

УДК 541.136

## ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ МЕДИ

© 2001 В.С.Кублановский\*, А.В.Галушкин\*

В статье изучено влияние температуры на анодное растворение меди в сульфатном электролите. Показано, что с повышением температуры уменьшается не только омическое сопротивление раствора, но и перенапряжение электродной реакции. Определены значения энергии активации и коэффициенты переноса анодного процесса.

Анодное растворение меди имеет большое прикладное значение. Процесс является одним из основных в гидроэлектрометаллургии, гальванотехнике, химических источниках тока, производстве печатных плат. Поскольку в каждой из вышеуказанных областей определяющей характеристикой анодного растворения является его скорость, изучение кинетических закономерностей процесса представляет определенный практический и теоретический интерес.

По теории данного вопроса имеется достаточное количество работ, многие из которых обобщены в монографиях [1,2]. Основное внимание уделяется механизму элементарного акта, природе взаимодействующих частиц, математическому описанию процесса и прогрессивным методам исследования электродных реакций. Однако существенное влияние на процесс оказывает и температура системы. Прикладные аспекты освещаются также достаточно подробно [3,4], но температура рассматривается только как параметр, действующий на омическое сопротивление раствора.

Как известно, в основе электрохимической кинетики лежит теория абсолютных скоростей химических реакций. Согласно этой теории, зависимость константы скорости химической реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса [5]:

$$k = k_o \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1)$$

где  $k$  – константа скорости реакции,  $k_o$  – предэкспоненциальный множитель,  $E$  – энергия активации,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура.

Для электрохимической реакции эквивалентом скорости реакции является сила тока либо плотность тока ( $j$ ), а зависимость последней от параметров электролиза (температуры, концентрации, перенапряжения) для реакции перехода заряда через границу раздела имеет вид [6]:

$$j = j_o \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right), \quad (2)$$

где  $\alpha$  – коэффициент переноса,  $z$  – количество электронов в элементарном акте,  $F$  – постоянная Фарадея,  $j_o$  – ток обмена,  $\eta$  – перенапряжение. Уравнение (2) можно представить в следующей форме:

$$j = K \exp\left(-\frac{W_e}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right), \quad (3)$$

где  $W_e$  – энергия активации перехода заряда,  $K$  – константа. Таким образом, из уравнения (3) следует, что с ростом температуры плотность тока при всех прочих постоянных параметрах (концентрации деполяризатора, перенапряжении) должна возрастать по экспоненте. В полулогарифмических координатах  $\ln j = f(\eta)$  из уравнения (3) находим:

\* Институт общей и неорганической химии НАН Украины, проспект Палладина 32/34, 03680 Киев-142, Украина

$$\ln j = \ln K - \frac{W_e}{RT} + \frac{\alpha z F \eta}{RT}. \quad (4)$$

Очевидно, что в указанных координатах при различных температурах из поляризационных кривых образуются прямые. Экстраполяцией прямых уравнения (4) в сторону малых перенапряжений до пересечения с осью  $\ln j$  (т.е. до  $\eta=0$ ) получим:

$$\ln j_o = \ln K - \frac{W_e}{RT}, \quad (5)$$

$$\frac{d \ln j}{d(\frac{1}{T})} = -\frac{W_e}{R}. \quad (6)$$

Таким образом, энергия активации  $W_e$  определяется как производная логарифма тока обмена по обратной температуре. Из уравнений (2)–(4) следует, что основными внутренними параметрами электрохимической системы, определяющими ее кинетику, являются энергия активации  $W_e$  и коэффициент переноса  $\alpha$ .

Исследования проводили в растворах сульфата меди с концентрациями 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 М. Для приготовления растворов сульфат меди «ч.д.а.» растворяли в дистиллированной воде, раствор фильтровали и перекристаллизовывали, затем растворяли в бидистилляте и снова перекристаллизовывали, после чего использовали для приготовления исследуемых растворов. Фоновым электролитом служила серная кислота марки «о.с.ч.», концентрацией 1М.

Рабочий электрод представлял собой медный стержень, диаметром 1.8 мм. Исследования проводились на торцевой поверхности стержня. На электрод была одета полипропиленовая изоляционная трубка, которая выступала за края стержня на 0.5 мм для уменьшения краевых эффектов. Перед проведением измерений электрод шлифовали нулевой наждачной бумагой, обезжиривали в растворе  $\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{CO}_3$  и травили в 0.1М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . После обезжиривания электрод промывали в дистиллированной воде, а после травления – в дистилляте и бидистилляте. Вспомогательный электрод был изготовлен из медной проволоки диаметром 4 мм, скрученной в спираль Архимеда и располагался на дне электрохимической ячейки ЯСЭ – 1. Его площадь в 750 раз превышала площадь рабочего электрода. Такое соотношение площадей катода и анода выбрано потому, что ячейку подключали по двухэлектродной схеме, которая более удобна для изучения кинетических зависимостей. Согласно этой схеме электродом сравнения служил вспомогательный электрод. Температура в электрохимической ячейке поддерживалась термостатом UTU-4, который был настроен таким образом, что на термометре с ценой деления 0.1 °C, установленном в ячейке, не наблюдалось видимых изменений температуры.

Как показали результаты измерений, изменение концентраций сульфата меди в растворе в указанном интервале значений не влияет на кинетику процесса. Для всех изучаемых концентраций при постоянной температуре поляризационные кривые практически совпадали. Такой результат можно объяснить тем, что для реакции:



скорость анодного растворения будет пропорциональна концентрации атомов меди на единице поверхности металла. Очевидно, что данная концентрация есть величина постоянная.

