

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРАХ

©2004 В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова



**Ларин Василий Иванович.** Доктор химических наук, профессор, академик АН Высшей Школы Украины, зав. отделом физической химии и электрохимии растворов, директор Научно-исследовательского института химии при Харьковском национальном университете им. В.Н.Каразина. Развил теорию ионизации и электрокристаллизации металлов и сплавов в водных и водно-органических растворах, показал пути управления их свойствами. Разработал и внедрил в производство экологически чистые ресурсосберегающие технологии на предприятиях Украины, России, Белоруссии и Молдавии. Основные научные интересы: кинетика и механизмы электродных процессов на границе металл-раствор, комплексообразование в растворах, изучение температурных эффектов в приэлектродном слое, электрохимическая экология и разработка экологически чистых ресурсосберегающих технологий размерной обработки металлов.



**Хоботова Элина Борисовна.** Доктор химических наук, доцент. Докторская диссертация "Физико-химические закономерности химического и электрохимического растворения меди и ее сплавов в хлоридных растворах" (2003 год). В 1980 году окончила химический факультет Харьковского государственного университета. В настоящее время работает профессором кафедры экологии и химии Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. Исследовала процессы химического и электрохимического растворения меди и ее сплавов, установила их закономерности и каталитический механизм протекания. Приняла участие в разработке ресурсосберегающих экологически чистых технологий. Основные научные интересы: кинетические параметры растворения металлов, процессы модификации пассивирующих слоев, процессы автоколебаний при растворении меди, разработка новых составов травильных растворов

1. СВОЙСТВА И СОСТАВ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu (II), Cu (I), Fe (III), Fe (II) И АММИАЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ.
2. МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ МЕДИ В НЕКОМПЛЕКСНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ.
3. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КОМПЛЕКСНЫХ ЧАСТИЦ НА РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ.
4. МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ МЕДИ.
5. ПАССИВАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕДИ.
6. КОРРОЗИОННЫЕ И АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА СПЛАВАХ МЕДИ.

**Резюме.** Рассмотрены закономерности растворения меди и ее сплавов в хлорид-содержащих растворах различного состава. Показан каталитический механизм процесса, определены формы каталитических и ингибирующих процесс комплексов. Развита теория послышной анодной пассивации меди в хлоридных растворах различной кислотности. Раскрыты механизмы модификации поверхностных соединений на меди под действием различных факторов. Сформулированы принципы интенсификации процессов травления меди, на основе которых разработаны новые составы аммиачных и солянокислых растворов  $\text{CuCl}_2$ . Предложено несколько вариантов регенерации отработанных травильных растворов.



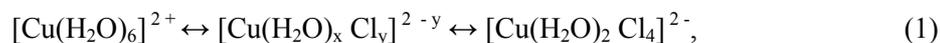
В настоящее время не существует единой теории химического и электрохимического растворения металлов, в том числе и меди, не разработана общая концепция, связывающая процессы, протекающие в жидкой фазе и на поверхности раздела «металл – раствор». Является актуальным дальнейшее развитие теории пассивации, так как при химическом и электрохимическом растворении меди создаются условия для формирования на поверхности твердой фазы из малорастворимых соединений Cu(I) и Cu (II), препятствующих дальнейшему растворению металла.

До настоящего времени являются актуальными вопросы влияния физико - химических факторов на скорость химического растворения металлов и сплавов, не решены вопросы взаимосвязи состава комплексов меди и их реакционной способности (либо каталитической активности) по отношению к процессу растворения меди.

### 1. Свойства и состав хлоридных комплексов Cu (II), Cu (I), Fe (III), Fe (II) и аммиачных комплексов меди.

Формы образующихся хлоридных комплексов Cu (II) изучены во многих работах, среди которых можно назвать [1- 4].

При увеличении концентрации  $\text{CuCl}_2$  в водном растворе образование хлоридных комплексов идет по схеме



где  $y$  обычно меньше 4.

При значительном возрастании концентрации  $\text{HCl}$  в растворе возможны изменения структуры и полимеризация комплексов



Число публикаций, в которых объектом исследования являются высококонцентрированные по иону хлора растворы  $\text{CuCl}_2$ , невелико. В работах [2-4] были определены константы устойчивости хлоридных комплексов Cu (II) в водных растворах при высоком значении ионной силы ( $I = 5 - 6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ). Комплексы  $\text{CuCl}_3^-$  и  $\text{CuCl}_4^{2-}$  являются преобладающими в растворе лишь при концентрации  $\text{Cl}^-$  более  $4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ .

Комплексы  $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ ,  $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  имеют псевдо-октаэдрическую структуру [3], однако в последнем случае оба иона хлора, заняв аксиальное положение, сводят к минимуму свое электростатическое отталкивание. Относительно структуры анионных комплексов Cu (II) существуют аргументы как в пользу квадратно-планарного строения, так и модели тетрагонально-искаженного октаэдра [3].

Константы устойчивости хлоридных комплексов меди (I) на 8 порядков больше, чем меди (II). Возможно формирование разных форм комплексов  $\text{Cu}_i\text{Cl}_j^{i-j}$ , максимальные значения координационных чисел, соответственно, 5 и 9



Однако это не исключает возможности образования гомоядерных комплексов другого состава, например,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_4^{2-}$  или  $\text{Cu}_3\text{Cl}_6^{3-}$ . В своей структуре они имеют хлоридные мостики и тетраэдрическое окружение меди. Кроме хлоридных комплексов Cu(I) в растворе могут образовываться бромидные, йодидные и смешанные галогенидные комплексы типа  $\text{CuBr}_j^{1-j}$ ,  $\text{CuI}_j^{1-j}$ ,  $\text{CuICl}^-$ ,  $\text{CuIBr}^-$  [1].

В растворе хлорида железа (III) наиболее устойчивыми комплексами являются  $\text{FeCl}_2^+$ , менее стабильны  $\text{FeCl}^{2+}$  и совсем малая устойчивость у нейтральных и анионных комплексов, соответственно,  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{FeCl}_4^-$ . Для удобства написания в трех первых случаях молекулы воды опущены, хотя координационное число Fe (III) равно 6, и данный ион образует октаэдрические комплексы [5].

Аммиачные комплексы Cu(II) являются достаточно прочными, поэтому доля хлоридных комплексов меди в медно-аммиачных растворах ничтожно мала. В литературе отсутствуют сведения о формировании смешанных аммиачно-хлоридных комплексов меди. С медью (II) аммиак образует аквааммины общей формулы  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{2+}$ . Относительно величины  $n$  в литературе нет единства. В большинстве работ подчеркивается, что  $n$  имеет значение 4 и мак-

симально 5, то есть может образовываться пентааммин меди (II)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ . В работе [6] однако предполагается возможность существования комплексов  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ , если соотношение количества молекул  $\text{NH}_3$ , приходящихся на один ион меди, будет превышать 10. Анионы электролита во многом определяют максимальную координацию аммиака. Для двухосновных или хелатных групп (например, сульфата и оксалата) значение  $n=5$  будет максимальным. Так как ионы хлора не относятся к подобным лигандам, то можно предположить, что координация шести молекул аммиака осуществима. Структура акваамминов меди (II) октаэдрическая. Причем установлено [7], что молекулы  $\text{NH}_3$  занимают преимущественно экваториальные положения.

Аммиачные комплексы меди (I) более устойчивы, чем меди (II). Комплексы Cu (I) очень трудно перестраиваются от линейной структуры до структуры с четырьмя валентными связями.

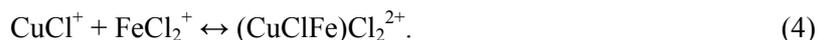
Перенос электрона в жидкой фазе между комплексами металлов затруднен из-за того, что для любых центральных частиц, отличающихся на единицу заряда, взаимодействие с окружением будет достаточно различным, так что будут получаться неравные значения энергии при переносе электрона. Любая геометрическая перестройка, сопровождающаяся изменением степени окисления, внесет значительный вклад в энергетiku активации процессов переноса электрона. Чаще всего скорость обменной реакции зависит от подвижности лигандов в комплексе и их способности принимать «продуктоподобную» конфигурацию. Обычно анионы влияют на скорость реакции между катионами через образование мостиков, если имеются лабильные формы комплексов. В этом случае, если мостиком является одноатомный ион ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ), то образуется трехцентровая молекулярная орбиталь, которая состоит из атомных орбиталей ионов металлов и мостика. Вероятность переноса электрона в пределах одной молекулярной орбитали больше, чем между изолированными атомными орбиталями окислителя и восстановителя.

Кроме того, присутствие анионов должно способствовать более легкому сближению двух металлоионов. Оно будет более эффективно, если отрицательный ион находится между двумя катионами в переходном состоянии. Процессы переноса электрона в системах  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , а также общие аспекты этого вопроса освещены в ранних работах [8, 9]. Константы обмена  $\text{Fe}^{2+}/\text{FeHal}^{2+}$  следуют в ряду  $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$ , в таком же порядке увеличивается прочность мостиков  $\text{Fe}^{2+} - \text{Hal} - \text{Fe}^{3+}$ , и уменьшается способность аниона переносить электрон и претерпевать гомолитический разрыв связи [10]. Этот порядок влияния ионов галогена противоположен так называемому «нормальному» порядку, когда скорость восстановления комплексов возрастает с увеличением размера иона галогена [11].

Окислительно-восстановительные реакции в системе  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  могут протекать по нескольким параллельным путям, в каждом из которых изменение конфигурации и перенос электрона протекают в последовательных стадиях. Для данной системы существуют очень высокие энергетические барьеры, так как медь (II) обычно имеет координационное число 6, а Cu (I) – 4 (или меньше). Комплексы для выполнения каталитических функций должны быть достаточно лабильными. Каталитическое действие металлокомплекса определяется не только видом лигандов, но и их количеством во внутренней координационной сфере. Чаще всего катализ наблюдается при образовании галогенидных комплексов Cu(II) и Fe(III), однако роль  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  - ионов как активаторов различна. Так, в работе [12] показано, что изучаемая реакция ускоряется при замене  $\text{Cl}^-$  на  $\text{Br}^-$  и при насыщении координационной сферы Fe(III) галогенид-ионами. Для каталитических комплексов меди авторы [13, 14] показали, что степень увеличения общей скорости процесса определяется формой галогенидного [13] или аммиачного [14] комплекса меди (II) в системе.

Во многих окислительно-восстановительных реакциях обмен электрона происходит через образование неустойчивых поляядерных комплексов, распадающихся сразу же после акта передачи электрона. Преимущественной формой гетероядерного хлоридного комплекса Cu (II) и (I) является комплекс  $\text{Cu}_2\text{Cl}_5^{2-}$ , имеющий симметричную форму с хлоридным мостиком. Электронно-обменное взаимодействие более вероятно для симметричных форм, чем для комплексов с более низкой симметрией. Авторами [15] показано, что возможно усиление действия комплексов Cu (II) и Fe (III) как катализаторов при их совместном присутствии в растворе, в солянокислом растворе возможно образование гетероядерного комплекса  $(\text{CuClFe})\text{Cl}_{j-1}^{5-j}$  и найдено значение константы устойчивости  $\beta=10$ . Наличие синергизма авторы объясняют перераспреде-

лением электронной плотности в переходном состоянии, то есть комплексе  $(\text{CuClFe})\text{Cl}_{j-1}^{5-j}$ . Основным его видом является  $(\text{CuClFe})\text{Cl}_2^{2+}$ , образующийся по реакции



В присутствии ионов, обладающих переменной валентностью, катализ осуществляется за счет непрерывных переходов катализатора из одной степени окисления в другую и обратно. Влияние подобных металлоионов на скорость растворения металлов изучено мало. При растворении ряда металлов решающим этапом является их деполаризация, то есть отвод электронов с поверхности металла. Другие стадии (например, комплексообразование), в основном идут быстро, без кинетических осложнений. Действие кислорода, воспринимающего электрон, сопровождается кинетическими трудностями, но ионы металлов с переменной валентностью, изменяя ее, могут существенно облегчить процесс деполаризации. Такими ионами являются ионы  $\text{Cu}^+$ .

