

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 621.794.42:546.56

ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ ПРОДУКТОВ ПАССИВАЦИИ МЕДИ В АММИАЧНЫХ РАСТВОРАХ СЛОЖНОГО СОСТАВА

© 2007 Э.Б. Хоботова, В.И. Ларин, В.В. Даценко, М.А. Добриян

Изучены процессы пассивации меди в растворах с компонентами $\text{CuCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$, а также модификация основных поверхностных соединений при изменении параметров анодного растворения меди.

Литературные данные, посвященные ионизации и пассивации меди в растворах, содержащих одновременно ионы Cu^{2+} , Cl^- и аммиак, практически отсутствуют. В работе [1] сделано лишь краткое исследование вольтамперометрических характеристик меди в медноаммиачных растворах. Исследование одного состава раствора и изучение ионизации в узкой области потенциалов не позволили авторам [1] дать полную информацию обо всех пассивирующих соединениях. Очень ограниченной по объему исследований можно считать и работу [2]. Авторы изучили только слабощелочные растворы NH_4Cl . В присутствии неводного растворителя медь реагирует с солями аммония с образованием смешанных аммиачно-галогенидных комплексов $\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Hal}$ и $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Hal}_2$ [3].

Ранее авторами в работах [4-7] было показано, что на цикловольтамперограмме, снятой на меди в аммиачных растворах, наблюдаются 3-4 периода пассивации AI, AII, AIII, AIV, свидетельствующие о последовательном образовании на меди соединений CuCl , Cu_2O и $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. Причем последнему соединению отвечают два периода пассивации AIII и AIV в результате модифицирования его структуры.

Целью работы являлось изучение пассивации меди в растворах переменного состава с основными компонентами $\text{CuCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$. Методом исследования выбрана цикловольтамперометрия с вращающимся дисковым медным электродом. Скорость вращения электрода варьировалась от 0 до 90 об/с. Все электрохимические измерения проводились на потенциостате ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, вспомогательным – платиновый. Перед измерениями Pt-электрод в течение 2 минут декапировали в концентрированной азотной кислоте, после чего тщательно промывали. Все значения E в работе приведены относительно водородного электрода. Точность поддержания потенциала при работе в потенциостатическом режиме определялась техническими данными самого потенциостата, а именно $\pm 3 \cdot 10^{-3}$ В. Погрешность установления поляризующего тока составляла $\pm 2\%$. Измерения проводили при $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Была выбрана стандартная исходная обработка поверхности электрода, заключающаяся в механической зачистке и шлифовке, обезжиривании, химической полировке в растворе H_3PO_4 . Поляризационные кривые снимали при линейной развертке потенциала из катодной области без предварительной выдержки медных электродов при свободной коррозии. Для приготовления растворов использовали реактивы квалификации ч.д.а.

Зависимость характеристик пассивации меди от величины конечного анодного потенциала

Влияние величины конечного анодного потенциала на характер пассивации меди изучено с помощью циклических вольтамперограмм, снятых с использованием треугольной развертки потенциала при постоянной скорости развертки (S) от фиксированного катодного потенциала ($E_c = -0,17$ В) до увеличивающегося значения конечного анодного потенциала (E_a) (рис. 1).

Если E_a находится в области порогового потенциала пика AII, то при обратном ходе наблюдается гистерезис между анодным и катодным ходами, что свидетельствует о покрытии поверхности электрода соединением Cu_2O с достаточно высоким сопротивлением. При этом пассивирующая пленка может образовываться либо при непосредственном зародышеобразовании на металле, либо по механизму осаждения-растворения, когда

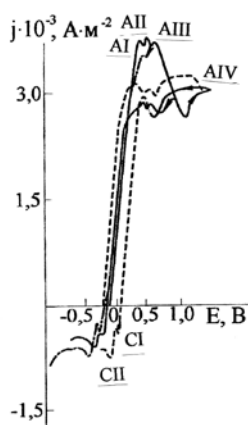


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы для меди в растворе, моль·л⁻¹: CuCl₂ – 0,5; NH₄Cl – 1,0; NH₃ – 5,0 при $\omega = 0$ об·с⁻¹; $S = 6,66 \cdot 10^{-3}$ В·с⁻¹; $E_c = -0,17$ В и различных E_a .

