_a изменяет кривизну катодной кривой, в данном случае на кривых отсутствует максимум A_cI , то есть при длительной анодной пассивации уменьшается растворение CuCl в результате уплотнения структуры большей части осадков. Аналогичные явления наблюдаются для развертки до $E_a = 0.84$ В (область пассивации Cu₂O).

Дальнейшее развертывание потенциала до $E_a = 1,4$ В (область пассивации за пиком AIII) существенно меняет ситуацию. Несмотря общего катодного на уменьшение тока И. следовательно. возрастание общей пассивации, на катодной кривой проявляются все анодные пики A_cI – A_cIII, что свидетельствует о растворении соединений. Однако области поверхностных растворения соединений – CuCl₂·3Cu(OH)₂, с одной стороны, и CuCl и Cu₂O – с глубокой пассивацией, разделены которая другой, тем значительней, чем больше т_а. То есть, несмотря на возрастание уплотнения осадков CuCl и Cu₂O, они приобретают способность к растворению. В связи с этим можно сделать предположение о наращивании осадками CuCl и Cu2O в данных условиях, кроме плотной, и более рыхлой структуры, которая может растворяться при развертке потенциала в катодную область.

Необходимо отметить, что кратковременная выдержка при $E_a = 1,4$ В (рис. 3.26, кривая 6) и без оной (кривая 5) приводит к тому, что развертка потенциала в катодную область сопровождается

возрастанием разрыхления осадка $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$, проявляющимся на *j*, *E* – кривых в виде "петли". Длительная анодная выдержка (кривые 7 – 9) ликвидирует подобную "петлю".

Изменение состава раствора вызывает соответствующие преобразования катодной вольтамперограммы, а именно: возрастание концентрации свободных хлорид-ионов (рис. 3.26, кривые 10, 11) приводит к сдвигу катодных кривых в более анодную область по сравнению с растворами с меньшей $C_{\rm CI}$ - (кривая 9). Этот факт свидетельствует о более раннем начале растворения при катодной развертке, чему способствует высокая $C_{\rm CI}$ -.



Рис. 3.26. Катодные вольтамперограммы для меди в растворах при $S = 3.33 \cdot 10^{-3} \text{ B} \cdot \text{c}^{-1}$, $E_c = -0.25 \text{ B}$ и различных значениях E_a , B: (1-4) - 0.50, (5-11) - 1.4. Время выдержки при E_a , c: 5, 10 - 0; 1, 6 - 600; 2, 7 - 1200; 3, 11 - 2400; 4, 8 - 3600; 9 - 7200. Состав раствора, моль $\cdot \pi^{-1}$: $(1 - 9) - 0.5 \text{ CuCl}_2 + 1.0 \text{ NH}_4 \text{Cl} + 5.0 \text{ NH}_3$; $10.11 - 0.25 \text{ CuCl}_2 + 1.0 \text{ NH}_4 \text{Cl} + 2.5 \text{ NaCl} + 5.0 \text{ NH}_3$

Изначально более высокие концентрации ионов Cu^{2+} в растворе вызывают снижение токов на вольтамперограммах (рис. 3.26). При этом теряются различия между катодными развертками после различных τ_a . Причиной является химическое взаимодействие меди с ионами Cu (II) из раствора, в результате которого образуются продукты CuCl и Cu₂O.

Аналогичные результаты получены для экспериментов с

различными скоростями анодного процесса (S_a) и постоянными $S_c = 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ B} \cdot c^{-1}$.

Изменение характера осадков видно из j, τ – кривых, полученных при анодных потенциалах (E_a) после отключения предварительной развертки потенциала до E_a (рис. 3.27, кривые 1 – 6) и после предварительной выдержки электродов в потенциостатическом режиме при E_a в течение 30 мин (кривые 7 – 11).

В зависимости от величины достигаемого в потенциодинамическом режиме *E*_a происходит дальнейшее



Рис. 3.27. Зависимость плотности тока от времени после прекращения развертки потенциала до E_a (1 – 6) и после выдержки при E_a в течение 1800 с (7 – 11). Состав раствора, моль \cdot л⁻¹: CuCl₂ – 0,5; NH₄Cl – 1,0; NH₃ – 5,0; E_a , B: 1 – 0,3; 2, 7 – 0,65; 3, 8 – 0,84; 9 – 1,1; 4, 10 – 1,2; 5, 11 – 1,3; 6 – 1,4

изменение тока. Если E_a лежит в области активного растворения, то ток после отключения развертки остается постоянным (кривая 1). Достижение $E_a = 0,65$; 0,84 В (область формирования Cu₂O) приводит к последующему уменьшению тока во времени (кривые 2, 3). Аналогичный ход у кривой 4, только более крутое начальное падение j_a . Эта кривая соответствует потенциалу 1,2 В, при котором

формируется соединение CuCl₂·3Cu(OH)₂. Развертка до более высоких $E_a = 1,3$; 1,4 В приводит к разрыхлению структуры слоя CuCl₂·3Cu(OH)₂, после отключения развертки потенциала происходит увеличение j_a (кривые 5, 6). Последующий ход кривых 4 – 6 (рис. 3.27) характеризуется практически постоянной величиной j_a .

Рассчитанные по данным рис. 3.27 величины количества электричества анодного растворения осадков (Q_a) приведены в таблице 3.4. Из нее видно, что увеличение E_a при формировании CuCl₂·3Cu(OH)₂ вызывает рост Q_a (опыт 3, 4) в результате облегчения анодного растворения осадка при его разрыхлении.

Таблица 3.4

Количество электричества (Q_a) анодного растворения пассивирующих медь осадков, образовавшихся при различных условиях

		v		
N⁰	Потенци-		Пассивирующее	$Q_{\rm a} \cdot 10^{-4}$,
опыта	ал, В	условия поляризации	соединение	К∙м ^{- 2}
1	+0,65 (2) *	Предварительная поляризация в	Cu ₂ O	152,7
		потенциодинамическом режиме		
2	+0,84(3)	То же	Cu ₂ O	152,9
3	+1,2(4)	- « -	$CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$	126,1
4	+1,3(5)	- « -	$CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$	133,2
5	+0,65(7)	Предварительная поляризация в	Cu ₂ O	126,2
		потенциостатическом режиме		
6	+0,84(8)	То же	Cu ₂ O	133,5
7	+1,2 (10)	- « -	$CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$	131,6
8	+1,3(11)	- « -	$CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$	139,5

* - Цифра в скобках соответствует номеру кривой на рис. 3.27.

Длительная выдержка медных электродов в растворе в потенциостатическом режиме при определенных E_a изменяет ход j, τ – кривых. Для кривых 7, 8 (рис. 3.27, растворение осадка Cu₂O) ток первоначально незначительно возрастает, а затем монотонно падает. Для кривых 9 – 11 (рис. 3.27, осадок CuCl₂·3Cu(OH)₂) характерен пик тока, кроме того последующее снижение j_a происходит не так резко, как в случае CuCl и Cu₂O.

Количество электричества, рассчитанное для потенциостатических условий, увеличивается с ростом анодного

потенциала (см. табл. 3.4, опыты 5 и 6; 7 и 8), что свидетельствует о разрыхлении пассивирующих слоев. Необходимо также отметить растворения $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ возрастание $Q_{\rm a}$ осадка потенциостатических сформировавшегося условиях, В по сравнению с осадком, образованным в потенциодинамическом режиме (опыты 3 и 7; 4 и 8). Таким образом, длительная поляризация в потенциостатическом режиме и повышение анодного потенциала разрушают структуру слоя $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$, разрыхляют его.

Для осадка Cu_2O характерно обратное явление, а именно, переход от динамического режима к статическому сопровождается уменьшением Q_a (опыты 1 и 5; 2 и 6). Выдержка при анодном потенциале, таким образом, не разрушает, а наоборот, уплотняет структуру слоя Cu_2O , что отражается в меньшей величине количества электричества анодного растворения.

Пассивирующие слои образуются еще в катодной области, о чем свидетельствуют опыты с выдержкой электродов при катодных потенциалах (E_c) различное время (τ_c) (рис. 3.28). Причиной возникновения пассивирующих слоев являются, по-видимому, катодное осаждение CuCl и Cu₂O и их химическое образование. Предварительная выдержка при $E_c = -0,25$ В (рис. 3.28, кривые 1 – 3) сдвигает последующие цикловольтамперограммы в анодную область тем больше, чем длительнее τ_c .

Если $E_c = 0,10$ В (область активного растворения), то с ростом В катодном выдержки происходит сдвиг направлении И одновременное уменьшение общего тока (рис. 3.28, кривые 4 - 6). Это является проявлением двух конкурирующих процессов – активного хлоридных растворения виде растворимых В комплексов одновалентной меди и началом образования CuCl в результате химического взаимодействия меди с ее двухвалентными ионами из раствора. Сдвиг кривых в область отрицательных потенциалов приводит к достижению области формирования CuCl₂·3Cu(OH)₂ (начало пика AIII) и к появлению петли тока, связанной с разрыхлением этого слоя. Аналогичные результаты получены при СНЯТИИ циклических вольтамперограмм OT разных $E_{\rm c}$ без предварительного выдерживания образца.

Микрофотографии осадков (рис. 3.29), полученных при



Рис. 3.28. Циклические вольтамперограммы для меди при $S = 6,66 \cdot 10^{-3}$ B· c⁻¹, $E_a = 1,4$ B. Состав раствора, моль π^{-1} : CuCl₂ – 0,5, NH₄Cl – 1,0, NH₃ – 5,0. E_c , B: (1 – 3) – 0,25, (4 – 6) – 0,10. Время выдержки при E_c , c: 1, 4 – 0; 2, 5 – 2400; 3, 6 – 3600

различных режимах, подтверждают приведенные выше рассуждения.

Осадок CuCl: быстрая развертка потенциала не может обеспечить равномерного пассивирования всей поверхности, в данном случае на "голой" поверхности металла регистрируются "островки" CuCl. Медленное сканирование потенциала (фото а) приводит к сплошному покрытию электрода более плотным осадком CuCl, растрескивающимся при утолщении.

В области формирования хлорида меди (I) возможны осцилляции тока, если специально подобрать режим, обеспечивающий колебания тока, и выдержать электрод при этих условиях, то осадок CuCl будет иметь вид, представленный на фото б. Уплотнения CuCl, как при анодной поляризации в данном случае не происходит. Осадок больше не представляет плотного кристаллического образования,

e

Д

Г



б

В

a

Рис. 3.29. Микрофотографии пассивирующих слоев на поверхности меди, полученных в растворе с концентрациями, моль $\cdot n^{-1}$: CuCl₂ – 0,75; NH₄Cl – 1,0; NaCl – 1,50; NH₃ – 5,0 после потенциодинамического сканирования потенциала с *S*, B·c⁻¹: (a), (д) – 1,66·10⁻³; (б) – (г) – 3,33·10⁻³; (е) – 6,66·10⁻³, (a), (в), (е) – без выдержки; (б), (г), (д) – выдержка 1800 с до образования: (a), (б) – CuCl; (в), (г) – Cu₂O; (д), (е) - CuCl₂·3Cu(OH)₂. Увеличение в 2250 раз

он сильно разрыхлен, порист, хорошо проницаем для раствора и расположен на практически чистой поверхности меди. Есть свидетельства [157], что пассивирующие слои, образующиеся в подобных условиях, имеют аморфную структуру, которая по мере кристаллическую. Об «старения» превращается В ЭТОМ свидетельствуют экспериментальные наши И данные, упоминавшиеся в подразделе 3.2.

Осадок Cu₂O: микрофотографии осадка Cu₂O, получены при

потенциодинамическом сканировании до определенного потенциала E_a (фото в) с последущей выдержкой при E_a (фото г). Рыхлый мелкокристаллический осадок Cu₂O уплотняется при длительной анодной поляризации, хорошо видна кристаллическая структура осадка.

Осадок CuCl₂·3Cu(OH)₂: визуально слой представляет собой соединение зеленого цвет. На микрофотографиях, полученных после быстрой развертки, виден слой с небольшими трещинами и порами (фото е), которые углубляются и расширяются с изменением *S* (фото д) или при длительной анодной выдержке ($E_a = 1,0$ В). По существу в этих условиях слой CuCl₂·3Cu(OH)₂ представляет собой отдельные домены, между которыми видны нижележащие слои (область пика AIII). Подобный же вид имеет слой CuCl₂·3Cu(OH)₂, полученный при более положительных потенциалах ($E_a = 1,2$ В - область пика A IV).

Основываясь на экспериментальных данных, приведенных в диссертационной работе, можно предложить схему последовательного образования пассивирующих слоев на меди при увеличении анодного потенциала (рис. 3.30). В области пика AI образуется пористый осадок CuCl, на котором при химическом окислении возможно образование тонкого слоя CuCl₂⁻³Cu(OH)₂.



Рис. 3.30. Последовательность образования пассивирующих слоев на меди

Пик АІІ является результатом формирования пористого слоя Cu₂O, на котором также возможно образование CuCl₂⁻³Cu(OH)₂ по химическому механизму. Внутренний слой CuCl становится менее пористым. Возможно также уменьшение его толщины.

Дальнейшая анодная поляризация вызывает образование толстого и рыхлого слоя CuCl₂ 3Cu(OH)₂ (пик AIII). С внутренними слоями CuCl и Cu₂O при этом происходит следующее: CuCl значительно уплотняется, Cu₂O - становится менее пористым.

В области пика AIV на внешней поверхности пленки образуются домены из соединений CuCl₂⁻³Cu(OH)₂ с рыхлой структурой.

Утолщение внешнего пассивирующего слоя на меди в щелочных растворах и уменьшение толщины внутренних слоев было ранее установлено в работах [149, 163]. Основные изменения слоев твердофазно, а электрохимически при включении в протекают не процесс растворенных интермедиатов [149]. Внешний слой Cu(OH)₂ растет линейно с увеличением потенциала, в то время как внутренний слой Cu₂O не изменяет толщины. Аторами [163] показано, что максимальная толщина Cu₂O 12 A°, а Cu(OH)₂ - 20 - 30 A° в зависимости от применяемого буфера. При накоплении внешнего слоя совершенствуется кристаллическая форма осадков Cu (I) [137]. Изменение структуры поверхностных слоев В медноаммиачных такового растворах отличается OT В щелочных электролитах Для гидроксидов металлов. аммиачных растворов нами зарегистрировано укрупнение кристаллов при «старении» и росте анодного потенциала, в то время как в работе [162] показано, что рост анодной поляризации вызывает уменьшение размеров кристаллов $Cu(OH)_2$.

Отдельно остановимся на возможности образования химически осажденных слоев на меди. Основные аспекты этого вопроса рассмотрены нами в работах [362, 363]. Как уже отмечалось выше параллельно с элекрохимическим механизмом действует химический. Основным его продуктом является CuCl. Рентгенографический анализ показал присутствие CuCl в осадках при столь высоких положительных потенциалах, когда электрохимическая реакция образования CuCl уже невозможна (табл. 3.2, № 6, 7, 10, 14). Однако протекает химическая

реакция меди с раствором CuCl₂, что обеспечивается наблюдаемыми разрывами в поверхностных слоях и плохой адгезией к основе.

Существует определенная вероятность и для образования Cu₂O по химическому механизму. В образцах № 1, 4, 8 (табл. 3.2) обнаружены линии закиси меди, хотя они были получены при анодных потенциалах, недостаточных для электрохимической реакции получения Cu₂O. Кроме того, химически образованный Cu₂O (в образце № 8, табл. 3.2) прореагировал до образования CuCl₂·3 Cu(OH)₂.

В литературе существует несколько точек зрения на химический механизм образования Cu_2O . В аммиачной среде вряд ли приемлема реакция осаждения растворимых частиц $Cu_2O_2H^-$ или $Cu_2O_2^{2-}$ [129]

$$\operatorname{Cu_2O_2^{2-}} + \operatorname{H_2O} \leftrightarrow \operatorname{Cu_2O}(\operatorname{TB.}) + 2\operatorname{OH^-}.$$
 (3.68)

Сами по себе эти частицы будут неустойчивы в присутствии аммиака.

Гораздо вероятнее образование Cu_2O в результате гидролиза растворимых комплексов $CuCl_1^{j-1}$, идущего по схеме [167 - 169]

$$Cu \xrightarrow{OH^{-}} Cu_2O_{(S)} \xrightarrow{Cl^{-}} CuCl_j^{j-1}{}_{(S)} \rightarrow CuCl_j^{j-1}{}_{(Vol)} \xrightarrow{OH^{-}} Cu_2O_{(Vol)} + mCl^{-}.$$
(3.69)

Оксиду меди (I) сопутствует металлическая медь, вероятно, образующаяся по реакции его восстановления. При еще более низких потенциалах, выходящих за область образования CuCl, возможно полное восстановление того малого количества Cu₂O, которое там может образоваться (образец № 11, табл. 3.2).

Итак, анодное растворение меди в медноаммиачных растворах всегда осложнено предшествующим химическим процессом. На поверхности меди как бы конкурируют два основных процесса химического и электрохимического растворения, приводящих к пассивированию одними и теми же соединениями, но по-разному проявляющимися в зависимости от условий.

Формирование химически осажденного CuCl в первую очередь определяется концентрациями компонентов. При уменьшении концентрации CuCl₂ (рис. 3.12) на j, E – кривых отмечается общее

увеличение тока. В отсутствие $CuCl_2$ (кривая 6) пассивационные минимумы после AI и AII гораздо глубже, чем при наличии ионов Cu(II). В этом случае не происходит предварительного химического пассивирования поверхности металла хлоридом меди (I) и анодное растворение протекает с чистой металлической поверхности, отсюда более высокие *j*. Однако, формирующиеся осадки CuCl и Cu₂O приводят к более выраженной пассивации.

Аммиак является компонентом раствора, который в избытке растворяет CuCl и Cu₂O за счет образования катионных комплексов Cu (I): $[CuNH_3]^+$ и $[Cu(NH_3)_2]^+$. Он может растворить и химически, и электрохимически образованные слои CuCl и Cu₂O. Но растворение электрохимически образованных слоев затруднено, и устойчивая пассивация сохраняется в растворе с $C_{NH_3} = 5,0$ моль·л⁻¹, а в отсутствие CuCl₂ даже в 8,0 моль·л⁻¹ NH₃ (рис. 3.14, кривые 4, 5). По данным работы [350] при увеличении C_{NH_3} в 16 раз (в отсутствие Cu (II)), E_{AI} и E_{AII} практически не смещаются в анодную область, то есть характерно наступление ранней пассивации CuCl.

На рис. 3.31 представлены j, E – кривые, снятые в растворах с различной концентрацией аммиака на фоне CuCl₂, то есть при возможности химического осаждения CuCl. С увеличением $C_{\rm NH_3}$ происходит рост общего тока и возникновение более длительной пассивации соединениями CuCl и Cu₂O. Формирование CuCl при этом сопровождается характерными осцилляциями тока.

Полученные результаты можно объяснить тем, что аммиак препятствует химическому образованию слоя CuCl, поэтому при увеличении его концентрации наблюдается утоньшение слоя CuCl, частичное очищение поверхности меди и рост j. Анодная пассивация CuCl и Cu₂O также длительнее по этой же причине.

Химический слой CuCl гораздо легче растворяется в аммиаке, однако, полностью не исчезает, так как наклоны j, E – кривых в области активного растворения практически не увеличиваются с ростом $C_{\rm NH_3}$. Поэтому анодное растворение меди всегда протекает через слой CuCl различной толщины.

Менее длительная выдержка в аммиачных растворах (рис. 3.32) при увеличении скорости развертки потенциала также приводит к тому, что осажденный слой CuCl не успевает нарастить

толщину, поэтому он легко растворяется в имеющемся несвязанном в комплексы аммиаке в ходе самого процесса. При этом нет препятствий для электрохимической поляризации. Пик AI проявляется очень четко с последующим глубоким пассивационным минимумом.

Аналогичные результаты были получены при анализе *j*, *E* - кривых, снятых на меди в аммиачных растворах с увеличивающейся концентрацией ионов хлора [362, 363]. В этом случае первоначальный слой CuCl растворяется за счет формирования анионных комплексов Cu (I): CuCl₂⁻ и CuCl₃²⁻. Первый пассивационный минимум *j* при этом углубляется без существенного изменения общей величины тока.

Разная растворимость слоев CuCl, образованных в ходе химической и анодной реакции, может свидетельствовать об их различной химической активности, вызванной отличающимися значениями плотности. В работах [54, 118, 348] было показано, что пассивные слои CuCl имеют две структуры: рыхлую и плотную, причем с ростом анодного потенциала и увеличением скорости его



Рис. 3.31. Анодные вольтамперограммы для меди в растворах моль $\cdot n^{-1}$: 0,58CuCl₂ + 2,44 NH₄Cl с различной концентрацией NH₃, моль $\cdot n^{-1}$: 1 – 3,0; 2 –



Рис. 3.32. Анодные вольтамперограммы для меди в растворе, моль $\cdot n^{-1}$: 0,58 CuCl₂ + 2,44 NH₄Cl + 5,0 NH₃ при различных *S*, B·c⁻¹: 1 - 3,33 · 10⁻²; 2 - 6,66 · 10⁻²

сканирования доля плотного осадка CuCl увеличивается. Настоящие результаты позволяют провести параллель и предположить, что рыхлую структуру имеет химически осажденный слой CuCl, а плотными осадками являются CuCl и Cu₂O, полученные при анодных потенциалах. Это предположение подтверждается данными работы [168], авторы которой наблюдали «стекание» объемного оксида меди (I) с поверхности, после чего медный электрод остается покрытым тонкой пленкой Cu₂O. Данному процессу может способствовать вращение электрода.

Кроме того, снижение скорости растворения меди с увеличением ω в исследованном диапазоне (рис. 3.15), вероятно, связано с выравниванием рН в приэлектродном слое. Отсутствие смещения рН в кислую область препятствует протеканию процесса разрушения оксидной пленки с образованием комплексов CuCl_j^{1-j}

$$Cu_2O + 2jCl^- + H_2O \leftrightarrow 2CuCl_i^{1-j} + 2OH^-.$$
(3.70)

Подтверждением также являются j, τ – кривые (рис. 3.33 и 3.34), полученные при потенциалах анодного образования (E_{AI} , E_{AII}) и катодного восстановления (E_{CI} , E_{CII}) соединений CuCl и Cu₂O. Причем E_{C} равны по величине, но противоположны по знаку E_{A} .

На рис. 3.33 представлены j_a , τ – кривые, снятые в растворах с содержанием аммиака. различным Если $C_{\rm NH_2}$ мала, то Ĵa стабилизируется 1). увеличивается (кривая незначительно И Электрохимическое осаждение CuCl идет при малых j_a . С ростом $C_{\rm NH_2}$ увеличивается значение соответствующих потенциалов *E*_{AI} и *E*_{AII} и, следовательно, величины *j*_a. Кроме того, в этих условиях, для j_a , τ – кривых характерно первоначальное падение анодного тока. Это можно объяснить пассивированием поверхности CuCl электрода химически осажденным И, таким образом, затруднением анодного процесса. Слой CuCl постепенно снимается в избытке NH₃. Чем выше $C_{\rm NH_3}$, тем легче растворяется химический слой CuCl и тем меньше падение j_a (сравните кривые 2 и 3, рис. 3.33). Затем *j*_a возрастает при формировании хлорида меди (I) по электрохимическому механизму. Дельнейший его рост идет с постоянной скоростью.



Рис. 3.33. Анодные хроноамперограммы, полученные при различных потенциалах образования CuCl E_{AI} и Cu₂O E_{AII} . Раствор, моль $\cdot \pi^{-1}$: 0,58 CuCl₂ + 2,44 NH₄Cl с добавками NH₃, моль $\cdot \pi^{-1}$: 1, 4 – 3,0; 2, 5 – 4,0; 3, 6 – 5,0. E_{AI} , B: 1 – 0,3; 2 – 1,0; 3 – 1,48. E_{AII} , B: 4 – 1,0; 5 – 1,4; 6 – 1,74



Рис. 3.34. Катодные хроноамперограммы, полученные при различных потенциалах восстановления CuCl E_{CI} и Cu₂O E_{CII} . Раствор, моль $\cdot \pi^{-1}$: 0,58CuCl₂ + 2,44 NH₄Cl с добавками NH₃, моль $\cdot \pi^{-1}$: 1, 4 –3,0; 2, 5 –4,0; 3, 6 –5 ,0. E_{CI} , B: 1 – (- 0,3); 2 – (- 1,0); 3 – (- 1,48). E_{CII} , B: 4 – (- 1,0); 5 – (- 1,4); 6 – (- 1,74)

Для анодного формирования слоя Cu_2O характерно первоначальное падение j_a при любых C_{NH_3} . Однако область снижения j_a уже и менее глубокая в растворах с более высокой C_{NH_3} (кривые 5, 6, рис. 3.33).

Электрохимическому восстановлению слоев CuCl И Cu₂O кривые, представленные соответствуют j_{C} , τ – рис. 3.34. на Восстановление слоев начинается OT поверхности электрода. Падению *j*_C отвечает восстановление остатков нерастворившегося в аммиаке рыхлого CuCl, лежащего ближе к поверхности электрода. Восстановление же более плотного электрохимического слоя CuCl идет при постоянном *j*_C. При увеличивающейся концентрации NH₃ восстановлению химического слоя CuCl отвечает еще большее падение *i*_C в силу его большего растворения. Катодная реакция с участием электрохимического слоя CuCl затруднена и протекает при возрастающем токе (кривая 3, рис. 3.34). В этих условиях он сформировался на более тонкой прослойке химического слоя CuCl, лучше сцеплен с поверхностью и толщина его больше (шире соответствующая область пассивации на *j*, *E* – кривых). Аналогично

протекает восстановление слоя Cu₂O (кривые 4 – 6, рис. 3.34).

Таким образом, слои CuCl, осажденные химически и электрохимически, отличаются друг от друга плотностью. Химически образованный слой CuCl является более рыхлым, а анодно сформированный – плотным, причем его плотность и адгезия к металлической меди увеличивается с ростом анодного потенциала, скоростью его сканирования и увеличением концентрации аммиака и хлоридных ионов.

Многослойное пассивирование меди отличается тем, ЧТО осажденный слой CuCl мешает формированию химически CuCl И Cu_2O . Чем электрохимических слоев тоньше первоначальный слой CuCl на поверхности анода, тем сильнее проявляется пассивация его анодно образующимися осадками.

3.4. Механизм электрохимической ионизации меди в растворах хлорида железа (III)

Исследования проводились с целью установления природы пассивирующих продуктов на меди, степени влияния параметров процесса анодного и химического растворения меди, а также FeCl₃ концентраций компонентов раствора на свойства образующихся поверхностных слоев. Исследовалась область потнциалов от стационарного до 2,0 В. С точки зрения трактовки механизма травления меди особенно интересна область Е вблизи результаты потенциалов. Основные стационарных работы изложены в публикациях [351, 375 - 377].

Рассмотрим поляризационные кривые, снятые на неподвижном электроде ($\omega = 0$ об c^{-1}). Из рис. 3.35 а, б (кривые 1 – 4) видно, что анодные *j*, *E* – кривые для меди в растворах FeCl₃ имеют сложный пассивированием связанный С поверхности ВИД, меди меди (I). Период малорастворимыми соединениями активного виде ее анионных комплексов растворения меди В сменяет пассивирование поверхности малорастворимым CuCl. Последующее увеличение потенциала вызывает новый подъем тока, соответствующий растворению сформировавшегося слоя до ионов Cu^{2+} , $CuCl^+$ и соединения $CuCl_2$. Активное растворение меди продолжается до наступления новой пассивации соединениями меди

(II), а именно CuCl₂, что подтверждается расчетом структуры по дифракции электронов, осуществленной при помощи просвечивающей электронной микроскопии. В области положительных потенциалов на j, E – кривых происходит монотонное снижение плотности тока.

Данные рентгенографического исследования [376, 377] подтвердили, что в области минимума тока, следующей за периодом активного растворения меди, образуется хлорид меди (I) (см. табл. 3.5, образцы № 2, 3, 5). Помимо CuCl возможно образование твердых растворов на его основе (образец № 3).

Однако в табл. 3.5 отражены не все возможные поверхностные продукты на меди. Так, в области высоких поляризаций на поверхности электрода образуется пленка черного цвета, которой согласно результатам рентгенографического анализа, является CuO.

На поляризационных кривых, снятых на меди в неперемешиваемых растворах $FeCl_3$ в области отрицательных потенциалов (рис. 3.36) обнаруживается еще одна особенность, связанная с пассивированием, так в концентрационном интервале хлорида железа (III) 0,06 – 0,30 моль·л⁻¹ на поляризационных *j*, *E* – кривых наблюдается максимум плотности тока, сменяющийся минимумом *j* (кривые 2, 3). Стационарный потенциал при этом значительно сдвигается в катодную область.

Таблица 3.5

Результаты рентгенофазового анализа поверхностных пленок, образующихся на меди в различных условиях при $\omega = 0$

00 C									
Номер	$C_{\rm FeCl_2}$		Соединение						
образца	моль·л ⁻¹	E, B	C u	CuCl	неидентифицированные фазы				
1	0,15	1,19	мало	много	-				
2	0,15	0,33-0,39	много	мало	-				
3	0,15	0,07-0,19	много	мало	твердые растворы на				
					основе CuCl				
4	2,98	0,79-1,59	мало	много	-				
5	2,98	0,27-0,29	мало	много	-				
6	2,98	стационарный 0,01	много	мало	-				
7	0,07	стационарный 0,11	много	мало	-				

Появление минимума ј в катодной области можно трактовать двояко. Во-первых, сильное экранирование поверхности малорастворимым соединением приводит к потере электродом собственной электрохимической активности.