## 2. Механизм каталитического растворения меди в некомплексных электролитах.

Автокаталитический механизм ионизации меди подробно изучен в работах В.В. Лосева и А.И. Молодова [16, 17]. Если металл ионизируется стадийно, например,  $\text{Cu}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Fe}$ , то осуществляется каталитический механизм растворения, заключающийся в следующих стадиях



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



Таким образом, катализатором выступают ионы  $\text{Cu}^{2+}$ .

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

В рассмотренных работах создавались специальные условия, при которых комплексообразование ионов  $\text{Cu}^{2+}$  сводится к минимуму. Однако при включении ионов меди в комплексы их каталитическое действие сохраняется. В аммиачных растворах медь легче меняет свою валентность, чем, например, в сульфатных, комплекс  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  легко воспринимает электрон и облегчает деполаризацию металла.

Растворение меди в растворах  $\text{CuCl}_2$  протекает по реакции первого порядка относительно суммы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{CuCl}^+$  с энергией активации 37,5 [18] или 32 кДж·моль<sup>-1</sup> [19]. Скорость растворения меди растет с концентрацией  $\text{HCl}$  лишь до 1,5 моль·л<sup>-1</sup>, она также увеличивается в присутствии  $\text{CuCl}_2$  и ионов хлора (добавка  $\text{NaCl}$ ). Кроме того, введение  $\text{CuCl}_2$  ликвидирует индукционный период в процессе растворения. Показано [18], что на поверхности меди формируется слой  $\text{CuCl}$  по реакции



Количество образующейся пленки  $\text{CuCl}$  в пересчете на равномерное покрытие поверхности достигает 2000 монослоев, однако, результаты работы [20, 21] показывают, что она распределена по поверхности неравномерно, в виде отдельных доменов.

Процесс растворения меди в концентрированных растворах  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{FeCl}_3$  протекает по электрохимическому механизму и состоит из сопряженных стадий: анодной – окисления меди с конечным образованием комплексных ионов  $\text{CuCl}_3^{2-}$  и катодной – восстановления ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  до, соответственно,  $\text{Fe}^{2+}$ , либо  $\text{Cu}^+$  в виде  $\text{CuCl}_3^{2-}$ . Интермедиаты  $\text{CuCl}_3^{2-}$  постепенно окисляются до комплексных ионов  $\text{Cu}$  (II). Растворение меди в растворах  $\text{CuCl}_2$  и (или)  $\text{FeCl}_3$  протекает с диффузионным катодным контролем.

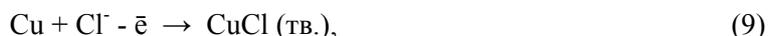
В противовес выше рассмотренному мнению, согласно которому общая скорость процесса растворения меди в растворах  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{FeCl}_3$  определяется скоростью удаления  $\text{CuCl}$ , существует мнение [22] об ограничивающей роли реакции регенерирования катализатора. Данная реак-

ция осуществляется в растворе при окислении кислородом хлоридных комплексов Cu (I). Аналогично солянокислым средам скорость определяющей реакцией процесса автокаталитического растворения меди в аммиачных растворах является реакция восстановления  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  до  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  [23].

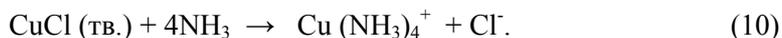
При всей ценности исследований [20, 21] все же необходимо отметить их ограниченность только изучением процессов фазообразования на поверхности меди. Авторы не пытались связать наблюдаемые изменения скорости ионизации меди с процессами комплексообразования ионов Cu (II) и Fe (III) в растворе. В литературе ограничены данные о влиянии вида комплексных частиц Fe (III) на растворение меди. В исследовании [24] был определен оптимум концентрации раствора  $\text{FeCl}_3$ , соответствующий максимальной скорости растворения меди, наличие которого связано с устанавливающимся соотношением комплексных частиц, расположенных в ряду увеличения их активности по отношению к ионизации меди следующим образом  $\text{Fe}^{3+} < \text{FeOH}^{2+} < \text{FeCl}_2^+ < \text{FeCl}^{2+}$ , при условии, что молекулы  $\text{FeCl}_3$  неактивны.

### 3. Влияние состава комплексных частиц на растворение меди.

Влияние состава комплексов меди (II) и железа (III) на растворение меди изучено в работах [25-33]. Были проведены многочисленные расчеты распределительных диаграмм комплексов Cu (II) с использованием значений констант устойчивости комплексов в растворах с высокой ионной силой. Сравнение величин скорости ионизации меди с данными по количественному содержанию аммиачных комплексов Cu (II) показало, что ускорение процесса достигается при наличии в растворе каталитических смешанных аква-аммиачных комплексов  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ . Ингибирующие свойства отмечены у гидроксо-комплексов  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$  и  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ . Исходя из этого, механизм растворения меди в реальных растворах, содержащих ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  и аммиак, может быть представлен несколько иными реакциями, чем (5-7). Стадия (5) в щелочных растворах в присутствии ионов  $\text{Cl}^-$  осложнена образованием  $\text{CuCl}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$



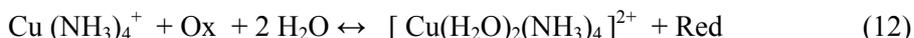
однако стойкого пассивирования не происходит, так как скорости растворения  $\text{CuCl}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  в избытке свободного аммиака велики



Комплексные ионы  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  восстанавливаются вблизи поверхности электрода:



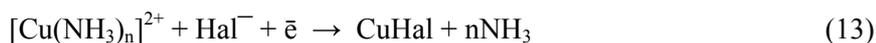
В тонком слое у поверхности электрода встречаются два потока: ионы  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^+$  движутся от поверхности электрода, а поток окислителя - к поверхности меди. Реакция



протекает быстро внутри диффузионной зоны, не достигая поверхности металла. Частичная замена ионов хлора на  $\text{Br}^-$  или  $\text{I}^-$ -ионы приводит к возрастанию скорости травления меди. Это связано, во-первых, с величиной константы скорости обмена электроном (11), зависящей от природы лигандов в комплексах меди. Согласно спектроскопическому ряду анионы располагаются следующим образом  $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ . Увеличение электронодонорных свойств лигандов в данном ряду приводит к уменьшению эффективного заряда на ионе меди (II), и, как следствие, лабильности внутренней координационной сферы, что увеличивает скорость электронного переноса, т.е. стадии (11). Концентрация галогенидных комплексов меди в исследуемых растворах ничтожно мала. Внедрение ионов  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$  в аммиачные комплексы не происходит. Последнее доказано проведением сравнительных потенциометрических исследований с бромид- и йодид- селективными электродами. Отсюда можно сделать заключение, что передача электрона между Cu (II) и Cu (I) в присутствии  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ -ионов относится к внутреннему переносу электрона в короткоживущем биядерном комплексе Cu (II) и Cu (I) с галогенидным мостиком. В присутствии  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ -ионов может происходить ускорение координирования Cu

(II) и Cu (I) в гетероядерный комплекс. По увеличению  $\pi$ -транс-активности галогенид-ионы располагаются в ряд  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ . Таким образом, ионы  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ , входя во внутреннюю координационную сферу обоих ионов могут оказывать большее влияние при замещении определенного лиганда в ходе образования промежуточного комплекса. Лабильные комплексы с непрочными связями обычно оказывают больший каталитический эффект. Исходя из вышесказанного, ингибирующее действие  $\text{OH}^-$ -ионов можно объяснить их слабыми электродонорными свойствами и, следовательно, замедлением реакции (11), а также упрочнением их связи с центральным металло-ионом и снижением способности комплекса к замене лигандов.

Кроме того, величина скорости растворения меди во многом определяется растворимостью пассивирующих поверхностных галоидных соединений меди (I), образующихся по реакции

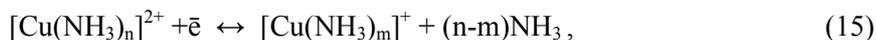


при уменьшении концентрации аммиака в приэлектродном пространстве.

Окислительно-восстановительный потенциал реакции (13) можно рассчитать по уравнению

$$E = E'_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}} \cdot a_{\text{Hal}^-}}{a_{\text{NH}_3}^n} \quad (14)$$

Если реакцию (13) представить в виде суммы последовательных стадий



то член  $E'_0$  приобретет значение

$$E'_0 = E_0 + \frac{2.3RT}{F} \left( \text{pK}_{\text{CuHal}} - \text{pK}_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_m]^+} \right) \quad (18)$$

Увеличение  $\text{pK}_{\text{CuHal}}$  в ряду  $\text{CuCl} < \text{CuBr} < \text{CuI}$  приводит к росту окислительно-восстановительного потенциала, что может объяснить рост скорости растворения и емкости растворов по меди при введении в раствор добавок  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ -ионов в начальной стадии растворения. Однако, по мере уменьшения концентрации аммиака в растворе формируются низшие аминоккомплексы Cu (II), что обуславливает повышение окислительно – восстановительного потенциала, так как с уменьшением закомплексованности меди (II) ее способность восстанавливаться до меди (I) возрастает. Таким образом, увеличение окислительно-восстановительного потенциала при высокой концентрации  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ -ионов служит причиной быстрого и резкого уменьшения скорости растворения меди.

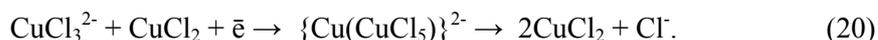
Для кислых медно-хлоридных растворов каталитическая активность по отношению к процессу растворения меди проявляется у комплексов  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$  и, в меньшей степени, для  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^-$ , что показано в работах [26, 27, 32]. В концентрированных по ионам хлора растворах скорость растворения резко падает, несмотря на отсутствие пассивации за счет  $\text{CuCl}$ . Это связано с увеличением концентрации анионных комплексов  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ . Аналогичный эффект наблюдается и в области малых концентраций ионов хлора. Медно-хлоридные комплексы можно расположить в ряд по увеличению их способности ускорять процесс ионизации меди  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-} \ll [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^- < [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ .

Каталитическая активность падает с ростом насыщения комплекса хлорид-ионами. В данном случае он не может вызывать необходимых изменений при участии в последующих реакциях. Ионы хлора удовлетворяют эмпирическому правилу, согласно которому лучшими активаторами являются лиганды, образующие лабильные, не очень прочные комплексы с катализатором. В данном случае наиболее облегчен перенос электрона. По классификации, предложенной П.Р. Бончевым и К.Б. Яцимирским, катализ в данной системе относится к нетипичному случаю. Ион хлора выполняет две роли. Во-первых, связывает ионы Cu (II) в активную катали-

тическую форму  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ , во-вторых, участвует в образовании промежуточного комплекса катализатора и субстрата - меди (I) в виде "мостикового" лиганда, то есть на разных стадиях реакции действует по различным механизмам. Многостадийная схема ионизации меди в кислом хлоридном растворе предложена в работах [26, 32]. За стадией (9) следует растворение  $\text{CuCl}$  с образованием анионного комплекса



Процесс передачи электрона происходит путем образования двуядерного хлоридного комплекса по схеме



Комплекс  $\{\text{Cu}(\text{CuCl}_5)\}^{2-}$  выполняет роль промежуточного активированного комплекса, в котором осуществляется быстрый перенос электрона. Отсутствие у высших анионных комплексов  $\text{Cu}$  (II) каталитической активности объясняется нехваткой свободных мест в их внутренней координационной сфере, необходимых для вхождения частиц меди (I), участвующих в электронном обмене.

