

УДК 621.794.42:546.56

КИНЕТИКА АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ МЕДИ В КИСЛЫХ ХЛОРИД-СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ. II. ОБЛАСТЬ ПРЕДЕЛЬНОГО ТОКА

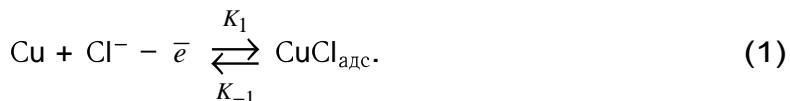
© 2002 В.И.Ларин, Э.Б.Хоботова, С.В.Пшеничная А.А.Бородкина

Изучено анодное растворение меди в солянокислых растворах с помощью ВДЭ, ВДЭК и потенциодинамического метода. Показано, что в области предельного тока на поверхности меди первоначально осаждается адсорбционный слой $\text{CuCl}_{\text{адс}}$, который затем превращается в пористый кристаллический слой CuCl . В данной области потенциалов $\text{CuCl}_{\text{адс}}$ также может ионизироваться с образованием Cu^{2+} -ионов. Приведена схематическая диаграмма диффузионных процессов. Показано, что толщина образующейся фазовой пленки CuCl не зависит от концентрации Cl^- -ионов и пропорциональна $\omega^{-1/2}$. Доказано лимитирование процесса растворения меди в области предельного тока диффузией Cl^- -ионов через поры поверхности слоя. Скорость наступления пассивации меди CuCl оценивается по разности токов на диске и кольце. Выведены уравнения материального баланса для формирования и растворения пористого слоя CuCl и для интермедиатов $\text{Cu}^+_{\text{адс}}$, $\text{CuCl}_{\text{адс}}$, для градиента концентрации ионов CuCl_2^- и Cl^- в пористом слое, для потока CuCl_2^- от медного диска. Обоснованы уравнения для определения величины предельного тока и тока на кольце при регистрации Cu^{2+} -ионов, которые соответствуют рассматриваемой области потенциалов.

Многие технологические электрохимические процессы на поверхности меди проходят при больших значениях анодного потенциала, когда достигаются высокие плотности тока. Для совершенствования регулирования этих процессов необходимо знать основные закономерности их протекания. Между тем, не представляется возможным экстраполировать на эту область кинетические закономерности, полученные при малых токах, так как механизмы ионизации меди в области активного растворения и предельного тока существенно различаются. В связи с этим представляет интерес изучение анодного растворения меди при высоких анодных потенциалах.

Целью настоящей работы явилось изучение кинетики анодной ионизации Cu в области предельного тока.

В области потенциалов, где достигаются предельные токи, на медном электроде осаждается пористый слой CuCl . Контролирующей скорость реакцией является перенос Cl^- -ионов к реагирующей поверхности [1-3]. По сравнению с областью активного растворения изменился вид частиц, перенос которых замедлен и направление их диффузии, отсюда необходимо ожидать и иного механизма ионизации меди. Недостаточный подвод Cl^- -ионов к поверхности меди не обеспечивает растворимость хлорида меди (I) и OH^- осаждается в виде пористой кристаллической фазы на меди. Таким образом, первой стадией является адсорбция частиц CuCl по уравнению:



Можно предположить, что реакция (1) протекает преимущественно в прямом направлении. При этом 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 $C_2(0)$ – концентрация хлорид-ионов у поверхности электрода; Θ – доля площади поверхности медного электрода, покрытая слоем $\text{CuCl}_{\text{адс}}$.

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



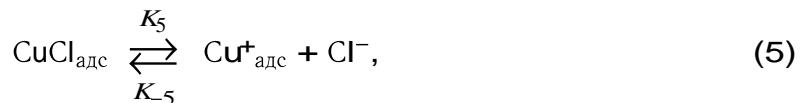
(индекс 2 отнесен к реакции растворения $\text{CuCl}_{\text{адс}}$ в избытке Cl^- -ионов).