Медь приобретает функции инертного электрода, на котором восстанавливаются Fe³⁺ - ионы. Второе объяснение связано с предположением об образовании именно слоя Cu₂O. Согласно литературе [144], закись меди может частично (островками)



Рис. 3.35. Анодные поляризационные кривые для меди в 0,09 моль·л⁻¹ FeCl₃ (а) и 2,0 моль·л⁻¹ FeCl₃ (б), при $\omega = 0$ об·с⁻¹. Время выдержки при E_c , мин: а: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 30; 4 - 60; б: 1 – 0; 2 – 15; 3 – 45; 4 - 60. Предварительная катодная развертка потенциала при ω , об·с⁻¹: a: 5 – 47; 6 - 61; 6: 5 – 61; 6 – 74



Рис. 3.36. Анодные поляризационные кривые для меди в растворах FeCl₃, моль \cdot л⁻¹: 1 – 0,02; 2 – 0,10; 3 – 0,25; 4 – 0,50 в отсутствие перемешивания

электрохимически восстанавливаться, что характерно для пленок с ограниченным ионным массопереносом. В данном случае островковый механизм восстановления может проявляться в щелях и разрывах сплошности слоя Cu₂O. В результате подобных процессов поверхность покрывается отдельными участками оксида меди **(I)** меди И высокодисперсной меди. Кроме того, так как в неперемешиваемом вблизи поверхности слоя Cu₂O находится некоторое растворе количество Fe²⁺ -ионов, образовавшихся в первый момент травления, то также предположить протекание химического возможно восстановления Cu₂O при взаимодействии с Fe²⁺ -ионами. Полное восстановление оксидного слоя по островковому электрохимическому и химическому механизмам подтверждается данными рентгенофазового (таблица 3.5). Для всех исследуемых растворов были анализа обнаружены линии высокодисперсной меди, причем ее количество увеличивалось с уменьшением анодного потенциала и концентрации FeCl₃.

В растворах FeCl₃ + NaCl слой Cu₂O растворяется за счет

образования хлоридных комплексов меди (I). Вышеуказанного минимума при этом не наблюдается. Расчет распределительных диаграмм форм комплексов в системе $FeCl_3 + NaCl + Cu_2O$ (тв.) показал, что растворимость оксида меди (I) в растворах $FeCl_3 + NaCl$ выше, чем в растворах $FeCl_3$ за счет формирования комплексов $CuCl_3^{2--}$ и $Cu_2Cl_4^{2--}$. В результате данного явления рентгенографически не удалось зарегистрировать слой Cu_2O .

Пассивирующие соединения CuCl и Cu₂O образуются не только электрохимически, но И ПО химическому механизму. Анализ данных (табл. 3.5) показывает, что CuCl рентгенографических присутствует на поверхности всех образцов в области потенциалов от стационарного до 1,6 В, то есть данное соединение образуется при химическом взаимодействии с FeCl₃, не зависящем от величины анодной поляризации. При химическом растворении меди (образцы № 6, 7; табл. 3.5) на поверхности меди в большем количестве присутствует высокодисперсная медь, и в меньшем - CuCl. Аналогичная ситуация для растворов FeCl3 малой концентрации при низких анодных потенциалах (образцы № 2, 3; табл. 3.5). Таким образом, если дисперсная медь образуется из Cu₂O, то можно заключить, что продуктом химической реакции является не только CuCl, но и Cu₂O. Последнее соединение образуется в кислородсодержащих кислых средах, каковыми в силу гидролиза и являются растворы FeCl₃. При повышении анодного потенциала преобладающим поверхностным соединением становится CuCl.

Циклические вольтамперограммы для меди в растворах $FeCl_3$ имеют некоторые особенности (рис. 3.37). В большинстве случаев на анодных и катодных ветвях наблюдаются экстремумы, в последующем они обозначены AI, AII, AIII и C. Соответствующий трем анодным пикам один катодный (C) значительно смещен по оси потенциалов в отрицательную область. Особенности *j*, *E* – кривых в растворах $FeCl_3$ подобны тем, что наблюдались для поляризационных характеристик меди в растворах $CuCl_2$ (подраздел 3.2), а именно:

- при развертке потенциала в катодном направлении наблюдается небольшой пик R в виде плеча, чаще появляющийся в области анодных токов (рис. 3.37), но при высоких C_{FeCl_3} возможно его «сползание» в катодную область. Воспроизводимость пика

низкая;

- на большинстве *j*, *E* – кривых зарегистрировано превышение тока обратной развертки над прямым при изменении знака развертки потенциала с анодного на катодный. Так называемая «петля» (рис. 3.37, область пика AIII);

- величина катодного заряда во всех исследованиях превышала анодный заряд, вероятно, из-за параллельного восстановления ионов Fe³⁺ и частиц CuCl₂⁻ из приэлектродного пространства.

Два анодных пика AI и AII относятся к формированию слоя CuCl. Пик AIII образуется за счет пассивации меди соединениями Cu (II), в основном, CuCl₂. Катодный пик C следует отнести к восстановлению CuCl, так как образующийся во вторую очередь CuCl₂, в силу высокой растворимости, практически полностью растворяется, о чем свидетельствует вышеупомянутая петля (рис. 3.37 и 3.38). Петля становится более выраженной с повышением концентрации FeCl₃. Можно предположить усиление разрыхляющего действия Cl⁻-ионов на CuCl₂.



Рис. 3.37. Циклические вольтамперограммы для меди в растворах FeCl₃, моль·л⁻¹: 1 - 0,06; 2 - 0,27; 3 - 0,43 при $S = 6,66 \cdot 10^{-3}$ B·c⁻¹ и $\omega = 0$ об·c⁻¹

Пассивация CuCl с ростом концентрации растворов FeCl₃ меняется. В 0,06 моль $\cdot \pi^{-1}$ FeCl₃ пики AI и AII размыты (рис. 3.37, кривая 1), с увеличением C_{FeCl_3} возрастает пик AI, а AII проявляется в виде изгиба, либо вовсе исчезает (рис. 3.37, кривая 2; рис. 3.38, кривая 1). Дальнейший рост C_{FeCl3} вызывает смещение пиков и отчетливое проявление пика АП. На рис. 3.38, кривая 3 видно даже расщепление AII. Объяснение данных явлений мы связываем с ионов Fe³⁺ концентрациями компонентов раствора, и СГ. С C_{Cl} протекание повышением облегчается реакции электрохимического образования CuCl. Хлорид-ионы оказывают разрыхляющее действие на пассивирующие слои, способствуют их растворению в виде анионных комплексов Cu (I). Таким образом, с ростом C_{Cl} - образуются рыхлые слои CuCl. Увеличение пика AI свидетельствует о том, что он отражает этот процесс. При увеличении потенциала осадок CuCl может модифицироваться, подобно тому, как это происходит в растворах CuCl₂ (подраздел 3.2). Аналогичные изменения вероятны и для рассматриваемого случая. Так как Cl⁻ -ионы препятствуют уплотнению, то с ростом $C_{\rm CI}$ - пик AII исчезает (рис. 3.39, кривая 4). Необходимо отметить увеличение наклона участка активного растворения с «голой» поверхности меди (аб) с ростом C_{Cl} - (рис. 3.37, кривые 1 – 3).

Кроме того, для выяснения влияния пассивирования при травлении меди на ее анодное растворение снимались два вида поляризационных j, E – кривых. Для кривых 1 (рис. 3.35, a, б) анодную поляризацию осуществляли из катодной области, это приводит к полному освобождению поверхности меди от продуктов травления. Второй вид *j*, *E* – кривых связан с предварительной выдержкой медного электрода в растворе. Подобное травление вызывает изменение *j*, *E* – кривых (кривые 2 – 4), что наглядно проявляется при малых концентрациях FeCl₃ (0,09 моль л⁻¹). Поляризационные кривые сдвигаются в анодную область (сравните кривые 1 – 3, рис. 3.35, а), наблюдается уменьшение плотности тока, в области активного растворения появляется пологий максимум *j* в виде изгиба кривой. С увеличением времени выдержки медного электрода в растворе ход *j*, *E* - кривых в областях активного растворения становится менее крутым.



Рис. 3.38. Циклические вольтамперограммы для меди в растворах FeCl₃, моль·л⁻¹: 1 – 1,11; 2 – 2,00; 3 – 2,98 при $S = 6.66 \cdot 10^{-3} \text{ B} \cdot \text{c}^{-1}$ и $\omega = 0 \text{ of } \cdot \text{c}^{-1}$

Все перечисленные признаки свидетельствуют о затруднении анодного растворения меди при формировании на ее поверхности малорастворимого слоя CuCl. Однако толщина данного слоя в зависимости от времени предварительного травления меняется нелинейно. Так, при часовой выдержке электрода в растворе (кривая 4, рис. 3.35, а) увеличивается плотность тока, j, E – кривые сдвигаются в катодном направлении, в связи с чем можно предположить, что одной из причин является утоньшение пленки CuCl.

Подтверждением этому служат катодные E, τ – кривые при j = 14,7 А·м⁻², снятые на медном электроде после его предварительной выдержки в растворах FeCl₃ (рис. 3.40). Восстановление стационарно сформировавшегося слоя CuCl происходит по-разному в зависимости от времени травления и содержания FeCl₃ в растворе. Для рассматриваемой концентрации FeCl₃ 0,09 моль·л⁻¹ представлены кривые 2, 6. Для катодного восстановления слоя CuCl, который был образован при $E_{\rm C}$ и потенциале первого пика ($E_{\rm IIAI}$) характерны различные изменения его в зависимости от концентрации раствора FeCl₃. При низких $C_{\rm FeCl_3}$ потенциал смещается во времени в



Рис. 3.39. Циклические вольтамперограммы для меди в растворах FeCl₃, моль·л⁻¹: 1 – 0,09; 2 – 0,27; 3 – 0,43; 4 – 0,27 FeCl₃ + 2,19 NaCl при $S = 1,66 \cdot 10^{-2}$ B·c⁻¹ и $\omega = 0$, об·с⁻¹

отрицательную область (кривые 1, 2, 5; рис. 3.40), при промежуточных концентрациях FeCl₃ – остается практически постоянным (кривые 3, 6, 7; рис. 3.40). Высокие концентрации FeCl₃ вызывают сдвиг потенциала в анодную область во времени (кривая 4), то есть восстановление подобного слоя затруднено, что может свидетельствовать о его уплотнении с повышением концентрации FeCl₃. Плотный слой CuCl может образовываться в концентрированных растворах FeCl₃ как при химическом ($E_{\text{стац.}}$), так и при анодном ($E_{\text{ПАI}}$) растворении.

Предварительная выдержка медных электродов при Епан

приводит к последующему смещению потенциала в положительную область (кривые 8, 10; рис. 3.40), независимо от того, насколько велика концентрация FeCl₃. При высоком анодном потенциале слой CuCl становится настолько компактным, что влияние Fe³⁺ - ионов не проявляется.

Для пленки CuCl, образовавшейся в растворе 1,0 моль л при FeCl₂. характерны осцилляции потенциала катодном восстановлении. Это явление сохраняется И ДЛЯ слоя. сформировавшегося при травлении, и для плотного слоя из области *Е*_{ПАП} (кривая 9; рис. 3.40).

Увеличение концентрации FeCl₃ до 1,0 – 2,0 моль·л⁻¹ (кривые 1 – 4; рис. 3.35, б) приводит к обращению отличий *j*, *E* – кривых при выдержке электрода и без нее, а именно предварительное травление вызывает уменьшение до незначительной величины (в 1,0 моль·л⁻¹) или отсутствие (в 2,0 моль·л⁻¹) первого максимума *j*, увеличение значения второго максимума *j*, рост крутизны хода *j*, *E* – кривых с увеличением времени травления, отсутствие зависимости вида *j*, *E* – кривых и их расположения по оси потенциала от продолжительности выдержки при E_{crau} .

Как показано в [375] сам стационарный потенциал медного времени первоначально смещается в катодную электрода во область, а затем стабилизируется. В таблице 3.6 приведены значения стационарного потенциала через 120 с выдержки при травлении для разных концентраций ионов железа (III). С ростом $C_{\rm Fe}^{3+} E_{\rm стац.}$ смещается в область положительных потенциалов, что объясняется лишь уплотнением поверхностных пассивирующих слоев, так как в условиях роста концентрации ионов Fe³⁺ не может происходить замедления травления. Противоположным образом меняется *E*_{стан} в растворах FeCl₃ при одновременном росте концентраций Fe³⁺ и Cl⁻-ионов. Первоначальное резкое падение $E_{\text{стац.}}$ объяснимо разрыхляющим и растворяющим действием Cl⁻ ионов по отношению к CuCl. В данном случае влияние Cl⁻-ионов превалирует над эффектом ионов Fe³⁺. С ростом концентрации FeCl₃ *E*_{стан.} опять возрастает. Характерная зависимость сохраняется вращении электрода. интенсивном медного Расчет при И диаграмм железохлоридных распределительных комплексов показал, что в концентрированных растворах FeCl₃, начиная с



Рис. 3.40. Хронопотенциограммы для медного электрода, полученные при $j_{\rm C}$ =14,7 А·м⁻² и предварительной выдержке 960 с при потенциалах: (1 – 4) - стационарном; (5 – 7) - $E_{\Pi \rm AI}$; (8 – 10) - $E_{\Pi \rm AII}$ в растворах FeCl₃, 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

 $C_{\rm Fe}^{3+}=1,0$ моль·л⁻¹, значительно снижается доля незакомплексованных Cl⁻-ионов, в результате чего действие Fe³⁺-ионов выходит на первый план. $E_{\rm стац.}$ при этом смещается в анодную область.

120-секундная выдержка медного электрода в растворе 1,0 моль $\cdot n^{-1}$ FeCl₃ значительно повышает $E_{\text{стац}}$: 0,218 В против 0 В.

объяснения приведенных Для всех данных можно воспользоваться представлениями о твердофазной диффузии. При нарушении стехиометрического состава пленки CuCl ионами Fe³⁺, твердую раствора, внедряющимися В фазу ИЗ значительно полупроводниковые усиливаются свойства поверхностного концентрация FeCl₃ не соединения. Малая может обеспечить достаточной диффузии и, следовательно, содержания Fe³⁺-ионов в твердой фазе. Проводимость слоя CuCl остается неизменной за исключением длительной выдержки в течение 1 часа. Рост анодных токов в области второго максимума и более крутой ход кривой 4 (рис. 3.35, а) свидетельствуют не только об утоньшении слоя, но и об усилении его проводящих свойств.

концентрации FeCl₃ обеспечивают Высокие достаточное содержание обоих видов ионов Fe³⁺ и Cl⁻, за счет чего, вероятно, увеличивается проводимость пленки CuCl, а не уменьшается ее толщина. Подобное заключение можно сделать, исходя из катодных E, τ – кривых (рис. 3.40). При увеличении содержания FeCl₃ кривые не только смещаются в анодную область, но и меняют свой вид. Если 1,0 моль л⁻¹ FeCl₃ характерны периодические колебания лля потенциала при восстановлении слоя CuCl, то для 2,0 моль \cdot л⁻¹ FeCl₃ потенциал смещается во времени в положительном направлении. Причем толщина слоя CuCl практически не изменяется при увеличении времени выдержки при E_C. Отсутствие экстремальной зависимости ј от Е в области потенциалов анодного формирования CuCl и три другие вышеперечисленные отличия свидетельствуют о

Таблица 3.6

Зависимость стационарного потенциала медного электрода от концентрации Fe³⁺-ионов в растворах FeCl₃ + NaCl (C_{Cl} - = 3,0 моль·л⁻¹) после 120 с травления (I) и от концентрации растворов FeCl₂ без выдержки при травлении (II)

Концентрация ионов	$E_{\text{стац}}, \mathbf{B}$						
железа (III), моль л	Ι	II	III				
1	$ω = 0$ of c^{-1}	$ω = 0$ of c^{-1}	$\omega = 74$ об \cdot с ⁻¹				
0,02	-	0,220	0				
0,05	0,040	0,150	-0,015				
0,10	0,078	0,025	-0,040				
0,15	0,096	-	-				
0,25	0,134	-0,018	-0,115				
0,50	0,165	-	-0,275				
1,00	0,218	0	-0,320				
2,00	-	0,015	-0,160				
3,00	-	0,020	-0,180				
3,70	-	0,100	-0,175				

том, что уже в ходе травления на поверхности меди образуется слой CuCl с нарушенным стехиометрическим составом.

Ионы Fe^{3+} и Cl^- разными механизмами воздействуют на поверхностную пленку CuCl. Ферри-ионы имеют способность внедряться в твердую фазу и окислять CuCl. Хлорид-ионы в своем избытке растворяют CuCl, а также могут препятствовать внедрению Fe^{3+} -ионов в твердую фазу за счет их связывания в растворе в комплексы.

С целью изучения влияния Fe^{3+} и Cl^- -ионов на анодное поведение меди использовали две серии растворов. В первой из них изменялось содержание $FeCl_3$ (рис. 3.36 и 3.41), то есть переменными являлись C_{Fe}^{3+} и C_{Cl} -. Во второй серии (рис. 3.42) изменялась лишь концентрация ферри-ионов, концентрация же Cl^- поддерживалась на уровне 3,0 моль·л⁻¹ добавлением NaCl. Сравнение полученных данных (рис. 3.41 и 3.42) свидетельствует о существенном влиянии концентрации Cl^- ионов на ход поляризационных кривых. Основные моменты таковы:

- увеличение C_{Cl} - (рис. 3.41) приводит к росту плотности тока. Максимумы *j* становятся выше, а минимумы – глубже, увеличиваются также углы наклонов участка активного растворения (а, б). Последнее свидетельствует об участии Cl^- ионов в реакции анодного растворения пленки CuCl. Сравнение кривых 1, 2 и 4 (рис. 3.36) наглядно показывает тока, возрастание плотности более крутой ход *j*, *E* –кривых с ростом C_{FeCl_3} . Аналогичные наблюдения дает и сравнение кривых 2 (рис. 3.36 и 3.42), полученных для C_{Fe}^{3+} = 0,10 моль·л⁻¹, но различных C_{Cl} -;

- при увеличении C_{Cl} - заметен сдвиг потенциалов начала пассивации и стационарного в катодную область (рис. 3.36; 3.41). В общем случае, при этом имеет место изменение $E_{\text{стац.}}$ от 0,23 до 0,106 В и *E* начала пассивации от 0,98 до 0,19 В.

Сдвиг *j*, *E* –кривых в катодную область с ростом C_{FeCl_3} (рис. 3.42) заметен лишь при малых концентрациях железа (III); при концентрации Fe³⁺ -ионов выше 0,10 моль·л⁻¹ кривые полностью совпадают.



Рис. 3.41. Анодные поляризационные кривые для меди в растворах FeCl₃, моль \cdot л⁻¹: 1 – 1,01; 2 – 3,10; 3 – 3,68 в отсутствие перемешивания



Рис. 3.42. Анодные поляризационные кривые для меди в растворах, моль- π^{-1} : 1–0,05 FeCl₃ +2,85 NaCl; 2–0,10 FeCl₃ +2,70 NaCl; 3–1,0 FeCl₃ в отсутствие перемешивания

- Увеличение C_{FeCl_3} выше 2,0 моль л⁻¹ (рис. 3.41, кривые 2, 3) приводит к обратному изменению хода поляризационных кривых, главную роль при этом играют диффузионные ограничения по отводу продуктов реакции. Высокая вязкость концентрированных растворов вызывает снижение величины плотности тока. Одновременно уменьшается глубина минимума *j*, вызванного пассивированием хлоридом меди (I).

Разграничить влияние ионов раствора также можно, создав одинаковую концентрацию Fe^{3+} , но разную Cl⁻. Так, на рис. 3.43 представлены поляризационные j, E – кривые, снятые на меди в растворе 1,0 моль·л⁻¹ FeCl₃ + 2,8 моль·л⁻¹ NaCl. Содержание Cl⁻ в данном растворе соответствует насыщению. Выдержка электрода 30 мин при $E_{\text{стац.}}$ приводит практически к полному снятию пленки CuCl, плотности тока велики (кривые 1, 2; рис. 3.43).

В растворе 1,0 моль· π^{-1} FeCl₃, то есть при недостатке свободных Cl⁻ и меньшем числе железо-хлоридных комплексов, пленка CuCl присутствует, но ее стехиометрический состав нарушен. Результатом является отсутствие периода пассивирования хлоридом меди (I). Аналогичный эффект получается при выдержке электрода в 3,10 моль· π^{-1} FeCl₃ (сравните кривые 4 и 5, рис. 3.43).

Таким образом, в разбавленных растворах $FeCl_3$ мала константа скорости твердофазной диффузии Fe^{3+} -ионов, поэтому главную роль играет окисляющая и растворяющая способность Fe^{3+} и Cl^- -ионов. По мере роста концентрации $FeCl_3$ преобладающее влияние на протекание анодных процессов начинает оказывать диффузия ферри-ионов и повышение проводимости поверхностных пленок.

Установление концентрационного градиента диффузии Fe³⁺ - ионов в твердом слое CuCl во время развертки потенциала является условием для дальнейшего роста CuCl по химическому механизму согласно реакции

в результате чего пленка CuCl не исчезает в избытке Cl⁻-ионов, а наклон участка (аб) постепенно уменьшается (рис. 3.38, кривые 1 – 3). С этим же связано и уменьшение токов поляризационной кривой при увеличении C_{FeCl₃}. Совместное действие вышеназванных факторов

определяет появление пика AII при высокой концентрации Fe³⁺ - ионов. Таким образом, в концентрированных растворах FeCl₃ процесс образования CuCl протекает с явно выраженными последующими физическими изменениями, в числе которых можно предположить уплотнение структуры и усиление *n*-типа проводимости.



Рис. 3.43. Анодные поляризационные кривые для меди в растворах FeCl₃, моль $\cdot n^{-1}$: 1,2 – 1,0 + 2,8 NaCl; 3 – 1,0; 4,5 – 3,10. Предварительная выдержка при $E_{\rm C}$, мин: 1, 4 – 0; 2, 3, 5 – 30. $\omega = 0$ об $\cdot c^{-1}$

Скорость развертки потенциала (S) определенным образом меняет вид j, E – кривых (рис. 3.39 и 3.44). При малых C_{FeCl_3} наблюдается уменьшение пика AI с ростом S (сравните кривые 2, 3 рис. 3.39 и рис. 3.37), то есть при недостатке Cl⁻ -ионов процесс

образования рыхлого слоя CuCl замедлен. Достаточное обеспечение Cl⁻ -ионами даже при высоких S усиливает первый анодный процесс и ликвидирует второй (кривая 4, рис. 3.39).

Скорость развертки потенциала (S) определенным образом меняет вид j, E – кривых (рис. 3.39 и 3.44). При малых C_{FeCl_3} наблюдается уменьшение пика AI с ростом S (сравните кривые 2, 3 рис. 3.39 и рис. 3.37), то есть при недостатке Cl⁻ -ионов процесс образования рыхлого слоя CuCl замедлен. Достаточное обеспечение Cl⁻ -ионами даже при высоких S усиливает первый анодный процесс и ликвидирует второй (кривая 4, рис. 3.39).



Рис. 3.44. Циклические вольтамперограммы для меди в растворах FeCl₃, моль $\cdot \pi^{-1}$: 1 – 2,00; 2 – 2,98 при S = 1,66 $\cdot 10^{-2}$ B $\cdot c^{-1}$ и ω = 0, об $\cdot c^{-1}$

Высокие концентрации FeCl₃ (рис. 3.44) вызывают обращение j, E – кривых, а именнно: увеличение пика AI с ростом S и исчезновение AII. То есть при более быстром протекании электрохимического процесса (или нахождении электрода в растоворе FeCl₃ менее длительное время) образуется меньше осадка CuCl по реакции (3.71), что особенно наглядно при высоком содержании ионов железа.

Интересна зависимость величины катодного заряда (Q_C) от концентрации растворов FeCl₃. С ростом содержания FeCl₃ величина $Q_{\rm C}$ сначала уменьшается, а затем растет, перелом наблюдается при 0,36 моль $\cdot \pi^{-1}$ FeCl₃. Вид зависимости сохраняется при любых S. Возрастание концентрированных $Q_{\rm C}$ растворах, вероятно, объясняется В параллельным восстановлением низковалентных частиц меди (I), образующихся при травлении меди. Так как в концентрированном растворе FeCl₃ диффузия ионов от электрода в объем раствора мала, то в приэлектродном слое скапливается много комплексов меди (I). При малых C_{FeCl₃} диффузия облегчена, поэтому возможно восстановление не только $CuCl_{2}^{-}$, но и Fe^{3+} -ионов, поступающих из объема раствора к поверхности электрода. Конкурирование затруднения диффузии и возрастающей пассивации CuCl приводит к снижению $Q_{\rm C}$ при определенной C_{FeCl_3} (0,36 моль·л⁻¹).

На рис. 3.45 приведены токи пассивации (*j*_П) и полной Данные характеристики (*j*_{пп}). пассивации являются ОТ нестационарными. В зависимости скорости развертки потенциала меняется не только величина j_{Π} и $j_{\Pi\Pi}$, но искажается весь характер зависимости $j - C_{\text{FeCl}_2}$ (сравните кривые 1 и 2). Поэтому для потенциалов пассивации AI, AII и AIII приведены величины токов для меньшей скорости развертки (6,66 \cdot 10⁻³ B \cdot c⁻¹).

уменьшением скорости Характерно, ЧТО С развертки C_{FeCl_3} становятся ĴПАІ и $j_{\Pi\Pi AI}$ – C_{FeCl_2} зависимости противоположными друг другу (кривые 1, 2). С ростом $j_{\Pi AI}$ снижается величина $j_{\Pi\Pi AI}$. Для зависимости $j_{\Pi AII}$ и $j_{\Pi\Pi AII}$ от C_{FeCl_2} этого не наблюдается, ход зависимости для них практически совпадает (кривые 3, 4). То есть ток после достижения потенциала пассивации E_{AII} не успевает уменьшиться при такой скорости развертки. Отсюда можно заключить, что процесс соответствующий



Рис. 3.45. Зависимость токов пассивации $j_{nAI}(1), j_{nAII}(3), j_{nAIII}(5)$ и полной пассивации $j_{nnAI}(2), j_{nnAII}(4)$ от концентрации растворов FeCl₃ по данным цикловольтамперограмм, снятых при скорости развертки потенциала 6,66·10⁻³ В·с⁻¹

пику AII, более медленный, чем пику AI.

С ростом концентрации FeCl₃ $j_{\Pi AI}$ сначала проходит через максимум при 0,5 – 1,0 моль·л⁻¹ FeCl₃, а затем уменьшается (кривая 1, рис. 3.45). В этой же области наблюдается наименьший ток полной пассивации.

При интенсивном вращении медного электрода (74 об с ⁻¹) область максимума зависимости $j_{\Pi AI} - C_{FeCl_3}$ сдвигается до 0,25 – 0,50 моль \cdot л ⁻¹ FeCl₃. Максимум в этом случае ниже, так как эффект сглажен из-за утоньшения слоя CuCl при уносе рыхлой части осадка. Характер зависимости сохраняется и для растворов FeCl₃ + NaCl, в которых проявляется индивидуальное влияние Fe³⁺ -ионов. Как отмечалось в [351], при потенциалах AI слой CuCl рыхлый, пористый, проницаемый для электролита. Внедрение в него посторонних ионов уменьшает количество свободных границ зерен, "залечивает" дефекты структуры. Наступление пассивации при меньших значениях $j_{\Pi AI}$ с ростом C_{FeCl_3} , а также вышеупомянутое затруднение катодного восстановления

объясняются образованием более плотных осадков CuCl в концентрированных растворах.

Обратный ход зависимости $j_{\Pi A \Pi} - C_{FeCl_3}$ связан с диффузией гетерокатионов Fe³⁺ в слой CuCl. В данной области потенциалов осадок CuCl компактный, плотный, поэтому дополнительное включение Fe³⁺ -ионов сказывается в увеличении проводимости слоя CuCl. Пассивация наступает при более высоких $j_{\Pi A \Pi}$.

При интенсивном вращении медного электрода пассивация хлоридом меди (I) не исчезает полностью. Снятие диффузионных ограничений позволило ускорить отвод продуктов реакции от поверхности электрода, поэтому пиков АІ и АІІ не наблюдается (рис. 3.35, а,б, кривые 5, 6 и рис. 3.44 и 3.45). Рыхлый слой уносится при однако остается плотный хорошо сцепленный вращении. С поверхностью слой, о чем свидетельствуют наклоны *j*, *E* – кривых при ω = 47 - 74 об с $^{-1}$, намного меньшие, чем в зоне активного растворения. Согласно литературным данным [378, 379], ионизация меди в хлоридных растворах проходит через пленку CuCl, но в зависимости от условий ее толщина различна. В исследуемой системе при увеличении C_{Cl}- (рис. 3.46) заметно изменение угла наклона поляризационных кривых. Изменение C_{Fe}³⁺ при постоянстве концентрации Cl⁻ (рис. 3.47) практически не влияет на наклон *j*, *E* – кривых.

Увеличение ω приводит к сдвигу начала области пассивации к более катодным значениям потенциала. Так как образование CuCl идет в результате насыщения приэлектродного пространства ионами CuCl₂, образующимися электрохимически и в результате химического взаимодействия, то с ростом ω насыщения достигнуть труднее.