Таким образом, чтобы интенсифицировать ионизацию меди в растворах хлорида меди (II) необходимо создать условия, наиболее благоприятные для формирования в жидкой фазе каталитически активных комплексов. Одним из таких путей является применение смешанных водно-органических растворителей. Для кислых растворов  $\text{CuCl}_2$  подбор органического компонента осуществлялся по нескольким параметрам [32, 34]. Во-первых, органическое вещество не должно разрушать каталитические хлоридные комплексы. Во-вторых, органический растворитель должен способствовать формированию в растворе высших хлоридных комплексов меди (II), тогда в смешанных водно-органических растворах возрастает вероятность образования фрагментов аква- или органических комплексов меди (II) с двумя хлорид-ионами. Количественной характеристикой такого отношения органического растворителя к металлокомплексам является донорное число  $\text{DN}_{\text{SbCl}_5} = -\Delta H_{\text{дSbCl}_5}$ . Присутствие в растворе органического вещества

с высоким донорным числом ( $\sim 40 - 50$ ) вызывает формирование высших хлоридных комплексов меди (II), не обладающих каталитическим действием, в результате чего скорость растворения меди уменьшается уже при невысокой его концентрации.

Из серии изученных [32, 34] органических веществ наилучшие результаты были получены для ацетона ( $\text{DN} = 17,0$ ) и ацетонитрила ( $\text{DN} = 14,1$ ). Для них зарегистрировано наибольшее ускорение реакции растворения меди. В присутствии данных веществ упрочняется связь между медью (II) и ионами хлора в комплексах  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}\text{Cl}_n]^{2-n}$ . Для данных растворителей характерно существенное увеличение скорости растворения меди в обширной области их концентраций за счет формирования в растворе каталитически-активных комплексов  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{CuCl}_3^-$ , о чем свидетельствует сравнение соответствующих распределительных диаграмм. В водно-органических растворах уменьшается предел концентраций ионов хлора, при котором снижается доля катализатора и увеличивается число некаталитических комплексов. На основе исследований [32, 34] подобраны новые составы водно-органических травильных растворов [35, 36].

Скорость растворения меди, ее равномерность и емкость по меди во многом определяются присутствием в кислых и аммиачных растворах  $\text{CuCl}_2$  органических аминов. В работе [37] изучено влияние метил-(МА), диметил-(ДМА), триметиламина (ТМА) и диэтиламина (ДЭА) на процесс растворения меди. По активности в отношении увеличения скорости растворения их можно выстроить в ряд  $\text{ТМА} < \text{ДМА} < \text{МА}$ . Амины являются электродонорными лигандами, поэтому образование комплексов с  $\text{Cu}(\text{II})$  приводит к существенному снижению эффективного заряда центрального иона, что способствует лабилизации внутренней координационной сферы и увеличению скорости электронного переноса  $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$  – лимитирующей стадии растворения меди. Точной корреляции с донорными свойствами не наблюдается в силу стерических затруднений (это особенно касается ТМА). С ростом концентрации амина большее число его молекул входит во внутреннюю координационную сферу комплекса, что также препятствует переносу электрона и замедляет травление.

Дополнительное введение в растворы  $\text{CuCl}_2$  ионов брома и йода несколько меняет ситуацию. В хлоридсодержащем растворе действие аминов различается больше, чем в растворе с

добавкой ионов брома, где оно нивелируется. Для бромидсодержащих растворов величина скорости и емкости растворов выше, скорость растворения практически не изменяется вплоть до момента выпадения в осадок малорастворимых соединений меди (I). Для аммиачных растворов  $\text{CuCl}_2$  лучшие показатели процесса растворения были зарегистрированы при введении ДЭА. В работе [38] подобрано оптимальное соотношение компонентов  $\text{Br}^-$  и ДЭА с позиций интенсификации процесса растворения меди.

При совместном присутствии в хлоридном растворе ионов Fe (III) и Cu (II) возможно формирование смешанных комплексов типа  $(\text{CuClFe})\text{Cl}_{j-1}^{2-j}$ . В работе [39] с целью определения

влияния подобного комплексообразования на скорость ионизации меди было изучено комплексообразование ионов Fe (III) в железо-хлоридном и железо-меднохлоридном растворах. Использовали метод ЭПР, позволяющий определять степень локализации неспаренного электрона на центральном атоме. С увеличением концентрации  $\text{FeCl}_3$  интенсивность линий спектра уменьшается, что можно объяснить димеризацией комплексов Fe (III). Индивидуальный спектр ЭПР раствора  $\text{CuCl}_2$  наблюдается в виде синглетной линии с g-фактором 2.1720 и шириной  $\approx 130$  Гс. При введении в растворы хлорида меди (II) ионов Fe (III) форма спектра ЭПР резко изменяется: он становится более асимметричным, проявляется анизотропия g-фактора, то есть неравномерность изменения магнитных свойств Cu (II) по осям октаэдра, в данном случае сильно искаженного. В ближайшем окружении Cu (II) положения становятся неэквивалентными, чему соответствует параметр анизотропии  $\delta=3$ . Кроме того, линии спектра значительно уширяются, что свидетельствует о вхождении в координационную сферу иона Cu (II) других ионов, не только  $\text{Cl}^-$  и о наличии между ними обменных взаимодействий неспаренными электронами.

С ростом относительной концентрации Fe (III) интенсивность спектров ЭПР заметно падает (табл. 1), что связано с образованием большого числа смешанных медно-железных комплексов. Уменьшение g-фактора свидетельствует об увеличении спиновой плотности на ионе меди (II).

При увеличении концентрации ионов хлора значительно уменьшается интенсивность спектра и g-фактор Cu (II). Это свидетельствует об образовании комплексов Cu (II) – Fe (III) с большим числом  $\text{Cl}^-$ -лигандов, обладающих меньшими парамагнитными свойствами, и о снижении числа неспаренных электронов на меди (II), ее эффективный заряд уменьшается. Однако, снижение спиновой плотности на центральном ионе меди (II) может происходить не только по причине переноса электронной плотности от лигандов, но и в результате подобного переноса от Fe (III). Об этом свидетельствует уменьшение g-фактора с возрастанием концентрации Fe (III) в условиях равного содержания ионов хлора. Гетерокомплекс Cu (II) – Fe (III) обладает значительно меньшими парамагнитными свойствами по сравнению с ионами Cu (II). Определена константа устойчивости комплекса  $\text{CuFeCl}_5$ :  $K = 23$ . Комплексы состава  $\text{CuFeCl}_4^+$  и  $\text{CuFeCl}_3^{2+}$  также присутствуют в растворе, но в пренебрежимо малых количествах.

**Таблица 1.** Основные характеристики спектров ЭПР растворов  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{FeCl}_3$

| № | Концентрация, моль/л<br>$\text{CuCl}_2$ ; $\text{FeCl}_3$ ; $\text{NaCl}$ | Относительная интенсивность | g-фактор | Ширина линии, Гс |
|---|---|-----------------------------|----------|------------------|
| 1 | 0.5; 0; 0   | 1.0                         | 2.172    | 130              |
| 2 | 0.5; 0.5; 2.5   | 0.230                       | 2.109    | $\sim 1000$      |
| 3 | 0.5; 0.5; 0   | 0.330                       | 2.1525   | $\sim 1000$      |
| 4 | 1.0; 1.0; 0   | 0.326                       | 2.102    | $\sim 1000$      |
| 5 | 0.75; 1.0; 0.5  | 0.192                       | 2.096    | 800-1000         |
| 6 | 0.5; 1.0; 1.0   | 0.049                       | 2.089    | $> 1000$         |

Зарегистрировано существенное повышение скорости ионизации меди в присутствии в растворе комплексов  $\text{CuFeCl}_5$ . Как известно, именно реальный эффективный заряд металла ( $q$ ) в комплексе, а не формальная степень окисления, является определяющим фактором каталитической активности металла. Уменьшение  $q$  и перераспределение электронной плотности повышает каталитическую активность включенной в комплекс  $\text{Cu}$  (II).

#### 4. Механизм электрохимического растворения меди.

Электрохимическое растворение меди протекает стадийно. С варьированием определенных параметров 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 [40]. Относительно состава образующихся комплексов  $\text{Cu}$  (I) в литературе нет единого мнения. Определить координационное число  $n$   $\text{Cl}^-$  - ионов можно по отношению (при  $E = \text{const}$ ) [11]

$$n = d(\lg j_{t=0}) / d(\lg [\text{Cl}^-]_0), \quad (21)$$

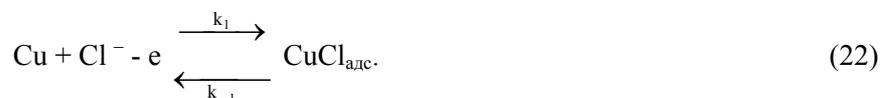
где  $[\text{Cl}^-]_0$  - концентрация  $\text{Cl}^-$  у поверхности меди;

$j_{t=0}$  – плотность анодного тока в момент задания потенциала.

Для хлоридных и бромидных комплексов  $\text{Cu}$ (I) наиболее часто встречается координационное число 2 или 3 [41].

Авторы работы [40] представляют анодный механизм ионизации меди, включающим первую основную стадию – формирование малорастворимого слоя  $\text{CuCl}$ , который затем растворяется в избытке  $\text{Cl}^-$  - ионов с образованием растворимых комплексов  $\text{Cu}$  (I). С увеличением анодного потенциала медного электрода протекает вторая ступень окисления меди до ионов  $\text{Cu}^{2+}$  [41]. Лимитирующей стадией процесса является диффузия ионов  $\text{CuCl}_2^-$  или  $\text{CuCl}_3^{2-}$  к поверхности электрода, вызывающая появление предельного тока диффузии. Кинетическое описание системы медь – растворы  $\text{CuCl}_2$  также может внести дополнительные сведения об изучаемом процессе. Путем упрощения подхода к рассмотрению столь сложной многоступенчатой реакции с точки зрения формальной кинетики авторами [42] был установлен первый порядок по  $\text{Cu}$  (II). Энергия активации имеет невысокое значение  $22.8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , свидетельствующее о диффузионном лимитировании процесса. На концентрационную природу поляризации указывает значение эффективной энергии активации процесса растворения  $\text{CuCl}$  в концентрированных хлоридных электролитах:  $28.3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  [43]. Уменьшение энергии активации до  $17.1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  [43] при увеличении анодной поляризации и снижении концентрации ионов хлора позволяет сделать предположение о решающей роли устойчивых анионных комплексов  $\text{Cu}$  (I) в лимитирующей стадии реакции.

В работах [44, 45] изучен механизм электрохимического растворения меди в кислых хлоридсодержащих растворах в области активного растворения и предельного тока. В области активного растворения начальную стадию электроадсорбции можно выразить как



Скорость электрохимической реакции определяется по уравнению

$$\frac{j_1}{F} = k_1 C_2(0) \cdot (1 - \Theta) - k_{-1} \Theta, \quad (23)$$

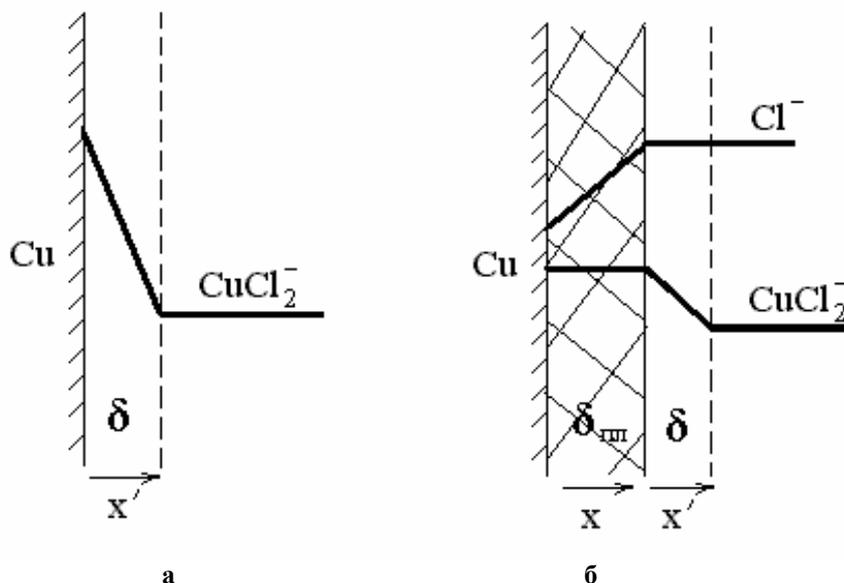
где  $\Theta$  – доля площади поверхности медного электрода, покрытая адсорбционным слоем  $\text{CuCl}_{\text{адс}}$ ;  $C_2(0)$  – концентрация  $\text{Cl}^-$  -ионов у поверхности меди. Константы скорости электрохимических реакций  $k_1$  и  $k_{-1}$  зависят от величины анодного потенциала.