Влияние концентрации компонентов раствора на электрохимическое поведение меди

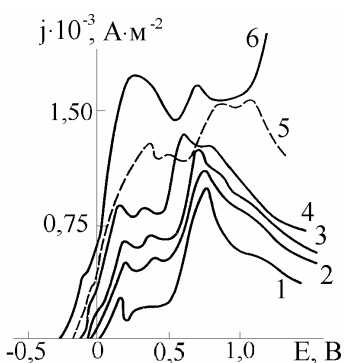


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые для меди в растворах, моль·л⁻¹ 2,73 NH₃ с добавками: 1- 0,58 CuCl₂ + 1,84 NaCl (0,38); 2 – 0,50 CuCl₂ + 2,00 NaCl (0,67); 3 – 0,40 CuCl₂ + 2,20 NaCl (1,05); 4 – 0,30 CuCl₂ + 2,40 NaCl (1,45); 5 – 0,15 CuCl₂ + 2,70 NaCl (2,08); 6 – 3,0 NaCl (2,73); $\omega = 0$ об·с⁻¹.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

На максимумы плотности тока и последующие периоды пассивации оказывают влияние pH и S_{Cl^-} . Первый максимум тока становится менее четким при увеличении pH. С ростом содержания свободного аммиака полностью исчезают максимумы j в области низких потенциалов в результате повышения скорости растворения соединений Cu (I) над скоростью их образования. Варьирование содержания CuCl₂, следовательно, и несвязанного в комплексы NH₃, дает аналогичный эффект (рис. 2, 3). Так, при содержании NH₃ 2,73 моль·л⁻¹ (рис. 2) его количество недостаточно для полного растворения поверхностных соединений Cu (I); в этом случае на всех j, E -кривых отмечено наличие двух участков пассивации. С увеличением общей концентрации NH₃ до 5,0 и 8,0 моль·л⁻¹ NH₃ (рис. 3) ход кривых существенно меняется. Для растворения слоя

концентрация на межфазной границе превышает уровень насыщения. Для рассматриваемого случая более вероятен второй вариант. Для реализации первого требуется непосредственный контакт меди с электролитом. Этот контакт затруднен, так как осуществляется через первоначально сформировавшийся слой CuCl. Катодный ход в этом случае имеет три максимума тока, один из которых - анодный - соответствует растворению первичного слоя CuCl. Два катодных пика CI и CII отвечают восстановлению пленок CuCl и Cu₂O соответственно. Сдвиг катодных пиков в область отрицательных потенциалов по отношению к анодным и величина гистерезиса связаны с общим количеством поверхностного соединения и омическим сопротивлением пленок. Для рассматриваемого случая гистерезис и, следовательно, толщина пленок больше, что и следовало ожидать. Слой Cu₂O - главное препятствие для диффузии ионов, слой CuCl недолго служит эффективным диффузионным барьером для ионов.

Интересно проследить влияние компонентов раствора – ионов Cl⁻, Cu²⁺ и NH₄⁺ на электрохимическое поведение меди. Увеличение концентрации Cu²⁺-ионов и, следовательно, уменьшение доли свободных хлорид-ионов (их концентрация указана в скобках) вызывает следующие изменения (рис. 2, 3):

- уменьшаются токи вольтамперограмм, вероятно, по причине облегчения химического взаимодействия Cu²⁺ + Cu;
- в области образования CuCl наступает резкая пассивация, сопровождаемая осцилляциями тока, причем амплитуда осцилляций возрастает с увеличением $S_{Cu^{2+}}$;
- отмечается тенденция к смещению j, E -кривых в катодную область;

- изменяется вид вольтамперограммы, а именно величина пиков AI и AII (область низких потенциалов) становится намного меньше, чем AIII и AIV (область высоких потенциалов). Пик AIV повсеместно появляется в концентрированных по CuCl₂ растворах. Усиливается пассивация после формирования CuCl₂ · 3Cu(OH)₂ в силу того, что становятся достижимыми две структуры этого соединения. Слой CuCl₂ · 3Cu(OH)₂, по-видимому, является главным препятствием для ионной диффузии: по данным [8] напряженность электрического поля равна $(4-7) \cdot 10^8$ В·м⁻¹.

