

УДК 621.794.42:546.56

КИНЕТИКА АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ МЕДИ В КИСЛЫХ ХЛОРИД-СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ.**I. ОБЛАСТЬ АКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ**

© 2002 В.И.Ларин, Э.Б.Хоботова, С.В.Пшеничная, А.А.Бородкина

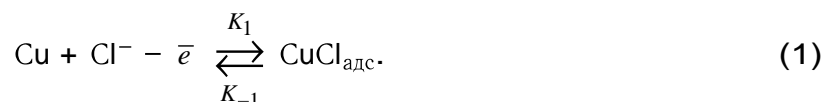
Изучено анодное растворение меди в солянокислых растворах с помощью ВДЭ, ВДЭК и потенциодинамического метода. На $j-E$ -кривых установлено наличие двух областей: активного растворения и предельного тока. Механизмы растворения на этих участках различны. Показано, что в области активного растворения протекает ионизация меди до Cu(I) . Вид продуктов ионизации определяется концентрацией Cl^- -ионов. Активное растворение Cu протекает через образование адсорбированного слоя CuCl , который растворяется в избытке Cl^- -лигандов с образованием комплексов CuCl_2^- . Приведены схематическая диаграмма диффузионных процессов и уравнение для концентрационного градиента CuCl_2^- . В результате анализа зависимостей $j^{-1}\omega^{-1}$ и $\lg(dj^{-1}/d\omega^{-1/2})$ показано, что активное анодное растворение Cu лимитируется диффузионно и кинетически, а скорость потока CuCl_j^{1-j} определяется только диффузией. Выведено уравнение, удовлетворительно описывающее кинетику ионизации Cu при активном растворении.

Для получения обоснованных представлений о процессах растворения металлов с целью выявления их механизма, кинетических закономерностей, управления протеканием отдельных стадий необходимы знания о природе элементарных актов, пути реагирования продуктов электронного переноса и возникающих при этом высоко реакционноспособных интермедиатов. С практической точки зрения подобные сведения способствуют совершенствованию процессов химического, электрохимического размерного травления, электрохимических полирования и пассивирования металлов в гальванотехнике, для выяснения условий получения соединений низковалентных ионов металлов, в электрометаллургии. Все вышесказанное в полной мере относится к меди, технологические процессы обработки которой связаны с использованием кислых хлорид-содержащих растворов.

Целью настоящей работы являлось изучение кинетики анодной ионизации меди в области активного растворения.

Результаты исследования анодного растворения меди в солянокислых растворах [1,2] с помощью вращающегося дискового электрода с кольцом (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.

В области активного растворения происходит ионизация меди до однозарядного состояния [3-5]. Причем в зависимости от концентрации хлорид-ионов возможны различные продукты ионизации. При $C_{\text{Cl}^-} < 1.0$ моль/л происходит формирование частиц CuCl , адсорбирующихся на поверхности меди. Начальная стадия электроадсорбции выражается как



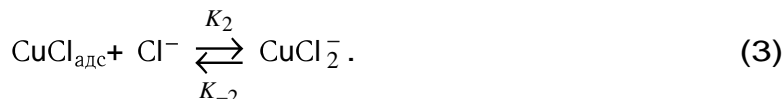
Скорость электрохимической реакции может быть определена по уравнению

$$\frac{j_1}{F} = K_1 C_2(0) \cdot (1 - \Theta) - K_{-1} \Theta, \quad (2)$$

где Θ – доля площади поверхности медного электрода, покрытая адсорбционным слоем $\text{CuCl}_{\text{адс}}$; $C_2(0)$ – 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 (2) представляет собой анодную, а второй – катодную составляющую.

Адсорбционный слой CuCl растворяется в избытке Cl^- -лигандов с образованием анионных комплексов Cu (1), чаще всего CuCl_2^- [6-9], что можно выразить уравнением



Скорость образования $\text{CuCl}_{\text{адс}}$ в итоге определяется по уравнению материального баланса

$$\frac{d\Theta}{dt} = \frac{j_1}{F} - K_2 C_2(0)\Theta + K_{-2} C_1(0), \quad (4)$$

где $C_1(0)$ – концентрация CuCl_2^- в приэлектродном слое раствора. Слагаемые правой части уравнения (4) отражают суммарную скорость образования $\text{CuCl}_{\text{адс}}$ по уравнениям (1) и (3).

Упрощенная модель процессов переноса, происходящих при активном растворении меди, приведена на рис.1. Концентрационный градиент CuCl_2^- определяется конвективной диффузией

$$\frac{dC_1}{dt} = D_1 \frac{d^2 C_1}{dx^2} - v_x \frac{dC_1}{dx}, \quad x > 0, \quad (5)$$

где D_1 – коэффициент диффузии CuCl_2^- -ионов в объеме раствора, v_x – ?