Так как адсорбционный слой  $\text{CuCl}$  растворяется в избытке  $\text{Cl}^-$  -лигандов с образованием анионных комплексов, то скорость образования  $\text{CuCl}_{\text{адс}}$  в итоге определяется по уравнению материального баланса

$$\frac{d\Theta}{dt} = \frac{j_1}{F} - k_2 C_2(0)\Theta + k_{-2} C_1(0), \quad (24)$$

где  $C_1(0)$  – концентрация  $\text{CuCl}_2^-$  в слое раствора у поверхности электрода.

Упрощенная модель процессов переноса, происходящих при активном растворении меди, приведена на рис. 1(а). Концентрационный градиент  $\text{CuCl}_2^-$  определяется конвективной диффузией.



**Рис. 1.** Схематическая диаграмма диффузионных процессов, происходящих в области: а – активного растворения меди; б – предельного тока.  $\delta$  – толщина диффузионного слоя;  $\delta_{пл}$  – толщина фазовой пленки.

Если предположить, что  $\Theta$  достаточно мала, тогда  $1-\Theta \approx 1$ . Концентрационный градиент  $\text{Cl}^-$  ионов практически исчезает, то есть  $C_2(0) = C_2$ , где  $C_2$  – концентрация  $\text{Cl}^-$  -ионов в объеме раствора. Тогда уравнение (23) можно преобразовать до

$$\frac{j_1}{F} = k_1 C_2 - k_{-1} \Theta. \quad (25)$$

Уравнение, описывающее кинетику растворения меди при активном растворении, следующее

$$\frac{F}{j} = \frac{1}{k_1 C_2} + \frac{k_{-1}}{k_1 k_2 C_2^2} + \frac{k_{-1} k_{-2}}{k_1 k_2 C_2^2} \cdot \frac{\delta}{D_1'}, \quad (26)$$

где  $\delta = 1.805 D_1'^{1/3} \cdot \nu^{1/6} \cdot \omega^{-1/2}$  – толщина диффузионного слоя на ВДЭК.

Так как  $k_1 = k_1' \exp\left\{-\left(1-\alpha\right) \cdot \frac{FE}{RT}\right\}$ , то уравнение (26) можно преобразовать до

$$\frac{F}{j} = \frac{1}{k_1' C_2 \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right)} + \frac{k_{-1}'}{k_1' k_2 C_2^2 \exp\left(\frac{FE}{RT}\right)} + \frac{k_{-1}' k_{-2} t \omega^{-1/2}}{k_1' k_2 C_2^2 \exp\left(\frac{FE}{RT}\right)}, \quad (27)$$

где  $t = 1.805 D_1'^{-2/3} \cdot \nu^{1/6}$ ;  $\nu$  – вязкость раствора;  $\alpha = \frac{d \ln j_k}{d \eta} \cdot \frac{RT}{nF}$ .

В области предельного тока недостаточный подвод  $\text{Cl}^-$  -ионов к поверхности меди не обеспечивает образования анионных комплексов  $\text{CuCl}_2^-$ . Образующийся  $\text{CuCl}$  имеет низкую растворимость и осаждается в виде пористой кристаллической фазы на меди. Этому предшествует адсорбция частиц  $\text{CuCl}$ . При этом уравнение (23) преобразуется до

$$\frac{j_1}{F} = k_1 C_2(0) \cdot (1 - \Theta) \quad (28)$$

Вслед за адсорбцией CuCl следует его осаждение в виде более толстого слоя. Пористый слой может растворяться за счет образования анионных комплексов и ионизации до  $\text{Cu}^{2+}$ . При этом скорость электрохимической реакции равна

$$\frac{j_2}{F} = k_6 \Gamma \quad (29)$$

где  $\Gamma$  – доля площади поверхности меди, покрытая  $\text{Cu}^+_{\text{адс}}$ .

Скорость образования  $\text{CuCl}_{\text{адс}}$  подчиняется материальному балансу

$$\frac{d\Theta}{dt} = \frac{j_1}{F} - k_3 \Theta - k_5 \Theta + k_{-5} \Gamma C_2(0) \quad (30)$$

а формирование и растворение пористого слоя задается материальным балансом

$$\rho_{\text{CuCl}}(1 - \varepsilon) \frac{d\delta_{\text{пл}}}{dt} = k_3 \Theta - k_4 C_{\text{в}} + k_{-4} C_1'(0) \quad (31)$$

где  $\varepsilon$  – пористость;  $\rho_{\text{CuCl}}$  – молярная плотность кристаллического слоя CuCl. Первый член правой части выражения (31) 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  $\text{Cu}^+_{\text{адс}}$  представляет

$$\frac{d\Gamma}{dt} = k_5 \Theta - k_{-5} \Gamma C_2 - k_6 \Gamma \quad (32)$$

Упрощенная модель растворения Cu в области предельного тока иллюстрируется рис. 1(б). Концентрация  $\text{CuCl}_2^-$  достигает насыщения внутри пор слоя CuCl, поэтому величина потока  $\text{CuCl}_2^-$  внутри пленки равна нулю или  $N_1(\delta_{\text{пл}}) = 0$ . Градиент концентрации  $\text{Cl}^-$ -ионов в пористом слое определяется уравнением молекулярной диффузии, а градиент концентрации ионов  $\text{CuCl}_2^-$  определяется по уравнению конвективной диффузии.

Так как в области предельного тока образуется мало частиц  $\text{CuCl}_2^-$ , концентрация интермедиата  $\text{CuCl}_{\text{адс}}$  может быть определена как

$$\Theta = \frac{k_1 C_2(0) + k_{-5} \Gamma C_2(0)}{k_1 C_2(0) + k_3 + k_5} \quad (33)$$

Если предположить, что  $k_6$  мала, то  $\Gamma$  равно

$$\Gamma = \frac{k_5 \Theta}{k_{-5} C_2(0)} \quad (34)$$

Толщина пленки CuCl  $\delta_{\text{пл}}$  описывается выражением

$$\frac{\delta_{\text{пл}}}{D_2} = \frac{\delta \cdot k_{-4}}{D_1' k_4} - \frac{1}{k_1} \quad (35)$$

Уравнение (35) показывает, что толщина пленки не зависит от концентрации  $\text{Cl}^-$  и должна быть пропорциональна  $\omega^{-1/2}$ .

Выражение для предельной плотности тока, включающее рассматриваемые переменные, будет следующим

$$\frac{j_1}{F} = \frac{D_1' C_2 k_4}{k_{-4}} = \frac{C_2 k_4 \omega^{1/2}}{\tau k_{-4}} \quad (36)$$

Ток на кольце за счет регистрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  определяется по уравнению

$$\frac{j_2}{F} = \frac{k_6 k_3 k_1 \tau \omega^{-1/2}}{k_{-5} k_4 C_2} \quad (37)$$

Таким образом, в работах [44, 45] показано, что анодное растворение меди протекает через формирование адсорбированного слоя  $\text{CuCl}$ . В области активного растворения интермедиаты  $\text{CuCl}_{\text{адс}}$  реагируют с  $\text{Cl}^-$  -ионами с образованием анионных комплексов  $\text{CuCl}_2^-$ . Скорость определяющими стадиями являются как сама реакция, так и массоперенос  $\text{CuCl}_2^-$  от поверхности меди. В области предельного тока интермедиаты  $\text{CuCl}_{\text{адс}}$  служат основой для образования пористого кристаллического слоя  $\text{CuCl}$ . Лимитирующей стадией является диффузия  $\text{Cl}^-$  - ионов через поры поверхностного слоя.

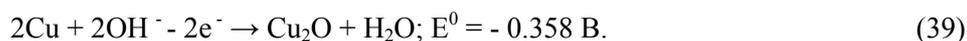
Анодная ионизация меди в щелочных растворах достаточно сложная, включающая появление растворимых и нерастворимых частиц  $\text{Cu}$  (I) и  $\text{Cu}$  (II). Большинство из предложенных механизмов [46] включают электроадсорбцию  $\text{OH}^-$  - ионов на активных центрах поверхности меди в начальной стадии реакции, затем электрорастворение меди с образованием растворимых частиц и рост пассивирующего слоя  $\text{Cu}_2\text{O}$ . В основном реализуются две степени окисления меди, хотя в [47] утверждается, что в 1 моль·л<sup>-1</sup> КОН найдены соединения  $\text{Cu}$  (I),  $\text{Cu}$  (II),  $\text{Cu}$  (III). При депротонировании гидроксокомплексов меди возможны следующие формы  $\text{CuO}_2^{2-}$  или  $\text{Cu}_2\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}_2\text{H}^-$  [46].

В аммиачных растворах  $\text{NH}_4\text{Cl}$  анодное растворение  $\text{Cu}$  протекает в области предельного тока с диффузионным контролем [20]. Наличие предельного тока связано с замедленностью отвода продуктов реакции  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  от анода. Образование данного аммиачного комплекса протекает при растворении двух пассивирующих соединений  $\text{CuCl}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  в присутствии свободного аммиака.

### 5. Пассивационные процессы на меди.

Оксидная и солевая пассивация меди может протекать как при анодном, так и при самопроизвольном растворении меди. В водных растворах возможна как оксидная, так и солевая пассивация меди. Физико - химическому состоянию поверхностных слоев на меди в кислых хлорид - содержащих растворах уделялось довольно много внимания [48-50]. Осаждение  $\text{CuCl}$  происходит в результате пересыщения приэлектродного пространства комплексами типа  $\text{CuCl}_2^-$  и  $\text{CuCl}_3^{2-}$ . Постепенно слой  $\text{CuCl}$  из аморфного превращается в хорошо кристаллизованный. Помимо  $\text{CuCl}$  в хлорид - содержащих растворах может образовываться  $\text{Cu}_2\text{O}$  как при анодной поляризации, так и в условиях коррозии меди [51]. При отсутствии в кислом растворе  $\text{Cl}^-$  - ионов на поверхности меди возможно формирование  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  [52]. Слой  $\text{Cu}_2\text{O}$  может быть различных модификаций. Большинство механизмов, предложенных для объяснения анодных процессов на меди в щелочных растворах, включают: электроадсорбцию  $\text{OH}^-$  на активных центрах меди с образованием монослоя  $\text{CuOH}$  с толщиной не более 0.5 нм [53]; зародышеобразование и рост трехмерного слоя  $\text{Cu}_2\text{O}$  или  $\text{CuOH}$ ; образование на внешней поверхности  $\text{Cu}_2\text{O}$  гидроксида или оксида  $\text{Cu}$  (II), осаждающегося в результате насыщения приэлектродного пространства растворимыми соединениями  $\text{Cu}$  (II); полное пассивирование в результате электроформирования  $\text{CuO}$  в порах слоя  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Слой  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  – главное препятствие для ионной миграции, сила электрического поля  $(4 - 7) \cdot 10^6 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$  [54].