Сравнение значений скорости, рассчитанных по данным гравиметрии и по анодному току для условий $\omega = 70$ об c $^{-1}$, показало превышение $v_{\text{грав.}}$ в 5 раз. Однако этот факт не является доказательством преобладания химического механизма растворения. Растворение меди протекает по двум параллельным механизмам: электрохимическому и химическому. Химический проявляется образовании труднорастворимых В механизм продуктов коррозии меди CuCl и Cu₂O.

Таким образом, пассивирование поверхности меди малорастворимыми продуктами определяет общую скорость

мели. Уменьшение экранирования ионизации поверхности происходит при интенсивном перемешивании, снижении $C_{\rm Fe}^{3+}$ и увеличении C_{Cl}-. При малых концентрациях FeCl₃ главную роль играет толщина поверхностного слоя, при высоких C_{FeCl_2} диффузия ферри-ионов в твердую фазу, сопровождающаяся ее уплотнением и ростом проводимости. Данные процессы протекают медленно времени И могут быть ускорены анодной BO поляризацией.

 $j \cdot 10^{-3}$, $A \cdot M^{-2}$ 4.5 3.0 1.5 1.5 1.0 2.0 E, B

Рис. 3.46. Анодные поляризационные кривые, снятые при $\omega = 74 \text{ об} \cdot \text{с}^{-1}$, для меди в растворах FeCl₃, моль $\cdot \pi^{-1}$: 1 – 0,02; 2 – 0,10; 3 – 0,15; 4 – 0,25; 5 – 1,01; 6 – 2,00; 7 – 3,10



Рис. 3.47. Анодные поляризационные кривые, снятые при $\omega = 74 \text{ об} \cdot \text{с}^{-1}$, для меди в растворах, моль $\cdot \text{л}^{-1}$: 1 – 0,05 FeCl₃ + 2,85 NaCl; 2 – 0,15 FeCl₃ + 2,70 NaCl; 3 – 0,25 FeCl₃ + 2,25 NaCl; 4 – 0,50 FeCl₃ + 1,50 NaCl; 5 – 1,00 FeCl₃

С целью разделения влияния ионов Fe (III) и Cu (II) на свойства пассивирующих осадков нами были проведены электрохимические
измерения [380, 381]. На рис. 3.45 и 3.48 представлены зависимости токов пассивации (*j*_П) и полной пассивации (*j*_{ПП}) от концентрации растворов FeCl₃ и CuCl₂, построенные по данным циклических вольтамперограмм. Ранее [348] нами было установлено наличие на анодной ветви *j*, *E* – кривой меди в кислых хлорид-содержащих растворах двух пиков AI и AII, которым соответствует один пик катодного восстановления. Анодные пики отвечают формированию соединения CuCl различной структуры и реакционной способности. Зависимости *j*_{ПАІ} от концентрации растворов имеют различный вид для FeCl₃ и CuCl₂ (рис. 3.45 и 3.48; кривые 1). Для растворов FeCl₃ характерен рост $j_{\Pi AI}$ и последующее его уменьшение, начиная с $C_{\text{FeCl}_2}=0,5$ моль π^{-1} . В растворах CuCl₂ зависимость $j_{\Pi \text{AI}}$ - C_{CuCl_2} противоположная: до $C_{\text{CuCl}_2} = 0,5$ моль $\cdot n^{-1}$ наблюдается снижение $j_{\Pi \text{AI}}$, а затем его подъем. Различные катионы раствора по-разному влияют на ход зависимости. Этот эффект объясняется тем, что диффузия гетерокатионов по границам зерен имеет два следствия: «залечивание» границ зерен и последующий рост проводимости пленки CuCl при достаточной концентрации включений ионов Fe³⁺ и Cu²⁺ в твердую фазу.



Рис. 3.48. Зависимость токов пассивации $j_{nAI}(1), j_{nAII}(3), j_{nAIII}(5)$ и полной пассивации $j_{nnAI}(2), j_{nnAII}(4)$ от концентрации растворов CuCl₂ по данным цикловольтамперограмм, снятых при скорости развертки потенциала 3,33 · 10 - ³ В·с⁻¹

«Залечивание» границ граней на разделе раствор – пассивирующий слой происходит при любых значениях анодного потенциала, причем более эффективно для ионов Cu²⁺, радиус которых

больше, чем $r_{\rm Fe}^{3_+}$. Встречная диффузия Cu²⁺-ионов от границы раздела металл – пассивирующий слой вглубь фазы CuCl происходит только при высоких анодных потенциалах, когда достигаются условия ионизации меди до ионов Cu²⁺. Исходя из этого, можно объяснить зависимости $j_{\rm пAI} - C_{\rm pactBopa}$.

зависимости $j_{nAI} - C_{pacтвора}$. Более эффективное "залечивание" границ граней CuCl ионами меди (II) приводит к уменьшениею j_{nAI} при $C_{CuCl_2} \le 0,5$ моль·л⁻¹, то есть пассивация наступает быстрее. Для растворов FeCl₃ подобное уплотнение слоя CuCl характерно только для высоких концентраций FeCl₃.

Рост j_{nAI} при $C_{CuCl_2} = 1,0 - 2,0$ моль π^{-1} объясняется повышением проводимости слоя CuCl в результате высокой концентрации включений Cu²⁺-ионов. Слой CuCl при этом достаточно плотный, на цикловольтамперограммах доля заряда пика AI, отвечающего за формирование рыхлого первичного осадка CuCl, с ростом C_{CuCl_2} уменьшается по сравнению с долей пика AII, отражающего процесс уплотнения поверхностного слоя. С ростом C_{FeCl_3} отмечены противоположные изменения [376], а именно: первоначально растет заряд пика AI, при средних C_{FeCl_3} (0,3 – 1,8 моль π^{-1}) пик AII исчезает, но вновь появляется при $C_{FeCl_3} \ge 2,0$ моль π^{-1} .

Ход зависимости $j_{\Pi A I I I}$ - $C_{\text{раствора}}$ однотипен зависимости $j_{\Pi A I}$ - $C_{\text{раствора}}$ для растворов FeCl₃ и CuCl₂.

Зависимости тока полной пассивации первого процесса $j_{\Pi\Pi AI}$ для растворов CuCl₂ и FeCl₃ также противоположны друг другу и для FeCl₃ – соответствующей предыдущей зависимости $j_{\Pi AI} - C_{\text{раствора}}$. Для растворов FeCl₃ с ростом концентрации $j_{\Pi\Pi AI}$ уменьшается и остается пренебрежимо малым, начиная с $C_{\text{FeCl}_3} = 0,5$ моль· π^{-1} . $j_{\Pi AI}$, как отмечалось выше, проходит через максимум при этой же C_{FeCl_3} и затем немного снижается (рис. 3.45, кривые 1, 2). Иными словами, для железохлоридных растворов пассивирование CuCl тем глубже, чем позже оно наступает. Причиной является как уплотнение слоя CuCl в результате уменьшения количества дефектов структуры, так и лучшие условия для пассивирования. Последнее обстоятельство связано с тем, что по сравнению с растворами CuCl₂ в железо-хлоридных растворах той же концентрации количество свободных ионов хлора, не входящих в комплексы, больше.

Для токов пассивации меди в растворах CuCl₂ зависимости $j_{\Pi AI}$ и $j_{\Pi \Pi AI}$ имеют подобный ход до $C_{CuCl_2} = 0,5$ моль·л⁻¹ и полностью совпадают при более высоких концентрациях (рис. 3.48, кривые 1, 2). То есть, чем раньше наступает пассивирование, тем оно более выражено с самого начала, как результат эффективного «залечивания» границ граней осадка CuCl ионами Cu²⁺.

Ток пассивации во втором процессе АІІ мало зависит от C_{CuCl_2} (рис. 3.48, кривая 3), вероятно, из-за предварительного уплотнения слоя CuCl в процессе АІ. Для растворов FeCl₃ заметно повышение проводимости слоя CuCl с ростом C_{FeCl_3} , $j_{\Pi \text{AII}}$ при этом увеличивается (рис. 3.45, кривая 3).

На зависимости $j_{\Pi\Pi AII}$ - $C_{\text{раствора}}$ изменение концентрации растворов сказывается в повышении $j_{\Pi\Pi AII}$, причем наклоны зависимостей для FeCl₃ и CuCl₂ соответственно равны $1,2 \cdot 10^2$ и $1,3 \cdot 10^2$ А·л·моль⁻¹·м⁻² (рис. 3.45, 3.48, кривые 4). В растворах CuCl₂ идет более глубокое "залечивание", концентрация гетерокатионов в слое значительно выше, чем при формировании CuCl в растворе FeCl₃. Потенциал процесса AII лежит на границе с областью ионизации меди до Cu²⁺, что создает благоприятные условия для встречной диффузии ионов Cu²⁺ от межфазной границы Cu/CuCl к раствору. Все это обусловливает существенное содержание Cu²⁺-ионов в слое CuCl. Кроме того, удельная электропроводность растворов CuCl₂ выше, чем FeCl₃ той же концентрации, причем это различие растет с концентрированием [30]. Отсюда можно понять более резкий рост проводимости слоя CuCl в растворах CuCl₂ по сравнению с FeCl₃.

Зависимости токов пассивации и полной пассивации для медноаммиачной системы однотипны соответствующим зависимостям для меднохлоридной системы, хотя в данном случае процесс AI относится к образованию CuCl, AII – Cu₂O; AIII – CuCl₂ · 3Cu(OH)₂ [349, 350, 357 - 365].

Рис. 3.45 и 3.48 построены по данным цикловольтамперограмм. Выдержка медных электродов более длительное время в растворах проявляет эффекты "залечивания" дефектов структуры и повышения проводимости полупроводникового слоя при меньших концентрациях солей.

На рис. 3.49 представлены *j*, *E* – кривые, полученные на

медном электроде в растворе 0,30 моль·л⁻¹ FeCl₃. Выдержка электрода при стационарном потенциале в растворе и последующее запассивированном снятие вольтамперограмм на электроде приводит к снижению величин *і*пат И $j_{\Pi A III}$ и росту $j_{\Pi A III}$. Полученные результаты как бы противоположны данным рис. 3.45 и 3.48. Однако это кажущееся несоответствие можно объяснить исходя из того, что длительное пребывание электрода в 0,30 моль- π^{-1} растворе FeCl₃ создает условия для уплотнения слоя CuCl. Пассивация наступает раньше - *j*_{ПАI} уменьшается. Пик АІІ возрастает по сравнению с АІ, то есть в общем процессе доля рыхлого осадка CuCl снижается.

Не отрицая существенного вклада химической реакции в общий процесс, надо отметить, что наравне с ней действует такой фактор, как повышение проводимости поверхностных слоев. В противоположном случае были бы невозможны результаты, полученные в работе [351] для концентрированных (2,0 моль $\cdot n^{-1}$) растворов FeCl₃. Даже 15-минутная предварительная выдержка медного электрода в растворе приводит к росту общего тока *j*, *E* – кривой и отсутствию пиков пассивирования. Продление выдержки электрода при Е_{стан} вызывает более резкое повышение тока, как роста проводимости слоя. Отсутствие следствие периодов означает отсутствия самого поверхностного пассивации не Растворение не является активным, соединения. 0 чем наклон *j*, *E* – свидетельствует гораздо меньший кривых соответствующих областей. В рассматриваемом случае ионизация меди протекает через более тонкую, плотную, но И более проводящую пленку CuCl.

Подтверждением вышесказанному могут служить данные рис. 3.50, представляющие хроногальванограммы медного электрода при потенциале $E_{\Pi AI}$. В растворах CuCl₂ малой концентрации (кривая 1) ток в первый момент резко падает, а затем стабилизируется. С ростом C_{CuCl₂} это падение менее выражено, а стабильное значение $j_{\Pi AI}$ возрастает (кривые 2, 3). Резкое падение $j_{\Pi AI}$ в начальный момент – результат интенсивного уплотнения рыхлого слоя CuCl, образующегося в разбавленных растворах CuCl₂. В концентрированных растворах CuCl₂ слой CuCl изначально образуется плотным. Для него характерно лишь увеличение стабильной величины $j_{\Pi AI}$ с ростом C_{CuCl_2} из-за роста проводимости слоя CuCl. Подобные наблюдения характерны и для хроногальванограмм, снятых при $E \ge E_{\Pi\Pi AI}$.



Рис. 3.49. Анодные поляризационные кривые для меди в растворе 0,30 моль· π^{-1} FeCl₃, снятые при скорости развертки потенциала 1,66 · 10^{-2} B·c⁻¹ после предварительной выдержки при стационарном потенциале в течение, с: 1 - 0; 2 - 900; 3 - 2700

Хлорид-ион оказывает разрыхляющее действие на осадки

CuCl. Токи полной пассивации $j_{\Pi\Pi AI}$ (рис. 3.51, кривые 1 – 3) и $j_{\Pi\Pi AII}$ (рис. 3.51, кривые 4, 5) увеличиваются с ростом концентрации свободных Cl⁻-ионов. Характерен также и их рост во времени.



Рис. 3.50. Потенциостатические хроногальванограммы для меди, снятые при потенциале $E_{\Pi AI}$ в растворах CuCl₂ различной концентрации, моль $\cdot n^{-1}$: 1 – 0,25; 2 – 0,50; 3 – 1,0



Рис. 3.51. Потенциостатические хроногальванограммы для меди, снятые при потенциалах $E_{\Pi\Pi AI}$ (1 - 3) и $E_{\Pi\Pi AII}$ (4, 5) в растворах различной концентрации, моль $\cdot \pi^{-1}$: 1, 4 – 0,25 CuCl₂+0,50 NaCl; 2, 5 – 0,25 CuCl₂+1,5 NaCl; 3 –0,5 CuCl₂+1,0 NaCl

Отдельно остановимся на пассивировании меди в медноаммиачных растворах (рис. 3.52). Как отмечалось выше, пики пассивации этой системы относятся к образованию различных поверхностных соединений, а не к процессам модификации одного слоя CuCl, как в кислых растворах. В работах [357-365] было показано, что во времени и под влиянием анодной поляризации CuCl и Cu₂O уплотняются, а CuCl₂·3Cu(OH)₂ разрыхляется. Кроме того, ионы NH_4^+ могут проникать в поверхностный слой Cu₂O, образуя в твердом растворе замещения центры с положительным эффективным зарядом [382].



Рис. 3.52. Зависимость токов пассивации $j_{\Pi AI}(1), j_{\Pi AII}(2-4), j_{\Pi AIII}(7, 8)$ и полной пассивации $j_{\Pi\Pi AII}(5, 6)$ от номера цикла N при многократном потенциостатическом сканировании в условиях: скорости развертки потенциала, B·c⁻¹: 1, 4, 6, 8 – 3,33·10⁻³; 2, 3, 5, 7-1,66·10⁻³; $E_{c,Ha4}$, B: 1, 2, 4-8 - (-0,14); 3- (-0,13); $E_{c,KOH}$, B: 1, 2, 5, 7- (-0,7); 3- (-0,13); 4, 6, 8 - (-0,14); E_a , B: 1, 2, 4 – 8 - +1,4; 3- +0,7 в растворе, моль· π^{-1} : 0,5 CuCl₂+1,0 NH₄Cl+0,5 NH₃

На рис. 3.52 представлены зависимости токов пассивации и полной пассивации для различных анодных процессов на меди в аммиачных растворах от номера цикла при последовательном многократном снятии цикловольтамперограмм на одном и том же электроде в обновляющихся порциях раствора. Сканирование в указанных условиях не обеспечивает полного восстановления пассивирующих слоев в каждом цикле, происходит постепенное соединений. накапливание поверхностных Многократное циклирование до высоких значений анодного потенциала ($E_a = 1,64$ В), при которых образуются ионы меди (II), благоприятствует их концентрированию в пассивных слоях. Это обеспечивает рост проводимости поверхностных соединений. Токи пассивации при этом увеличиваются с номером цикла. Подобное явление характерно для кривая 1), Cu₂O (кривые CuCl (рис. 3.52, 2. 4). осадков $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ (кривые 7, 8), полученных для медленных (кривые 2, 7) и средних скоростей разверток потенциала (кривые 4, 8) и независимо от Е_{сканиров}, то есть степени катодного восстановления в каждом цикле (сравните кривые 2, 4 и 7, 8). Если *E*_a=0,7 В (кривая 3), то *j*_{ПАП} уменьшается, так как в данном случае недостаточна концентрация образующихся Cu²⁺ -ионов, диффундирующих в слой Cu₂O.

Больше всего сказывается увеличение проводимости на слое $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$, так как при высоких положительных потенциалах наблюдается встречная диффузия Cu^{2+} -ионов, облегченная за счет разрыхления слоя $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ при длительных анодных процессах.

 $j_{\Pi\Pi A \Pi}$ уменьшается с номером цикла (рис. 3.52, кривые 5, 6), то позднее наступление пассивации с увеличением более есть проводимости слоя Си₂О не означает, что минимум пассивации станет менее глубоким. На величину тока полной пассивации, главным образом, оказывает влияние уплотнение слоя, его меньшая ДЛЯ электролита, проницаемость то есть чисто механические затруднения.

[357] было показано влияние B работе режима анодной поляризации на свойства пассивирующих соединений. В частности, выдержка электродов в потенциостатических условиях приводила к уплотнению слоя Cu₂O в гораздо большей степени, чем проведение потенциодинамического сканирования. Этим можно объяснить кажущееся противоречие вышепредставленных данных и результатов по восстановлению слоя Cu₂O на электродах, выдержанных при определенных Е_а [357]. В последнем случае наблюдалось затруднение катодного восстановления. Величина заряда катодного восстановления пассивирующих слоев определяется, в основном, механическими

затруднениями, уплотнением поверхностных осадков, "залечиванием" их структурных дефектов, меньшим доступом электролита в щели и разрывы сплошности слоя.

3.5. Периодические явления в электрохимической системе Cl⁻ - Cu (II) – Cu (I) – Cu

Осцилляция потенциала (или тока) медного электрода наблюдаются на поляризационной *j*, *E* – кривой в области формирования пассивной пленки CuCl как при анодном, так и, чаще всего, при катодном сканировании потенциала, а также при химическом растворении меди. Периодические явления проявляются независимо от pH раствора: в кислых растворах CuCl₂ и FeCl₃, а также в медноаммиачных растворах. В последнем случае нами не были зарегистрированы осцилляции в области потенциалов образования Cu₂O и CuCl₂·3Cu(OH)₂.

Колебательный процесс возникает при определенных условиях формирования CuCl. Так, если скорость развертки потенциала будет слишком велика, осцилляции на j, E – кривой не появляются. После погружения медного электрода в раствор колебания стационарного потенциала проявляются не сразу, а через интервал времени длительностью до 2 мин, необходимый для формирования слоя определенной толщины и разрыхления, при которых возможны колебательные явления (рис. 3.53).



Рис. 3.53. Возникновение колебаний потенциала Cu электрода в растворах, моль $\cdot \pi^{-1}$: a – 1,0 CuCl₂ + 0,5 NaCl; б – 1,0 CuCl₂ + 0,75 NaCl. 25 ⁰C; ω = 68 об $\cdot c^{-1}$

Повышение концентрации ионов хлора вызывает снижение длительности индукционного периода, однако очень высокая концентрация NaCl в растворе оттягивает момент проявления осцилляций.

данным [358, 359] Согласно нашим экспериментальным основная часть слоя CuCl образуется по механизму растворения приэлектродного пространства осаждения при насыщении $\operatorname{CuCl}_{3}^{2-}$. В неперемешиваемом растворимыми комплексами электролите создаются условия для быстрого осаждения толстого слоя CuCl, осцилляции в данных условиях не проявляются.

Проследить за стадийностью формирования слоя CuCl можно с помощью микрофотографий (рис. 3.29). Быстрая развертка потенциала до значения, соответствующего образованию CuCl, приводит к началу кристаллообразования. Если скорость сканирования потенциала меньше, то кристаллообразование выражено очень явственно (фото а, рис. 3.29). Однако в этих случаях не происходит осцилляций тока, так как электроды не выдерживались при конечных потенциалах развертки. Фактор времени играет важную роль, и подобная выдержка приводит к возникновению колебаний. В этом случае осадок CuCl имеет вид, представленный на фото б (рис. 3.29). На поверхности больше не видно крупных кристаллов, слой CuCl сильно разрыхлен, плохо адгезирован к меди, порист, хорошо проницаем для раствора. В данном случае необходимо отметить, ЧТО ДЛЯ всех систем не осцилляции сопровождаются столь ярко выраженным разрыхлением. Например, в работе [208] показано, что пленка ZnO, включенная в цикл колебания, является неравновесной. Электрическое поле в данном случае помогает рекристаллизации ее структуры.

В случае медного электрода, погруженного в кислые СГсодержащие растворы, наблюдаемые колебания имеют пилообразную форму. Быстрый подъем потенциала заканчивается пиком, за которым следует спад к меньшим значениям потенциала. В каждом периоде можно выделить две фазы колебаний – нижнюю и высшую, которые разделены интервалом величиной максимально в несколько Вольт. Пользуясь терминологией работы [186], их можно классифицировать как зоны "активного" и "транспассивного" растворения, что связано с наблюдением изменений поверхности меди в течение колебательного цикла. Различие в значениях потенциала электрода в максимуме и минимуме колебательного цикла свидетельствует о различной толщине пленки в течение периода. Отдельные участки E, τ – кривых постоянны по частоте и амплитуде, хотя в целом однородность отсутствует. Это 3.54 3.55. Форма пика зависит иллюстрирует рис. И ОТ экспериментальных условий, но чаще всего он не острый, а имеет колебания, предшествующие ему или наблюдающиеся в максимальной точке, за которыми следует резкий спад потенциала. Рис. 3.54 в, г пример, когда колебания с большой амплитудой представляет складываются из осцилляций с малой амплитудой (субколебаний). Нередки случаи, когда колебательный процесс представляет собой наложение колебаний с разной амплитудой. Так на рис. 3.55 подобных осцилляций, представлен пример когда чередуются амплитудой четыре колебание большой колебания С И С уменьшающимися амплитудами. Подобные осцилляции на медном электроде описаны в работах [222-224, 383, 384]. Обычно они представляют случайные смешивания волн соседних периодических режимов, разделяя их. Однако мы не проводили столь масштабных исследований с построением фазовых диаграмм $\omega - E$, поэтому не можем сделать соответствующих выводов. Во времени амплитуды колебаний выравниваются, например, в рассматриваемом случае наступает чередование колебания с большой амплитудой и колебания с малой амплитудой, а позже колебание с малой амплитудой проявляется в виде субколебания на одной из ветвей пика потенциала. При этом все осцилляции (рис. 3.55) являются однопериодными. При увеличении плотности тока до 3·10^{'3} А·м⁻² субколебания также исчезают.

В случае медноаммиачных растворов форма осцилляций потенциала чаще всего синусоидальная [350].

В некоторых случаях удалось зарегистрировать периодические хроноамперограммы. На рис. 3.56 и 3.57 показаны такие *j*, τ – кривые. Интересен случай, представленный на рис. 3.57, являющийся результатом наложения колебаний тока с разным периодом. В работе [223] такое раздвоение осцилляций охарактеризовано как квазипериодичность.

Со временем автоколебания при самопроизвольной ионизации меди меняют свой вид, что связано с утолщением поверхностной пленки. При этом появляются дополнительные осцилляции с малой амплитудой, возрастает частота, и уменьшается средняя амплитуда

колебаний, они становятся хаотическими и затухают. Пример затухания колебаний приведен на рис. 3.58. Наращивание пассивного слоя CuCl, чаще всего стабилизирует величину потенциала на уровне, близком к амплитудному значению. верхнему Наши данные относительно колебательного процесса окончания отличаются OT таковых, представленных в работе [384], авторы которой утверждают, что коллапс химических колебательных систем в устойчивое стационарное состояние протекает через стадию резкого увеличения периода колебаний.



Рис. 3.54. Осцилляции бестокового потенциала (а, б) и потенциала при плотности тока 78 А·м⁻² (в, г) медного вращающегося (68 об·с⁻¹) дискового электрода в растворах, содержащих 1,0 моль·л⁻¹ CuCl₂ с добавкой NaCl концентрации, моль·л⁻¹: а, в – 0; б – 0,25; г – 0,75

Рост концентрации хлорид-ионов до определенного значения снижает амплитуду осцилляций. Они становятся более продолжительными во времени. Так, введение добавок NaCl в раствор, содержащий 1,0 моль· n^{-1} CuCl₂, следующим образом продлевает время существования осцилляций:



Рис. 3.55. Изменение потенциала медного электрода при плотности тока 2344 $A \cdot M^{-2}$ в растворе, моль $\cdot \pi^{-1}$ 1,0 CuCl₂ + 0,75 NaCl. ω = 68 об $\cdot c^{-1}$



Рис. 3.56. Изменение тока на Cu электроде в 1,0 моль·л ⁻¹ CuCl₂. E = 2,25 B; 25°C; $\omega = 68$ об ·c ⁻¹



Рис. 3.57. Изменение тока на Cu электроде при $\omega = 68 \text{ об} \cdot \text{c}^{-1}$ и 25 °C в растворах, моль $\cdot \text{л}^{-1}$: a – 1,0 CuCl₂ + 1,2 NaCl; б – 1,0 CuCl₂ + 2,4 NaCl при потенциалах, В: a – 1,3; б – 2,2



Рис. 3.58. Изменение во времени амплитуды и частоты колебаний потенциала Cu электрода в растворе, моль $\cdot n^{-1}$ 1,0 CuCl₂ + 0,5 NaCl. 25 °C; $\omega = 68$ об $\cdot c^{-1}$

Начиная с C_{CI} = 2,75 моль·л⁻¹ осцилляции затухают быстрее, а при C_{CI} = 3,0 моль·л⁻¹ исчезают вовсе. В этих условиях концентрация ионов хлора настолько велика, что поверхностная пленка CuCl за счет образования анионных комплексов меди (I) утоньшается до степени, когда осцилляции отсутствуют. В зависимости от концентрации хлорида меди (II) предельная концентрация хлорид-ионов изменяется.

Увеличение концентрации СГ-ионов сдвигает стационарный потенциал медного электрода в катодную область. В табл. 3.7 представлены средние значения колебаний потенциала, так называемая «область проявления».

С ростом концентрации ионов меди (II) амплитуда осцилляций увеличивается [358].

Повышение температуры увеличивает частоту осцилляций (табл. 3.8), то есть процессы образования и растворения пленки CuCl идут с большей скоростью. Амплитуда колебаний при этом резко падает. Так, в одном и том же растворе, содержащем 1,0 моль \cdot л⁻¹ CuCl₂, амплитуда снижается в 4 раза при увеличении температуры с 25 до 77 °C. Индукционный период при повышенных температурах укорачивается. Рост температуры снижает концентрационный предел хлорид-ионов, выше которого осцилляций не происходит. Другими словами, действие повышения температуры аналогично по своему растворяющему эффекту увеличению концентрации ионов хлора. При высоких температуре и $C_{\rm Cl}$ - осцилляции возникают в результате

Таблица 3.7

(II), от плотности тока <i>j</i> при 25 °C и $\omega = 68$ об · c ⁻¹							
Раствор	<i>j</i> , А·м ⁻²	Область проявления, В	<i>A</i> , B	υ, Γц	<i>T</i> , c		
Ι	0	-0,016	0,020	0,75	1,33		
II	0	-0,045	0,018	0,49	2,04		
Ι	78	0,025	0,01	1,22	0,82		
II	78	0,019	0,01	1,12	0,89		
Ι	312,5	0,950	0,048	2,22	0,45		
II	312,5	0,452	0,032	2,44	0,41		
Ι	937,5	1,003	0,078	2,27	0,44		
II	937,5	0,975	0,058	2,08	0,48		
Ι	1563	1,396	0,076	2,22	0,45		
II	1563	1,284	0,049	2,38	0,42		
Ι	2344	1,630	0,066	2,22	0,45		
II	2344	1,470	0,047	2,17	0,46		
Ι	3125	2,552	0,089	1,96	0,51		
II	3125	2,380	0,073	2,08	0,48		

Зависимость амплитуды *A*, частоты υ и периода *T* осцилляций потенциала медного электрода в растворах, содержащих 1,0 моль· π^{-1} CuCl₂ (I) и 1,0 моль· π^{-1} CuCl₂ + 0,75 моль· π^{-1} NaCl (II), от плотности тока *j* при 25 °C и ω = 68 об·с⁻¹

периодически протекающих изменений более тонких пленок. Об этом свидетельствует и менее резкий сдвиг осциллирующей E, τ – кривой в анодную область в начале процесса. Часто колебания при повышенной температуре отличаются хаотичностью (см. рис. 3.59). Уменьшение скорости вращения медного электрода до 39 об с⁻¹ приводит к возникновению лишь хаотических осцилляций с малой амплитудой. В отсутствие вращения автоколебания, как отмечалось выше, не наблюдались. То есть периодические явления проявляются только при снятии ограничений диффузией.