Cu_2O и исчезновения пика АП достаточна концентрация свободного аммиака $3,5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ [6, 7].

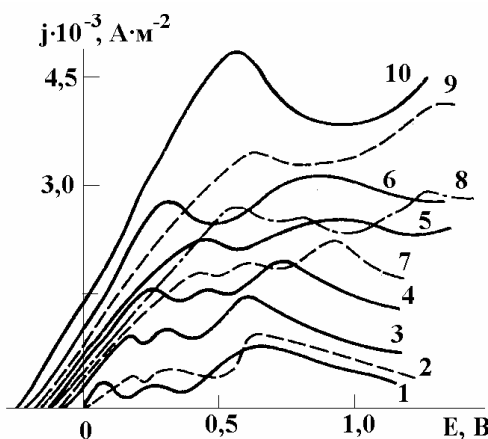


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые для меди в растворах, $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$ $5,0 \text{ NH}_3$ (1-6) с добавками: 1 – $1,10 \text{ CuCl}_2 + 0,80 \text{ NaCl}$ (0,50); 2 – $1,00 \text{ CuCl}_2 + 1,00 \text{ NaCl}$ (0,84); 3 – $0,80 \text{ CuCl}_2 + 1,40 \text{ NaCl}$ (1,58); 4 – $0,60 \text{ CuCl}_2 + 1,80 \text{ NaCl}$ (3,38); 5 – $0,30 \text{ CuCl}_2 + 2,40 \text{ NaCl}$ (3,66); 6 – $0,15 \text{ CuCl}_2 + 2,70 \text{ NaCl}$ (4,32) и в растворах $8,0 \text{ NH}_3$ (7 - 10) с добавками; 7 – $1,25 \text{ CuCl}_2 + 0,50 \text{ NaCl}$ (2,52); 8 – $1,00 \text{ CuCl}_2 + 1,00 \text{ NaCl}$ (3,53); 9 – $0,60 \text{ CuCl}_2 + 1,80 \text{ NaCl}$ (5,25); 10 – $0,10 \text{ CuCl}_2 + 2,80 \text{ NaCl}$ (7,53) при $\omega = 0 \text{ об}\cdot\text{с}^{-1}$.

С увеличением концентрации свободных Cl^- -ионов, то есть не входящих в комплексы с медью (П), наблюдаются следующие закономерности (рис. 4, кривая 1):

- уменьшается пассивация в результате растворения осадков в электролите и утоньшения пленок. Пики АI и АII при этом сливаются;
- катодный ход, однако, имеет анодные пики, свидетельствующие о формировании всех пассивирующих соединений;
- отсутствуют "петли" тока в области пиков, АIII АIV. При всех E_a обратная развертка начинается с уменьшения тока. Исходя из этого можно предположить, что в рассматриваемых условиях из двух функций хлорид-ионов, растворяющей и разрыхляющей, в большей степени проявляется первая;
- часто наблюдаются осцилляции анодного тока в области образования CuCl .

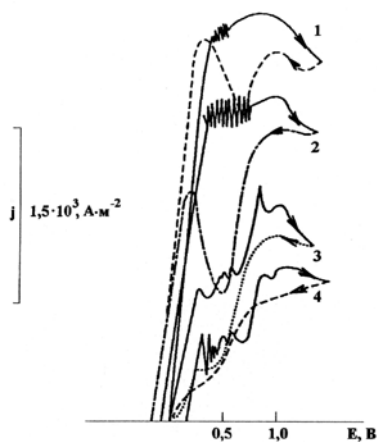
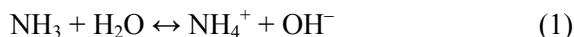


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы для меди при $\omega = 0, \text{ об}\cdot\text{с}^{-1}$, $S = 6,66 \cdot 10^{-3} \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$; $E_c = -0,25 \text{ В}$; $E_a = +1,4 \text{ В}$ в растворах, $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$: 1 – $0,25 \text{ CuCl}_2 + 1,0 \text{ NH}_4\text{Cl} + 2,5 \text{ NaCl} + 5,0 \text{ NH}_3$; 2 – $0,50 \text{ CuCl}_2 + 1,0 \text{ NH}_4\text{Cl} + 2,0 \text{ NaCl} + 5,0 \text{ NH}_3$; 3 – $0,75 \text{ CuCl}_2 + 1,0 \text{ NH}_4\text{Cl} + 1,5 \text{ NaCl} + 5,0 \text{ NH}_3$; 4 – $1,0 \text{ CuCl}_2 + 1,0 \text{ NH}_4\text{Cl} + 1,0 \text{ NaCl} + 5,0 \text{ NH}_3$.