С ростом потенциала слой  $\text{Cu}_2\text{O}$  нарастает изнутри. Авторы [55] предлагают два возможных пути образования  $\text{Cu}_2\text{O}$  по химической и электрохимической реакции



В осадках, полученных при  $E_{\text{АВ}}$ , обнаружена смесь  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuOH}$ . Предполагаются следующие реакции

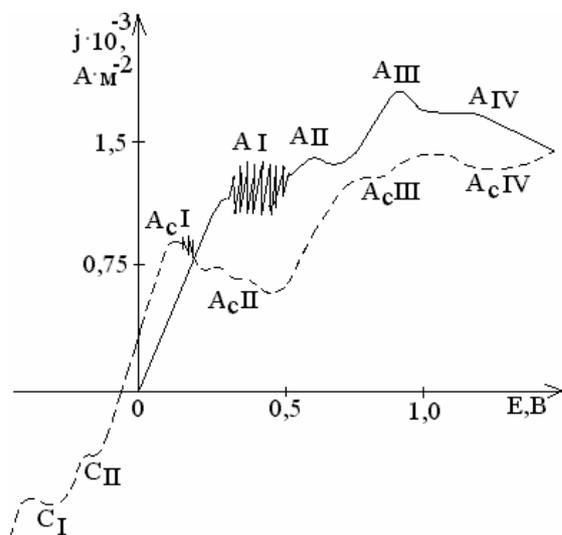


и дегидратация  $\text{CuOH}$



Увеличение концентрации  $\text{Cl}^-$  приводит к изменению механизма ионизации и пассивации меди в щелочных растворах. При  $C_{\text{Cl}^-} \leq 1.7 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  образуются  $\text{CuO}$  и хлорид  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ; при  $C_{\text{Cl}^-} \sim 4 - 5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  –  $\text{CuCl}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  [56].

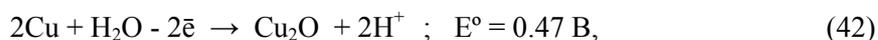
Результаты исследований процессов пассивации меди в медно - аммиачных растворах показали [57-68], что на её поверхности образуется многослойная пленка из малорастворимых соединений. Характерная циклическая вольтамперограмма для меди в растворах  $\text{CuCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$  без перемешивания представлена на рис. 2. Она имеет три четко выраженных анодных пика тока АI, АII, и АIII. Образующиеся анодные соединения обладают различной плотностью и реактивностью, поэтому в начале обратной развертки потенциала в катодном направлении часто наблюдается превышение тока над прямым, а также пики анодного тока, обозначенные  $A_{cIV}$ ,  $A_{cIII}$ ,  $A_{cII}$  и  $A_{cI}$ , которые отвечают растворению соединений при катодной развертке потенциала. Корреляция электрохимических данных с рентгенографическими позволяет утверждать, что пик АI соответствует образованию  $\text{CuCl}$ , АII –  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Когда окисление  $\text{CuCl}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  становится возможным, на внешней стороне анодного слоя образуется  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  – пики АIII и АIV. Соединения  $\text{CuCl}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  также могут образовываться по химическому механизму в результате взаимодействия металлической меди с ионами  $\text{Cu}(\text{II})$ . На поверхности меди как бы конкурируют два основных процесса химического и электрохимического растворения, приводящие к пассивированию одними и теми же соединениями, но по-разному проявляющимися в зависимости от условий. Химически осажденные слои  $\text{CuCl}$  являются более рыхлыми, легко растворимыми. Химический механизм образования  $\text{CuCl}$  становится преобладающим в условиях длительной выдержки в хлоридсодержащем растворе при потенциалах меньше  $E_{AII}$ . Плотными являются осадки  $\text{CuCl}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ , полученные при анодных потенциалах.



**Рис. 2.** Циклическая вольтамперограмма для медного электрода в растворе, моль · л<sup>-1</sup>: 0.75  $\text{CuCl}_2 + 1.0 \text{NH}_4\text{Cl} + 1.5 \text{NaCl} + 5.0 \text{NH}_3$  при скорости развертки потенциала  $S = 3.33 \cdot 10^{-3} \text{В} \cdot \text{с}^{-1}$  и граничных катодном и анодном потенциалах:  $E_c = -0.25 \text{В}$ ;  $E_a = 1.4 \text{В}$ .

Основная часть слоя  $\text{CuCl}$  образуется по механизму растворения – осаждения при насыщении приэлектродного пространства растворимыми комплексами  $\text{CuCl}_3^{2-}$ . Осадок  $\text{CuCl}$  пористый, он недолго служит эффективным диффузионным барьером. Слой  $\text{Cu}_2\text{O}$  также формируется по механизму растворения – осаждения. Контакт меди с электролитом при этом осуществляется через поры и несплошности первоначально сформированного слоя  $\text{CuCl}$ . Постадийное катодное восстановление слоев показывает, что слой  $\text{Cu}_2\text{O}$  – главное препятствие для диффузии ионов. Пористый осадок  $\text{Cu}_2\text{O}$  может образовываться в результате протекания реакций:

в основании пор  $\text{CuCl}$



у поверхности  $\text{CuCl}$



В связи с многослойным пассивированием каждое новое поверхностное соединение препятствует завершению формирования предыдущего. Начало анодного образования  $\text{Cu}_2\text{O}$  не дает возможности пленке  $\text{CuCl}$  пройти все изменения под действием анодного потенциала, связанные с модифицированием ее структуры. Аналогично и для слоя  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ , который может образовываться химически и электрохимически. Химический механизм связан с осаждением из раствора при образовании  $\text{Cu}$  (II)-ионов. Особенно важен электрохимический синтез хлороксида меди (II)  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  в растворах подобного состава. Это дает возможность получать данное соединение в анодных процессах на меди в отработанных травильных растворах. Электрохимические реакции включают:

в основании пор  $\text{Cu}_2\text{O}$ :



у поверхности  $\text{Cu}_2\text{O}$ :



При взаимодействии продуктов реакций (23) и (24) у поверхности  $\text{Cu}_2\text{O}$



Непосредственно при взаимодействии металлической меди в основании пор (только для АП)



Вольтамперные кривые, полученные в различных режимах сканирования потенциала в условиях естественной конвекции и при вращении электрода, позволяют утверждать, что поверхностные соединения могут претерпевать значительные изменения. При вращении электрода рыхлая часть всех пассивирующих слоев уносится с поверхности, а оставшиеся соединения значительно уплотняются. Наибольшему анодному уплотнению подвержен слой  $\text{CuCl}$ . Об этом свидетельствуют микрофотографии поверхности медного электрода, расчет толщины слоев (рис. 3) и зависимости максимальных значений токов от скорости развертки потенциала (рис. 4). Иной ход зависимостей  $j_{\text{Cl}}$  и  $j_{\text{A}_c}I$  от  $S$  свидетельствует о существенном уплотнении слоя  $\text{CuCl}$  в отличие от  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Последний как при старении, так и в условиях анодной поляризации разрыхляется. Причем процесс уплотнения  $\text{CuCl}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  более медленный, чем разрыхление, что характерно для хлоридсодержащих растворов. Электрохимическое старение  $\text{CuCl}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  вызывает изменение структуры слоев и потерю способности растворяться.

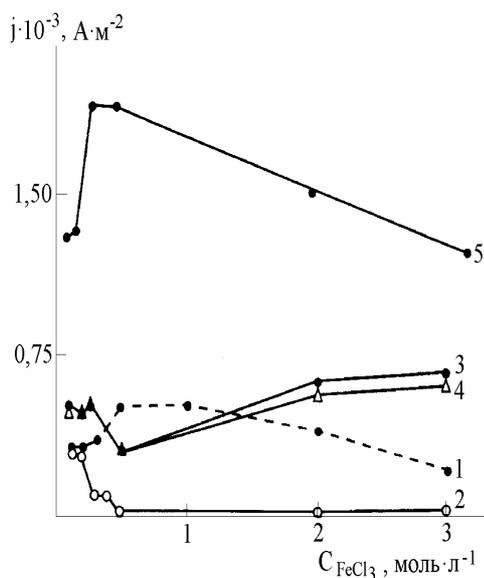
Для выяснения механизма восстановления осадков использовался метод частичного восстановления и повторного окисления. Полученные результаты можно интерпретировать лишь в рамках восстановления, протекающего по островковому механизму, что типично для пассивирующих пленок, растущих в условиях электрических полей высокой напряженности в силу замедленного ионного массопереноса внутри слоя. При восстановлении быстрый транспорт ионов происходит по трещинам и разрывам сплошности пленки, в то время, как ее основная часть не участвует в процессе. Подобное поведение характерно для изоляционных пленок, что подтверждается их свечением при заряджении потоком электронов на РЭМ-100У, характерным для диэлектриков.



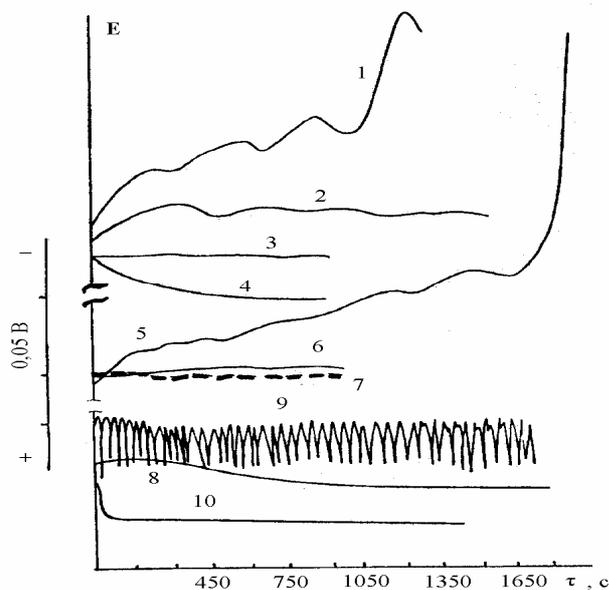
зависимостей токов  $j_{\text{ПАП}}$ ,  $j_{\text{ППАИ}}$  и  $j_{\text{ПАИ}}$ ,  $j_{\text{ППАИ}}$  (рис. 5) от концентрации растворов хлорида Fe(III) свидетельствует о том, что процесс образования рыхлого слоя CuCl более быстрый. При высоких анодных потенциалах слой CuCl становится настолько компактным, что влияние ионов Fe(III) не проявляется (кривые 8, 10; рис. 6). При меньших поляризациях ведущую роль играет концентрация ионов Fe(III) (кривые 1-3; рис. 6).

С ростом концентрации растворов FeCl<sub>3</sub> увеличивается диффузия ионов Fe(III) в слой CuCl, повышается его проводимость, плотность, и ограничивается доступ электролита в поры слоя. Диффузия ионов Fe(III) по границам зерен кристаллов CuCl была изучена в работах [69, 76] методом радиоактивных индикаторов с изотопом <sup>59</sup>Fe. Она определяется условиями кристаллизации CuCl в растворе. Удельная радиоактивность, рассчитанная с учетом толщины образующихся слоев CuCl, уменьшается во времени при быстром наращивании слоя в растворах с преобладанием компонента FeCl<sub>3</sub> по сравнению с CuCl<sub>2</sub>. При сравнении скорости диффузии ионов Fe(III) в слой CuCl, предварительно образованный в растворах FeCl<sub>3</sub> и FeCl<sub>3</sub> + CuCl<sub>2</sub>, было отмечено ее уменьшение во втором случае, что связано со встречной диффузией ионов Cu(I), конкурентной диффузией Cu(II), уплотнением слоя CuCl в результате «залечивания» структурных дефектов и уменьшением различий структуры между границей и телом зерна. Эффективность «залечивания» возрастает с увеличением радиуса катиона, соотношение же между радиусами катионов следующее:  $r_{\text{Cu}^{2+}} \approx r_{\text{Cu}^{+}} > r_{\text{Fe}^{3+}}$ , поэтому ионы Fe(III) в подобных

пленках скапливаются на внешней поверхности осадка CuCl, не проникая в его внутренние слои. Экспериментально определенный коэффициент граничной диффузии имеет пределы  $(0.133-2.4) \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ .