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



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



Скорость электрохимической реакции (6) равна

$$\frac{j_2}{F} = K_6 \Gamma, \quad (7)$$

где Γ – доля площади поверхности меди, покрытая ионами Cu⁺_{адс}. Записывая таким образом уравнение (7), мы предполагаем, что реакция (6) протекает преимущественно в прямом направлении, катодная составляющая тока пренебрежимо мала.

С учетом уравнений (3) и (5) скорость образования CuCl_{адс} подчиняется уравнению материального баланса

$$\frac{d\Theta}{dt} = \frac{j_1}{F} - K_3 \Theta - K_5 \Theta + K_{-5} \Gamma C_2(0). \quad (8)$$

Члены правой части этого уравнения представляют суммарную скорость образования CuCl_{адс} с учетом реакций (1), (3) и (5).

Формирование и растворение пористого слоя задается уравнением материального баланса

$$\rho_{\text{CuCl}}(1-\varepsilon) \frac{d\delta_{\text{пл}}}{dt} = K_3 \Theta - K_4 C_6 + K_{-4} C'_1(0), \quad (9)$$

где ε – пористость; ρ_{CuCl} – молярная плотность кристаллического слоя CuCl; $\delta_{\text{пл}}$ – толщина фазовой пленки CuCl; $C'_1(0)$ – концентрация ионов CuCl₂⁻ в диффузионном слое; C_6 – концентрация хлорид-ионов в объеме раствора.

Первый член правой части выражения (9) соответствует росту слоя на границе электрод-пленка, а второй и третий члены описывают растворение слоя на межфазной границе пленка-раствор.

Отсюда уравнение материального баланса для интермедиатов Cu⁺_{адс} имеет вид

$$\frac{d\Gamma}{dt} = K_5 \Theta - K_{-5} \Gamma C_2 - K_6 \Gamma. \quad (10)$$

Два первых члена этого выражения описывают образования Cu⁺_{адс} по реакции (5), а третий – скорость окисления Cu⁺_{адс} по реакции (6).

Упрощенная модель растворения Cu в области предельного тока иллюстрируется рис.1.

Концентрация CuCl₂⁻ достигает насыщения внутри пористого слоя CuCl, поэтому величина потока CuCl₂⁻ внутри пленки равна нулю. Отсюда можно предположить, что все CuCl₂⁻-ионы, регистрируемые на кольце, образуются по реакции с участием CuCl на межфазной границе пленка – раствор.

Градиент концентрации Cl⁻-ионов в пористом слое определяется уравнением молекуллярной диффузии

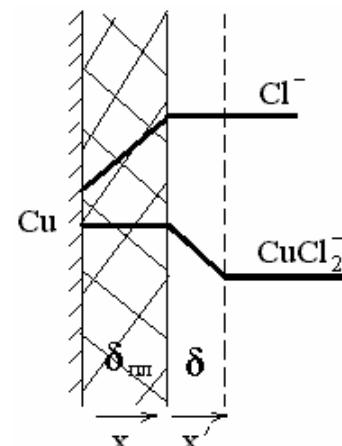


Рис.1. Схематическая диаграмма диффузионных процессов, происходящих в области предельного тока. δ – толщина диффузионного слоя; $\delta_{\text{пл}}$ – толщина фазовой пленки.

$$\frac{dC_2}{dt} = D_2 \cdot \frac{d^2 C_2}{dx^2}, \quad x > \delta_{\text{пл}}, \quad (11)$$

где D_2 – коэффициент диффузии хлорид-ионов.

Начало координаты x лежит на границе $\text{Cu} - \text{CuCl}$. Дифференциальное уравнение (11) подчиняется следующим граничным условиям:

$$x = 0 \quad N_2(0) = \frac{j_1}{F} - K_5 \Theta + K_{-5} \Gamma C_2(0), \quad (12)$$

$$x = \delta_{\text{пл}} \quad C_2(\delta_{\text{пл}}) = C_2, \quad (13)$$

где $N_2(0)$ – поток; $\delta_{\text{пл}}$ – толщина слоя CuCl ; C_2 – объемная концентрация Cl^- -ионов.