Поляризационные кривые, полученные при различных температурах, показаны на рис.1. Как видно из рисунка, с увеличением температуры при том же токе перенапряжение уменьшается. Построенные в полулогарифмических координатах поляризационные кривые, представляют собой прямые линии в широком интервале потенциалов (рис.2). Из этих зависимостей экстраполяцией на «нулевое» перенапряжение были определены токи обмена, а из углов наклона – коэффициенты переноса по формуле [2]:

$$\alpha = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{d \ln j}{d \eta}. \quad (8)$$

Кинетические параметры процесса представлены в табл.1

Таблица 1. Кинетические параметры анодного растворения меди.

Температура, °C	20	30	40
Коэффициент переноса, $\alpha$	0.32	0.29	0.30
Ток обмена $j_o$ , $A \cdot cm^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$9.1 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$
$\partial\eta/\partial\ln j$	0.04	0.046	0.043

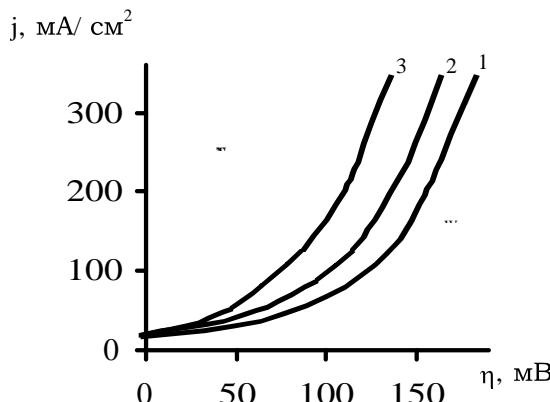


Рис.1. Поляризационные кривые ионизации меди в сульфатных электролитах при различных температурах, °C: 1-20; 2-30; 3-40.

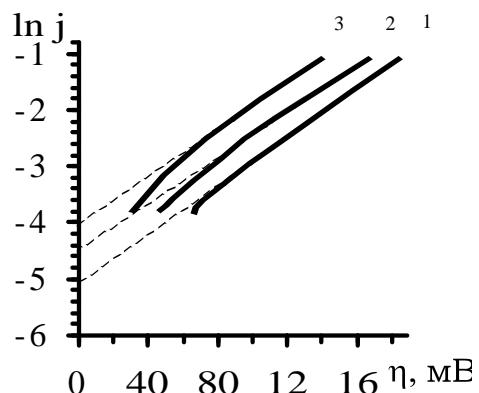


Рис.2. Полулогарифмические зависимости ток-перенапряжение для ионизации меди при температурах, °C: 1-20; 2-30; 3-40.

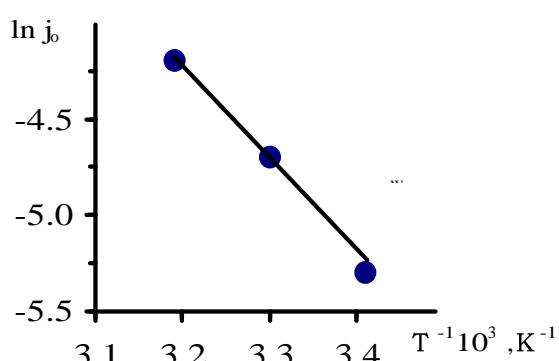


Рис.3. Зависимость токов обмена от обратной температуры.

т.е. имеет излом. На первом участке в области температур составляет  $14.1 \text{ кДж/ моль}$  и характеризует диффузионное торможение процесса, на втором участке при температурах  $1 - 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  —  $55 \text{ кДж/ моль}$ . Как было показано [7], величина  $55 \text{ кДж/ моль}$  указывает на совместное действие стадий диффузии и реакции перехода. Разница между ними составляет  $41 \text{ кДж/ моль}$ , что точно совпадает с величиной, найденной для анодного процесса.

Поскольку на анодный процесс в исследуемой области токов диффузия влияния не оказывает, то можно предположить, что значение энергии активации  $41 \text{ кДж/ моль}$  есть энергия активации реакции перехода, то есть переноса заряда через границу раздела фаз. Данная величина может также, по-видимому, быть энергией, необходимой для создания (в катодном процессе) или разрушения (в анодном процессе) кристаллической решетки металла.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГФФИ МОН Украины, проект 03.07.117.

#### Литература

1. Козин Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. Киев: Наук. думка, 1989. 464 с.

2. Киш Л. Кинетика электрохимического растворения металлов: Пер. с англ. М.: Мир, 1990. 272 с.
3. Баймаков Ю.В., Журин А.И. Электролиз в гидрометаллургии. М.: Металлургия, 1977. 336 с.
4. Козлов В.А., Набойченко С.С., Смирнов Б.Н. Рафинирование меди. М.: Металлургия, 1992. 268 с.
5. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. Киев: Наукова думка, 1984. 568 с.
6. Городыский А.В. Вольтамперометрия: Кинетика стационарного электролиза. Киев: Наук. думка, 1988. 176 с.
7. 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.

*Поступила в редакцию 2 июня 2001 г.*

*Kharkov University Bulletin. 2001. №532. Chemical Series. Issue 7(30). V.S.Kublanovsky, A.V.Galushkin. Activation energy of the anodic dissolution of copper.*

*The paper deals with the study of the effect of temperature on the anodic dissolution of copper in a sulfate electrolyte. It has been shown that not only the ohmic resistance of the solution, but also electrode reaction overpotential decrease with rising temperature. Activation energy values and transfer coefficients of the anodic process have been determined.*