В гальваностатическом режиме поверхностная пленка CuCl образуется не только химически, но и анодно. Нарушение в данных условиях поверхности рабочего электрода приводит в первый момент к хаотичности колебаний, но вскоре они возвращаются к однородности периода и амплитуды. Гальваностатические хронопотенциограммы яваляются незатухающими во времени, представляя собой устойчивую модель осцилляций. В первый момент наблюдается резкое смещение всей E, τ – кривой с осцилляциями в анодную область. Чем выше j, тем

Таблица 3.8

Зависимость периода *T* и частоты v осцилляций стационарного потенциала медного электрода в растворах, содержащих 1,0 моль·л⁻¹ CuCl₂ с добавками NaCl. от температуры

		1 1	,	L	• I	
Концентрация	25 °C		50 °C		77 °C	
NaCl, моль \cdot л ⁻¹	<i>T</i> , c	υ, Гц	<i>T</i> , c	υ, Гц	<i>T</i> , c	υ, Гц
0	1,33	0,75	0,36	2,39	0,52	1,92
0,25	2,44	0,41	0,47	2,13	0,40	2,50
0,50	2,44	0,41	0,31	3,13	хаоти	ческие
0,75	2,04	0,49	хаотические		хаотические	



Рис. 3.59. Колебания потенциала Cu электрода в 1,0 моль·л ⁻¹ CuCl₂ при 77°C. $\omega = 68 \text{ об·с}^{-1}$

меньше во времени смещение потенциала к положительным значениям, тем меньше затруднения растворения. Декадный коэффициент роста E во времени изменяется от 0,18 (для 78 А·м⁻²) до 0,01 (3125 А·м⁻²).

Амплитуда осцилляций не зависит от j в определенном интервале значений (от 973,5 до 3125 $A \cdot M^{-2}$), из чего можно предположить, что в данных условиях растут пленки CuCl приблизительно одинаковой толщины.

С увеличением плотности анодного тока величина Т резко падает ЛО определенного значения, затем ход зависимости 3.7). Ha более плавным табл. лвойной становится (см. логарифмической шкале эта зависимость представляет собой ломаную линию, изменение в наклоне происходит при 300 A·м⁻². Эти результаты можно трактовать с позиций стимулирования внешним источником тока периодических процессов в пленке. Начиная с 300 А м⁻² частота не увеличивается, то есть более быстро активации – пассивации процессы частичной поверхности происходить не могут, что объясняется их химической природой.

Остановимся также на явлении возникновения осцилляций при катодном восстановлении осадка CuCl. Для катодного восстановления характерны осцилляции тока, особенно наглядные для растворов FeCl₃ [351]. Это явление сохраняется и для слоя, сформировавшегося при травлении, и для плотного слоя из области E_{AII} . Таким образом, катодное восстановление также обязательно проходит стадию разрыхления, протекающую с периодическим хаотическим изменением скорости.

Пользуясь представлениями, высказанными нами в работах [385-387], можно предположить следующий механизм осцилляций. Окончание формирования малорастворимого слоя CuCl вызывает падение плотности тока, поэтому дальнейшее растворение пленки в электролите может протекать быстрее, чем образование. Резко порах концентрация раствора уменьшается В И разрывах CuCl, сплошности пленки 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 через различное сопротивление сказывается на отличающихся друг от друга значениях потенциала электрода в максимуме и минимуме цикла. Перемешивание раствора как колебательного фактор, инициирующий колебательный процесс и поддерживающий его необходимо устойчивое протекание, обновления для И стабилизации состава раствора (главным образом, ионов Cl-и CuCl_i^{1-j}) у поверхности медного электрода. В зависимости от соотношения уровней факторов, способствующих активированию и пассивированию электрода, варьировать могут параметры осцилляторного процесса.

Колебания тока (или потенциала) возникают только при определенной толщине пассивирующей пленки. Наши результаты и также данные работы [186] свидетельствуют, что данный интервал толщин CuCl лежит в области достаточно тонких пленок. Заключение, ранее сделанное в работе [83], о том, что осцилляции возникают на толстых пленках CuCl, скорее всего, неверно. Колебательный процесс разрыхляет плотный слой CuCl, отсюда велика общая толщина слоя CuCl, часть которого может удаляться при интенсивном вращении. Таким образом, можно предположить, что периодические явления обусловлены чередующимися изменениями на поверхности медного электрода, вследствие соизмеримости скоростей образования и растворения пассивирующего слоя. Прекращение колебаний происходит в результате преобладания процесса роста пленки над ее растворением и результирующего утолщения слоя CuCl. Осцилляции могут служить в качестве чувствительного датчика таким явлениям, как разрыхление поверхностных слоев, изменение количества пор и толщины пленки.

3.6. Электрохимическое растворение сплавов меди в растворах различного состава

3.6.1. Латунь Л – 62. Цинк в хлоридных растворах не пассивируется, о чем свидетельствует анодная поляризационная кривая (кривая 1, рис. 3.60). j, E – Кривая для сплава Л-62, так же как и для меди имеет максимумы тока и периоды пассивации соединением CuCl, но кривая для латуни (кривая 3) смещена в катодную область по сравнению с кривой для меди (кривая 2) и имеет более высокую анодную активность, что можно связать с СР цинка. Близость токов j, E – кривых для Л-62 и меди свидетельствует о контроле процесса растворения медью.

Высокая анодная активность чистого цинка И малая скорости растворения состава раствора зависимость его OT свидетельствует 0 TOM, что ионизация Zn, очевидно, контролируется стадией диффузии окислителя к реакционной поверхности. Растворение латуни, как И меди имеет лимитирующую стадию – отвод продуктов объем реакции в раствора.

Потенциодинамические кривые, снятые на латуни Л-62 в различных условиях, приведены на рис. 3.61 – 3.64. Из рис. 3.66 видно, что с увеличением содержания AN анодные *j*, *E* – кривые сдвигаются в



Рис. 3.60. Анодные потенциодинамические кривые, снятые при $S = 4 \cdot 10^{-3}$ В· с⁻¹ на электродах, изготовленных из: 1 – Zn; 2 – Cu; 3 – Л-62 и погруженных в раствор состава, моль·л⁻¹: 1,0 FeCl₃ + 1,0 CuCl₂ + 2,5 NaCl + 0,5 HCl

катодную область, ток при этом возрастает. Исключение составляют кривые, полученные в 95 $\%_{\text{масс.}}$ и 100 $\%_{\text{масс.}}$ растворах AN, что согласуется с данными гравиметрических измерений. Поляризация латуни в катодной области выше, чем в анодной (сравните рис. 3.61 и 3.62), из чего можно предположить катодный контроль растворения латуни. Однотипность катодных поляризационных кривых позволяет сделать заключение, что природа катодных реакций не меняется с составом растворителя, хотя порядок расположения *j*, *E* – кривых до 70 $\%_{\text{масс.}}$ AN нарушается по сравнению с анодными кривыми. С увеличением катодного потенциала *j* достигает постоянной величины. Изменение наклона и формы катодных *j*, *E* – кривых свидетельствуют о протекании двух реакций, одна из которых преобладает при низких потенциалах, а другая – при более высоких.

Для проверки вероятности участия кислорода (или кислородсодержащих частиц) в катодных реакциях были сняты j, E – кривые в деаэрированных растворах (рис. 3.63). Обнаружено, что поляризация электродов из латуни в этих условиях увеличивается, что подтверждает возможность участия O_2 в реакциях на катоде. Перемешивание раствора не изменяет формы j, E – кривых, но значительно повышает ток, что свидетельствует о контроле со

стороны катодной стадии. Возможными реакциями в области отрицательных потенциалов могут быть следующие

$$Zn - 2 \bar{e} \rightarrow Zn^{2+}, E_0 = -0,76 B [30],$$
 (3.72)

$$O_2 + \bar{e} \to O_2^-, \quad E_0 = -0,563 \text{ B [30]}, \quad (3.73)$$

$$HO_2^- + H_2O + \bar{e} \rightarrow OH + 2 OH^-, E_0 = -0,24 B [30],$$
 (3.74)

Начало катодных *j*, *E* – кривых отвечает протеканию реакции (3.72), с увеличением *E* предпочтительно протекают диффузионно-контролируемые реакции (3.73) и (3.74).

Анодные поляризационные кривые, снятые при доступе O₂ (рис. 3.61), свидетельствуют о пассивации поверхности латуни в смесях с малым содержанием AN (до 30 %_{масс.}). При более высокой концентрации AN пассивации не наблюдается. Деаэрация растворов вызывает небольшое сглаживание анодных токов (рис. 3.64). Пассивирующая пленка белого цвета по данным рентгенофазового анализа представляет смесь ZnO, CuCl и CuOH. Причем ZnO присутствует при любых условиях пассивации, в то время, как некоторые рентгенограммы не показали наличия CuCl и CuOH. Отсутствие пассивации при увеличении концентрации AN можно объяснить, исходя из разных позиций:

- Так как окислительные свойства Cu (II) в присутствии AN практически не изменяются, ионы Cu²⁺ могут участвовать в следующих химических реакциях: РПП, контактном обмене с Zn

$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu \qquad (3.75)$$

и реакции

$$Zn + 2Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + 2Cu^{+}.$$
 (3.76)

РПП является основной реакцией в смесях, содержащих много AN, так же, как и реакция (3.76). Контактный обмен характерен для смесей с малой долей AN. Ионы Cu^+ , образующиеся по реакциям РПП и (3.76), хорошо сольватируются AN, что усиливает



Рис. 3.61. Анодные поляризационные кривые для латуни Л–62 при ω =0 об·c⁻¹; *S* = 1,66·10⁻³ B·c⁻¹ в водно-ацетонитрильных растворах, $\%_{\text{масс}}$ AN: 1 – 2; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50; 5 – 70; 6 – 95; 7 – 100. Фоновый электролит 0,1 моль·л⁻¹ NaCl



Рис. 3.62. Катодные поляризационные кривые для латуни Л-62 при $\omega = 0$ об · c⁻¹; $S = 1,66 \cdot 10^{-3}$ В · c⁻¹ в водно-ацетонитрильных растворах, $\%_{\text{масс}}$ AN: 1 – 5; 2 – 10; 3 - 50; 4 – 100. Фоновый электролит 0,1 моль · л⁻¹ NaCl



Рис. 3.63. Катодные поляризационные кривые для латуни Л - 62 при $\omega = 0$ об · c⁻¹; $S = 1,66 \cdot 10^{-3}$ B · c⁻¹ в деаэрированных водно-ацетонитрильных растворах, $\mathcal{M}_{\text{масс}}$ AN: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 50; 4 – 100. Фоновый электролит 0,1 моль · л⁻¹ NaCl



Рис. 3.64. Анодные поляризационные кривые для латуни Л - 62 при $\omega = 0$ об · c⁻¹; $S = 1,66 \cdot 10^{-3}$ B · c⁻¹ в деаэрированных водно-ацетонитрильных растворах, %_{масс} AN: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 50; 4 – 100. Фоновый электролит 0,1 моль · c⁻¹ NaCl

электрохимическую коррозию латуни.

С увеличением концентрации AN снижается диэлектрическая проницаемость водно-ацетонитрильных растворов, что обусловливает меньшую растворимость продуктов реакции. Однако, этот фактор приобретает значение только в смесях с концентрацией AN выше 70 %_{масс.}. Этим объясняется уменьшение скорости растворения латуни в растворах с содержанием AN 95 % _{масс.} и 100 % _{масс.}.

Кроме того. повышение растворимости латуни можно факторы: объяснить, привлекая следцющие увеличение концентрации каталитических медно-хлоридных комплексов, что будет иметь особое значение при равномерном растворении латуни, то есть в определенной области концентраций AN; конкурирующие процессы адсорбции Cl⁻ -ионов и AN на поверхности латуни; структурные изменения растворителя и др.

Таким образом, при анодном растворении латуни в водноацетонитрильных растворах до определенной концентрации AN (70 % масс.) увеличивается скорость ионизации сплава. Контролирующей стадией процесса является катодная. Обесцинкование, характерное для смесей с малой концентрацией AN, быстро уменьшается во времени, сменяясь равномерным растворением латуни. В результате прямой ионизации Zn и Cu до двухзарядных ионов (для медной составляющей ионизация характерна для двухэлектронная концентрированных растворов AN), а также в результате всей совокупности рассмотренных реакций образуются ионы Zn^{2+} , Cu^{2+} и Cu^+ как растворимые продукты электрохимической коррозии, а также нерастворимые продукты – ZnO, CuCl и в незначительном количестве гидроксиды CuOH, Cu(OH)₂, Zn(OH)₂. Увеличение концентрации АМ вызывает исчезновение пассивации, что связано, главным образом, с хорошей сольватацией в AN ионов Cu⁺, образующихся по реакциям РПП и контактного обмена, которые характерны для смесей, богатых AN.

3.6.2. Сплавы Fe – Cu. Электрохимическое поведение сплавов Fe – Cu практически не изучено, хотя оно представляет определенный интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения. Немногочисленны результаты, касающиеся стадийности процесса анодного растворения, его селективности и природы пассивирующих

соединений в различных средах. Прикладное значение данного вопроса связано с получением ферритов. Применяемая в настоящее время технология получения ферритов [388 - 390] заключается в химическом осаждении гидроксидов Fe (II) или Fe (III), их доокислении и термической обработке с получением конечного продукта. Гидроксиды железа как пассивирующие соединения могут образовываться и при анодном растворении металлического железа и его сплавов, поэтому несомненный научный интерес представляет исследование возможности использования данных продуктов анодного окисления в качестве исходного сырья для производства ферритов различного состава.

С целью выяснения возможности электролитического получения гидроксидов меди и железа как основы для производства ферритов нами в работе [391] было изучено влияние компонентов на электрохимическое поведение системы Fe – Cu, а также природа пассивирующих соединений в растворах различного состава.

Поляризационные кривые Fe – Cu сплавов приведены на рис. 3.65 - 3.67. Для сравнения там же показаны потенциодинамические кривые для чистых Cu и Fe. Из данных рис. 3.65 видно, что характер поляризационных кривых в растворе NaCl для Cu и сплавов Fe – Cu с большим содержанием Си одинаков. Ход поляризационных процессу растворения кривых отвечает анодного сплавов, сопровождающемуся пассивационными процессами (кривая 4, рис. 3.65). Как было показано в подразделе 3.2 пассивационным соединением является CuCl. В случае Fe и сплава с большим его содержанием (кривые 1, 2, рис. 3.65) пассивации не наблюдается. Увеличение содержания Си в сплаве приводит к сдвигу *j*, *E* – область положительных потенциалов. кривой в В интервале потенциалов – 0,2 ÷ + 0,15 В анодное растворение протекает с незначительной поляризацией.

На основании поляризационных исследований можно сравнить потенциалы, соответствующие определенной величине *j*, для различных сплавов. Результаты приведены в табл. 3.9. Из табл. 3.9 видно, что при увеличении содержания Си сплаве потенциал В смещается к положительным По значениям. мере увеличения İa значения потенциалов для данного состава сплава также смещаются в анодную область. Так как структура гетерогенных Fe – Си сплавов практически

однородна, смещение потенциала, очевидно, обусловлено изменением свойств поверхности, а не исчезновением или появлением одной из фаз в сплаве.



Рис. 3.65. Анодные поляризационные кривые, снятые при $S = 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ B} \cdot \text{c}^{-1}$ в 1,0 моль \cdot л ⁻¹ растворе NaCl на железе – 1, меди – 5 и сплавах Fe – Cu с содержанием Fe $%_{\text{масс}}$: 2 – 77; 3 – 38; 4 – 15 (то же для рис. 3.66 и 3.67)



Рис. 3.66. Анодные поляризационные кривые, снятые в 1,0 моль л⁻¹ растворе



Рис. 3.67. Анодные поляризационные кривые, снятые в растворе, моль \cdot л⁻¹: 0,5 NaCl + 0,5 NaOH

Таблица 3.9

Величина *Е* при фиксированных значениях плотности тока для чистых Cu и Fe и их сплавов (1 моль·л⁻¹ NaCl)

<i>j</i> ·10 ⁻³ , А·м ⁻	Значения <i>E</i> (В) для сплавов с содержанием Fe (%)					
2	0	15	38	77	100	
0	0,1	0,02	-0,06	-0,11	-0,18	
0,5	0,1	0,025	-0,05	-0,08	-0,165	
1,0	0,12	0,035	-0,045	-0,06	-0,16	
2,0	0,15	0,06	-0,04	-0,05	-0,1	
2,5	0,17	0,165	0,04	0	-0,06	

Анодное растворение сплава Fe – Cu в растворах NaCl вызывает повышение pH до 10 – 12. Для выяснения влияния OH⁻ -ионов на анодный процесс были сняты поляризационные кривые в щелочном электролите, представленные на рис. 3.66 и 3.67. Из полученных данных видно, что для меди наблюдаются две области пассивации.

Первый минимум *ј* регистрируется при – 0,15 В. Рентгенографические исследования показали наличие в данной области потенциалов нерастворимых соединений Cu₂O и CuOH. Пассивное состояние сохраняется до потенциала - 0,05 В, после чего начинается рост тока. Этот участок соответствует процессу активного растворения меди и железа в виде их двухзарядных ионов. Второй максимум *і* наблюдается в области потенциалов, начиная с 0,08 В. В интервале потенциалов от 0,15 В до 0,8 В наступает пассивация поверхности сплава гидроксидами Fe(OH)₂, наличие $Cu(OH)_2$ которых И подтверждено рентгенографическим анализом. B смеси продуктов пассивации некоторые рентгенограммы показали присутствие Fe(OH)₃. Вторая область пассивации более глубокая с очень малыми значениями тока. дальнейшем При повышении потенциала начинается процесс выделения кислорода.

При анодном растворении сплавов в растворах NaOH + NaCl (pH 11,6) на протекание процесса оказывают влияние как ионы CГ, так и OHT, ход поляризационных кривых при этом несколько меняется (сравните рис. 3.66 и рис. 3.67). Для сплава с высоким содержанием Fe (кривая 2, рис. 3.67) отсутствуют области пассивации, характерные для индивидуального раствора NaOH, а для остальных сплавов пассивация менее глубокая, что можно отнести за счет активирующего действия Cl – ионов. Ход *j*, *E* – кривых более крутой, подобный наблюдаемому для растворов NaOH.

На основании результатов изучения поляризации сплавов был электролитического оптимальный режим выбран получения оксидного сырья для синтеза моноферрита меди CuFe₂O₄. Для сплава 85 % Fe + 15 % Cu: $j = 1450 \text{ A} \cdot \text{м}^{-2}$; напряжение на ванне начальное 3,3 B, конечное 3,9 B; $t_{\text{нач}} = 24$ °C, $t_{\text{кон}} = 31$ °C. Выход по току гидроксидов Си (II) и Fe (II) составил 97,4 %. Результаты рентгенографического анализа пассивирующих соединений при растворении И продуктов ИХ превращения анодном после термической обработки представлены в табл. 3.10.

На основании анализа полученных данных можно заключить, что продукты анодного растворения достаточно реакционноспособны, и образование феррита CuFe₂O₄ из смеси гидроксидов начинается уже в ванне для электролиза.

Результаты рентгенофазового анализа электролитического оксидного сырья для получения моноферрита меди. Электролит состава, моль · л⁻¹: 0,5 NaOH + 0,5 NaCl

/	
Температура, °С	Фазовый состав
20 - 200	Шпинели: CuFe ₂ O ₄ , FeFe ₂ O ₄ ; примесь Cu ₂ O
300 - 400	Шпинель: CuFe ₂ O ₄ ; примесь Cu ₂ O
500 - 600	Шпинель: CuFe ₂ O ₄ ; примесь CuO

3.6.3. Сплавы Си – Ni. Анодные поляризационные кривые, снятые в обескислороженном 1 моль \cdot л⁻¹ растворе NaCl представлены на рис. 3.68. Удаление кислорода проводилось с целью разделения влияния Cl⁻ -ионов и O₂ на процесс ионизации сплавов. В области потенциалов –0,75 ÷ 0,1 В для меди и сплавов с содержанием Ni до 29 % характерен участок активного растворения с переходом в раствор ионов никеля и Cu⁺. Наклон *j*, *E* – кривых для сплавов немного больше, чем для меди вследствие участия в растворении Ni (сравните кривые 5 и 2, 3; рис. 3.68). Анодное растворение сплава идет с преобладанием концентрационной поляризации [392].



Рис. 3.68. Анодные поляризационные кривые, снятые на никеле – 1; меди – 5; сплавах с содержанием Ni, \mathcal{M}_{Macc} : 2 - 18; 3 – 29; 4, 6 – 43,5 в растворе 1,0 моль $\cdot n^{-1}$ NaCl обескислороженном – (1 - 5) и необескислороженном после выдержки в концентрированном растворе NaCl в течение 72 ч – 6 при $S = 1,66 \cdot 10^{-3}$ B $\cdot c^{-1}$ (то

При E = 0,1 - 0,2 В наблюдается образование на поверхности сплава осадка CuCl, сопровождаемое ростом потенциала. Рентгенофазовый анализ показал присутствие в данной области потенциалов также металлической меди, которая появляется в результате обогащения поверхности сплава при CP никеля.

j, E – кривые сплавов, содержащих 39 % и 43,5 % подобны соответствующим кривым для чистого Ni (сравните кривые 1, 4; рис. 3.68). Участок с выраженной поляризуемостью становится отчетливее с повышением содержания Ni. Далее следует подъем тока, по мере увеличения доли Ni ему отвечает все более положительный потенциал. Если развертку потенциала прекратить на участке подъема тока, то на поверхности электрода отчетливо видны следы растравливания. После подъема тока следует его стабилизация на определенном уровне, поверхность электродов при этом темнеет.

С целью выяснения влияния СГ -ионов на процесс анодного растворения сплавов электроды, изготовленные из сплава с 43,5 % Ni, перед снятием *j*, *E* – кривых выдерживались в течение 72 ч в концентрированном необескислороженном растворе NaCl. На анодной кривой участок исчезает повышенной поляризационной поляризуемости (кривая 6; рис. 3.68), наклон *j*, *E* – кривых в этой области потенциалов приближается к таковому для меди (кривая 5). Микроскопические наблюдения показали, что рельеф поверхности сплавов при этом не изменялся, поэтому нельзя отнести увеличение растворимости сплавов за счет этого фактора. Подобное активирующее действие может быть связано со специфической адсорбцией Cl⁻-ионов на поверхности сплавов. Величина адсорбции из концентрированных растворов NaCl так значительна, что ее не снижает присутствие O₂ в поверхности растворе. Исследование электрода показало. что растравливание наблюдается только при наличии участка подъема тока, то есть при специфическом влиянии O2. Адсорбция Cl⁻-ионов вызывает активное растворение, сменяющееся пассивацией электрода CuCl.

Увеличить скорость растворения Cu – Ni сплавов в хлоридной среде можно путем повышения температуры раствора. Полученные результаты приведены на рис. 3.69. Снимались *j*, τ – кривые при фиксированном значении потенциала. Для сплавов с низким содержанием Ni, помимо повышения величины *j*, наблюдалось

изменение вида хроногальванограмм; при 40 °C повсеместно отмечается первоначальное повышение *j*, которое характерно для сплавов с высоким содержанием Ni при любых температурах.



Рис. 3.69. Хроногальванограммы, снятые при E = 0,05 В на сплавах с содержанием Ni, $\mathcal{M}_{\text{Macc}}$: 1, 2 – 18; 3, 4 – 29; 5, 6 – 43,5 при температурах, °C: 1, 3, 5 – 25; 2, 4, 6 – 40

Анодное поведение Cu – Ni сплавов в достаточно концентрированном растворе NH₃ иллюстрируется рис. 3.70.



Рис. 3.70. Анодные поляризационные кривые, снятые на никеле – 1; меди – 3; сплавах с содержанием Ni, $\mathcal{M}_{\text{масс}}$: 2 – 43,5; 4 – 18 в растворах NH₃, моль $\cdot n^{-1}$: (1 – 3) – 5,0; 4 – 1,0

j, *E* – кривые для сплавов с содержанием Ni до 39 % в 5,0 моль \cdot л⁻¹ NH₃ совпадают практически полностью с поляризационной кривой для меди (кривая 3; рис. 3.70). Чистый Ni дает анодную кривую с ярко областью пассивации (кривая выраженной 1: рис. 3.70). Промежуточный характер у сплава с 43,5 % Ni (кривая 2; рис. 3.70). пассивации, вероятно, связана Способность c обогашением К поверхности никелем и достижением рельефа, благоприятного для фазового слоя NiO, наличие которого создания доказано растворах рентгенографически. В концентрированных NH₃ все возможные поверхностные соединения меди и никеля растворяются с образованием аммиачных комплексов, поэтому пассивация характерна высоким содержанием Ni. Понижение сплавов с только для концентрации NH₃ до 0,5 – 1,0 моль л⁻¹ приводит к тому, что пассивируются все сплавы вплоть до содержания Ni 18 % (кривая 4; рис. 3.70). Плотность тока в пассивном состоянии для сплавов с малым содержанием Ni значительно выше, чем у богатых Ni сплавов. Несмотря на более высокую С_{NH₃}, благоприятствующую растворению оксидных соединений Cu и Ni, пассивация в концентрированных растворах NH₃ наступает при более отрицательных потенциалах. Во исследованных растворах NH₃ чистый Ni всех имеет более отрицательное значение Епасс, чем сплавы, что, вероятно, обусловлено пассивации модификации взаимосвязью явлений И структуры поверхности. Структура нарушается тем значительнее, чем выше содержание Си в сплаве, отсюда и сдвиг Епасс в анодную область. Основные характеристики пассивации сплавов Cu - Ni приведены в табл. 3.11.

В области более высоких потенциалов для *j*, *E* – кривых характерна стабилизация тока. Рентгенофазовым анализом в ней обнаружены неидентифицированные фазы, предположительно относящиеся к неустойчивым оксидам или оксигидроксидам Ni (IV).

Таким образом, селективность растворения Cu - Ni сплавов определяется как природой раствора, так и содержанием Ni в сплаве. В хлоридной среде сплавы с содержанием Ni до 29 % активно растворяются с образованием ионов Ni²⁺ и Cu⁺. Поверхность сплава обогащается CuCl и медью, которая и определяет кинетику растворения сплавов. При более высоком

содержании Ni анодное растворение сплавов лимитируется *Таблица* 3.11

Значения потенциала и тока пассивации Cu – Ni сплавов в растворах NH₃ различных концентраций при $\omega = 0$ об · c⁻¹ ("–" отсутствует пассивания)

$\frac{1}{C_{\text{OHODYGUUG}} \text{Ni}} = \frac{E_{\text{OHO}}(\mathbf{P})}{E_{\text{OHODYGUUG}} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{v}^{-2}) \text{ for a section of NH}} \text{ Norm of } \mathbf{v}^{-1}$							
Содержание М	$L_{\text{пасс}}$ (D) / $J_{\text{пасс}}$ (A·M) для растворов NH3, моль-л						
в сплаве, %	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	
0	$\frac{-0.43}{10^{-6}}$	$\frac{-0,44}{10^{-6}}$	$\frac{-0.45}{5\cdot 10^{-6}}$	$\frac{-0.47}{5\cdot 10^{-5}}$	$\frac{-0.48}{10^{-5}}$	$\frac{-0.51}{10^{-5}}$	
18	$\frac{0.06}{10^{-1}}$	$\frac{-0.075}{5\cdot 10^2}$	-	-	-	-	
29	$\frac{-0,11}{8\cdot 10^{-2}}$	<u>-0,135</u> 68,0	<u>-0,14</u> 80,0	-	-	-	
39	$\frac{-0.12}{6\cdot 10^{-2}}$	<u>-0,14</u> 12,0	<u>-0,155</u> 50,0	<u>-0,16</u> 65,0	$\frac{-0.17}{2\cdot 10^2}$	-	
43,5	$\frac{-0.14}{5\cdot 10^{-2}}$	$\frac{-0,15}{10^{-1}}$	<u>-0,16</u> 10,0	<u>-0,17</u> 18,0	$\frac{-0,175}{10^2}$	$\frac{-0.18}{3\cdot 10^2}$	

растворением никеля. Такие сплавы обладают высокой поляризуемостью, характерной для пассивного состояния. При высокой анодной поляризации резкое увеличение тока сопровождается разрыхлением поверхности.

Предварительная выдержка сплавов с высоким содержанием Ni в активирует поверхность, растворах NaCl вероятно, за счет специфической адсорбции Cl-ионов В широком диапазоне потенциалов. Аналогичный эффект оказывает повышение температуры. Растворенный кислород переводит сплавы в пассивное состояние.

4 РАЗРАБОТКА МАЛООТХОДНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ РЕГЕНЕРАЦИ ОТРАБОТАННЫХ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Отсутствие простых и экономичных способов регенерации объясняет однократное использование травильных растворов И последующий их сброс. Создание циклических безотходных участков травления и регенерации позволит улучшить качество изделий, стабилизировать процесс травления, повысить его производительность. распространенных способов регенерации Одним ИЗ является электролитический, позволяющий выделять медь из раствора В порошкообразной или пластинчатой форме, то есть именно в такой, в какой она может быть использована в промышленности.

Нами разработан способ регенерации отработанных растворов на основе хлорида железа (III) [393 - 396]. Для выделения меди используется контактный обмен на высокодисперсном железном порошке, получаемом в процессе электролиза на титане, а регенерация окислителя – FeCl₃ – осуществляется на окиснорутениевотитановом аноде (OPTA) электролизера.

На рис. 4.1 представлена схема цикла травление – регенерация. После травления меди в ванне 1 подлежащий регенерации, частично или полностью отработанный травильный раствор, содержащий хлориды Си (II), Fe (III) и Fe (II), подают в реактор контактного определенной обмена 2. куда c скоростью дозируют свежеосажденный порошок железа. Последний получают на цилиндрическом вращающемся титановом катоде 3 и непрерывно при помощи скребка 4 сбрасывают в реактор 2. Катодный выход по току (ВТ) при плотности тока 5 10 ⁴ А · м⁻² в условиях растворов промышленной концентрации составляет 70 – 80 %. В таблице 4.1 приведены данные, свидетельствующие о повышении ВТ с ростом содержания Fe²⁺ -ионов при постоянстве величины pH.