**Рис. 5.** Зависимость токов пассивации  $j_{\text{ПАИ}}$ (1),  $j_{\text{ПАИ}}$ (3),  $j_{\text{ПАИ}}$ (5) и полной пассивации  $j_{\text{ППАИ}}$ (2),  $j_{\text{ППАИ}}$ (4) от концентрации растворов FeCl<sub>3</sub> по данным цикловольтамперограмм, снятых при скорости развертки потенциала  $6.66 \cdot 10^{-2} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ .



**Рис. 6.** Хронопотенциограммы для медного электрода, полученные при  $j_c = 14.7 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$  предварительной выдержке 960с при потенциалах: (1-4) – стационарном; (5-7) –  $E_{\text{ПАИ}}$ ; (8-10) –  $E_{\text{ПАИ}}$  в растворах FeCl<sub>3</sub>, моль · л<sup>-1</sup>: 1,5- 0.07; 2,6 – 0.09; 3,7 – 0.27; 8-0.30; 9-1.0; 4,10 - 2.0.

Для электрохимического растворения меди характерны колебательные явления. Приведем основные причины возникновения колебаний в электрохимических системах, акцентируя внимание на системемедь/электролит:

- изменение значения рН приэлектродного слоя, вызывающее сдвиг потенциала для перехода активное – пассивное состояние [77];
- процессы адсорбции на поверхности металла продуктов электрохимической реакции [78], либо других соединений (например, ПАВ);
- диффузия реагирующих веществ и продуктов электролиза [78]. С этих позиций авторы [79] объяснили механизм осцилляций в системе  $\text{Cu}/\text{H}_3\text{PO}_4$  при возникновении ламинарного потока раствора электролита у поверхности электрода;
- диэлектрический или механический разрывы поверхностного слоя [77];
- структурные особенности поверхности кристаллического тела, градиция по активности и последовательность вступления в реакцию групп кристаллов одинакового размера и частиц однофракционного и многофракционного состава и их самодробление [80]. Определенную роль играет обработка поверхности, так, предварительная полировка меди приводит к длительному незатуханию осцилляций [79].
- превращения пассивной твердофазной пленки, процессы рекристаллизации и ионного транспорта, накопление активирующих анионов в решетке, тонкие изменения в стехиометрии твердых анодных слоев, переходы от изолятора к проводнику и другие [77].

Образование оксидных пленок на меди оказывает различное влияние на протекание осцилляций. Так, в работе [81] отмечено, что слой  $\text{Cu}_2\text{O}$  стабилизирует колебательный процесс, а в работе [82] пленку  $\text{Cu}_2\text{O}$  рассматривали как причину установления стационарного значения тока. Подчас периодические явления связаны с изменением природы оксида, например, переходами  $\text{Cu}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuO}$  [83], либо со смешанным образованием оксидно-солевой пленки  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuCl}$  [84] и  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO} + \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  [85]. В работе [86] показано, что токовые осцилляции связаны с ростом и разрушением анодных пленок на меди, то есть с периодически протекающими процессами пассивации и активации.

Как показано в работе [87] осцилляции потенциала медного электрода в хлорид - содержащих растворах имеют пилообразную форму и проявляются только при снятии ограничений диффузии. Колебания затухают во времени, при этом возрастает частота, и уменьшается средняя амплитуда колебаний. Рост концентрации хлорид - ионов до определенного значения снижает амплитуду колебаний, они становятся более продолжительными во времени. С ростом концентрации  $\text{Cu}$  (II) амплитуда осцилляций увеличивается. Действие повышения температуры аналогично по своему растворяющему слой  $\text{CuCl}$  эффекту увеличению концентрации ионов хлора. В гальваностатическом режиме амплитуда осцилляций не зависит от  $j$  в определенном интервале значений, то есть в данных условиях растут пленки  $\text{CuCl}$  одинаковой толщины. С увеличением  $j$  величина частоты резко увеличивается до предельного значения. Дальнейшее повышение  $j$  не может ускорить процессов, обуславливающих периодические явления.

В работе [87] обосновывается следующий механизм осцилляций. Окончание формирования малорастворимого слоя  $\text{CuCl}$  определенной толщины вызывает увеличение концентрации ионов меди в приэлектродном слое раствора и падение плотности тока в случае колебаний тока в потенциостатических условиях. Это резко уменьшает концентрацию раствора в порах и разрывах сплошности пленки  $\text{CuCl}$  и электродный потенциал. Ниже его критического значения прекращается формирование и начинается химическое растворение слоя  $\text{CuCl}$ , продолжающееся до тех пор, пока поверхность меди не очистится настолько, что начнется новый цикл. Изменение толщины слоя в течение периода сказывается на отличающихся значениях потенциала электрода в максимуме и минимуме колебательного цикла. Колебательный процесс разрыхляет плотный слой  $\text{CuCl}$ , отсюда велика его общая толщина. Прекращение осцилляций происходит вследствие преобладания процесса роста пленки над ее растворением и результирующего утолщения.

## 6. Коррозионные и анодные процессы на сплавах меди.

При растворении сплавов каждый компонент проявляет собственные электрохимические свойства. Из медных сплавов наиболее изучены латуни. В работе [88] показано, что возможно как селективное растворение (СР)  $\text{Zn}$  с обогащением поверхностного слоя медью, так и равномерное растворение обоих компонентов с последующим восстановлением меди на поверхности латуни. Анодное растворение латуней обычно отличается от коррозионного отсутствием псевдоселективного растворения. Повышенные значения коэффициента селективности  $\text{Zn}$  ( $Z_{\text{Zn}}$ ) и

более ранний переход от СР к равномерному наблюдаются с ростом  $j$ .  $Z_{Zn}$  снижается во времени и при перемешивании раствора. В результате СР на поверхности латуни образуется тонкий обедненный цинком слой.

Равномерному растворению латуней способствуют сдвиг потенциала в анодную область и наличие в коррозионной среде окислителя. Соотношение  $Cu^+/Cu^{2+}$  зависит от рН раствора: при малых рН доля ионов  $Cu^+$  мала, в щелочных растворах эта величина возрастает. В работе [89] показано, что в аммиачных растворах на  $\alpha$ -латуни возможно образование поверхностного слоя  $Cu_2O$ , а  $CuCl$  на  $Cu38Zn$  - латуни в боратном электролите [90].

Проведены исследования [91, 92] по ионизации сплава Л-62 в концентрированных растворах  $FeCl_3$ ,  $CuCl_2$  и в водно-ацетонитрильных растворах. При растворении Л-62 в растворах хлоридов происходит селективное растворение цинка, процесс контролируется растворением меди. Растворение латуни лимитируется диффузией продуктов в объем раствора. Обогащение поверхности медью более интенсивно в меднохлоридных растворах, что объясняется протеканием реакции контактного обмена. Поверхностными фазами являются слой, обогащенный медью, и  $CuCl$ . Замена части  $FeCl_3$  на  $CuCl_2$  интенсифицирует растворение латуни.

При анодном растворении латуни в водно-ацетонитрильных растворах до определенной концентрации ацетонитрила (70% мас.) увеличивается скорость ионизации сплава. Контролирующей стадией процесса является катодная. Обесцинкование, характерное для смесей с малой концентрацией ацетонитрила, быстро уменьшается во времени, сменяясь равномерным растворением латуни. В результате прямой ионизации  $Zn$  и  $Cu$  до ионов  $Zn(II)$  и  $Cu(II)$  (для медной составляющей двухэлектронная ионизация характерна для концентрированных растворов ацетонитрила), а также в результате реакций репропорционирования между ионами  $Cu(II)$  и участками, обогащенными медью, контактного обмена



и образуется совокупность ионов цинка и меди как растворимых продуктов электрохимической коррозии, а также нерастворимые продукты –  $ZnO$ ,  $CuCl$  и в меньшем количестве  $CuOH$ ,  $Cu(OH)_2$ ,  $Zn(OH)_2$ . Увеличение концентрации ацетонитрила вызывает исчезновение ионов  $Cu(I)$ , образующихся в смесях, богатых ацетонитрилом, по реакциям репропорционирования и контактного обмена.

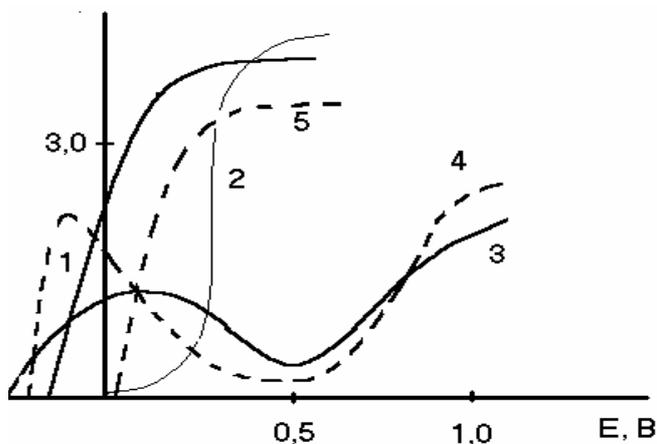
Для медно-никелевых сплавов в начальный период растворения характерно СР никеля с последующим переходом к равномерному растворению при более длительной поляризации. Содержание  $Ni$  в поверхностной зоне (3-4 атомных слоя) понижается на ~ 30 % [93]. Интегральный коэффициент селективности составляет 47, причем при анодном растворении из общего количества электричества на растворение  $Ni$  расходуется 70-80 %, а на  $Cu$  – только 10 % [94].

В работе [95] исследована коррозионная стойкость сплавов  $Cu - Ni$  с различным содержанием никеля. Граница стойкости наблюдается при 50 ат. %  $Ni$ , а граница скорости коррозии – при 31-37 ат. %  $Ni$ . Показано превышение нестационарного анодного тока у сплава  $Cu30Ni$  по сравнению с  $Cu10Ni$ .

Зависимость скорости электрорастворения сплава от  $C_{Cl^-}$  варьирует с его составом. Определена [96] критическая  $C_{Cl^-}$ , ниже которой сопротивление коррозии возрастает с уменьшением содержания  $Ni$  в сплаве, а выше – с его увеличением. В отсутствие сильных окислителей ( $Fe^{3+}$ ) анодный процесс контролируется диффузией, а катодный – переносом заряда. Введение в электролит ионов  $Fe^{3+}$  изменяет контроль стадий: анодная лимитируется переносом заряда, а катодная – диффузией [97]. В хлорид-содержащих растворах  $Cu - Ni$  сплавы могут пассивироваться соединениями  $CuCl$  [93],  $Cu_2O$  и  $Cu_2(OH)_3Cl$  [98].

В работах [92, 99] на примере сплавов МН19, МНЖ Мц 30-0.8-1, МН Мц 40-1.5, МН Мц 43-0.5 было изучено коррозионное и анодное поведение  $Cu - Ni$  систем в кислых хлоридных и аммиачных растворах. Селективность растворения сплавов определяются как природой раствора, так и содержанием  $Ni$  в сплаве. В хлоридной среде сплавы с содержанием  $Ni$  до 29 % мас. активно растворяются с образованием ионов  $Ni(II)$  и  $Cu(I)$ . Поверхность сплава обогащается  $CuCl$  и медью. При более высоком содержании  $Ni$  анодное растворение сплавов лимитируется растворением никеля. Такие сплавы обладают высокой поляризуемостью, характерной для пассивного состояния. При высокой анодной поляризации резкое увеличение тока сопро-

вождается разрыхлением поверхности (кривые 1, 2; рис. 7). Предварительная выдержка сплавов с высоким содержанием Ni в растворах NaCl активирует поверхность, вероятно, за счет специфической адсорбции Cl<sup>-</sup> - ионов в широком диапазоне потенциалов (кривая 5, рис.7). Аналогичный эффект оказывает повышение температуры. Растворенный кислород переводит сплавы в пассивное состояние.