Градиент концентрации ионов CuCl_2^- определяется по уравнению конвективной диффузии

$$\frac{dC'_1}{dt} = D'_1 \frac{d^2 C'_1}{dx'^2} - v_x' \frac{dC'_1}{dx'}, \quad x > 0. \quad (14)$$

Начало координаты x' находится на границе раздела $\text{CuCl} - \text{раствор}$, то есть $x' = x - \delta_{\text{пл}}$,

C_1 – концентрация CuCl_2^- в растворе; D'_1 – коэффициент диффузии CuCl_2^- в пределах диффузионного слоя.

Граничными условиями являются

$$x' = 0 \quad N'_1(0) = K_4 C_2(\delta_{\text{пл}}) - K_{-4} C'_1(0), \quad (15)$$

$$x' = \infty \quad C'_1(\infty) = 0. \quad (16)$$

Предлагаемая модель не учитывает эффектов, которые не относятся к молекулярной или конвективной диффузии, таких как, например, миграция в электрическом поле. В модели также приняты следующие упрощения: молекулярная диффузия внутри пористого слоя описывается одним эффективным коэффициентом диффузии; слой CuCl однороден по пористости; все концентрационные изменения происходят в направлении координаты x ; 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 $\text{CuCl}_{\text{адс}}$ может быть определена как

$$\Theta = \frac{K_1 C_2(0) + K_{-5} \Gamma C_2(0)}{K_1 C_2(0) + K_3 + K_5}. \quad (17)$$

Если предположить, что K_6 мала, то Γ равно:

$$\Gamma = \frac{K_5 \Theta}{K_{-5} C_2(0)}. \quad (18)$$

Интегрирование уравнения (11) с учетом граничных условий (12) и (13) и уравнений для расчета Θ и Γ , соответственно (17) и (18), дает выражение для величины $C_2(0)$ в стационарных условиях

$$C_2(0) = \frac{C_2 / K_1}{1 / K_1 + \delta_{\text{пл}} / D_2 - C_2 / K_3}. \quad (19)$$

Подставив выражения для $C_2(0)$ и Θ из уравнений (17) – (19) в уравнение (2) и упростив его, получаем:

$$\frac{j_1}{F} = \frac{C_2}{1 / K_1 + \delta_{\text{пл}} / D_2}. \quad (20)$$

Так как нами было сделано предположение, что ионы CuCl_2^- не образуются на поверхности меди, то разность $K_4 C_2 - K_4 C'_1(0)$ определяет поток CuCl_2^- от медного диска. Этот поток фиксируется как ток кольца при достижении потенциалом величины 0.85 В.

При решении уравнения (14) с учетом граничных условий (15) и (16) мы получаем выражение для потока ионов CuCl_2^- , направленного от диска

$$N'_1(0) = \frac{K_4 C_2 D'_1 / \delta}{D'_1 / \delta + K_{-4}}. \quad (21)$$

Если сделать предположение, что $K_4 \gg D'_1 / \delta$, то тогда прямая зависимости $i_k^{-1} - \omega^{-1/2}$ должна проходить через начало координат, что подтверждается экспериментально (рис.3) (ω – скорость вращения электрода). Следовательно уравнение (9) преобразуется до

$$\frac{K_3 K_1 C_2(0)}{K_1 C_2(0) + K_3} - \frac{D'_1 K_4 C_3}{\delta K_{-4}} = 0. \quad (22)$$

Подстановка уравнений (17) и (18) в уравнение (22) и решение его относительно $\delta_{\text{пл}}$ дает выражение

$$\frac{\delta_{\text{пл}}}{D_2} = \frac{\delta \cdot K_{-4}}{D'_1 K_4} - \frac{1}{K_1}. \quad (23)$$

Уравнение (23) показывает, что толщина пленки не зависит от концентрации Cl^- и должна быть пропорциональна $\omega^{-1/2}$. Это хорошо согласуется с нашими экспериментальными данными (рис.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 (23) в (20), мы получили выражение для предельной плотности тока, включающее рассматриваемые переменные

$$\frac{j_1}{F} = \frac{D'_1 C_2 K_4}{K_{-4}} = \frac{C_2 K_4 \omega^{1/2}}{\tau K_{-4}}, \quad (24)$$

где $\tau = 1.805 D_1^{1-2/3} \cdot v^{1/6}$.