Рис. 4.1. Схема регенерации растворов хлорида железа (III): 1 – ванна травления; 2 – реактор для контактного обмена; 3 – титановый катод; 4 – скребок; 5 – резервуар для фильтрования; 6 – насос; 7 – электролизер; 8 – мембрана МА – 40Л; 9 – катодное отделение; 10 – анодное отделение; 11 – ОРТА; 12 – резервуар для корректирования раствора; 13 – насос

Таблица 4.1

······································						
0,33 моль · л ⁻¹		1,46 моль · л ⁻¹		2,13 моль · л ⁻¹		
pН	BT	pН	BT	pН	BT	
1,0	25,0	0,2	20,1	- 0,3	22,8	
1,4	64,1	0,4	41,4	- 0,1	40,1	
2,0	83,6	0,9	87,2	0,2	91,7	
2,3	88,2	1,3	96,7	0,4	94,5	
2,9	100,2	2,1	99,1	0,6	98,9	
		2,2	100,4	1,2	99,9	

Изменение катодного выхода по току железного порошка (%) в зависимости от концентрации Fe²⁺ -ионов и величины рН

Для ускорения реакции контактного вытеснения меди на порошке железа и более полного его использования высокодисперсный порошок железа поддерживают во взвешенном состоянии путем интенсивного перемешивания. Продолжительность контактного обмена составляет 15 минут. В течение первых 5 минут процесс протекает интенсивно, и при этом выделяется 80 % меди. На рис. 4.2 (кривая 1) представлено изменение скорости контактного вытеснения меди во времени. На первой стадии процесса скорость обмена увеличивается. В этих условиях не вся поверхность железа экранирована медью, и выделение Си происходит на его катодных участках. На второй стадии доля свободной поверхности быстро уменьшается, чем и объясняется резкое Третья соответствует падение скорости реакции. стадия электрохимической реакции, протекающей диффузионными С ограничениями. Выделение меди происходит при реакции Fe с ионами меди, диффундирующими сквозь поры медного покрытия к железной сердцевине. В таких условиях протекание процесса затрудняется, скорость реакции мала. Третья стадия заканчивается через 15 минут от начала процесса, когда железо растворяется полностью.

Стадийность реакции контактного обмена подтверждается временным изменением температуры раствора в процессе реакции. В течение трех первых минут (рис. 4.2, кривая 2) температура раствора повышается, достигая максимума 66 °C.



Рис. 4.2. Зависимость 1 – скорости контактного обмена и 2 – температуры раствора от времени

Эта величина считается оптимальной для проведения контактного обмена. Затем температура понижается до 50 °C, поэтому раствор сразу после цементации меди можно использовать в электролизе.

Данные, характеризующие влияние различных факторов на протекание реакции контактного вытеснения меди, сведены в таблицу 4.2. Более полным извлечением меди становится в присутствии избытка железа по сравнению со стехиометрически рассчитанным. Однако на сам процесс контактного обмена уходит 60 – 80 % железа, остальное его количество расходуется на
протекание последовательных побочных реакций с Fe^{3+} и H_3O^+ - ионами. Поэтому регенерацию целесообразно проводить при соотношении Cu : Fe, равном 1 : 1.

Образующийся в результате реакции цементации порошок меди отделяют путем отстаивания или фильтрованием в узле 5. После специальной обработки он может быть использован в порошковой металлургии.

Таблица 4.2

Зависимость количества вытесненной меди от количества			
порошка железа. Состав раствора, моль · л ⁻¹ : С _{Си²⁺} = 1,1;			
$C_{\rm Fe}^{2+} = 2,2; C_{\rm Fe}^{3+} = 0,46$			
	~		

Соотношение	Начальное	Степень извлечения	Количество порошка железа,
Cu : Fe	значение рН	меди из раствора, %	пошедшего на извлечение меди
1:1,4	0,70	93,3	62,7
1:1,2	0,70	89,6	73,4
1:1	1,1	92,5	97,4
1:1	- 0,10	88,1	98,8
1:0,9	- 0,10	77,1	99,7

По завершении отделения меди раствор смешивают с кислым раствором католита, остающимся после электролиза, и подают в двухкамерный электролизер 7 с разделенными анионитовой мембраной МА – 40Л 8, катодным 9 и анодным 10 пространствами. Катодом служит титановый цилиндр 3, анодом – ОРТ-сетка 11. Выбор материалов электродов обусловлен невысокой адгезией железа на титане и инертностью ОРТА в кислых средах. Растворы подают в электродные отделения в следующем соотношении: 1/3 - католит и 2/3 - анолит. Такое соотношение объемов диктуется необходимостью соблюдения баланса электронов при протекании процессов на катоде (восстановление железа (II)) и на аноде (окисление железа (II)). При уменьшении объема анолита начинается нежелательное выделение газообразного хлора на ОРТА. Освобождающиеся в результате катодной реакции хлорид-ионы переносятся через мембрану в анодное пространство. Энергозатраты на регенерацию 1 л ОТР, приведенного в таблице 4.2 состава, составляют 78,2 А.ч. После полной электролитической обработки раствор из анодного отделения подают в резервуар для корректировки 12 и затем возвращают в ванну травления 1. Цикл травление – регенерация замыкается. Описанный способ регенерации малоэнергоемкий, технологически простой, безотходный. Он обеспечивает возврат стравленной меди в виде чистого продукта и полную регенерацию окислителя – FeCl₃.

При использовании травильных растворов хлоридов железа (III) и меди (II) на одном предприятии возникает необходимость разработки технологии совместной их регенерации. Предложенная нами схема совместной регенерации двух травильных растворов описана в работах [394, 397]. Согласно схеме цикла травление – регенерация, представленной на рис. 4.3, отработанный травильный раствор хлорида меди (II) из ванны травления 1 поступает в катодные пространства 2 электролизера 3, где на медных катодах 4 происходит осаждение меди сначала в виде порошка, а затем в виде плотного осадка, формирующегося под слоем порошка, при оптимальной плотности тока $10^3 \, \text{A} \cdot \text{m}^{-2}$.

ОТР на основе FeCl₃ из ванны травления 5 подают в цементатор 6, где на порошке железа ПЖ – 4М 2 (с дисперсностью 50 – 70 мкм) при интенсивном перемешивании протекает контактное вытеснение меди. Оптимальным количеством было выбрано 90 % железного порошка по отношению к содержанию



Рис. 4.3. Схема цикла травление-регенерация: 1 – ванна травления раствором CuCl₂; 2 – катодные отделения; 3 – электролизер; 4 – медные катоды; 5 – ванна травления раствором FeCl₃; 6 – цементатор; 7–центрифуга; 8 – резервуар для сбора осадка меди; 9 – анодное отделение; 10 – ОРТА; 11 – резервуар для корректировки раствора соляной кислотой; 12 – анионитовая мембрана MA – 40Л

меди в растворе, так как в этом случае продолжительность процесса минимальная, степень чистоты порошка меди составляет 100 %, остаточное количество меди в растворе 15 %, и травильный раствор пригоден для дальнейшей электрохимической регенерации. При доведении количества железного порошка до стехиометрического остаточное содержание меди (II) в растворе уменьшается, однако при этом увеличивается время цементации, и снижается чистота медного продукта.

При отделении меди от раствора в центрифуге 7 осадок собирается в резервуаре 8. После промывки, стабилизации и сушки этот ценный продукт может быть использован в качестве исходного вещества в порошковой металлургии.

Раствор после центрифуги поступает в анодное пространство 9 электролизера 3, где на ОРТА 10 происходит окисление железа (II) при оптимальной плотности тока $2 \cdot 10^{3} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$. Превышение этого значения проявляется в нежелательном повышении напряжения на электролизере и, следовательно, в увеличении энергозатрат.

Процентный выход окисленного железа во время электролиза составляет 119 %, что объясняется не только электрохимическим окислением Fe (II), но и химическим окислением кислородом воздуха по реакции

$$4 \text{ Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 4 \text{ Fe}^{3+} + 2 \text{ H}_2\text{O}, \qquad (4.1)$$

каталитически ускоряемой ионами меди (II), присутствующими в растворе анолита [398].

Нами также были подобраны температурный режим регенерации (20–50 °C) и интервал кислотности растворов, в пределах которого предотвращается выпадение осадков гидроксида железа (III) [399].

Использование анионитовых мембран МА – 40Л не позволяет осуществлять электролиз при более высоких температурах ввиду их низкой химической стойкости.

Для поддержания необходимой величины показателя pH раствор FeCl₃ до и после электролиза корректируют соляной кислотой до pH 0 – 1 в резервуаре 11. Затем раствор вновь отправляется на травление.

Энергозатраты на регенерацию 1л ОТР FeCl3 и 2л ОТР CuCl2

Таким образом, рассмотренный способ позволяет осуществить процесс травления и регенерации меди в замкнутом цикле с полной ликвидацией отходов и промстоков.

Железо-медно-хлоридный ОТР также можно регенерировать с В химических методов. данном случае использованием нами предложено [400] удалять медь из раствора при контактном вытеснении на железных стружках, а окисление Fe (II) осуществлять хлорированием раствора. Схема способа регенерации представлена на рис. 4.4. Из ванны травления 1 ОТР, содержащий компоненты FeCl₂, FeCl₃ и CuCl₂, подают в реактор цементации 2, представляющий собой химически цилиндрическую стойкую емкость c аксиально вертикально закрепленной мешалкой, снабженной лопастями по всей длине. В реакторе 2 контактное выделение меди происходит на железных стружках, взятых в избытке по отношению к стехиометрическому количеству меди в растворе, а также взаимодействие ионов Fe^{3+} и H_3O^+ с металлическим железом

$$2 \text{ Fe}^{3+} + \text{Fe} \to 3 \text{ Fe}^{2+},$$
 (4.2)

$$2 H_3O^+ + Fe \to H_2 + Fe^{2+} + 2 H_2O.$$
 (4.3)

В ходе реакции смесь разогревается до 65 – 70 °С. Величина показателя pH раствора повышается, поэтому перед последующим хлорированием требуется подкисление.

Избыток железа по отношению к меди Cu : Fe = $(1 : 1,6) \div (1 : 1,7)$ обеспечивает быстрое протекание реакции цементации, а именно, в течение 45 – 60 минут из раствора выделяется более 90 % всей меди. Так как термодинамическая вероятность и скорость реакции контактного обмена намного выше, чем скорости реакций (4.2) и (4.3), то при избытке металлического железа осуществляется в первую очередь контактное вытеснение меди.

Если Cu : Fe = 1 : 1, то цементация меди происходит медленно, в течение 15 часов. За этот период из раствора при повышении величины показателя pH выпадает осадок, состоящий из 60 % Fe(OH)₃ и 40 % Cu(OH)₂, смешивающийся с постоянно удаляемой с



Рис. 4.4. Схема регенерации ОТР на основе FeCl₃ и CuCl₂: 1 – ванна травления; 2 – реактор для цементации; 3 – резервуар для фильтрации; 4 – резервуар для промывки железо-медного осадка; 5 – 8 – колонны хлорирования

помощью мешалки железо-медной твердой фазой. Если не обеспечивается избыток железной стружки, реакция цементации может затормозиться. В этом случае начнут протекать реакции (4.2) и (4.3), причем последняя оказывает особо отрицательное влияние на ход контактного обмена.

Удаляемая цементная медь включает примеси железа, собой разрыхленную представляющие железных стружек. часть Плотный нерастворившийся железный сердечник ПО окончании процесса отделяется магнитом и используется для цементации в новом цикле с дополнительным количеством железной стружки. Железомедный цементный осадок подают после фильтрации в резервуар для промывки 4, где происходит растворение примесного железа в соляной кислоте (1:1) по реакции, аналогичной реакции (4.3). В результате подобной промывки получается товарная медь, имеющая высокую степень чистоты. Образующийся раствор FeCl₂ поступает в колонны хлорирования 5 – 8 и смешивается с фильтратом после цементации. Этот раствор выполняет одновременно две функции – подкисляет раствор перед хлорированием и разбавляет его. Объем соляной кислоты колеблется в пределах 27 - 40 % от первоначального объема OTP FeCl₃, что позволяет поддерживать рН на необходимом уровне, практически компенсировать убыль раствора после отделения полностью корректировку осадка исключить цементного И раствора ПО концентрации FeCl₃ в конце цикла регенерации. В ходе контактного

обмена концентрация FeCl₂ в растворе увеличивается, поэтому, если перед хлорированием раствор предварительно не разбавлять, то в колоннах 5 – 8 может начаться кристаллизация FeCl₃·6H₂O.

Фильтрат, поступающий на хлорирование, содержит в своем составе небольшое количество меди (II), которая не только не мешает последующему использованию раствора при травлении, но даже оказывает на этот процесс каталитическое действие. Прибавление железа в фильтрате за счет цементации составляет 20 - 35% от общего содержания FeCl₂, в результате промывки железо-медного осадка – 1,5 – 3,0%.

Хлорирование раствора осуществляется в адсорбционной системе, состоящей из четырех последовательно соединенных насадочных колонн. Колонны представляют собой вертикальные цилиндрические аппараты, заполненные фарфоровой насадкой или кольцами Рашига. Улавливание хлора происходит в двух первых колоннах, незначительное количество поглощается в третьей, четвертая колонна имеет санитарное назначение. Раствор периодически циркулирует из 5 и 6 колонн в 7 и 8. Давление хлора на выходе из колонны 8 составляет 0,15 – 0,25 МПа.

Для отвода тепла хлорирования в рубашки теплообменников колонн подают оборотную воду, за счет чего устанавливается температурный режим хлорирования на уровне 60 – 80 °C.

В результате хлорирования железо (II) практически полностью окисляется до железа (III)

$$2 \operatorname{Fe}^{2^{+}} + \operatorname{Cl}_{2} \to 2 \operatorname{Fe}^{3^{+}} + 2 \operatorname{Cl}^{-}.$$
(4.4)

Избыточный хлор растворяется в молекулярной форме. На рис. 4.5 характеристик растворов после представлены данные регенерации. Сравнение процессов травления меди В растворах регенерированных растворах FeCl₃ той И В же концентрации без и с добавками КСІ до насыщенного раствора показывает, что скорость растворения меди выше для растворов, прошедших регенерацию (рис. 4.5, сравните кривые 1 и 2, 3; 4 и 5, 6). Этот факт можно объяснить растворением хлора в растворах, прошедших стадию хлорирования. Молекулярный хлор, наряду с ионами Fe (III), является окислителем меди. Введение же хлоридионов вплоть до насыщения раствора не оказывает такого эффекта – наблюдается снижение скорости травления (рис. 4.5, сравните кривые 1 и 3; 4 и 6).

Емкость растворов по стравленной меди и характер уменьшения скорости травления во времени остаются практически неизменными для всех изученных растворов.

Рассмотренный способ регенерации имеет следующие преимущества: простота технологического использования, быстрота осуществления всех стадий процесса, высокие значения основных технических характеристик при использовании регенерированного раствора, получение чистого утилизированного продукта – металлической меди, экономное использование реагентов – железной стружки и соляной кислоты.



Рис. 4.5. Изменение во времени скорости травления меди в растворах состава, моль $\cdot \pi^{-1}$: 1 – 2,795 Fe³⁺ + 0,045 Cu²⁺ (раствор после хлорирования) ; 2 – 2,92 FeCl₂; 3 – 2,70 FeCl₃ + KCl до насыщения; 4 – 1,8 Fe³⁺ + 0,029 Cu²⁺ + 0,0075 Fe²⁺ (раствор после хлорирования); 5 – 1,86 FeCl₃ ; 6 – 1,83 FeCl₃ + KCl до насыщения. $\omega = 90$ об : c⁻¹

Разработаны технологически простые, экономичные, малоэнергоемкие и малоотходные способы регенерации железомедно-хлоридных травильных растворов, обеспечивающие возврат стравленной меди в виде чистого продукта за счет протекания обмена реакции контактного на порошке железа ИЛИ электролитического осаждения И восстановление способности раствора к химическому растворению меди в результате анодного или химического окисления ионов железа до Fe (III). Предложенные способы позволяют осуществить процесс травления и регенерации в замкнутом цикле с ликвидацией отходов и промстоков, полностью экологические проблемы на линиях травления решить меди растворами хлорида железа (III).

выводы

Развита теория послойной анодной пассивации меди в хлоридрастворах различной кислотности. Каждое содержащих новое поверхностное соединение препятствует завершению формирования и модифицирования структуры предшествующего слоя. Под действием анодной поляризации происходит уплотнение структуры Си2О, в большей степени – CuCl и разрыхление – CuCl₂·3Cu(OH)₂ в аммиачных и рекристаллизация одного поверхностного соединения CuCl В солянокислых растворах. Предложена схема стадийной пассивации растворах, учитывающая аммиачных мели В как процессы, протекающие на поверхности металла, так и с внешней стороны пассивирующего слоя. Показана возможность электрохимического синтеза хлороксида меди (II) – $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$.

природа Впервые выяснена возникновения периодических явлений при химическом и электрохимическом растворении меди, связанная с изменением толщины пассивирующего слоя CuCl в течение колебательного Результатом осцилляций цикла. тока является разрыхление слоя CuCl. Осцилляции могут служить индикатором таких как разрыхление поверхности малорастворимых слоев, явлений. изменение количества пор и толщины пленок.

Определены физико-химические закономерности ионизации медных сплавов в водных и водно-органических средах. Выявлены селективность и основные стадии процесса, лимитирующие стадии, влияние соотношения компонентов в сплавах на кинетику и механизм активного растворения и пассивации поверхности как при коррозии, так и при анодном растворении.

Определены закономерности ионизации латуни в водных и водноорганических хлорид-содержащих растворах. Выявлена природа поверхностных пассивирующих слоев. Показаны пути интенсификации растворения латуни, связанные с варьированием состава растворов и с уменьшением степени пассивации поверхности сплава.

Установлено влияние природы раствора, соотношения компонентов в Cu – Ni сплавах на кинетику активного растворения и пассивации поверхности при химическом и электрохимическом растворении сплавов. Показано, что способность к пассивированию

связана с обогащением поверхности более положительным компонентом. Выявлены конкурентные отношения между хлоридионами и растворенным кислородом по отношению к процессам пассивации и активирования поверхности.

Определены области пассивации и природа пассивирующих соединений на Fe – Cu сплавах. Показано, что в щелочных хлоридсодержащих растворах осуществляется пассивация поверхности смесью гидроксидов Fe (II), (III) и Cu (II). Определены условия электролиза для получения гидроксидного сырья как основы синтеза моноферрита меди.

Предложены варианты электрохимической и химической регенерации железо-медно-хлоридных ОТР. Способы эффективные, малоэнергоемкие, экологически чистые, малоотходные, позволяют вести процесс травления меди и регенерации ОТР в замкнутом цикле, медь извлекается высокого качества, пригодная для использования в порошковой металлургии. Оптимизированы все параметры проведения регенераций.

Установленные закономерности протекания реакций ионизации меди и ее сплавов в водных и водно-органических меднохлоридных растворах могут явиться теоретической базой для разработки новых экологически чистых ресурсосберегающих технологий при размерной обработке других металлов и сплавов. 1. Бончев П. Комплексообразование и каталитическая активность. Активирование гомогенно-каталитических реакций в растворах. – М.: Мир, 1975. – 272 с.

2. Молодов А.И., Лосев В.В. Закономерности образования низковалентных промежуточных частиц при стадийном электродном процессе разряда-ионизации металла. – В кн.: Итоги науки. Электрохимия, изд-во ВИНИТИ, 1971. – Т. 7. – С. 65 – 113.

3. Ситников А.Д., Пчельников А.П., Маршаков И.К., Лосев В.В. Обесцинкование α-латуней при коррозии в хлоридных растворах // Докл. АН СССР. – 1978. – Т. 240, № 5.- С. 1164 – 1167.

4. Молодов А.И., Маркосьян Г.Н., Лосев В.В. Закономерности саморастворения стадийно ионизирующихся металлов. Исследование коррозии меди // Электрохимия. – 1981. – Т. 17, № 8. – С. 1131 – 1140.

5. Молодов А.И. Закономерности саморастворения стадийно ионизирующихся металлов // Электрохимия. – 1981. – Т. 17, № 4. – С. 534 – 541.

6. Молодов А.И., Тищенко А.А., Эстебесов С.А. Установление механизма реакции $Cu^0 + Cu^{2+} \leftrightarrow 2Cu^+$ в ацетонитриле с помощью вращающегося дискового электрода с кольцом // Электрохимия. – 1985. – Т. 21, № 6. – С. 768 – 775.

7. Молодов А.И. Кинетика быстрой первой стадии ионизации металлов // Защита металлов. – 1991. – Т. 27, № 4. – С. 552 – 560.

8. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. Изучение комплексов металлов в растворе. – М.: Мир, 1971. – 592 с.

9. Непрерывное определение скорости коррозии металлов с помощью меченых атомов и измерения количества поглощенного кислорода / Л. Киш, А.И. Молодов, Л.М. Варшани и др. – Защита металлов. – 1980. – Т. 16, № 2.- С. 99 – 104.

10. Определение механизма образования ионов Cu+ при контакте меди с водным раствором, содержащим ионы Cu2+ методом дискового электрода с кольцом / А.И. Молодов, Г.Н. Маркосьян, Л.И. Лях и др. - Электрохимия. – 1978. – Т. 14, вып. 4. – С. 522 – 528.

11. Молодов А.И., Янов Л.А., Лосев В.В. Определение механизма образования низковалентных частиц при

взаимодействии металла с одноименными ионами устойчивой валентности с помощью дискового электрода с кольцом // Электрохимия. – 1976. – Т. 12, вып. 4. – С. 513 – 517.

12. Каковский И.А., Тюрин Н.Г. Катилитическое действие ионов меди при растворении металлов с кислородной деполяризацией // Докл. АН СССР. – 1960. – Т. 130, № 4.- С. 812 – 815.

13. Каковский И.А., Поташников Ю.М. Кинетика процессов растворения. – М.: Металлургия, 1975. – 224 с.

14. Vanmaekelberg A., Erne B.H. Coupled partial ion-transfer steps in the anodic dissolution of metals // J. Electrochem. Soc. -1999. - Vol. 146, No 7. -P.2488 - 2494.

15. Кузнецов А.М., Манько Л.Ю., Шапник М.С. Квантовохимическая модель первой стадии анодной ионизации меди в водных растворах электролитов // Электрохимия. – 1993. – Т. 29, № 10. – С. 1259 – 1263.

16. Маркосьян Г.Н., Молодов А.И. Механизм гетерогенного диспропорционирования Cu⁺ // Электрохимия. – 1987. – Т. 23, № 5. – С. 694 – 696.

17. Hurlen T., Ottesen G., Straurset A. Kinetics of copper dissolution and deposition in aqueous sulphate solution // Electrochim. Acta. -1978. - Vol. 23, $N_{2} 1. - P. 39 - 44$.

18. Теоретические вопросы электрохимической кинетики: Сб. науч. тр. Ин-т общ. и неорган. химии АН УССР. – К.: Наук. думка, 1984. – 99 с.

19. Козин Л.Ф., Нагибин С.Н., Лепесов К.К. Кинетика и механизм ионизации меди в растворах хлорной кислоты // Укр. хим. журн. – 1983. – Т. 49, № 10. – С. 1069 – 1074.

20. Козин Л.Ф., Лепесов К.К. Кинетика и механизм электродных реакций многовалентных металлов // Укр. хим. журн. – 1984. – Т. 50, № 7. – С. 715 – 729.

21. Козин Л.Ф., Нагибин С.Н. Кинетика и механизм ионизации меди в растворах хлорной кислоты при высоких плотностях тока // Укр. хим. журн. – 1984. – Т. 50, № 8. – С. 854 – 861.

22. Козин Л.Ф., Курдюмова Т.А., Кобранд Е.Е. Исследования электрохимического поведения меди в хлорнокислых растворах импедансным методом // Укр. хим. журн. – 1985. – Т. 51, № 6. – С.

626 - 631.

23. Козин Л.Ф., Лепесов К.К., Есалиев А.С. Исследование ионизации меди в концентрированных растворах серной кислоты методом дискового электрода с кольцом // Электрохим. процессы на твердых электродах. – Алма-Ата. – 1985. – С. 103 – 108.

24. Стацкявичене А.В. Влияние кислотности на кинетику растворения меди в сернокислых растворах // Исслед. в обл. осаждения металлов. – Вильнюс. – 1988. – С. 16 – 20.

25. Florianovich G.M., Lazorenko-Manevich R.M. Role of solution components in the processes of anodic dissolution of metals // Electrochim. Acta. -1997. - Vol. 42, No 5. - P. 879 - 885.

26. Жардан И.М., Ганчар В.И., Дикусар А.И. Аномальное анодное растворение меди при электролизе в условиях повышенных температур // Электрохимия. – 1999. – Vol. 35, № 4. – Р. 494 – 499.

27. Investigation of copper corrosion inhibition by STM and EQCM techniques / E. Szocs, G. Vastag, A. Shaban and al. // J. Appl. Electrochem. -1999. - Vol. 29, No 11. - P. 1339 - 1345.

28. Кублановский В.С. Макрокинетика разряда комплексных ионов: Автореф. дис... д-ра хим. наук. – К., 1981. – 48 с.

29. Китаев Ю.П., Троепольская Т.В., Будников Г.К. Промежуточные продукты в электрохимических реакциях. – М.: Наука, 1982, - 216 с.

30. Справочник по электрохимии / Под. ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.

31. Кришталик Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. – М.: наука, 1979. – 224 с.

32. Попова С.С. Анодное растворение и пассивация металлов в кислых окислительных средах. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1984. – 152 с.

33. Могиленко В.Ф., Лошкарев Ю.М. Анодное растворение металлов с позиций концепции обратимо поляризуемого электрода // Электрохимия. – 1998. – Т. 64, № 1. – С. 40 – 51.

34. Корита И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия. – М.: Мир, 1977. – 216 с.

35. Moreau A. Etude du mecanisme d'oxydo – reduction du cuivre dans les solutions chlorurees acides. II. Systems Cu – CuCl – CuCl₂ et Cu – Cu₂(OH)₃Cl – CuCl⁺ - Cu²⁺ // Electrochim. Acta. – 1981.

– Vol. 26, № 4. – P. 1609 – 1616.

36. Brossard L. Potentiodynamic investigation of copper in LiCl solutions // Corrosion. -1984. - Vol. 40, No 8. - P. 420 - 425.

37. Copper electrodissolution in 1 M HCl at low current densities. I. General steady – state study / J. – P. Diard, J.-M. Le Canut, B. Le Gorrec, C. Montella // Electrochim. Acta. – 1998. – Vol. 43, N_{2} 16. – P. 2469 – 2483.

38. Copper electrodissolution in 1 M HCl at low current densities. II. Electrochemical impedance spectroscopy study / J. – P. Diard, J.-M. Le Canut, B. Le Gorrec, C. Montella // Electrochim. Acta. – 1998. – Vol. 43, N_{2} 17. – P. 2485 – 2501.

39. Gu Z.H., Xia S.J., Fahidy T.Z. On two control parameters of the dynamics of the anodic dissolution of copper // Electrochim. Acta. -1996. - Vol. 41, No 18. -P.2837 - 2848.

40. Казанцев А.А. Исследование анодного окисления меди в растворах галогенидов и роданидов с помощью нестационарных зависимостей ток-потенциал, полученных потенциодинамическим методом / Урал. ун-т. – Свердловск, 1985. – 39 с. – Рус. – Деп. в ОНИИТЭХим г. Черкассы 20.05.85, № 611-хп-85 Деп.

41. La dissolution anodique du cuivre en presence d'ions F⁻ dans des solutions aqueuses acides / E. Potvin, M. Drogowska, H. Menard, L. Brossard // Can. J. Chem. – 1987. – Vol. 65, N_{2} 9. – P. 2109 – 2113.

42. Lee H.P., Nobe K. Kinetics and mechanisms of Cu electrodissolution in chloride media // J. Electrochem. Soc. -1986. - Vol. 133, No 10. -P. 2035 - 2043.

43. A search of the mechanism of direct copper plating via bridging ligands / C.H. Yang, Y.Y. Wang, C.C. Wan, C.J. Chen // J. Electrochem. Soc. – 1996. – Vol. 143, № 11. – P. 3521 – 3524.

44. Hauser A.K., Newton J. Effects of finite rates of a homogeneous reaction on the steady – state dissolution of copper in chloride solutions // J. Electrochem. Soc. – 1989. – Vol. 13, N_{2} 10. – P. 3249 - 3256.

45. Козин Л.Ф., Лепесов К.К., Нагибин С.Н. Изучение анодного растворения меди в растворах LiCl высоких концентраций // Журн. прикл. химии. – 1983. – Т. 56, № 8. – С. 1751 – 1756.

46. Brossard R.-L. La dissolution de l'anode de cuivre dans les solutions faiblement chlorurees // Can. J. Chem. -1983. - Vol. 61, No 9.

- P. 2022 - 2028.

47. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. – Л.: Химия, 1985. – 208 с.

48. Казанцев А.А., Кузнецов В.А. К вопросу об анодном растворении меди в растворах галогенидов // Электрохимия. – 1983. – Т. 19, № 1. – С. 92 – 95.

49. Влияние концентрации хлорид-ионов на кинетику анодного растворения меди / В.К. Алтухов, И.К. Маршаков, Е.С. Воронцов, Д.Е. Емельянов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1972. – Т. 15, № 11. – С. 1752 – 1754.