**Рис. 7.** Анодные поляризационные кривые, снятые на сплавах с содержанием Ni, % мас.: 1,3 – 18; 2,4,5 – 43,5 в растворах, моль·л<sup>-1</sup>: 1,2,5 – 1,0 NaCl (5 – после выдержки в концентрированном растворе NaCl в течение 72 ч), 3,4 – 5,0 NH<sub>3</sub> при  $S=1.66 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $\Omega = 0 \text{ об/с}^{-1}$ .

тов сплавов на электрохимическое поведение системы Fe-Cu в щелочных растворах и природа пассивирующих соединений. В области высоких поляризаций основными пассивирующими соединениями сплавов являются Cu(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>2</sub> и Fe(OH)<sub>3</sub>. Область пассивации (рис. 8) глубокая с малыми значениями тока. Присутствие хлорид -ионов снижает концентрационный барьер Fe в сплаве, при котором регистрируется пассивация, что можно объяснить активирующим действием Cl<sup>-</sup> - ионов. Для сплава с 38 % мас. Fe подобран режим электролиза с получением гидроксидного сырья для синтеза моноферрита меди. Последующая его термическая обработка дает совокупность продуктов в интервале температур:

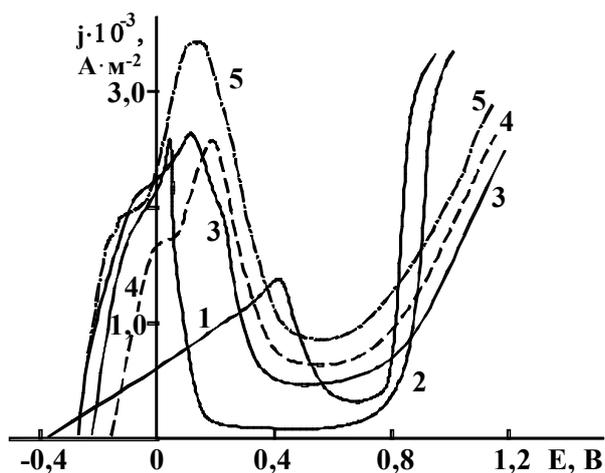
|            |   |
|------------|---|
| 20-200 °C  | CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Cu <sub>2</sub> O |
| 300-400 °C | CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Cu <sub>2</sub> O                                    |
| 500-600 °C | CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CuO.   |

Таким образом, уже в электролитической ванне начинается образование феррита CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Полученные теоретические результаты позволили сформулировать принципы интенсификации процессов химического травления меди, заключающиеся в создании условий, благоприятствующих для формирования в жидкой фазе каталитически - активных комплексов меди (II) и для растворения поверхностных соединений меди (I). На этой основе разработаны новые составы медно - аммиачных травильных растворов с частичной заменой ионов хлора на ионы брома и йода, а также с введением в их состав аминов [37,38, 103]. Оптимизированы составы солянокислых растворов CuCl<sub>2</sub> с добавками ацетона или ацетонитрила [35,36]. Интенсификация и совершенствование процессов травления были осуществлены и для персульфатных травильных растворов, используемых для изготовления печатных плат с металлическими резистами [104- 106]. Новые технологические процессы травления позволяют значительно повысить емкость растворов по вытравленной меди, скорость травления с сохранением ее равномерности во времени при одновременном обеспечении высокого качества обрабатываемой поверхности.

Коррозионное поведение в аммиачных растворах, подобно анодному, определяется содержанием Ni в сплаве: более высокое его содержание способствует быстрому обогащению поверхности сплава Ni-защитным компонентом. С увеличением времени травления повышается вероятность перехода в разряд стойких сплавов с меньшим содержанием Ni. Анодное растворение вызывает появление пассивирующего соединения NiO только у сплавов с содержанием Ni 43,5 %, причем тем быстрее, чем выше концентрация NH<sub>3</sub>.

С целью выяснения возможности электролитического получения гидроксидов меди и железа как основы для производства ферритов в работах [100-102] изучено влияние компонен-



**Рис. 8.** Анодные поляризационные кривые, снятые при  $S = 1.66 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$  в  $1.0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  растворе NaOH на железе – 1, меди – 5 и сплавах Fe – Cu с содержанием Fe %<sub>масс</sub>: 2 – 77; 3 – 38; 4 – 15.

Способы эффективны, малоэнергоёмки, экологически чистые, малоотходные, позволяют вести процесс травления меди и регенерации отработанных травильных растворов в замкнутом цикле.

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

### Литература

1. Сокольский Д.В., Дорфман Я.А. Катализ лигандами в водных растворах. Алма – Ата.: Наука, 1972. 336 с.
2. Vjerrum J. Acta Chem. Scand. 1987. A 41, № 6. P. 328 – 334.
3. Khan M.A., Schuring – Weill M.J. Inorg. Chem. 1976. Vol. 15, № 9. P. 2202 – 2205.
4. Ларин Г.М., Минин В.В., Левин Б.В., Буслаев Ю.А. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 6. С. 1223 – 1228.
5. Luter N.D., Wertz D.L. J. Phys. Chem. 1981. Vol. 85, № 23. P. 3542 – 3543.
6. Чижанов С.А., Волков В.И., Валуев В.В., Воробьев А.В. Тез. докл. 6 Всес. совещ. “Спектроскопия координационных соединений”. Краснодар. 1990. С. 238.
7. Шевчук Т.С., Борина А.Ф., Антипова – Каратаева И.И., Лященко А.К. Журн. неорг. химии. 1990. Т. 35, № 11. С. 2955 – 2960.
8. Robacher D.V. Port. Electrochim. Acta. 1987. № 5. P. 157 – 159.
9. Lappin A.G. Mech. inorg. and organometall. react. N.Y., London, 1988. P. 7 – 27.
10. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1969. 592 с.
11. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. Л.: Химия, 1985. 208 с.
12. Дорфман Я.А., Емельянова В.С., Кельман И.В., Шлиомензон Н.А. Координац. химия. 1988. Т. 14, № 12. С. 1658 – 1664.
13. Ракитская Т.Л., Абрамова Н.Н., Редько Т.Д. Кинет. и катал. 1989. Т. 30, № 5. С. 1084 – 1088.
14. Тицкий Г.Д., Мирошниченко Н.А. Укр. хим. журн. 1988. Т. 54, № 7. С. 702 – 705.
15. Голодов В.А., Кашникова Л.В. Кинет. и катализ. 1981. Т. 22, № 3. С. 793 – 794.
16. Молодов А.И., Маркосян Г.Н., Лосев В.В. Электрохимия. 1981. Т. 17, № 8. С. 1131 – 1140.
17. Молодов А.И. Защита металлов. 1991. Т. 27, № 4. С. 552 – 560.
18. Sharma V.K., Millero F.J. Geochim. et. cosmoschim. Acta. 1989. Vol. 53, № 9. P. 2269 – 2276.
19. Iwai M., Majjima H., Awakura Y. Hydrometallurgy. 1988. Vol. 20, № 1. P. 87 – 95.

Для медно - аммиачных отработанных травильных растворов и промывных вод производства печатных плат, одновременно скапливающихся на участках травления, разработаны взаимосвязанные технологии реагентной обработки отработанных травильных растворов с осаждением малорастворимых соединений меди [107], корректировки отработанных травильных растворов промывными водами [108] и извлечения меди из аммиачных вод при помощи ионита [109-112]. Способы позволяют вести обработку растворов с любым начальным соотношением компонентов и обеспечивать поддержание их концентраций на постоянном уровне.

Предложено несколько вариантов регенерации железо – медно - хлоридных отработанных травильных растворов химических и электрохимических [113-118].

20. Кучеренко В.И. Автореф. дис... док. техн. наук. М., 1983. 39 с.
21. Флеров В.Н. Химическая технология в производстве радиоэлектронных деталей. М.: Радио и связь, 1988. 104 с.
22. Маркосьян Г.Н., Молодов А.И. Электрохимия. 1995. Т. 31, № 3. С. 272 – 276.
23. Hiroshi M., Satoru N., Tetsuji H., Yasuhiro A. J. Mining and Mater. Process. Inst. Jap. 1993. Vol. 109, № 3. P. 191 – 194.
24. Ayerst G.G. Trans. Inst. Metal Finish. 1966. Vol. 44, № 1. P. 176 – 178.
25. Грицан Д.Н., Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д. Вестн. Харьк. ун-та. 1984. № 260. С. 25-27.
26. Грицан Д.Н., Хоботова Э.Б., Ларин В.И. Доп. АН УРСР. 1985. № 2. С.38-41.
27. Грицан Д.Н., Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Горобец С.Д. Вестн. Харьк. ун-та. 1987. № 300. С. 32-36.
28. Грицан Д.Н., Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Горобец С.Д. Вестн. Харьк. ун-та. 1987. № 300. С. 32-36.
29. Ларин В.И., Горобец С.Д., Хоботова Э.Б., Егоркин Н.И. Вестн. Харьк. ун-та. 1989. № 340. С. 55 – 58.
30. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д., Грицан Д.Н. Журн. прикл. химии. 1990. Т.63, № 3. С. 625 – 630.
31. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Даценко В.В. Журн. прикл. химии. 1990. Т.63, № 10. С. 2181 – 2185.
32. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д. Укр. хим. журн. 1991. Т. 57, № 2. С. 146 – 156.
33. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Даценко В.В. Изв. ВУЗов. Химия и химич. технология. 1990. Т.33, вып.10. С.63 – 67.
34. Хоботова Э.Б., Горобец С.Д., Ларин В.И. Защита металлов. 1987. Т.23, вып.6. С. 980 – 982.
35. А.с. 1330208 СССР, МКИ С23F1/18. Э.Б. Хоботова, С.Д. Горобец, В.И. Ларин, Д.Н. Грицан. Оpubл. 15.08.87. Бюл.№ 30. 3 с.
36. А.с. 1341243 СССР, МКИ С23F1/18. Э.Б. Хоботова, С.Д. Горобец, В.И. Ларин, Д.Н. Грицан. Оpubл. 30.09.87. Бюл.№ 36. 3 с.
37. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Свашенко В.В. Гальванотехника и обработка поверхности. 1997. Т.5, № 2. С. 53 – 57.
38. Пат. 1807089 Российская Федерация, МКИ С23F1/18 // С23FF/02. Э.Б. Хоботова (Украина). Оpubл. 07.04.93. Бюл. № 13. 4 с.
39. Хоботова Э.Б., Николов О.Т., Холин Ю.В., Горобец С.Д. Журн. прикл. химии. 1992. Т.65, вып.3. С.552 – 556.
40. Lee H.P., Nobe K. J. Electrochem. Soc. 1986. Vol. 133, № 10. P. 2035 – 2043.
41. Fontana A., Van Muylder J., Winand R. Electrochim. Acta. 1985. Vol. 30, № 5. P. 641 – 647.
42. Ivascan S., Vandrabur F. Rev. chim. 1980. Vol. 31, № 11. P. 1066 – 1069.
43. Дроздович В.Б., Жарский И.М., Новиков И.И. Минск, 1977. 20 с. Деп. в ВИНТИ 24.10.77, № 4087 – 77 Деп.
44. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Пшеничная С.В., Бородкина А.А. Вісник. Харк. нац. ун-тету. 2002. № 549, вип.8. С.172-175.
45. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Пшеничная С.В., Бородкина А.А. Вісник. Харк. нац. ун-тету. 2002. № 573, вип.9. С.215-220.
46. Gennero de Chialvo M.R., Zerbino J.O., Marchiano S.L., Arvia A.J. J. Appl. Electrochem. 1986. Vol. 16, № 4. P. 517 – 526.
47. Тарасевич М.Р., Хрущева Е.И., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод с кольцом. М.: Наука, 1987. 248 с.
48. Crousier J., Pardessus L., Crousier J.-P. Electrochim. Acta. 1988. Vol. 33, № 8. P. 1039 – 1042.
49. Лежава Т.И., Ананиашвили Н.Ш. Ред. журн. «Электрохимия». М., 1987. 11 с. Деп. в ВИНТИ, 20.10.87, № 7576 – В87.