Уменьшение концентрации NH_4^+ -ионов (раствор, $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$: $0,5 \text{ CuCl}_2 + 1,0 \text{ NaCl} + 5,0 \text{ NH}_3$) приводит к значительно более раннему наступлению пассивации, снижению токов поляризационной кривой. Объяснением может служить увеличение концентрации OH^- -ионов в результате сдвига равновесия реакции



вправо при уменьшении $C_{\text{NH}_4^+}$ и, следовательно, усиление пассивации соединениями Cu_2O и $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. Таким образом, для системы $\text{CuCl}_2 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_3$ можно подобрать соотношение концентраций компонентов, наименее благоприятное для фазообразования CuCl и Cu_2O на поверхности меди.

Влияние многократного циклирования потенциала на характер пассивации меди

При повторяющемся циклировании в перемешиваемом электролите на поверхности электрода происходит прогрессирующее образование осадков. Формирование CuCl и Cu_2O гораздо вероятнее происходит тогда, когда медь прошла через цикл окисление - восстановление [9]. Последовательные циклические вольтамперограммы регистрировались для различ-

ных S между определенными значениями катодных и анодных потенциалов. В зависимости от условий эксперимента менялся характер вольтамперметрических кривых с большим номером цикла.

Если конечный $E_a = 1,4$ В, то есть достигается область образования $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, то для j , E - кривых при увеличении количества циклов характерны следующие особенности:

- наклон кривых в области активного растворения первоначально уменьшается, а затем стабилизируется;
- происходит сдвиг в анодную область потенциалов;
- увеличивается петля тока в области $E_a = 1,2 - 1,4$ В при обратном ходе;
- пассивационный минимум, отвечающий образованию $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, становится глубже;
- увеличивается общий ток;
- в случае увеличения S до $3,33 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ наклоны в области активного растворения не зависят от номера цикла.

Указанные особенности характерны для j , E - кривых с различными начальными и конечными катодными потенциалами, то есть вне зависимости от того, происходит более или менее глубокое катодное восстановление осадков в каждом цикле. По-видимому, главную роль играет толщина осадков, которая согласно вышеперечисленным данным увеличивается. Кроме того, с номером цикла значительно возрастает разрыхление слоя $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Если конечный анодный потенциал $E_a = +0,7$ В, то есть достигается область пассивации соединением Cu_2O , то для j , E - кривых с $S = 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ характерны вышеперечисленные особенности за исключением того, что отсутствует петля тока, и общий ток уменьшается. Как отмечалось ранее, соединению Cu_2O присуще уплотнение структуры, возрастающее с номером цикла. Различия в поведении осадков $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ и Cu_2O обуславливают отличия в j , E - зависимостях при длительном циклировании.

Если S увеличивается до $3,33 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, то исчезают практически все проявления "старения" на j , E - кривых:

- ток не уменьшается;
- наклоны j , E - кривых в области активного растворения не изменяются;
- сдвига в анодную область не происходит;

То есть, уплотнение Cu_2O , в отличие от разрыхления $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, не проявляется при столь высокой скорости сканирования. Процесс уплотнения структуры осадков более медленный, чем разрыхление, что характерно для хлорид-содержащих растворов.

Для изучения влияния режима потенциодинамического сканирования на пассивацию меди был выбран следующий режим изменения поляризации: развертка в область положительных потенциалов до определенного E_a , выдержка различное время (τ_a) при E_a , затем изменение потенциала в катодном направлении, $S_a = S_c = 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. Данные представлены на рис. 5. Увеличение времени выдержки при анодном потенциале E_a усложняет катодный ход j , E - кривой. Кривой, обозначенной «а» показан анодный ход.