50. Bacarella A.L., Griess J.C. The anodic dissolution of copper in flowing sodium chloride solutions between 25 ° and 175°C // J. Electrochem. Soc. -1973. - Vol. 120, No 4. - P. 459 - 465.

51. Bonfiglio C.H., Albaya H.C., Cobo O.A. The kinetics of the anodic dissolution of copper in acid sodium chloride solutions // Corrrosion Science. -1973. - Vol. 13, N 10. - P. 717 - 724.

52. Чернобаев И.П., Касаткина Л.А. Электрохимический способ получения однохлористой меди // Журн. прикл. химии. – 1975. – Т. 48, № 2. – С. 345 – 349.

53. Hibbert D.B., Sugiarto H., Tseung A.C. Chemical and electrochemical kinetics of Cu reduction in chloride media // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1978, Part I. – Vol. 74, N_{2} 8. – P. 1973 – 1980.

54. Brossard R.-L. Potentiodynamic investigation of copper in the presence of bromide ions // J. Electrochem. Soc. -1984. - Vol. 131, No 8. - P. 1847 - 1849.

55. Crousier J., Pardessus L., Crousier J.-P. Voltammetry study of copper in chloride solution // Electrochim. Acta. -1988. - Vol. 33, No 8. - P. 1039 - 1042.

56. Etude thermodynamique et cinetique du cuivre dans des solutions acides de chlorures / A. Moreau, J.-P. Frayret, J.-M. Roland, X. Quillard // Metaux. -1976. - Vol. 51, No 614. - P. 349 - 358.

57. Fontana A., Van Muylder J., Winand R. Establishment de diagrammes tension-pH cinetiques du cuivre en milieu de chlorures // Electrochim. Acta. – 1985. – Vol. 30, N_{2} 5. – P. 641 – 647.

58. Астахова Р.К., Красиков Б.С. Электрохимическое поведение меди в солянокислых электролитах // Тез. докл. Всес. конф. по электрохимии. – Тбилиси, 1969. – С. 58 – 59.

59. Астахова Р.К., Красиков Б.С. К вопросу об электрохимическом поведении меди в солянокислых электролитах // Журн. прикл. химии. – 1971. – Т. 44, № 2. – С. 363 – 371.

60. Влияние наводороживания на анодное растворение меди в сернокислых электролитах, содержащих галогенид-ионы / Г.В. Халдеев, В.Ф Князева, Н.А. Попова и др. // Журн. прикл. химии. – 1978. – Т. 51, № 12. – С. 2728 – 2734.

61. Stankovic Z. The effect of Cl (I) $^-$ ions on kinetics and mechanism of anodic dissolution and cathodic deposition of copper // Electrochim. Acta. – 1984. – Vol. 29, No 3. – P. 407 – 409.

62. Казанцев А.А., Кузнецов В.А. О механизме анодного растворения меди в растворах галогенидов и роданидов // Электрохимия. – 1984. – Т. 20, № 7. – С. 934 – 939.

63. Алтухов В.К., Моргунова Т.А. Влияние хлорида на ионизацию и пассивацию меди // Защита металлов. – 1981. – Т. 17, № 5. – С. 557 – 560.

64. Варенко Е.С., Нефедова С.В. Кинетика анодной ионизации меди в сульфатном и хлоридном электролитах // Вопросы химии и хим. технологии. Республ. межведомственный тематич. научно-технич. сб. – Вып. 65. – Харьков. – 1981. – С. 6 – 12.

65. Электродные превращения в концентрированных хлоридных растворах меди (I) и (II) / В.И. Кучеренко, В.В. Исаев, Г.В. Королев, Ю.И. Наумов // Тез. докл. 8 Всес. науч.-техн. конф. по электрохимич. технол. – Казань. – 1977. – С. 15 – 16.

66. Hyde P.J. The electrochemistry of the Cu (0) /Cu (I) /Cu (II) system in concentrated acid chloride solutions. I. Anodic behavior of metallic copper // J. Electrochem. Soc. – 1982. – Vol. 129, No 8. – P. 320.

67. Об анодном травлении меди в водных растворах NaCl / В.В. Бакаев, Г.В. Королев, В.И. Кучеренко, В.Н. Флеров // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 1975. – Т. 18, № 2. – С. 277 – 280.

68. Шиврин Г.Н., Смирнов И.И., Годовицкая Т.А. Термодинамический анализ электродных процессов в системе медьхлоридный раствор / Краснояр. ин-т цв. мет. – Красноярск, 1985. – 11 с. – Рус. – Деп. в ОНИИТЭХим г. Черкассы 16.05.85, № 481 хп-85 Деп.

69. Ivascan S., Bandrabur F. Studiul cinetic al procesului de atac al cuprului de clorura // Rev. chim. – 1980. – Vol. 31, № 11. – P. 1066 –

1069.

70. Дроздович В.Б., Жарский И.М., Новиков И.И. Исследование процесса окисления монохлорида меди в водных растворах с высоким содержанием хлорид-иона / Белорус. технол. инт. – Минск, 1977. – 20 с. – Рус. – Деп. в ВИНИТИ 24.10.77, № 4087 – 77Деп.

71. Da Costa Sylvia L.F.A., Agostinho Silvia M.L. Electrochemical behavior of copper in deaerated 1,0 M HCl solutions in the absence and presence of Fe (III) and benzotriazole (BTAH) // J. Electrochem. Soc. – 1990. – Vol. 296, $N_{\rm D}$ 1. – P. 51 – 56.

72. Никитенко А.З., Томилов А.П., Семченко Д.П. Об анодном поведении меди в йодидсодержащих растворах. Потенциостатические измерения // Технология йода, брома и их соединений. М., 1981. – С. 104 – 108.

73. Алтухов В.К., Мальцева Н.Д. Кинетика анодного окисления меди в растворах сульфатов / Воронеж. политех.ин-т. – Воронеж, 1989. – 32 с. – Рус. – Деп. в ОНИИТЭХим г. Черкассы 23.02.89, № 225-хп 89.

74. Schumacher R., Muller A., Stockel W. An in situ study on the mechanism of the electrochemical dissolution of copper in oxygenated sulphuric acid. An application of the quartz microbalance // J. Electroanal. Chem. -1987. - Vol. 219, No 1-2. - P. 311 - 317.

75. Vidal R., West A.C. High-rate dissolution of copper in cupric-sulfate electrolytes // Electrochim. Acta. – 1996. – Vol. 41, № 15. – P. 2417 – 2424.

76. Gerth L., Lapicque F., Importance of surface preparation in electrochemical investigations of the copper system in dilute copper sulfate solutions // J. Electrochem. Soc. – 1996. – Vol. 143, N_{2} 12. – P. 3910 – 3917.

77. Кублановский В.С., Галушкин А.В. Исследование энергии активации при электровыделении меди из сернокислых растворов // Укр. хим. журн. – 2000. – Т. 66, № 7. – С. 40 – 42.

78. Shi Z., Wu S., Lipkowski J., Surface structure and electrochemical reactivity coadsorption of metal atoms and anions: Cu UPD in the presence of $SO_4^{2^-}$, Cl⁻ and Br⁻// Electrochim. Acta. – 1995. – Vol. 40, No 1, Special issue. – P. 9–15.

79. Stankovic Z.D. The effect of Fe (II) ions on kinetics and

mechanism of anodic dissolution and cathodic deposition of copper // J. Electrochem. Soc. – 1981. – Vol. 128, № 9. – P. 1862 – 1864.

80. Stankovic Z.D. The integral capacitance, kinetics and mechanism of the Cu /Cu (II) system in sulphuric acid media // Electrochim. Acta. – 1983. – Vol. 28, N_{2} 1. – P. 109 – 112.

81. Алтухов В.К. Механизм анодного окисления меди в растворах H₂SO₄ + Na₂SO₄ / Воронеж. политех. ин-т. – Воронеж, 1986. – 26 с. – Рус. – Деп. в ОНИИТЭХим г. Черкассы 08.10.86, № 1178-хп.

82. Correlation of electrochemical and ellipsometric data in relation to the kinetics and mechanism of Cu_2O electroformation in alkaline solutions / M.R. Gennero de Chialvo, J.O. Zerbino, S.L. Marchiano, A.J. Arvia // J. Appl. Electrochem. – 1986. – Vol. 16, No 4. – P. 517 – 526.

83. Тарасевич М.Р., Хрущева Е.И., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод с кольцом. – М.: Наука, 1987. – 248 с.

84. Capobianco G., Fabris P. Electrochemical and XPS study of the initial stages of anodic oxidation of copper in alkaline solutions // Abstr. 43^{rd} Meet. Int. Soc. Electrochem. – Cordoba (Agrentina). – 1992. – P. 330.

85. Баешов А., Баешова А.К. О специфических закономерностях электрохимического поведения меди и селена в растворах гидроксидов лития, натрия и калия // Физ.-хим. исслед. строения и реакц. способности вещества. – Караганда. – 1988. – С. 106 – 110.

86. Suzuki Y., Akahoshi H. Дэнки кагаку оёби когё буцури кагаку // Inform. Mater. Energy Theory Libe. – 1987. – Vol. 55, № 12. – Р. 891 – 895.

87. Мустяцэ А.Н., Молин А.Н. Анодное растворение меди при высоких плотностях тока в щелочных растворах // Электрод. процессы и технол. электрохим. формообраз. – Кишинев. – 1987. – С. 117 – 124.

88. Macdonald D.D. Cyclic voltammetry of copper metal in lithium hydroxide solution at elevated temperatures // J. Electrochem. Soc. -1974. - Vol. 121, N_{2} 5. - P. 651 - 656.

89. Кучеренко В.И. Разработка принципов замкнутой

технологии «Травление – регенерация» и их реализация в производстве печатных плат: Автореф. дис... док. техн. наук. – М., 1983. – 39 с.

90. Шумилов В.И., Кучеренко В.И., Флеров В.Н. О катодном восстановлении ионов меди (II) в концентрированных хлоридных растворах аммиачных комплексов меди // Электрохимия. – 1983. – Т. 19, № 12. – С. 1646 – 1649.

91. Анодное окисление меди в слабощелочном растворе хлорида аммония / В.И. Шумилов, Г.В. Королев, В.И. Кучеренко, В.Н. Флеров. - Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1983. – Т.26, № 1. – С. 126 – 128.

92. Поляризация медного электрода в аммиачном электролите / В.И. Рыбников, С.В. Карелов, А.П. Дорошневич и др. // Изв. вузов. Цв. металлургия. – 1978. - №1. – С. 32 – 36.

93. Gill J.B., Hall M., MacIntosh D. Electrolyte solutions in liquid ammonia. IX. Electrodeposition and electrodissolution of metals from their salts // Electrochim. Acta. – 1987. – Vol. 32, No 4. – P. 589 – 595.

94. Datta D. Two-step electron transfer and disproportionation of simple Cu⁺ - ion // Indian J. Chem. – 1987. – Vol. A 26, N_{2} 7. – P. 605 – 606.

95. Эстебесов С.А., Молодов А.И. Переход из одно- в двухэлектронный механизм ионизации меди при ее анодном растворении в водно-ацетонитрильных смесях // Электрохимия. – 1988. – Т. 24, № 4. – С. 510 – 514.

96. Федаш В.П., Герасютина Л.И., Батурина Е.Я. Анодное поведение меди в неводных растворах / Днепропетр. гос. ун-т. – Днепропетровск, 1988. – 6 с. – Рус. – Деп. в ОНИИТЭХим г. Черкассы 11.11.88, № 1106-хп88.

97. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Шарифулина И.И. Анодное поведение меди в кислых метанольных растворах // Журн. прик. химии. – 1976. – Т. 49, № 11. – С. 2417 – 2420.

98. Brinzoi V., Sternberg S. Comportarea la polarizare a cuprului in solutii de alcohol metilic si acid clorhidric // Rev. Chim. (RSR). – 1983. – Vol. 34, N_{2} 1. – P. 48 – 51.

99. Хор Т.П. Возникновение и нарушение пассивного состояния металлов // Защита металлов. – 1967. – Т. 3, № 1. – С. 20 –

33.

100. Новосельский И.М., Андреев И.Н., Хакимов М.Г К кинетической теории пассивации анодно растворяющихся металлов. І. Стационарные поляризационные кривые в случае образования одного оксида // Электрохимия. – 1971. – Т. 7, № 3. – С. 421 – 424.

101. Волькенштейн Ф.Ф., Айнбиндер Б.Ю. О законах роста оксидной пленки на металле // Защита металлов. – 1971. – Т. 7, № 3. – С. 249 – 258.

102. Эберсбах У. О кинетике анодной пассивации металлов. І // Защита металлов. – 1971. – Т. 7, № 4. – С. 376 – 386.

103. Эберсбах У. О кинетике анодной пассивации металлов. II // Защита металлов. – 1974. – Т. 10, № 4. – С. 374 – 381.

104. Alwitt R.S., Takei H. Passivity of metals and semiconductors/ - Amsterdam.: Ed. Froment M., 1983. – 750 p.

105. Kircheim R. Growth kinetics of passive films // Electrochim. Acta. -1987. - Vol. 32, No 11. - P. 1619 - 1629.

106. Grabow M.H., Glimer G.H. Thin film growth modes, wetting and cluster nucleation // Surface Sci. -1988. - Vol. 194, No 3. - P. 333 - 346.

107. Герасимов В.В., Герасимова В.В., Самойлов А.Г. Электрохимические характеристики пассивирующих металлов // Докл. АН СССР. – 1991. – Т. 318, № 1. – С. 152 – 154.

108. Ковалевский В.И., Шаталов В.Г., Алтухов В.К. Исследование границы металл/раствор при переходе в пассивное состояние // Электрохимия. – 1993. – Т. 29, № 3. – С. 391 – 392.

109. Колотыркин Я.М., Алексеев Ю.В. О механизме саморегулирования процесса растворения (коррозии) пассивного металла в водных растворах электролитов // Электрохимия. – 1995. – Т. 31, № 1. – С. 5 – 10.

110. Xie Q., Nie L., Yao S. Determination of iron and copper by spectroelectrochemistry // Anal. Sciences. – 1997. – Vol. 13, N_{2} 3. – P. 453 – 456.

111. Сухотин А.М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. – Л.: Химия, 1989. – 320 с.

112. Лазарев В.Б., Красов В.Г., Шаплыгин И.С. Электропроводность оксидных систем и пленочных структур. – М.:

Наука, 1979. – 249 с.

113. Лежава Т.И., Ананиашвили Н.Ш. Поверхностные слои хлорида на медном электроде / Ред. журн. «Электрохимия». – М., 1987. – 11 с. – Рус. – Деп. в ВИНИТИ, 20.10.87, № 7576 – В87.

114. Iha K., Weis C.H. The electrochemical formation and dissolution of cuprous chloride films over copper plate // Abstr. "Met. Corros. Proc. 8th Int. Congr. / 7th Congr. Eur. Fed. Corros. (11th Event). – Frankfurt / M. – 1981. – P. 122.

115. Moller F., Magnussen O.M., Behm R.J. CuCl adlayer formation and Cl induced surface alloying: an in situ STM study on Cu underpotential deposition on Au (110) electrode surfaces // Electrochim. Acta. - 1995. - Vol. 40, Spec. Issue 6th Int. Fischer Symp. Nanotechniques in Electrochem. - P. 1259 - 1265.

116. Скіп Б.В., Нечипорук В.В. Про вплив орієнтації електродів стосовно гравітації у стандартному електроліті міднення на солеву пасивацію // Укр. хим. журн. – 2000. – Т. 66, № 11. – С. 35 – 36.

117. Постников В.С., Ткачев В.В., Ковалевский В.Н. Физикохимическое состояние поверхностных слоев меди при анодном растворении // Электрохимия. – 1988. – Т. 24, № 11. – С. 1546 – 1548.

118. Brossard R.-L. Etude de la dissolution du bromure cuivreux forme sur le cuivre // Can. J. Chem. – 1984. – Vol. 62, N_{2} 6. – P. 1112 – 1119.

119. Hyde P.J. The electrochemistry of the Cu (0)/ Cu (I) /Cu (II) system in concentrated acidic chloride solutions. II. Electrode kinetics and corrosion behavior // J. Electrochem. Soc. – 1982. – Vol. 129, No 8. – P. C 320 - C. 321.

120. Шиврин Г.Н., Годовицкая Т.А., Смирнов И.И. Анодные процессы в хлоридных растворах меди (I) // Изв. вузов. Цвет. металлургия. – 1986. - № 4.- С. 25 – 28.

121. Анодное растворение меди в хлоридном и нитратном растворах в гальваностатическом режиме / О.И. Невский, В.И. Волков, Е.М. Румянцев, М.В.Белянин// Изв. вузов.Химия и хим. технол. – 1982. – Т.25, № 2.- С. 203 – 207.

122. О влиянии поверхностных пленок на характер анодного растворения металлов при высоких плотностях тока/ Е.М.

Румянцев, О.И. Невский, В.И. Волков и др.// Электронная обработка материалов. – 1980. - № 4 (94). – С. 17 – 21.

123. Gojo M., Cikovic N., Karsulin M. Structural analysis of photosensitive layer on copper // Abstr. 34th Meet. Int. Soc. Electrochem. – Erlangen. - 1983. – P. 823.

124. Di Quarto F., Piazza S., Sunseri C. Photoelectrochemical study of the corrosion product layers on copper in weakly acidic solutions // Electrochim. Acta. -1985. - Vol. 30, No 3. - P. 315 - 324.

125. The limited role of surface defects as nucleation sites for Cu_2O on Cu(001) / J.C. Yang, M. Yeadon, B. Kolasa, J.M. Gibson // J. Electrochem. Soc. – 1999. – Vol. 146, No 6. – P. 2103 – 2106.

126. De Jongh P.E., Vanmaekelbergh D., Kelly J.J. Photoelectrochemistry of electrodeposited Cu₂O // J. Electrochem. Soc. – 2000. – Vol. 147, N_{2} 2. – P. 486 – 489.

127. Введенский А.В., Маршаков И.К. Термодинамика и кинетика коррозии меди в разбавленных растворах и обессоленной воде // Защита металлов. – 1983. – Т. 19, № 2. – С. 282 – 287.

128. Gu Z.N., Fahidy T.Z. An experimental study of anodic dissolution of copper in aqueous sodium chloride via laser-induced image processing // J. Appl. Electrochem. – 1989. – Vol. 19, N_{2} 3. – P. 354 – 360.

129. Correlation of electrochemical and ellipsometric data in relation to the kinetics and mechanism of Cu_2O electroformation in alkaline solutions / M.R. Gennero de Chialvo, J.O. Zerbino, S.L. Marchiano, A.J. Arvia // J. Appl. Electrochem. – 1986. – Vol. 16, Nº 4. – P. 517 – 526.

130. Susinka P., Miadokova M. Examination of the potential of copper during its dissolution in sodium hydroxide // Collect. Czech. Chem. Commun. -1981. - Vol. 46, No 12. - P. 3057 - 3062.

131. Köhler J.M., Wiegand A., Lerm A. Geometric influences on the spontaneous passivation of copper in alkaline hexacyanoferrate (III) solutions under conditions of free convection // J. Electroanal. Chem. – 1986. – Vol. 213, No 1. – P. 75 – 84.

132. Corrosion and passivity of copper in aqueous solutions containing sodium carbonate and sodium bicarbonate / R.M. Souto, P.M. Sanchez, M. Barrera, S. Gonzalez // Abstr. 41st Meet Int. Soc. Electrochem. – Prague. – 1990. – P. 175.

133. Kautek W., Gordon J.G. XPS studies of anodic surface films on copper electrodes // J. Electrochem. Soc. – 1990. – Vol. 137, N_{2} 9. – P. 2672 – 2677.

134. Tromans D., Sun R.-R. Anodic behavior of copper in weakly alkaline solutions // J. Electrochem. Soc. – 1992. – Vol. 139, N_{2} 7. – P. 1945 – 1951.

135. Application of probe beam deflection to study the electrooxidation of copper in alkaline media / G.M. Brisard, J.D. Rudnicki, F. McLarnon, E.J. Cairns // Electrochim. Acta. – 1995. – Vol. 40, N_{2} 7. – P. 859 – 865.

136. Impedance and formation characteristics of electrolytically generated silver oxides – I. Formation and reduction of surface oxides and the role of dissolution processes / B.V. Tilak, R.S. Perkins, H.A. Kozlowska, B.E. Conway // Electrochim. Acta. – 1972. – Vol. 17, No 8. – P. 1447 – 1469.

137. Pyun C.-H., Park S.-M. In situ spectroelectrochemical studies on anodic oxidation of copper in alkaline solutions // J. Electrochem. Soc. -1986. - Vol. 133, N_{2} 10. - P. 2024 - 2030.

138. Sander U., Strehblow H.-H., Dohrmann J.K. In situ photoacoustic spectroscopy of thin oxide layers on metal electrodes. Copper in alkaline solution // J. Phys. Chem. -1981. - Vol. 85, $N_{2} 4. - P$. 447 - 450.

139. Copper corrosion in industrial waters. A multimethod analysis / C. Monticelli, M. Fonsati, G. Mezaros, G. Trabanelli // J. Electrochem. Soc. – 1999. – Vol. 146, № 4. – P. 1386 – 1391.

140. Hamilton J.C., Farmer J.C., Anderson R.J. In situ Raman spectroscopy of anodic films formed on copper and silver in sodium hydroxide solutions // J. Electrochem. Soc. – 1986. – Vol. 133, N_{2} 4. – P. 739 – 745.

141. Optical observation of oxidation and reduction of small supported copper particles / A. Yanase, H. Matsui, K. Tanaka, H. Komiyama // Surf. Sci. – 1989. – Vol. 219, № 3. – P. 601 – 606.

142. Hampson N.A., Lee J.B., Macdonald K.I. Oxidations at copper electrodes. Part 2. A study of polycrystalline copper in alkali by linear sweep voltammetry // J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem. -1971. - Vol. 32, No 2. -P. 165 - 173.

143. Capobianco G., Fabris P. Electrochemical and XPS study of

the initial stages of anodic oxidation of copper in alkaline solutions // Abstr. 43rd Meet Int. Soc. Electrochem. – Cordoba. – 1992. – P. 330.

144. The growth and reduction of duplex oxide films on copper / H.-D. Speckmann, M.M. Lohrengel, J.W. Schultze, H.-H. Strehblow // Ber. Bunsenye Phys. Chem. – 1985. – Vol. 89, № 4. – P. 392 – 402.

145. Закономерности роста гидрат-оксидной пленки и разрыхления поверхности меди под действием анодно-катодного циклирования потенциала / М.Е. Гарманов, С.Г. Прутченко, А.С. Садовский, В.А. Макаров // Электрохимия. – 1988. – Т. 24, № 8. – С. 1035 – 1041.

146. Файзуллин Ф.Ф., Музурова Н.Н., Байталов Д.А. Исследование анодной пассивации меди в растворах КОН в присутствии некоторых аминоспиртов //Анодная защита металлов. – М.: Машиностроение, 1964. – С. 499 – 528.

147. Gomez Becerra J., Salvarezza R.C., Arvia A.J. The influence of slow $Cu(OH)_2$ phase formation on the electrochemical behavior of copper in alkaline solutions // Electrochim. Acta. – 1988. – Vol. 33, No 5. – P. 613 – 621.

148. Collisi U., Strehblow H.-H. A photoelectrochemical study of passive copper in alkaline solutions // J. Electroanal. Chem. – 1986. – Vol. 210, $N_{2} 2. - P. 213 - 227$.

149. Ord J.L., Desmet D.J., Huang Z.Q. An ellipsometric study of the anodic oxidation of copper in pH 12 sodium carbonate // J. Electrochem. Soc. -1987. - Vol. 134, No 4. - P. 826 - 832.

150. Фотоэлектрохимические свойства электрода медь/ оксиды меди при импульсном возбуждении / А.В. Городыский, В.С. Кублановский, Г.Я. Колбасов и др. // Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1989. - № 1. – С. 35 – 38.

151. Photoeffects on the Cu / H_3PO_4 interface / B. Pointu, M. Braizaz, P. Poncet and al. // J. Electroanal. Chem. – 1981. – Vol. 122, No 1. - P. 111 - 131.

152. Novak M., Szucs A. Open-circuit potential decay investigation of the surface layer of an electropolished Cu anode // J. Electroanal. Chem. – 1986. – Vol. 220, N_{2} 2. – P. 237 – 245.

153. Novak M., Czucs A. Photoeffects on a Cu anode during electropolishing //J. Electroanal. Chem. – 1986. – Vol. 220, N_{2} 2. – P. 229 – 236.

154. Aruchamy A., Guoding Z., Fujishima A. Photoelectrochemical study of the effect of inhibitor on the passivation of copper in sodium hydroxide aqueous electrolyte // J. Electroanal. Chem. -1988. - Vol. 244, No 1-2. - P. 333 - 338.

155. Collisi U., Strehblow H.-H. The formation of Cu₂O layers on Cu and their electrochemical and photoelectrochemical properties // J. Electroanal. Chem. – 1990. – Vol. 284, N_{2} 2. – P. 385 – 401.

156. Семенихин О.Л., Ротенберг 3.A. Модуляционная фототоков импедансная спектроскопия спектроскопия И на электроде пассивном медном шелочных растворах // В Электрохимия. – 1992. – Т. 28, № 8. – С. 1199 – 1207.

157. Formacion potenciostatica decompuestos de cobre en disoluciones alealinas / F. Centellas, P.L. Cabot, J.A. Garrido and al. // An Quim. Real. Soc. Esp. Quim. – 1986. – Vol. A 82, № 1. – P. 99 – 104.

158. Калужина С.А., Малыгин В.В., Образцова Т.Б. Влияние термических условий на природу и стабильность пассивного состояния меди в гидрокарбонатном растворе // Электрон. обраб. матер. – 1990. - № 3. – С. 54 – 56.

159. Калужина С.А., Кобаненко И.В., Семерченко Е.П. Особенности локальной активации меди в хлоридно-щелочном электролите при повышенных температурах и теплопереносе/ Воронеж. ун-т. – Воронеж, 1995. – 18 с. – Рус. – Деп. в ВИНИТИ 19.12.95, № 3393 – В95.

160. Львов А.Л., Фортунатов А.В. О пассивности меди в концентрированных растворах щелочи // Анодная защита металлов. – М.: Машиностроение, 1964. – С. 478 – 499.

161. Anodic oxidation of copper in alkaline solutions. 2-the opencircuit potential behavior of electrochemically formed cupric hydroxide films / D.W. Shoesmith, T.E. Rummery, D. Owen, W. Lee // Electrochim. Acta. – 1977. – Vol. 32, No 12. – P. 1403 – 1409.

162. Shoesmith D.W., Lee W. The dissolution of cupric hydroxide films from copper surfaces // Electrochim. Acta. – 1977. – Vol. 22, No 12. - P. 1411 - 1417.

163. Strehblow H.-H., Titze B. The investigation of the passive behavior of copper in weakly acid and alkaline solutions and the examination of the passive film by ESCA and ISS // Electrochim. Acta. –

1980. – Vol. 25, № 6. – P. 839 – 850.

164. Burke H.D., Ahern M.J., Ryan T.G. An investigation of the anodic behavior of copper and its anodically produced oxides in aqueous solutions of high pH // J. Electrochem. Soc. – 1990. – Vol. 137, N_{2} 2. – P. 553 – 561.

165. Al-Kharafi F.M., El-Tantawy I.A. Potentiodynamic investigation of Cu in alkaline phosphate solution containing added anions // J. Electrochem. Soc. – 1981. – Vol. 128, № 10. – P. 2073 – 2077.

166. Al-Kharafi F.M., El-Tantawy I.A. Passivation of copper: role of some anions in the mechanism of film formation and breakdown // Corros. Sci. – 1982. – Vol. 22, N_{2} 1. – P. 1 – 12.

167. Исследование анодного растворения меди при получении оксида меди (I) / Е.Н.Смирнова, Б.Н. Смирнов, Л.Л. Ермакова, В.В. Пузаков // Цвет. металлы. – 1988. - № 9. – С. 35 – 37.

168. О механизме образования оксида меди (I) при его электрохимическом синтезе / Л.Л. Ермакова, Е.Н. Смирнова, С.С. Набойченко и др. / Цвет. металлы. – 1990. - № 1. – С. 36 – 38.

169. Metikos-Hukovic M., Babic R., Paic I. Copper corrosion at various pH values with and without the inhibitor // J. Appl. Electrochem. -2000. - Vol. 30, $N_{2} 5. - P. 617 - 624$.

170. Капителли М. Неравновесная колебательная кинетика: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 391 с.

171. Morito M., Iwamoto K., Seno M. Atransition sequence of complex oscillations in a chemical oscillation model showing chaos // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1989. – Vol. 62, N_{2} 9. – P. 2768 – 2773.

172. Gray P., Kay S. Modelling complex oscillatory behavior by simple chemical schemes // J. Phys. Chem. – 1990. – Vol. 94, N_{2} 8. – P. 3404 – 3408.

173. Koper M.T.M., Gaspard P. Mixed – mode and chaotic oscillations in a simple model of an electrochemical oscillator // J. Phys. Chem. – 1991. – Vol. 95, N_{2} 13. – P. 4945 – 4947.

174. Fichthorn K., Gulari E., Ziff R. Self-sustained oscillations in a heterogeneous catalytic reaction: a Monte Carlo simulation // Chem. Eng. Sci. – 1989. – Vol. 44, N_{2} 6. – P. 1403 – 1411.