Соответствие данного уравнения кинетике изучаемого процесса в области предельного тока подтверждается экспериментальными данными, представленными на рис.3 и 4.

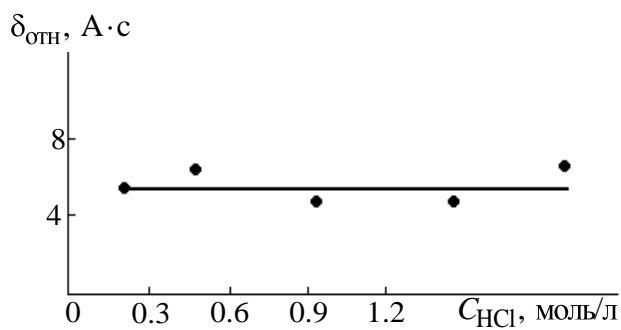


Рис.2. Зависимость относительной толщины пленки CuCl $\delta_{\text{отн}}$ от концентрации HCl при $E = +0.25$ В и $\omega = 24$ об \cdot с $^{-1}$.

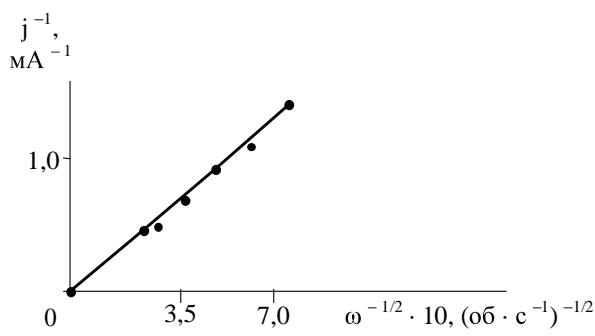


Рис.3. Зависимость $1/j_{\text{пред}}$ от $1/\sqrt{\omega}$ для меди при 0.26 В.

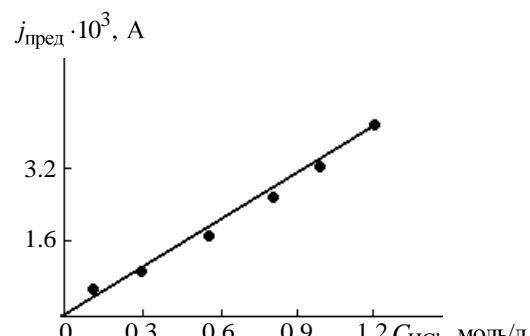


Рис.4. Зависимость $j_{\text{пред}}$ от концентрации HCl при $E = 0.25$ В и $\omega = 24$ об \cdot с $^{-1}$.

В области потенциалов, отвечающих достижению $j_{\text{пред}}$, образуются ионы Cu^{2+} . Их поток, регистрируемый на кольце при $E_k = 0.15$ В, пропорционален $\omega^{-1/2}$. Вклад реакции образования Cu^{2+} в ток диска может быть рассчитан по уравнению (7). Решив систему из

уравнений (7), (17) – (19) и (23), мы получили выражение для тока на кольце за счет регистрации ионов Cu^{2+}

$$\frac{j_2}{F} = \frac{K_6 K_5 K_1 \tau \omega^{-1/2}}{K_{-5} K_4 C_2}. \quad (25)$$

Согласно полученному уравнению, зависимость $j_K - \omega^{-1/2}$ должна иметь положительный наклон, что подтверждается экспериментально.

Метод ВДЭК использовался при исследовании границы медь-раствор при переходе металла в пассивное состояние. Сопоставляя поляризационные кривые, измеренные одновременно на диске и кольце (рис.5), можно отметить, что при небольшой поляризации анода ($\Delta E = 0.004$ В) наблюдается соответствие между токами диска (кривая 1) и кольца (кривая 2).