Координата x берет свое начало от поверхности медного электрода. Уравнение (5) подчиняется следующим граничным условиям:

$$x = 0 \quad N_1(0) = K_2(\Theta) \cdot C_2(0) - K_{-2} C_1(0), \quad (6)$$

$$x = \infty \quad C_1(\infty) = 0, \quad (7)$$

где $N_1(0)$ – поток CuCl_2^- -ионов, направленный от поверхности диска, $C_2(0)$ – концентрация хлорид-ионов у поверхности диска, $C_1(\infty)$ – концентрация CuCl_2^- -ионов в объеме раствора.

Если предположить, что Θ достаточно мала, тогда $1 - \Theta \approx 1$. Концентрационный градиент Cl^- -ионов практически исчезает, то есть $C_2(0) = C_2$, где C_2 – концентрация Cl^- -ионов в объеме раствора. Тогда уравнение (2) можно преобразовать

$$\frac{j_1}{F} = K_1 C_2 - K_{-1} \Theta. \quad (8)$$

Концентрационный градиент CuCl_2^- задается уравнением (5) и граничными условиями по уравнениям (6) и (7). Решив уравнение (5) и (4) для Θ , и подставив полученные выражения в уравнение (8), получим

$$\frac{F}{j} = \frac{1}{K_1 C_2} + \frac{K_{-1}}{K_1 K_2 C_2^2} + \frac{K_{-1} K_{-2}}{K_1 K_2 C_2^2} \cdot \frac{\delta}{D_1'}, \quad (9)$$

где D_1' – коэффициент диффузии CuCl_2^- -ионов в диффузионном слое, $\delta = 1.805 D_1^{1/3} \cdot \nu^{1/6} \cdot \omega^{-1/2}$ – толщина диффузионного слоя на ВДЭК, ω – скорость вращения электрода; ν – вязкость раствора.

Так как $K_1 = K_1' \exp\left\{-\frac{(1-\alpha)FE}{RT}\right\}$, то уравнение (9) можно преобразовать до

$$\frac{F}{j} = \frac{1}{K_1' C_2 \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right)} + \frac{K_{-1}}{K_1' K_2 C_2^2 \exp\left(\frac{FE}{RT}\right)} + \frac{K_{-1} K_{-2} \tau \omega^{-1/2}}{K_1' K_2 C_2^2 \exp\left(\frac{FE}{RT}\right)}, \quad (10)$$

где $\tau = 1.805 D_1^{-2/3} \cdot \nu^{1/6}$; α – истинный коэффициент переноса, равный $\frac{d \ln j_k}{d\eta} \cdot \frac{RT}{nF}$; η – перенапряжение.

Рассмотрим более подробно отдельные результаты, полученные при использовании методов вращающегося дискового электрода (ВДЭ) и ВДЭК. Скорость анодного растворения меди и ее сплавов сильно зависит от условий перемешивания раствора. Наши результаты подтвердили это. Как в тафельской области, так и в области предельного тока величина j определялась скоростью вращения медного 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), представляющих собой линейные зависимости. Из рис.2 видно, что наклон прямых $1/j$, $1/\sqrt{\omega}$ уменьшается с ростом анодного потенциала. Все прямые не проходят через начало координат. В логарифмическом виде зависимости величин $j_{пред}$ и $\frac{dj^{-1}}{d\omega^{-1/2}}$ от E представлены на рис.3. Наклон $\lg j_{пред} - E$ -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 тафельской области анодное растворение меди лимитируется диффузионно и кинетически, а в области предельного тока только диффузионно.

Использование ВДЭК помогло определить линейный характер зависимости j_k , $1/\sqrt{\omega}$ (рис.4); прямая проходит через начало координат. Так как j_k пропорционален потоку хлоридных комплексов $\text{Cu}(\text{I})$, это отражает тот факт, что скорость потока CuCl_2^{-1-j} определяется только диффузией.

Таким образом, рис. 2 и 3 подтверждают соответствие уравнения (10) особенностям изучаемой реакции. Наклон прямой в координатах $dj^{-1}/d\omega^{-1/2}$ пропорционален $C_{\text{Cl}^-}^{-1.92}$ и имеет зависит от потенциала, а именно наклон прямой в координатах $\lg(dj^{-1}/d\omega^{-1/2}) - E$ равен -69 мВ. Оба эти значения соответствуют полученным по уравнению (10): $C_{\text{Cl}^-}^{-2}$ и наклон -60 мВ.

Согласно рис.3, наклон $\frac{dE}{d \lg j_{пред}} = 90$ мВ. Уравнение (10) определяет, что $j_{пред}$ пропорционален $C_{\text{Cl}^-}^{-x}$, где $x=1-2$, $\frac{dE}{d \lg j_{пред}} = 60-120$ мВ. Следовательно, уравнение (10) удовлетворительно описывает кинетику растворения меди при активном растворении.

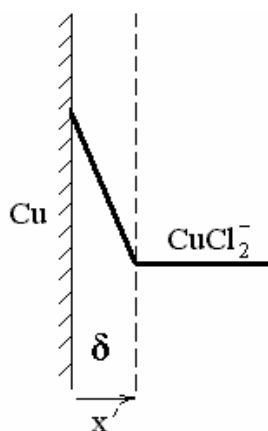


Рис.1. Схематическая диаграмма диффузионных процессов, происходящих в области активного растворения меди; δ – толщина диффузионного слоя.