175. Грицан Д.Н., Калугин В.Д. Влияние кислотности электролита на периодические изменения катодной поляризации

при электроосаждении кадмия // Укр. хим. журн. – 1968. – Т. 34, № 9. – С. 889 – 893.

176. Грицан Д.Н., Калугин В.Д., Касатонова Р.Е. Использование результатов исследования автоколебаний Сэлектрода для изучения периодического пассивирования и коррозии // Разработка мер защиты металлов от коррозии. – Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовск. ун-та, 1973. – С. 72 – 73.

177. Нечипорук В.В., Петренко О.Е., Плеван И.В. Гидродинамическая неустойчивость электрохимических систем при потенциостатическом электролизе в режиме диффузионного контроля // Электрохимия. – 1995. – Т. 31, № 12. – С. 1317 – 1320.

178. Нечипорук В.В., Коржик В.П., Петренко О.Е. Математическое моделирование и бифуркационный анализ анодного растворения металлов в кислой среде // Укр. хим. журн. – 1996. – Т. 62, № 8. – С. 106 – 112.

179. Нечипорук В.В., Бабюк Д.П., Капранов В.Н. Монотонная и колебательная неустойчивость в электрохимических системах твердые электроды-жидкий электролит с концентрационным и температурным градиентами // Электрохимия. – 1996. – Т. 32, № 7. – С. 823 – 828.

180. Winkler I., Plevan I., Nechiporuk V. Region of occurrence of convective cells in the Cu^{2+}/Cu electrochemical system // Electrochim. Acta. – 1996. – Vol. 41, No 17. – P. 2743 – 2745.

181. Каданер Л.И., Федченко В.М., Ермолов И.Б. Периодические явления в электрохимических системах. – В кн.: Итоги науки и техники. Электрохимия, изд-во ВИНИТИ, 1989. – Т. 30. – С. 170 – 231.

182. De Levie R. On the electrochemical oscillator // Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem. – 1970. – Vol. 25, № 2. – P. 257 – 273.

183. Koper M.T.M., Sluyters J.H. Electrochemical oscillators: their description through a mathematical model // J. Electroanal. Chem.– 1991. – Vol. 303, N_{2} 1-2. – P. 73 – 94.

184. Semenescu G. Oscillating electrochemical phenomena around the equilibrium potential // Revista de Chimie (Bucharest). – 1997. – Vol. 49, N_{2} 3. – P. 199 – 213.

185. Semenescu G. Mechanism for the oscillating electrochemical

phenomena in the pre-passivation range of the cyclic polarization diagrams // Revista de Chimie (Bucharest). – 1998. – Vol. 50, N_{2} 4. – P. 248 – 254.

186. Cooper J.F., Muller R.H., Tobias C.W. Periodic phenomena during anodic dissolution of copper at high current densities // J. Electrochem. Soc. – 1980. – Vol. 127, № 8. – P. 1733 – 1744.

187. Potential oscillation during anodic oxidation of hydrogen at a platinum electrode. II. Kinetic analysis/ T. Yamazaki, T. Kodera, K. Ohnishi, M. Masuda // Electrochim. Acta. – 1990. – Vol. 35, No 2. – P. 431-435.

188. Talbot J.B., Orlani R.A. Steady state multiplicity and oscillations in passive film formation // Electrochim. Acta. – 1985. – Vol. 30, N_{2} 10. – P. 1277 – 1284.

189. Jorne J. Oscillations and concentration patterns in electrochemical systems // Electrochim. Acta. – 1983. – Vol. 28, № 12. – P. 1713 – 1717.

190. St-Pierre J., Piron D.L. Mechanism of cathodic potential oscillations of the zinc electrode in alkaline solutions // J. Electrochem. Soc.– 1990.– Vol. 137, No 8. – P. 2491 – 2498.

191. St-Pierre J., Piron D.L. A model for the potential oscillations of the zinc electrode polarized cathodically in an alkaline medium // J. Electrochem. Soc. -1987. - Vol. 134, N 7. - P. 1689 - 1695.

192. Галушко В.П., Мешко В.Д., Ковтун В.Н. Периодические явления при анодном растворении меди в ортофосфорной кислоте // Укр. хим. журн. – 1972. – Т. 38, № 11. – С. 1100 – 1103.

193. Продан Е.А., Пытлев С.И. Осциллирующие реакции кристаллических веществ // Докл. АН БССР. – 1990. – Т. 34, № 4. – С. 341 – 344.

194. Leli B., Vittori O. Etude des courants periodiques observes lors de la dissolution electrochimique du nickel en presence d'ions iodure et chlorure en milieu aqueux // Can. J. Chem. – 1988. – Vol. 66, $N_{\rm D}$ 6. – P. 1525 – 1528.

195. Kodera T., Yamazaki T., Kuboma N. Verification of potential oscillation caused by metal deposition and dissolution // Electrochim. Acta. – 1986. – Vol. 31, №11. – P. 1477 – 1478.

196. Suter R.M., Wong P. Nonlinear oscillations in electrochemical growth of Zn dendrites // Phys. Rev. B. – 1989. – Vol.

39, № 7. – P. 4536 – 4540.

197. Teschke O., Soares D.M., Kleinke M.U. Colloidal iron sulfate layer formation and breakdown as a source of current oscillations // Langmuir. -1989. - Vol. 5, No 5. -P. 1162 - 1169.

198. Кассюра В.П., Зарецкий Е.М. Об осцилляции электродных потенциалов алюминиево-магниевых сплавов в хлоридсодержащих растворах // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 1974. – Т. 17, № 9. – С. 1431 – 1432.

199. Верба А.Н., Кошель Н.Д. Периодические процессы на алюминии в растворах щелочи, содержащих перекись водорода // Вопросы химии и хим. технол. – Харьков. – 1986. - № 81. – С. 14 – 16.

200. Городецкий Ю.С., Пешков В.В. Анодное полирование сурьмы // Защита металлов. – 1980. – Т. 16, № 2. – С. 197 – 199.

201. Standing and propagating wave oscillations in the anodic dissolution of nickel / O. Lev, M. Sheintuch, L.M. Pisemen, C. Yarnitsky // Nature. – 1988. – Vol. 336, № 6198. – P. 458 – 459.

202. Sternberg S., Colarta I.V., Constantinescu D. Oscillating phenomena during anodic polarization of sulphur containing nickel electrodes // Rev. Roum. Chim. – 1989. – Vol. 34, № 2. – P. 623 – 633.

203. Анисимов Р.И., Коварский Н.Я. Потенциостатическое электрополирование ниобия в смесях серной и плавиковой кислот // Журн. прикл. химии. – 1984. – Т. 57, № 3. – С. 547 – 552.

204. Эйдельберг М.И., Сандулов Д.Б., Устименко В.Н. Условия возникновения электрохимических колебаний в области перехода ниобия от активного к пассивному состоянию // Электрохимия. – 1990. – Т. 26, № 3. – С. 272 – 277.

205. Анисимов Р.И., Коварский Н.Я. О природе осцилляций потенциала при электрополировании ниобия в смесях серной и плавиковой кислот // Защита металлов. – 1983. – Т. 19, № 2. – С. 325 – 329.

206. Sazou D., Pagitsas M., Kokkinidis G. Current oscillations during electrodissolution of a cobalt electrode induced by the presence of nitrate ions in sulphuric acid solutions // J. Electroanal. Chem. – 1990. – Vol. 289, No 1-2. – P. 217 – 235.

207. Hudson J.L., Bell J.C., Jalger N.J. Potentiostatic current oscillations of cobalt electrodes in hydrochloric acid /chromic acid

electrolytes // Ber. Bunsenges Phys. Chem. – 1988. – Vol. 92, № 11. – P. 1383 – 1387.

208. Piatti R.C.V., Podesta J.J., Arvia A.J. Characteristics of the periodic faradaic current oscillations of Zn/ alkaline solution interfaces under potentiostatic conditions // Electrochim. Acta. – 1980. – Vol. 25, N_{2} 6. – P. 827 – 831.

209. Köhler J.M., Gekoppelte Oszillationen beim auβenstromlosen Ätzen dünner Kupferschichten in Schwefelsauren Chromatlösungen // Z. Phys. Chem. (DDR) – 1989. – Bd. 270, № 3. – S. 545 – 554.

210. Bassett M.R., Hudson J.L. Shil'nikov chaos during copper electrodissolution // J. Phys. Chem. – 1988. – Vol. 92, № 24. – P. 6963 – 6966.

211. Amariglio A., Benals O., Amariglio H. Oscillating oxidation of propene on copper oxides // J. Catal. – 1989. – Vol. 118, N_{2} 1. – P. 164 – 174.

212. Chopart J.P., Gu Z.J., Fahidy T.Z. A study of oscillatory behavior in anodic copper dissolution // J. Electrochem. Soc. -1990. - Vol. 137, No 3. - P. 167.

213. Gu Z.I., Fahidy T.Z. Analysis of oscillatory current behavior during anode dissolution // J. Electrochem. Soc. – 1990. – Vol. 137, N_{2} 3. – P. 167.

214. Bassett M.R., Hudson J.L. The oscillatory electrodissolution of copper in acidic chloride solution 1. 0,1 M Chloride // J. Electrochem. Soc. -1990. - Vol. 137, No 3. - P. 922 - 932.

215. Deward H.D., Parmananda P., Rollins R.W. Periodic current oscillations in the anodic dissolution of copper in acetate buffer // J. Electroanal. Chem. – 1991. – Vol. 306, N_{2} 1-2. – P. 297 – 300.

216. Tritsopoulos L.T., Tsotsis T.T., Webster I.A. An ellipsometric investigation of reaction rate oscillations during the electrochemical anodization of Cu in H_3PO_4 solutions // Surface Sci. – 1987. – Vol. 191, No 1-2. – P. 225 – 238.

217. Li W., Wang X., Nobe K. Electrodissolution kinetics of iron in chloride solutions. VII. Experimental potential/ current oscillations // J. Electrochem. Soc. – 1990. – Vol. 137, № 4. – P. 1184 – 1188.

218. Treindl L., Olexova A. Electrochemical oscillations of the system Hg, HSO_4^- , BrO_3^- and phenol / Electrochim. Acta. – 1983. – Vol. 28, No 11. – P. 1495 – 1499.

219. О природе предельного тока восстановления ионов меди (II) в концентрированных медно-хлоридных растворах / Г.В. Королев, В.И. Шумилов, В.И. Кучеренко, В.Н. Флеров - Электрохимия. – 1978. – Т.14, № 1. – С. 39 – 43.

220. Bassett M.R., Hudson J.L. The oscillatory electrodissolution of copper in acidic chloride solution. II. 0,3 and 0,5 M chloride // J. Electrochem. Soc. -1990. - Vol. 137, No 6. -P. 1815 - 1826.

221. Bassett M.R., Hudson J.L. Quasi-periodicity and chaos during an electrochemical reaction // J. Phys. Chem. – 1989. – Vol. 93, N_{2} 7. – P. 2731 – 2737.

222. Albahadily F.N., Schell M. An experimental investigation of periodic and chaotic electrochemical oscillations in the anodic dissolution of copper in phosphoric acid // J. Chem. Phys.– 1988. – Vol. 88, N_{2} 7. – P. 4312 – 4319.

223. Albahadily F.N., Ringland J., Schell M. Mixed-mode oscillations in an electrochemical system. I. A Farey sequence which does not occur a torus // J. Chem. Phys.– 1989. – Vol. 90, N_{2} 2. – P. 813 – 821.

224. Schell M., Albahadily F.N. Mixed-mode oscillations in an electrochemical system. II. A periodic-chaotic sequence // J. Chem. Phys.– 1989. – Vol. 90, № 2. – P. 822 – 829.

225. Лосев В.В., Пчельников А.П., Маршаков А.И. Особенности электрохимического поведения селективно растворяющихся сплавов // Электрохимия. –1979. – Т. 15, № 6. – С. 837 – 842.

226. Лосев В.В., Пчельников А.П. Анодное растворение сплавов в активном состоянии // Итоги науки и техники. Электрохимия. – М.: ВИНИТИ, 1979. – С. 62 – 131.

227. Маршаков А.И., Пчельников А.П., Лосев В.В. Изучение селективного растворения сплава Cu-Zn (30 ат. %) импульсным потенциостатическим методом // Электрохимия. –1983. – Т. 19, № 3. – С. 356 – 360.

228. Закономерности обесцинкования α-латуней при анодной поляризации в хлоридных растворах / А.Д. Ситников, А.П. Пчельников, И.К. Маршаков, В.В. Лосев // Защита металлов. – 1978. – Т. 14, № 3. – С. 258 – 265.

229. Анодное растворение бинарных сплавов в активном

состоянии в стационарных условиях / А.П. Пчельников, А.Д. Ситников, А.В. Полунин и др. // Электрохимия. –1980. – Т. 16, № 4. – С. 477 – 482.

230. Боков Г.А. Кинетика и механизм обесцинкования нелегированных и оловянистых латуней: Дис... канд. хим. наук. 02.00.05. – Воронеж, 1985. – 185 с.

Лосев В.В., Пчельников А.П., Маршаков А.И. Исследование 231. В растворения сплавов активном состоянии нестационарными электрохимическими методами Итоги И науки техники. Электрохимия. – М.: ВИНИТИ, 1984. – С. 77 – 125.

232. Маршаков И.К., Болычев В.С., Потапова О.П. Характер анодного растворения сплавов Cu-Zn, Ag-Zn, Ag-Cd // Защита металлов. – 1973. – Т. 9, № 1. – С. 3 – 9.

233. Вязовикина Н.В., Горкина И.К., Маршаков И.К. Изучение кинетики анодного растворения β-латуней в хлоридных растворах на вращающемся дисковом электроде с кольцом // Электрохимия. – 1982. – Т. 18, № 10. – С. 1391 – 1395.

234. Аномальное поведение латуни при анодном растворении в цитратном электролите / Н.А. Петрова, М.Ю. Макаренко, В.М. Рудой, А.Е. Новиков / Урал. политех. ин-т. – Свердловск, 1989. – 20 с. – Рус. – Деп. в ОНИИТЭХим г. Черкассы 13.12.89, № 996 – хп 89.

235. Marshakov I.K., Vyazovikina N.V., Tutukina N.M. An investigation of anodic dissolution regularities of brasses in 1 N NaCl + 0,01 N HCl using a rotating ring-disk electrode technique // Abstr. 32nd Meet. Int. Soc. Electrochem. – Vol. 1.– Dubrovnik. - 1981. – P. 399 – 400.

236. Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. – Л., 1936. – 194 с.

237. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов / И.К. Маршаков, А.В. Введенский, В.Ю. Кондрашин, Г.А. Бобков.–Воронеж: Изд-во ВГУ, 1988. – 208 с.

238. Fort W.C., Verink E.D. Elucidation of the mechanism of dezincification by Auger electron spectroscopy in combination with electrochemical methods // Abstr. 4^{th} Int. Conf. Marine Corr. And Fauling. – 1976. – P. 179 – 185.

239. Shih H., Pickering H.W. SACV measurement of the polarization resistance and capacitance of copper alloys in 3,4 weight

percent NaCl solution // J. Electrochem. Soc. – 1987. – Vol. 134, № 8. – P. 1949 – 1957.

240. Breslin C.B., Macdonald D.D. The influence of UV light on the dissolution and passive behavior of copper-containing alloys in chloride solutions // Electrochim. Acta. -1998. - Vol. 44, No 4. - P. 643 - 651.

241. Miller B. The rotating split ring-disk electrode and applications to alloy corrosion // J. Electrochem. Soc. – 1969. – Vol. 116, N_{2} 8. – P. 1117 – 1123.

242. Yao L., Gan E., Zou J. The study of kinetics of anodic dissolution for brass // Abstr. Int. Congr. Met. Corros. – Vol. 3. – Toronto. – 1984. - P. 115 - 121.

243. Bumbulis J., Graydon W.F. Dissolution of brass in sulfuric acid solutions. I. 85/15 Brass // J. Electrochem. Soc. -1962. - Vol. 109, $N_{2} 12$. - P. 1130 - 1134.

244. Balakrishnan K., Yenkatesan V.K. Influence of anions on the mechanism of anodic dissolution of copper and brass and cathodic reduction of oxygen. A rotating ring disc study // Proc. Indian Nat. Sci. Acad. -1982. -Vol. A 48, No 5. -P. 423 - 524.

245. Taylor A.H. The corrosion behavior of Cu and naval brass in 0,5 M NaCl solutions at ambient temperature // J. Electrochem. Soc. -1971. - Vol. 118, No 6. -P.854-859.

246. Маршаков И.К., Вязовикина Н.В. Избирательное растворение β-латуней с фазовым превращением в поверхностном слое // Защита металлов. – 1978. – Т. 14, № 4. – С. 410 – 415.

247. Пчельников А.П., Червяков В.Н., Лосев В.В. Локальное растворение латуней // Тез. докл. XII Перм. конф. «Коррозия и защита металлов».-Пермь.- 1990. - С. 17.

248. Маршаков И.К., Вязовикина Н.В., Деревенских Л.В. Активность меди на поверхности растворяющейся α-латуни // Защита металлов. – 1979. – Т. 15, № 3. – С. 337 – 340.

249. Механизм селективного растворения β-латуней / А.В. Полунин, И.А. Позднякова, А.П. Пчельников и др. // Электрохимия. – 1982. – Т. 18, № 6. – С. 792 – 800.

250. Ismail K.M., El-Egamy S.S., Abdelfatah M. Effects of Zn and Pb as alloying elements on the electrochemical behaviour of brass in borate solutions // J. Appl. Electrochem. -2001. - Vol. 31, No 6. - P. 663

- 670.

251. Селективное растворение медно-никелевых сплавов при анодной поляризации в нестационарных условиях / Е.И. Золотарев, А.П. Пчельников, Я.Б. Скуратник и др. // Электрохимия. – 1989. – Т. 25, № 2. – С. 208 – 213.

252. Lee H.P., Nobe K. Electrodissolution kinetics of Cu-Ni alloy (90/10) in acidic chloride solutions // J. Electrochem. Soc. -1981. - Vol. 128, No 8. -P.342.

253. Lee H.P., Nobe K. Rotating ring-disk electrode studies of Cu-Ni alloy electrodissolution in acidic chloride solutions. I. A commercial Cu-Ni (90/10) alloy // J. Electrochem. Soc. – 1984. – Vol. 131, $N_{\rm P}$ 6. – P. 1236 – 1243.

254. Lee H.P., Nobe K. Electrodissolution kinetics of Cu-Ni (90/10) alloy in acidic chloride solutions // Abstr. "Corros. And Corros. Prot. Proc." Int. Symp. – Pennington. – 1981. – P. 18 – 26.

255. Etude du comportement d'un alliage Cu-Ni 70:30 dans une solution de NaCl a 3 % par la determination de sa resistance de polarisation / Y. Massiani, S. Petetin, G.N. Ngoc, J.-P. Crousier // Can. J. Chem. – 1987. – Vol. 65, N_{2} 6. – P. 1254 – 1257.

256. Lee H.P., Nobe K. Ring-disk studies of Cu-Ni alloy electrodissolution in acidic chloride media // J. Electrochem. Soc. – 1982. – Vol. 129, N_{2} 8. – P. 321 C.

257. Milosev I., Metikos-Hukovic M. Effect of chloride concentration range on the corrosion resistance of Cu-xNi alloys // J. Appl. Electrochem. – 1999. – Vol. 29, N_{2} 3. – P. 393 – 402.

258. Maciel J.M., Agostinho S.M.L. Use of a rotating cylinder electrode in corrosion studies of a 90/10 Cu-Ni alloy in 0,5 mol \cdot 1⁻¹ H₂SO₄ media // J. Appl. Electrochem. – 2000. – Vol. 30, № 8. – P. 981 – 985.

259. Robles R., Genesca J. Corrosion de una aleacion 90Cu -10Ni en NaCl 0,5 M // AFINIDAD. -1991. - Vol. 49, No 431. - P. 25 - 28.

260. Dimitrov N., Mann J.A., Sieradzki K. Copper redistribution during corrosion of aluminum alloys // J. Electrochem. Soc. -1999. - Vol. 146, No 1. -P.98 - 102.

261. Ashour E.A., Ateya B.G. Electrochemical behavior of a copperaluminum alloy in concentrated alkaline solutions // Electrochim. Acta. – 1997. - Vol. 42, No 2. – P. 243 – 250. 262. Porous anodic film formation on an Al-3,5 wt % Cu alloy / M.A. Paez, O. Bustos, G.E. Thompson and al. // J. Electrochem. Soc.-2000.- Vol.147, N_{2} 3. – P. 1015 – 1020.

263. Formation of chromate conversion coatings on Al-Cu-Mg intermetallic compounds and alloys / W.R. McGovern, P. Schmutz, R.G. Buchheit, R.L. McCreery //J. Electrochem. Soc.–2000.–Vol.147, № 12. – P. 4494 – 4501.

264. Dealloying of Al₂CuMg in alkaline media / N. Dimitrov, J.A. Mann, M. Vukmirovic, K. Sieradzki // J. Electrochem. Soc.–2000.–Vol.147, N_{2} 9. – P. 3283 – 3285.

265. Buchheit R.G., Martinez M.A., Montes L.P. Evidence for Cu ion formation by dissolution and dealloying the Al₂CuMg intermetallic compound in rotating ring-disk collection experiments // J. Electrochem. Soc.-2000.-Vol.147, N_{2} 1. - P. 119 – 124.

266. Исследование кислого травильного раствора на основе хлорида меди (II) / Н.Д.Кукушкина, В.Н. Крейцберг, А.Н. Петров, Л.К. Бобровский // Яросл. политехн. ин-т.–Ярославль, 1987.–12 с. – Рус. Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 17.11.87, № 1256-хп.

267. Заявка 63-121679 Япония, МКИ С 23 F 1/46. Регенерация травильного CuCl₂ – содержащего раствора /Йокоми Тэцусукэ, Ямамото Сигэти. – Заявл. 10.11.86; Опубл. 25.05.88.

268. Заявка 0178347 ЕПВ, МКИ С 23 F 1/46. Verfahren zum Automatischen Regenerieren von Kupferchlorid – Ätzlösungen / D. Bissinger – Werner. – Заявл. 19.10.84; Опубл. 23.04.86.

269. Заявка 3632021 ФРГ, МКИ С 23 F 1/46. Verfahren zur Regeneration von Kupferchlorid – Ätzlösungen Somie Ätzaneage / Н. Rainer, Н. Höllmüller. – Заявл. 20.09.86; Опубл. 31.03.88.

270. Markle R.E. Processing and economic aspects of etchant regeneration / Plant. and Surface Finish. -1983. - Vol. 70, $N_{2} 1. - P. 59 - 62$.

271. Регенерация отработанных травильных растворов хлорного железа с помощью озона / А.И. Тринко, Т.Ф. Кандзас, С.Н. Бурсова, Р.Ф. Марченко // Тр. ВНИИ «ВОДГЕО». – 1977. – Вып. 65. – С. 31 – 33.

272. Заявка 62-230991 Япония, МКИ С 23 F 1/46. Регенерация кислого травильного раствора / Като Кацуюки, Йокоми Тэцусукэ, Хаяси Хидэо, Китада Кагэро. – Заявл. 31.03.86; Опубл. 09.10.87.

273. A.c. 219743 ЧССР, МКИ С 23 G 1/38. Zpusob zpracovani odpandnich morirenskych lazni / R. Drbohlav, M. Navratil. – Заявл. 09.02.81; Опубл. 15.09.85.

274. Заявка 59-121123 Япония, МКИ С 01 G 49/10. Восстановление раствора хлорного железа / Накадзи Йорио, Исихара Масакадзу, Амано Такахиса и др. – Заявл. 24.12.82; Опубл. 13.07.84.

275. Хентов В.Я. Использование эффекта разделения ионов при капельном уносе для регенерации травильных растворов // Журн. прикл. химии. – 1978. – Т. 51, №9. – С. 2127 – 2128.

276. Математическое моделирование химико-технологической системы травление-регенерация в производстве печатных плат / Г.В. Королев, В.И. Кучеренко, Л.С.Гордеев и др.// Изв.вузов.Химия и хим.технол.–1990.–Т.33, № 12.- С. 111–115.

277. Способ регенерации железомедно-хлоридных травильных растворов: А.с. 1158624 СССР, МКИ С 25 F 7/02, С 23 G 1/36 / Ю.И. Наумов, Г.В. Королев, В.И.Кучеренко и др. – Заявл. 20.11.78; Опубл. 20.12.85.

278. Заявка 56-119776 Япония, МКИ С 23 F 1/00, С 25 С 1/12. Электролитическое регенерирование меди из отработанного травильного раствора / Накано Йосио, Икэда Мицуо. – Заявл. 05.06.79; Опубл. 19.09.81.

279. Vikram Gopal, Gary C., Verle N. Selective removal of copper from multication dilute aqueous solutions using the membrane electrode process // Separation Science and Technology. – 1998. – Vol. 33, N_{2} 5. – P. 723 – 738.

280. Aydin F., Yavuz Y. Recovery of copper, cobalt, nickel, cadmium, zinc and bismuth from electrolytic copper solution // Turkish J. Chem.– 1998.– Vol.22, № 2.– P.149–154.

281. Пат. 268486 ГДР, МКИ С 25 С 1/00, С 02 F 1/46. Verfahren zur getrennten Rückgewinnung von Kupfer und Zinn aus Kupfer (II) – Chlorid Saltsäure – Ätzlösungen bei gleichreitiger Regenerierung der Ätzlösungen / K. Kermer, K. Fischwasser, A. Sauer. – Заявл. 29.01.88; Опубл. 31.05.89.

282. Kermer K. Elektrochemische Rückgewinnung von Kupfer aus abgearbeiteten Prozeblösugnen // Wasserwirt. – Wassertechn. – 1990.– Bd. 40, № 4.– S.139 – 140.

283. Заявка 59-93887 Япония, МКИ С 23 G 1/36, С 25 С 1/12. Способ обработки травильных растворов, содержащих ионы меди / Уцуномия Такэо, Хамано Тосикацу. – Заявл. 19.11.82; Опубл. 30.05.84.

284. Способ регенерации отработанных растворов: А.с. 1382882 СССР, МКИ С 25 F 7/02 / И.О. Афросина, В.Е. Генкин, С.С. Кругликов и др. – Заявл. 20.02.86; Опубл. 02.03.87.

285. Пат. 277093 ГДР, МКИ С 23 F 1/46. Verfahren und Vorrichtung zur Aufarbeitung ammoniakalischer Kupfersubfatätzlösungen / S. Richter, U. Huth. – Заявл. 21.11.88; Опубл. 21.03.90.

286. Электрохимический способ регенерации отработанных щелочных растворов для травления меди: А.с. 1407994 СССР, МКИ С 23 G 1/36 / Л.К. Бобровский, Н.П. Шубина, Ю.А. Цофин. – Заявл. 05.05.86; Опубл. 07.07.88.

287. Новый процесс электрохимической регенерации медноаммиачного травильного раствора производства печатных плат / С.С. Кругликов, Е.В. Терешкина, Л.М.Велесевич, М.М. Ярлыков // Тез. докл. межресп. научно-техн. конф. «Экол. проб. в обл. гальванотехн.». – Киев: Ворзель. – 1991. – С. 82.

288. Афросина И.О., Кругликов С.С. О роли электродных реакций в процессе электрохимической регенерации медноаммиачных травильных растворов // Изв. вузов. Химия и хим.технол. – 1988. – Т. 31, № 12. - С. 87 – 90.

289. Окисление ионов Cu (I) и железа (II) при высоких анодных потенциалах в концентрированных хлоридных растворах / Ю.И. Наумов, Г.В. Королев, В.И.Кучеренко, В.Н. Флеров // Журн. прикл. химии.–1978.– Т. 51, № 8. – С. 1864 – 1867.

290. Наумов Ю.И., Кучеренко В.И., Флеров В.Н. О влиянии добавок CuCl₂ на анодное окисление ионов железа (II) в концентрированных хлоридных растворах // Электрохимия. – 1984. – Т. 20, № 3. – С. 372 – 374.

291. Механизм и кинетика окисления ионов железа (II) / А.Э. Эппель, В.Н. Флеров, Г.В. Королев и др. // Изв. вузов. Химия и хим.технол.–1991.–Т.34, № 3. – С. 70 – 72.

292. Флеров В.Н. Химическая технология в производстве радиоэлектронных деталей. – М.: Радио и связь, 1988. – 104 с.
293. Балагурова Т.А., Кучеренко В.И., Флеров В.Н. Катодное выделение меди из отработанных травильных растворов // Журн. прикл. химии. – 1973. – Т. 46, № 2. – С. 324 – 328.

294. Пат. 54-13861 Япония, МКИ С 23 F 1/00. Регенерация отработанных травильных растворов / Фудзии Нобуо. – Заявл. 08.09.75; Опубл. 02.06.79.

295. Гасьмаев В.К., Тарасенко В.Н., Калуш А.З. Изучение электродных процессов при электрохимической регенерации травильных растворов на основе FeCl₃ / Львовский политехн. ин-т. – Луцк, 1987. – 14 с. – Рус. – Деп. в УкрНИИНТИ 08.09.87, № 2332 – Ук 87.

296. Bringmann M. Wirtschaftliche und umweltreundliche Regeneration von gebräuchlichen Ätzmedien auf elektrolytischenn Wege // Galvanotechnik. – 1987. – Bd. 78, № 10. – S. 2985 – 2989.