50. Moller F., Magnussen O.M., Behm R.J. *Electrochim. Acta*. 1995. Vol. 40, Spec. Issue 6<sup>th</sup> Int. Fischer Symp. Nanotechniques in Electrochem. P. 1259 – 1265.
51. Gu Z.N., Fahidy T.Z. *J. Appl. Electrochem.* 1989. Vol. 19, № 3. P. 354 – 360.
52. Невская Е.Д., Горичев И.Г., Зайцев Б.Е., Шаплыгин И.С. *Журн. физич. химии*. 1992. Т. 66, № 9. С. 2396 – 2403.
53. Gennero de Chialvo M.R., Zerbino J.O., Marchiano S.L., Arvia A.J. *J. Appl. Electrochem.* 1986. Vol. 16, № 4. P. 517 – 526.
54. Strehblow H.-H., Titze B. *Electrochim. Acta*. 1980. Vol. 25, № 6. P. 839 – 850.
55. Gomez Becerra J., Salvarezza R.C., Arvia A.J. *Electrochim. Acta*. 1988. Vol. 33, № 5. P. 613 – 621.
56. Metikos-Hukovic M., Babic R., Paic I. *J. Appl. Electrochem.* 2000. Vol. 30, № 5. P. 617 – 624.
57. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д., Баумер В.Н., Даценко В.В. *Журн. прикл. химии*. 1989. Т.62, № 9. С.2077 – 2082.
58. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д., Баумер В.Н., Даценко В.В. *Журн. прикл. химии*. 1989. Т.62, № 9. С.2077 – 2082.
59. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д., Баумер В.Н., Даценко В.В. *Электрохимия*. 1990. Т.26, вып.2. С. 165 – 170.
60. Хоботова Э.Б., Баумер В.Н. *Электрохимия*. 1993. Т.29, № 5. С. 616 – 621.
61. Хоботова Э.Б., Глушко В.И. *Электрохимия*. 1994. Т.30, № 5. С.616 – 624.
62. Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Свашенко В.В. *Вісник Харк. ун-ту*. 1997. № 395. С. 284 – 288.
63. Хоботова Э.Б., Свашенко В.В., Ларин В.И. *Журн. прикл. химии*. 2000. Т.73, вып. 11. С. 1843-1849.
64. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Даценко В.В. *Изв. ВУЗов. Химия и химич. технология*. 2002. Т.45, № 4. С.87 –90.
65. Хоботова Э.Б. *Журн. прикл. химии*. 1992. Т.65, вып.8. С.1761 – 1768.
66. Хоботова Э.Б. *Вестник Харьк. ун-та*. 1993. № 378. С.13 – 27.
67. Хоботова Э.Б. *Изв. ВУЗов. Химия и химич. технология*. 1996. Т.39, вып.6. С.40 – 42.
68. Хоботова Э.Б. *Электрохимия*. 1999. Т.35, № 5. С.641–644.
69. Хоботова Э.Б., Красноперова А.П. *Электрохимия*. 1996. Т.32, № 5. С. 610 – 615.
70. Хоботова Э.Б., Ларин В.И. *Укр. химич. журн*. 1996. Т.62, № 10. С. 107 – 112.
71. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Даценко В.В. *Изв. ВУЗов. Химия и химич. технология*. 2003. Т.46, № 1. С.93 -97.
72. Хоботова Э.Б. *Изв. ВУЗов. Химия и химич.технология*. 1996. Т.39, вып.6. С.40 – 42.
73. Хоботова Э.Б. *Изв. ВУЗов. Химия и химич.технология*. 1996. Т.39, вып.6. С.40 – 42.
74. Хоботова Э.Б., Горобец С.Д., Баумер В.Н. *Изв. ВУЗов. Химия и химич. технология*. 1992. Т.35, вып.2. С. 90 – 95.
75. Хоботова Э.Б., Горобец С.Д., Баумер В.Н. *Электрохимия*. 1993. Т.29, № 2. С. 188 – 193.
76. Хоботова Э.Б., Красноперова А.П. *Журн. прикл. химии*. 1994. Т.67, вып.11. С. 1808 – 1811.
77. Cooper J.F., Muller R.H., Tobias C.W. *J. Electrochem. Soc.* 1980. Vol. 127, № 8. P. 1733 – 1744.
78. Talbot J.B., Orlani R.A. *Electrochim. Acta*. 1985. Vol. 30, № 10. P. 1277 – 1284.
79. Галушко В.П., Мешко В.Д., Ковтун В.Н. *Укр. хим. журн*. 1972. Т. 38, № 11. С. 1100 – 1103.
80. Продан Е.А., Пытлев С.И. *Докл. АН БССР*. 1990. Т. 34, № 4. С. 341 – 344.
81. Köhler J.M.Z. *Phys. Chem. (DDR)* 1989. Bd. 270, № 3. S. 545 – 554.
82. Bassett M.R., Hudson J.L. *J. Phys. Chem.* 1988. Vol. 92, № 24. P. 6963 – 6966.
83. Amariglio A., Benals O., Amariglio H. *J. Catal.* 1989. Vol. 118, № 1. P. 164 – 174.
84. Deward H.D., Parmananda P., Rollins R.W. *J. Electroanal. Chem.* 1991. Vol. 306, № 1-2. P. 297 – 300.
85. Tritsopoulos L.T., Tsotsis T.T., Webster I.A. *Surface Sci.* 1987. Vol. 191, № 1-2. P. 225 – 238.

86. Al-Kharafi F.M., El-Tantawy I.A. *Corros. Sci.* 1982. Vol. 22, № 1. P. 1 – 12.
87. Хоботова Э.Б., Ларин В.И. *Журн. прикл. химии.* 1995. Т.68, вып.3. С. 416 – 420.
88. Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Г.А. Бобков В.Ю. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1988. 208 с.
89. Breslin C.B., Macdonald D.D. *Electrochim. Acta.* 1998. Vol. 44, № 4. P. 643 – 651.
90. Ismail K.M., El-Egamy S.S., Abdelfatah M. *J. Appl. Electrochem.* 2001. Vol. 31, № 6. P. 663 – 670.
91. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Добриян М.А., Даценко В.В. *Вісник Харк. нац. ун – ту.* 2002. № 532. С.183 - 188 .
92. Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Даценко В.В. *Вісник Львів. ун-ту.* 2002. Вип. 42, ч.1. С.21-24.
93. Золотарев Е.И., Пчельников А.П., Скуратник Я.Б. и др. *Защита металлов.* 1987. Т. 23, № 6. С. 922 – 929.
94. Золотарев Е.И., Пчельников А.П., Скуратник Я.Б. и др. *Электрохимия.* 1989. Т. 25, № 2. С. 208 – 213.
95. Борщевский А.М., Скорчеллетти В.В., Куликова Г.А. *Защита металлов.* 1977. Т. 13, № 1. С. 93 – 96.
96. Milosev I., Metikos-Hukovic M. *J. Appl. Electrochem.* 1999. Vol. 29, № 3. P. 393 – 402.
97. Maciel J.M., Agostinho S.M.L. *J. Appl. Electrochem.* 2000. Vol. 30, № 8. P. 981 – 985.
98. Kato C., Pickering H.W. *J. Electrochem. Soc.* 1982. Vol. 129, № 8. P. 321 С.
99. Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Даценко В.В., Добриян М.А. *Укр. химич. журн.* 2002. Т.68, № 5. С.32-35.
100. Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Добриян М.А., Даценко В.В. *Вісник Харк. нац. ун – ту.* 2002. № 532 . С.180 –182.
101. Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Даценко В.В. *Электрохимия.* 2003. Т. 39, № 7. С.850-852.
102. Khobotova E.B., Larin V.I., Datsenko V.V. *Russian. J. Electrochem.* 2003. Vol. 39, № 7. P. 769-770.
103. Хоботова Э.Б. *Гальванотехника и обработка поверхности.* 1992. Т.1, № 1 – 2. С.64 – 69.
104. Хоботова Э.Б. *Журн. прикл. химии.* 1999. Т. 72, вып.11. С.1919 – 1921.
105. Хоботова Э.Б. *Гальванотехника и обработка поверхности.* 2000. Т.8, № 2. С. 43-45.
106. Хоботова Э.Б., Горобец С.Д. *Хим. промышленность.* 1995. № 9. С. 37 – 39.
107. Пат.36396А Україна, МКІ С23F1/00. Е.Б. Хоботова , В.І. Ларін, В.В. Даценко, О.Г. Юрченко, Т.В. Шиленко (Україна). Опубл. 16.04.200. Бюл. № 3. 4 с.
108. Пат. 2013467 Российская Федерация, МКИ С23F1/46. Э.Б. Хоботова (Украина). Опубл. 30.05.94. Бюл. № 10. 12 с.
109. Пат. 2010889 Российская Федерация, МКИ С23G1/36 . Э.Б. Хоботова, В.М. Зареченский, Н.А. Абманова (Украина). Опубл. 15.04.94. Бюл. № 7. 4 с.
110. Хоботова Э.Б., Зареченский В.М., Абманова Н.А., Кущенко Е.Ю. *Журн. прикл. химии.* 1992. Т. 65, вып.11. С. 2595 – 2597.
111. Хоботова Э.Б., Зареченский В.М. *Гальванотехника и обработка поверхности.* 1997. Т.5, № 3.С. 43 - 49.
112. Хоботова Э.Б., Зареченский В.М., Свашенко В.В., Ларин В.И. *Информац. технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье. Сб. научн. трудов ХГПУ.* 1998. Вып. 6, ч.3. С. 211 – 214.
113. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д. *Журн. прикл. химии.* 1989. Т.62, № 9. С. 2074 – 2077.
114. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д. *Хим. промышленность.* 1990. № 5. С.290 – 291.
115. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д. *Хим. промышленность.* 1991. № 11. С. 675 – 676.
116. А.с. 1258876 СССР, МКИ С 23 G 1/36. Грицан Д.Н., Ларин В.И., хоботова Э.Б. и др. Опубл. 1986. Бюл. № 35. 6 с.
117. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д., Кущенко Е.Ю., Абрамова Н.А. *Хим. промышленность.* 1996. № 7. С.421 – 422.

118. Добрян М.А., Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Лукашук Т.С., Бородкина А.А. Вестн. Хар. гос. политехн. ун-та. Вып. «Химия, хим. технологии и экология». 2000. С. 53-56.

*Поступила в редакцию 25 ноября 2004 г.*

Kharkov University Bulletin. 2004. № 626 . Chemical Series. Issue 11(34). V.I.Larin, E.B.Khobotova. Physical-chemical regularities of chemical and electrochemical dissolution of copper and its alloys in different solutions.

The main regularities of copper and its alloys dissolution in chloride solutions with different compositions were considered. The catalytic mechanism of process was showed, the forms of catalytic and inhibiting complexes were defined. The theory of layer anodic copper passivation in chloride solutions of different acidity was developed. The mechanisms of surface copper compounds modifications under of different factors were discovered.

The principles of copper etching process intensification were formulated. The new compositions of ammonium and hydrochloric solutions of  $\text{CuCl}_2$  were developed on the basis of these principles. A few variants of exhausted etching solutions regeneration were proposed.