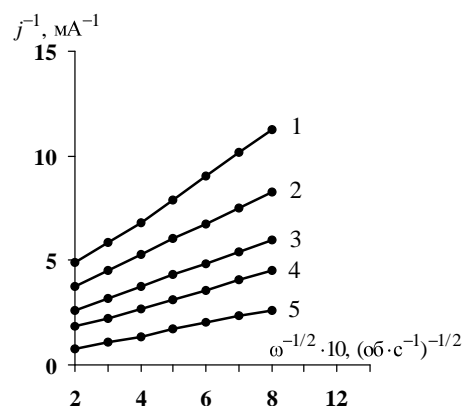


Рис.2. Зависимость $1/j$ от $1/\sqrt{\omega}$ для меди при потенциалах, В: 1 – 0.1; 2 – 0.11; 3 – 0.12; 4 – 0.13; 5 – 0.16. (Раствор 0.5 моль \cdot л $^{-1}$ HCl, то же для рис. 3-5)

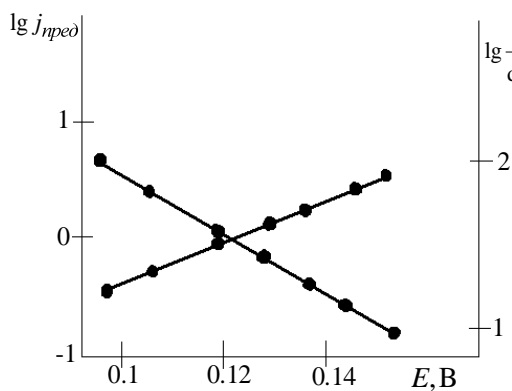


Рис.3. Зависимость $\lg j_{пред}$ и наклонов рис.2 от потенциала.

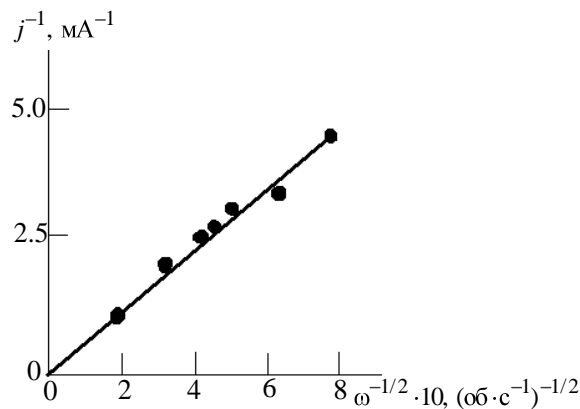


Рис.4. Зависимость $1/j_k$ от $1/\sqrt{\omega}$ для меди при $E_k=0.85$ В и $E_d=0.26$ В.

Литература

1. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д. Укр. хим. журн. 1991. Т.57. №57. С.146-156.
2. Хоботова Э.Б., Ларин В.И. Укр. хим. журн. 1996. Т.62. №10. С.107-112.
3. Diard J.-P., Le Canut L.-M., Le Gorrec B., Montella C. Electrochim Acta. 1998. V.43. No.16. P.2469-2483.
4. Brossard L. Corrosion. 1984. V.40. No.8. P.420-425.
5. Lee H.P., Nobe K. J. Electrochem. Soc. 1986. V.133. No.10. P.2035-2043.
6. Казанцев А.А., Кузнецов В.А. Электрохимия. 1983. Т.19. №1. С.92-95.
7. Чернобаев И.П., Касаткина Л.А. Журн. прикл. химии. 1975. Т.48. №2. С.345-349.
8. Crousier J., Pardessus L., Crousier J.-P. Electrochim. Acta. 1988. V.33. №8. P.1039-1042.
9. Stankovic Z. Electrochim. Acta. 1984. V.29. №3. P.407-409.

Поступила в редакцию 15 ноября 2002 г.

Kharkov University Bulletin. 2002. №549. Chemical Series. Issue 8(31). V.I.Larin, E.B.Khobotova, S.V.Pshenichnaya, A.A.Borodkina. The kinetics of copper anodic dissolution in chloride solutions. I. The region of active dissolution.

The anodic Cu dissolution in hydrochloric solutions was investigated with the use of RDE, RDER and potentiodynamic method. The $j-E$ -curves have two regions: active dissolution and limiting current. The mechanisms of dissolution are different in these regions. It was shown that Cu ionization proceeds with Cu (I) formation in active dissolution region. The forms of ionization products depend on the Cl^- -concentration. The Cu active dissolution proceeds through the formation of CuCl adsorption layer. This layer dissolves with the formation of CuCl_2^- complexes in Cl^- ligands excess. The schematic diagram of diffusion processes and equation of concentration gradient of CuCl_2^- are given. As the result of analysis of $j^{-1}\omega^{-1}$ and $\lg(dj^{-1}/d\omega^{-1/2})$ dependences it was shown that active anodic Cu dissolution is limited by diffusion and kinetic difficulties and the rate of CuCl_2^- flow is determined only by diffusion. The kinetic equation of active anodic Cu dissolution was inferred.