С ростом поляризации j_d начинает превышать j_k . Нарушение этого соответствия позволяет предположить, что не все 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_{pass} продолжать его поляризовать, то при отключении тока поляризации ток на кольце некоторое время сохраняется. В этом случае количество электричества, расчетанное по формуле

$$Q = \left(j_k - \frac{j_k}{N} \right) \cdot t = \text{const}, \quad (26)$$

где t – 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.5) отвечает области активного анодного растворения Cu , а начало второго совпадает с переходом в пассивное состояние, т.е. нарушение соответствия между токами диска и кольца позволяет судить о начале перехода металла в пассивное состояние.

Таким образом, показано, что анодное растворение меди протекает через формирование адсорбированного слоя CuCl . В области предельного тока интермедиаты $\text{CuCl}_{\text{адс}}$ служат основой для образования пористого кристаллического слоя CuCl . Лимитирующей стадией является диффузия Cl^- -ионов через поры поверхностного слоя.

Литература

1. Алтухов В.К., Маршаков И.К., Воронцов Е.С., Емельянов Д.Е. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1972. Т.15. №11. С.1752-1754.
2. Hibbert D.B., Sugiarto H., Tseung A.C. J.Chem.Soc. Faraday Trans. 1978, Part I. V.74. No.8. P.1973-1980.
3. Brossard R.-L. J. Electrochem. Soc. 1984. V.131. No.8. P.1847-1849.

Поступила в редакцию 15 ноября 2002 г.

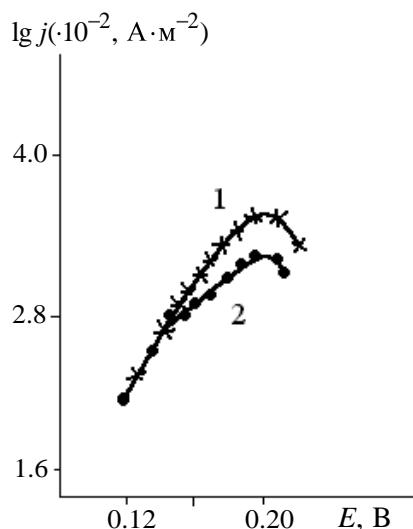


Рис.5. Поляризационные кривые для меди на диске (1) и на кольце (2) в растворе 0.1 моль·л⁻¹ KCl + 0.1 моль·л⁻¹ HCl (pH=2) при $\omega=20$ об·с⁻¹.

Kharkov University Bulletin. 2002. №573. Chemical Series. Issue 9(32). V.I.Larin, E.B.Khobotova, S.V.Pshenichnaya, A.A.Borodkina. The kinetics of copper anodic dissolution in chloride solutions. II. The limiting current region.

The anodic dissolution of Cu in hydrochloric solutions was investigated with the use of RDE, RDER and potentiodynamic method. It was shown that the primary adsorption CuCl_{ads} layer precipitates in the region of limiting current. Then this layer transforms to the porous crystal CuCl layer. In this potential region CuCl_{ads} also can ionize with the formation of Cu^{2+} -ions. The schematic diagram of diffusion processes is given. It was shown that the thickness of formed phase CuCl film does not depend on Cl^- -concentration and is proportional to the $\omega^{-1/2}$. The limitation of Cu dissolution process at the expense of Cl^- -diffusion through the pores of surface layer was proved in limiting current region. The rate of copper passivation by CuCl is estimated according to difference of currents on disk and on ring. The equations of material balance were inferred for the formation and dissolution of CuCl porous layer, intermediates $\text{Cu}_{\text{ads}}^{2+}$, CuCl_{ads} ; for concentration gradient of CuCl_2^- and Cl^- -ions in porous layer; for CuCl_2^- flow from Cu-disk. The equations for determination of values of limiting current and ring current with the registration of Cu^{2+} -ions were substantiated. These equations correspond to limiting current region.