297. Заявка 2050428 Великобритания, МКИ С 23 F 1/00. Method and apparatus for the electrolytic regeneration of etchants for metals / M.R. Hillis. – Заявл. 06.05.80; Опубл. 07.01.81.

298. Электрохимическая регенерация отработанного травильного раствора медных печатных плат / И.А. Анищенко, З.Ф. Александрова, Н.Н. Федорова, А.Я. Шаталов // Теория и практ. сорб. процессов. – Воронеж, 1985. – С. 119 – 121.

299. Галла В.Ю., Бузаш В.М., Галла – Бобик С.В. Регенерация железохлоридного раствора для травления металлов // Тез. докл. V Укр. респ. конф. по электрохимии. – Вып. 2. – Ужгород. – 1990. – С. 13 – 14.

300. Кругликов С.С., Велесевич Д.М., Ярлыков М.М. Электрохимическая регенерация травильных растворов на основе хлорного железа // Тез. докл. межресп. научно-техн. конф.«Экол. проб. в обл. гальванотехн.».-Киев:Ворзель.-1991.-С.80-81.

301. Заявка 2850564 ФРГ, МКИ С 25 С 1/12, С 23 С 3/00. Verfahren und Verrichtung zum Regenerieren einer Kupfer (II) – Chlorid und Eisen (III) – Chlorid enthaltenden. Atzlösung in einer Electrolysezelle / W. Faul, K. Bertel, H. Luft. – Заявл. 22.11.78; Опубл. 04.06.80.

302. Bringmann M. Regenerieren statt deponieren. Umweltfreundliches Aufarbeiten chemischer Ätzmedien auf elektrolytischenn Wege // Maschinenmarkt. – 1987. – Bd. 93, № 31. – S. 68 - 70, 73.

303. Заявка 62-297476 Япония, МКИ С 23 F 1/46. Способ и установка для регенерации травильного раствора, содержащего хлорид меди / Исисаки Тихару. – Заявл. 17.06.86; Опубл. 24.12.87.

304. Пат. 54-17574 Япония, МКИ С 23 F 1/00. Регенерация раствора для травления меди / Фудзии Нобуро. – Заявл. 08.09.75; Опубл. 30.06.79.

305. Hillis M.R. The application of the Capenhust electrolytic etchant regeneration (CEER) process to cupric chloride and ammoniacal etchants // Trans. Inst. Metal Finish. – 1984. – Vol. 62, No 1. – P. 21 – 24.

306. Пат. 57-15150 Япония, МКИ С 09 К 13/00. Регенерирование раствора для травления меди / Иноуэ Хадзимэ, Харада Фумио, Като Кадзунобу, Оикава Масудзи. – Заявл. 26.08.74; Опубл. 29.03.82.

307. Filor U. Elektrolitisches Regenerations – und Kupferruck – gewinnung – System für Kupferchlorid – Ätzmedium // Galvanotechnik. – 1992.– Bd. 83, № 10. – S. 3566-3568.

308. Расчет экономичного состава раствора для травления печатных плат и определения оптимальных режимов работы комплекса травильная машина – регенератор / Д.К. Юзефович, Ю.И. Наумов, А.М. Прапоров и др. // Обмен опытом в радиопромышленности. – 1979. – Вып. 10. – С. 63 – 65.

309. Электрохимическая регенерация растворов размерного травления меди в производстве печатных плат / В.И. Кучеренко, В.Н. Флеров, Г.В. Королев, Ю.И.Наумов // Тез. докл. VI Всес. конф. по электрохимии.-Т.1.- М.- 1982. - С.257.

310. Оптимизация процесса регенерации железомеднохлоридного травильного раствора в условиях получения плотных катодных осадков / А.Э. Эппель, Л.С.Гордеев, Г.В. Королев и др. // Изв. вузов. Химия и хим.технол.– 1990. – Т. 33, № 7. – С. 114 – 117.

311. Расчет себестоимости операции травления печатных плат в рецикле с регенерацией / А.М. Прапоров, Ю.И. Наумов, Д.К. Юзефович и др.// Обмен опытом в радиопромышленности. – 1979. – Вып. 10. – С. 61 – 63.

312. Анализ и расчет эффективности внедрения комплекса травильная машина – регенератор / А.М. Прапоров, Ю.И. Наумов,

Д.К. Юзефович и др.// Обмен опытом в радиопромышленности. – 1979. – Вып. 10. – С. 66 – 67.

313. Заявка 2917527 ФРГ, МКИ С 25 F 7/02. Verfahren zur Regenerierung ammoniakalischer Ätzlösung zum Ätzen von metallischem Kupfer / Е. Konstantouros. – Заявл. 30.04.79; Опубл. 13.11.80.

314. Заявка 3340342 ФРГ, МКИ С 25 F 7/02, С 23 F 1/08. Verfahren und Anlage zum Regenerieren einer ammoniakalischen Ätzlösung / L. Fürst, W. Holzer. – Заявл. 08.11.83; Опубл. 15.05.85.

315. Заявка 3608516 ФРГ, МКИ С 25 С 1/12. Vorrichtung zum Kontinuierlichen eleckrolytschen Regenerieren einer zumindes + teilweise verbrauchten Kupfertetaminokomplex – Ätzlösung / М.М. Bringmann. – Заявл. 14.03.86; Опубл. 17.09.87.

316. Annusewicz A., Pastuszki J. Metody eleckrolitycznej regeneracji zuzytych kapieli do trawienia miedzi // Powt. ochr. – 1988. – T. 16, N_{2} 5 – 6. – S. 68 – 71.

317. Пат. 264824 ГДР, МКИ С 25 С 1/12. Einrichtung zur Kupferabscheidung aus ammoniakalischen Kupfer Chloridlösungen / К.-H. Neumann, К. Hellmann. – Заявл. 02.12.86; Опубл. 15.02.89.

318. Электрохимический метод регенерации отработанных травильных растворов / Л.М. Велесевич, С.С. Кругликов, М.М. Ярлыков, М.А. Певзнер // Тез. докл. межресп. научно-техн. конф. «Прогрес. технол. электрохим. обраб. мет. и экол. гальван. произва». – Волгоград. – 1990. – С. 142 – 143.

319. Матвейко Н.П., Слепнев Г.Е. Извлечение меди из промывных медноаммиачных вод методом электролиза // Тез. докл. обл. межотрасл. научно-техн. семин. «Ноосфера и экол. гальван. произ-ва». – Куйбышев. – 1990. – С. 33.

320. Электрохимическая стабилизация состава раствора аммиачной промывки ПП после их травления / Е.В. Терешкина, С.С. Кругликов, Л.М. Велесевич, М.М.Ярлыков // Гальванотехн. и обработка поверхности.–1993. Т.2, №1.- С.46-52.

321. Браяловский Б.С., Шепелева Л.П. Извлечение меди из травильных растворов на основе FeCl3 // Тез. докл. межресп. научно-техн. конф. «Прогрес. технол. электрохим. обраб. мет. и экол. гальван. произ-ва». – Волгоград. –1990. - С. 143 – 144.

322. Стельмах Т.В., Черная С.С., Трусов С.Р. Способ

регенерации отработанных травильных растворов на основе хлорида железа (III) // Тез. докл. межресп. научно-техн. конф. «Прогрес. технол. электрохим. обраб. мет. и экол. гальван. произва». – Волгоград. – 1990. – С. 138 – 139.

323. Черная С.С., Трусов С.Р., Стельмах Т.В. Способ химической регенерации травильных растворов, используемых в производстве печатных плат // Тез. докл. межресп. научно-техн. конф. «Прогрес. технол. электрохим. обраб. мет. и экол. гальван. произ-ва». – Волгоград. – 1990. С. 209 – 211.

324. Способ регенерации железомеднохлоридных травильных растворов: А.с. 1435660 СССР, МКИ С 23 G 1/36 / В.А. Михайловский, В.Е. Терновцев, Ю.С. Сергеев и др. – Заявл. 11.08.86; Опубл. 07.11.89.

325. Anode – support system for the direct electrorepining cement copper. Part I. Process conditions using horisontal rotary cathodes / R. Gana, M. Figueroa, L. Kattan et. al. // J. Appl. Electrochem. – 1995. – Vol. 25, N_{2} 3. – P. 240 – 246.

326. Analysis of the presence of different contaminants on the copper electrodeposits morphology obtained from cement copper acid solutions / R. Gana, M. Figueroa, L.Kattan et. al. // J. Appl. Electrochem. -1999. - Vol. 29, No 12. -P. 1475 - 1479.

327. Zaghib K., Chainet B. Electrochemical cementation of copper onto zinc. Kinetics modifications // J. Electrochem. Soc. -1997. - Vol. 144, $N_{2} 11. - P. 3772 - 3776$.

328. Influence of Zn²⁺ ions on copper electrowinning from sulfate electrolytes / L. Muresan, A. Nicoara, S. Varvara, G. Maurin // J. Appl. Electrochem. – 1999. – Vol. 26, N_{2} 6. – P. 723 – 731.

329. Mishra K.G., Paramguru R.K. Some electrochemical studies on cementation of copper onto zinc from sulfate bath // J. Electrochem. Soc. -2000. - Vol. 147, No 9. - P. 3302 - 3310.

330. Способ регенерации отработанных травильных растворов на основе хлорной меди: А.с. 1700099 СССР, МКИ С 23 G 1/36 / А.А. Булеков, Б.М. Мильман. – Заявл. 01.07.88; Опубл. 23.12.91.

331. Djokic S.S. Cementation of copper on aluminum in alkaline solutions // J. Electtochem. Soc. – 1996. – Vol. 143, N_{2} 4. – P. 1300 – 1304.

332. Бабенко С.А., Пинигин С.А., Тасоев Р.И. Исследование

процесса цементации меди железными стружками // Изв. Томск. политехн. ин-та. – 1976. – Т. 257. – С. 92 – 95.

333. Miller J.D., Beckstead L. Surface deposit effects in the kinetics of copper cementation by iron // Met. Trans. -1973. -Vol. 4, No 8. - P. 1967 - 1973.

334. Алкацев М.И. Влияние индифферентных ионов на кинетику контактного вытеснения металлов из их соединений // Изв. вузов. Цв. металлургия. – 1977. - № 2. – С. 32 – 36.

335. Gopala B., Dwarakadasa E.S. Electrolytic iron powder – Some aspects of its production and properties // J. Electrochem. Soc. India. – 1980. – Vol. 29, N_{2} 2. – P. 104 – 106.

336. Способ регенерации отработанных травильных растворов на основе хлорида железа (III): А.с. 1258876 СССР, МКИ С 23 G 1/36 / Д.Н. Грицан, В.И. Ларин, Э.Б.Хоботова и др. – Заявл. 02.01.85; Опубл. 01.02.86.

337. Осаждение меди из отработанных растворов травления медных плат / Я.Ю.Тевтуль, Т.С. Зуева, Л.В. Иванова, Л.Н. Лавренчук // Тез. докл. V Укр. респ. конф. по электрохимии. – Вып. 2. – Ужгород. – 1990. – С. 46.

338. Электрохимическая переработка отработанного пероксидо-сульфатного травильного раствора / С.С. Кругликов, Л.М. Велесевич, М.М. Ярлыков, Е.В.Терешкина // Тез. докл. межресп. научно-техн. конф. "Экол. пробл. в обл. гальванотехн." – Киев: Ворзель. – 1991. – С. 81.

339. Пат. 4482440 США, МКИ С 25 С 1/00, С 25 С 1/12. Electrochemical cell and process for manufacturing temperature sensitive solutions / J.V. Kadija. – Заявл. 06.10.83; Опубл. 13.11.84.

340. Терентьева В.В., Морозова М.Е., Кукоз Л.А. Катодная кристаллизация меди из персульфатных растворов // Кристаллиз. и свойства кристаллов. – Новочеркасск, 1979. - № 6. – С. 119 – 121.

341. Способ травления и регенерации травильных растворов: А.с. 827598 СССР, МКИ С 23 G 1/36, С 25 F 7/02 / Л.П. Богачева, Г.И. Захватов. – Заявл. 01.12.78; Опубл. 07.05.81.

342. Пат. 211129 ГДР, МКИ С 23 G 1/36, С 25 С 1/12. Kreislauf – verfahren zum Beizen von Kupfer und Kupferlegierunge/ H. Matschiner, W. Thiele, K. Wildner, F. Steffen. – Заявл. 05.11.82; Опубл. 04.07.84.

343. Balazs G.B., Cooper J.F., Shell T.E. Effect of trace additives on the efficiency of peroxydisulfate regeneration// J.Appl. Electrochem.– 1999.– Vol. 29, N_{2} 3. – P. 285–292.

344. The rotating ring-ring electrode. Theory and experiment/ H.K. Kuiken, E.P.A.M. Bakkers, H. Ligthart, J.J. Kelly// J.Electrochem.Soc.-2000.-Vol.147, №3.-P.1110-1116.

345. Crundwell F.K. The anodic dissolution of 90 % copper -10 % nickel alloy in hydrochloric acid solutions // Electrochim. Acta. -1991. - Vol. 36, No 14. -P. 2135 - 2141.

346. Powder Diffraction File. Pennsylwania, 1977.

347. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Физматгиз, 1961. – 863 с.

348. Хоботова Э.Б., Ларин В.И. Электрохимическое поведение меди в растворах хлорида меди (II) // Укр. хим. журн. – 1996. – Т. 62, № 10. – С. 107 – 112.

349. Травление меди в медноаммиачных растворах / В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова, С.Д. Горобец, В.Н. Баумер, В.В. Даценко // Журн. прикл. химии. – 1989. – Т. 62, № 9. – С. 2077 – 2082.

350. Изучение фазообразования на меди в аммиачных растворах / В.И. Ларин, Э.Б.Хоботова, С.Д. Горобец, В.Н. Баумер, В.В. Даценко // Электрохимия. – 1990. – Т. 26, № 2. – С. 165 – 170.

351. Хоботова Э.Б., Горобец С.Д. Механизм анодного растворения меди в растворах хлорида железа (III) // Журн. прикл. химии. – 1991. – Т. 64, № 4. – С. 785–789.

352. Юнг Л. Анодные оксидные пленки. – Л.: Энергия, 1967. – 232 с.

353. Одынец Л.Л., Орлов В.М. Анодные оксидные пленки. – Л.: Наука, 1990. – 200 с.

354. The role of anions on the copper electrodissolution / I.C. Cardoso, E.D'Elia, O.E. Bercia, O.R. Mettos // Abst. 43rd Meet. Int. Soc. Electrochem. – Cordoba (Argentina). – 1992. – P. 377.

355. Meyyappan R.M., Sathaiyan N., Adaikkalam P. // Bull. Electrochem. – 1985. – Vol. 5, № 2. – P. 121 – 123.

356. Влияние межионных взаимодействий на скорость каталитического процесса растворения меди / В.И. Ларин, Э.Б.Хоботова, С.Д. Горобец, Д.Н. Грицан // Журн. прикл. химии. – 1990. – Т. 63, № 3. – С. 625 – 630.

357. Хоботова Э.Б. Влияние режима потенциодинамического сканирования на пассивацию меди // Журн. прикл. химии. – 1992. – Т. 65, № 8. – С. 1761 – 1768.

358. Хоботова Э.Б., Баумер В.Н. Продукты анодного и химического растворения меди в аммиачных растворах. Природа пассивирующих осадков // Электрохимия. – 1993. – Т. 29, № 5. – С. – 616 – 621.

359. Хоботова Э.Б., Глушко В.И. Продукты анодного и химического растворения меди в аммиачных растворах. Временной эффект при образовании пассивирующих слоев // Электрохимия. – 1994. – Т. 30, № 5. – С. – 616 – 624.

360. Хоботова Э.Б. Анодная пассивация меди в щелочных растворах // Весн. Харьк. ун-та. – 1993. - № 378. – С. 13 – 27.

361. Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Свашенко В.В. Изменение пассивирующих слоев на меди во времени и под действием анодной поляризации // Весн. Харьк. ун-та. – 1997. - № 395. – С. 284 – 288.

362. Хоботова Э.Б. Образование химически осажденных и анодных пассивирующих слоев CuCl при травлении меди // Электрохимия. – 1999. – Т. 35, № 5. – С. – 641 – 644.

363. Хоботова Э.Б., Свашенко В.В., Ларин В.И. Электрохимическое и химическое пассивирование поверхности меди в медно-аммиачных растворах // Журн. прикл. химии. – 2000. – Т. 73, № 11. – С. 1843 – 1849.

364. Растворение меди в технологических растворах производства печатных плат и принципы создания экологически чистых техпроцессов / В.И. Ларин, Э.Б.Хоботова, С.Д. Горобец, М.А. Добриян, Е.А. Самойлов, Т.С. Лукащук // Тез. докл. V Укр. республ. конф. по электрохимии.– Вып.2.– Ужгород.– 1990.- С. 31-32.

365. Ларин В.И., Добриян М.А., Хоботова Э.Б. Экологически чистая технология получения оксихлорида меди из медьсодержащих отходов производства печатных плат // Тез. докл. XIV Укр. конф. по неорг. химии. – Киев. – 1996. – С. 242.

366. Новые проблемы современной электрохимии. – М.: Издво иностр. лит., 1962. – 316 с.

367. Самойлов Е.А., Ларин В.И., Шаповалов С.А. Кинетические закономерности разложения аммиакатных

комплексов меди в хлоридсодержащих растворах // Укр. хим. журн. – 1998. – Т. 64, № 5. – С. 30 – 34.

368. Справочник химика /Под ред. Б.П. Никольского. – М., Л.: Химия, 1964. – Т. 3. – 1004 с.

369. Anodic oxidation of copper in alkaline solutions. Part IV. Nature of the passivating film / D.W. Shoesmith, S. Sunder, M.G. Bailey and al. // J. Electroanal. Chem. – 1983. – Vol. 143, N_{2} 1. – P. 153 – 165.

370. Cooper R.S., Bartlett J.H. Convection and film instability // J. Electrochem. Soc. -1958. - Vol. 105, No 3. - P. 109 - 116.

371. Deutscher R.L., Woods R. Characterization of oxide layers on copper by linear potential sweep voltammetry // J. Appl. Electrochem.– 1986.–Vol.16, №3. – P. 413 – 421.

372. Хранилов Ю.П., Носков О.В. Электрохимическое поведение основного хлорида меди // Тез. докл. IX Всерос. совещ. «Совершенствование технологии гальванич. покрытий». – Киров. – 1994. – С. 78.

373. Marchiano S.L., Elsner C.I., Arvia A.J. The anodic formation and cathodic reduction of cuprous oxide films on copper in sodium hydroxide solutions // J. Appl. Electrochem. – 1980. – Vol. 10, $N_{\rm P}$ 10. – P. 365 – 377.

374. Salvarezza R.S., Gomez Becerra J., Arvia A.J. Kinetics and mechanism of the silver (I) oxide to silver (II) oxide layer electrooxidation reaction // Electrochim. Acta. – 1988. – Vol. 33, N_{2} 12. – P. 1753 – 1759.

375. Хоботова Э.Б. Солевое пассивирование меди в растворах хлорида железа (III) // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 1996. – Т. 39, № 6. – С. 40 – 42.

376. Хоботова Э.Б., Горобец С.Д., Баумер В.Н. Формирование пассивирующего слоя на меди в растворах хлорида железа (III) // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1992. – Т. 35, № 2. – С. 90 – 95.

377. Хоботова Э.Б., Горобец С.Д., Баумер В.Н. Изучение анодных процессов на меди в растворах хлорида железа (III) // Электрохимия. – 1993. – Т. 29, № 2. – С. 188 – 193.

378. Кучеренко В.И., Морозова Н.В., Флеров В.Н. Влияние присадок различных хлоридов на скорость травления меди в растворах хлорного железа// Изв. вузов. Химия и хим. технология. –

1970. – Т.13, вып. 8. – С. 1172 – 1175.

379. Влияние фазовых пленок на скорость травления меди в медно-хлоридных растворах/ В.В. Исаев, Г.В. Королев, В.И. Кучеренко, В.Н. Флеров - Защита металлов. – 1977. – Т.13, № 4. – С. 444 – 445.

380. Хоботова Э.Б., Красноперова А.П. Свойства пассивирующих слоев на меди в травильных растворах различного состава // Электрохимия. – 1996. – Т. 32, № 5. – С. 610 – 615.

381. Хоботова Е.Б., Ларін В.І., Даценко В.В. Анодне розчинення міді та її сплавів в хлоридних розчинах // Вісник Львів. ун-ту. – 2002. – Вип. 42, ч. 1. – С. 21 – 24.

382. Поведение меди в этиленгликолевых растворах хлоридов лития и аммония / Л.Е.Цыганкова, Л.В. Жмырова, В.И. Вигдорович и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 1985. – Т. 28, № 10. – С. 88–91.

383. Kawczynski A.L., Przasnyski M., Baranowski B. Chaotic and periodic current oscillations at constant voltage conditions in the system Cu (s) /CuSO₄ + H₂SO₄ (aq) /Cu (s) // J. Electroanal. Chem. – 1984. – Vol. 179, N_{2} 1 – 2. – P. 285 – 288.

384. Bar – Eli K., Brons M. Period lengthening near the end of oscillations in chemical systems // J. Phys. Chem. – 1990. – Vol. 94, No 18. - P.7170 - 7177.

385. Хоботова Э.Б., Ларин В.И. Периодические явления при растворении меди в растворах хлоридов // Журн. прикл. химии. – 1995. – Т. 68, № 3. – С. 416 – 420.

386. Хоботова Э.Б., Грицан Д.Н., Ларин В.И. Автоколебания потенциала меди при ее ионизации в растворах хлоридов / Харьк. гос. ун-т. – Харьков, 1985. – 16 с. – Рус. – Деп. в УкрНИИНТИ 14.05.85, № 1014 Ук – 85 Деп.

387. Растворение меди в меднохлоридных электролитах / В.И. Ларин, Э.Б.Хоботова, С.Д. Горобец и др. // Тез. докл. VII Всес. конф. по электрохимии. – Т. 2. – Черновцы. – 1988. – С. 329.

388. Одан Кёдзи, Хаяси Сюдзи, Сатакэ Акира. Получение частиц оксигидрата железа: Япон. заявка, кл. С 01 G 49/02, № 59-88426, опубл. 22.11.85.

389. Получение порошка магнитного оксида железа с частицами стержнеобразной формы/ Такэдои Ацуси, Кондо

Хироюки, Исоаи Мнсару и др.: Япон. заявка, кл. С 01 G 49/00, В 22 F 9/24, № 59-136341, опубл. 25.01.86.

390. Получение игольчатого оксигидроксида железа/ Нобуока Соитиро, Асаи Такаси, Ато Казуаки и др.: Япон. заявка, кл. С 01 G 49/00, № 61-111924, опубл. 30.05.86.

391. Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Добриян М.А., Даценко В.В. Анодное растворение сплавов железо – медь в щелочных растворах // Вісник Харк. нац. ун-ту. – 2002. - № 532. – С. 180 - 182.

392. Электрохимические свойства некоторых сплавов на медной основе в растворах хлоридов/ В.В. Скорчеллетти, И.А. Махновецкая, А.В. Бакулин, Г.В.Шевченко// Журн. прикл. химии. – 1967. – Т. 40, № 10. – С. 2263 – 2267.

393. Способ регенерации отработанных травильных растворов хлорного железа: А.с. 1258876 СССР, МКИ С 23 G 1/36 / Д.Н. Грицан, В.И. Ларин, Э.Б.Хоботова, Н.И. Каширина, В.М. Зареченский, С.Д. Горобец, Н.И. Егоркин, И.А. Ларин, Н.А. Панченко (СССР). - № 3837121/22-02; Заявлено 02.01.85; Опубл. 23.09.86, Бюл. № 35. – 3 с.

394. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д. Регенерация железо-медно-хлоридных растворов // Журн. прикл. химии. – 1989. – Т. 62, № 9. – С. 2074 – 2077.

395. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д. Безотходная технология травления меди в рецикле с регенерацией // Хим. промышленность. – 1991. - № 11. – С. 675 – 676.

396. Ларин В.И., Хоботова Э.Б. Механизм ионизации меди и алюминия и создание безотходных экологически чистых технологий // Вестн. Харьк. гос. ун-та. – 1993. - № 378. – С. 3 –13.

397. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д. Электрохимическая регенерация железомеднохлоридных травильных растворов // Хим. промышленность. – 1991. - № 11. – С. 675 – 676.

398. Докучаева А.Н., Лепинь Л.К., Мацеевский Б.П. Влияние солей меди (II) на кинетику окисления кислородом солей железа (II) в водных растворах. IV. Влияние солей железа (III) на каталитическое действие солей меди (II) // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. – 1973. - № 4. – С. 434 – 439.

399. Кинетика химического выделения меди на железе из хлоридных растворов / В.И. Ларин, С.Д. Горобец, Э.Б. Хоботова,

В.М. Зареченский, Д.Н. Грицан // Тез. докл. Укр. республ. конф. «Теоретич. основы технологии нанесения хим. покрытий из металлов и сплавов». – Ч. 1. – Киев. – 1988. – С. 31.

400. Регенерация отработанных железомеднохлоридных растворов травления/ В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова, С.Д. Горобец, Е.Ю. Кущенко, Н.А. Абрамова // Хим. промышленность. – 1996. - № 7. – С. 421 – 422.

приложение

Таблица А.1

Стандартные электродные потенциалы (*E*°, B) полуреакций [30], разность потенциалов и значения констант равновесия реакций ДПП и РПП ионов Cu⁺ при 25 °C [20]

№	Полу- реакция	E ^o Cu ⁺ /Cu ^o	E ^o Cu ²⁺ /Cu ^o	№	Полу- реакция	E ^o Cu ²⁺ /Cu ⁺	$\Delta E^{\mathbf{o}}$	Кдпп	$K_{ m P\Pi\Pi}$
1.	$Cu^{\circ} \leftrightarrow Cu^{+} + \bar{e}$	0,522	0,345	3.	$Cu^{2+}+ e \leftrightarrow Cu^{+}$	0,153	0,369	$1,32 \cdot 10^{6}$	7,58.10
2.	$Cu^{\circ}+Cl^{-}\leftrightarrow$ $CuCl+e$	0,137	0,338	4.	$Cu^{2+} + Cl^{-} + e \leftrightarrow CuCl$	0,538	0,401	8,2.10-6	1,22·10 ⁵

Таблица А.2

Процент меди (от теоретически возможного), перегруппировавшейся в собственную фазу (Cu, %) и Z_{Zn} для βлатуней [246]

Состав латуни	0,1 моль·л ⁻¹ HCl, 293 К		1 моль·л ⁻¹ HCl, 293 К		0,1 моль∙л ⁻¹ HCl, 353 К		1,0 моль∙л ⁻¹ HCl + 1 % декстрин, 293 К	
	Cu, %	Z _{Zn}	Cu, %	Z _{Zn}	Cu, %	Z _{Zn}	Cu, %	Z _{Zn}
Cu48Zn	45	2,71	40	2,03	57	3,32	33	1,96
Cu47Zn	38	2,23	30	1,78	57	3,10	28	1,76
Cu46Zn	31	2,09	20	1,48	55	2,93	17	1,45
Cu44Zn	26	2,13	12	1,44	51	2,80	10	1,42
Cu42Zn	24	1,94	10	1,38	48	2,72	9	1,36

Таблица А.3

Состав продуктов разрушения ε-латуни Cu82Zn в различных коррозионных средах при 293 К [237]

Электролит	Время	Продукты разрушения			
концентрации,	испытаний, ч	растворимые	нерастворимые		
моль·л ⁻¹					
0,5 HCl	1	Zn^{2+}	Cu, Cu ₂ O, CuO		
0,1 HCl	1	_ " _	Cu, β , γ , Cu ₂ O		
0,05 H ₂ SO ₄	2	_ " _	γ		
0,05 H ₂ SO ₄	12	- " -	γ , β , Cu ₂ O, Cu		
0,05 H ₂ SO ₄	48	_ " _	β , Cu, Cu ₂ O		
0,1 CH ₃ COOH	12	- " -	γ, Cu		
0,1 CH ₃ COOH	48	_ " _	Cu, β, γ		

Таблица А.4

Номер кольца дифрактограм- мы	Диаметр кольца d, мм	Расчетное межплоскостное расстояние $\left(\frac{76,87}{d}\right)^{1}$, A°	Межплоскостно е расстояние по данным [346]
1	17,5	4,34	4,01
2	26,1	2,91	2,90
3	31,5	2,41	2,36
4	36,3	2,09	2,00
5	50,9	1,49	1,49
6	60,0	1,27	1,26

Результаты расчета структуры CuCl₂ по дифракции электронов

1) 76,87 – постоянная прибора.

Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Даценко В.В., Егорова Л.М., Добриян М.А. Электрохимическое растворение меди и ее сплавов в растворах различного состава и создание технологических процессов регенерации отработанных травильных растворов. Монография.- Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2009.- 230 с.

Рассмотрены вопросы, связанные с электрохимическим растворением меди и ее сплавов в растворах различного состава. металлов, Развита теория пассивации определена природа поверхностных слоев на меди и ее сплавах и их модификация при Разработаны принципы условиях. различных создания ресурсосберегающих малоотходных технологий переработки и медьсодержащих Предложены регенерации сточных ВОД. отработанных экологически регенерации чистые технологии травильных растворов.

Ил. 90. Табл. 14. Библ. назв. 400

Рецензенты И.Н. Вьюнник, профессор, д-р хим. наук (Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина)

Б.И. Байрачный, профессор, д-р техн. наук (Национальный технический университет «ХПИ»)

© Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Даценко В.В., Егорова Л.М., Добриян М.А., 2009.