Если E_a лежит в области образования CuCl (кривые 1 – 4), то с ростом времени выдержки заметно существенное уменьшение катодного тока (j_c) в результате прогрессирующей пассивации меди осадком CuCl . Длительная выдержка (60 мин) при E_a изменяет кривизну катодной кривой, в данном случае на кривых отсутствует максимум $A_c I$, то есть при длительной анодной пассивации уменьшается растворение CuCl в результате уплотнения структуры большей части осадков. Аналогичные явления наблюдаются для развертки до $E_a = 0,84$ В (область пассивации Cu_2O).

Дальнейшее развертывание потенциала до $E_a = 1,4$ В (область пассивации за пиком АIII) существенно меняет ситуацию. Несмотря на уменьшение общего катодного тока и, следовательно, возрастание общей пассивации, на катодной кривой проявляются все анодные пики $A_c I$ – $A_c III$, что свидетельствует о растворении поверхностных соединений. Однако области растворения соединений – $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, с одной стороны, и CuCl и Cu_2O – с другой, разделены глубокой пассивацией, которая тем значительней, чем больше τ_a . То есть, несмотря на возрастание уплотнения осадков CuCl и Cu_2O , они приобретают способность к растворению. В связи с этим можно сделать предположение о наращивании осадками CuCl и Cu_2O в данных условиях, кроме плотной, и более рыхлой структуры, которая может растворяться при развертке потенциала в катодную область.

Необходимо отметить, что кратковременная выдержка при $E_a = 1,4$ В (рис. 5, кривая 6) и без оной (кривая 5) приводит к тому, что развертка потенциала в катодную область сопровождается возрастанием разрыхления осадка $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, проявляющимся на j, E – кривых в виде “петли”. Длительная анодная выдержка (кривые 7 – 9) ликвидирует подобную “петлю”.

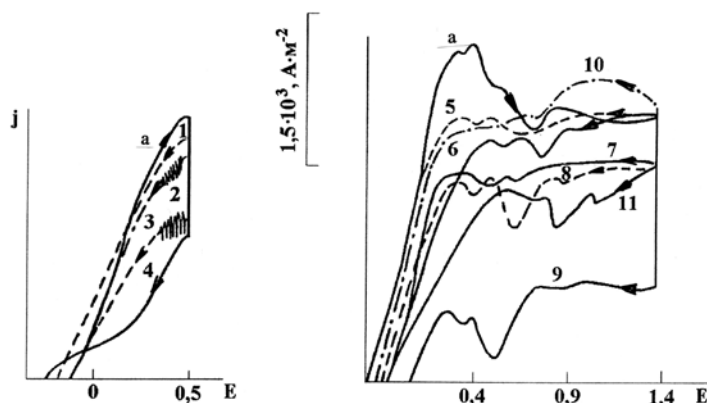


Рис. 5. Катодные вольтамперограммы для меди в растворах при $S = 3.33 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, $E_c = -0,25 \text{ В}$ и различных значениях E_a , В: (1 – 4) – 0,50, (5 – 11) – 1,4. Время выдержки при E_a , с: 5, 10 – 0; 1, 6 – 600; 2, 7 – 1200; 3, 11 – 2400; 4, 8 – 3600; 9 – 7200. Состав раствора, моль·л⁻¹: (1 – 9) – 0,5 $\text{CuCl}_2 + 1,0 \text{ NH}_4\text{Cl} + 5,0 \text{ NH}_3$; 10, 11 – 0,25 $\text{CuCl}_2 + 1,0 \text{ NH}_4\text{Cl} + 2,5 \text{ NaCl} + 5,0 \text{ NH}_3$.

Изменение состава раствора вызывает соответствующие преобразования катодной вольтамперограммы, а именно: возрастание концентрации свободных хлорид-ионов (рис. 5, кривые 10, 11) приводит к сдвигу катодных кривых в более анодную область по сравнению с растворами с меньшей Cl^- (кривая 9). Этот факт свидетельствует о более раннем начале растворения при катодной развертке, чему способствует высокая Cl^- .

Изначально более высокие концентрации ионов Cu^{2+} в растворе вызывают снижение токов на вольтамперограммах (рис. 5). При этом теряются различия между катодными развертками после различных τ_a . Причиной является химическое взаимодействие меди с ионами $\text{Cu}(\text{II})$ из раствора, в результате которого образуются продукты CuCl и Cu_2O .

Изменение структуры пассивирующих слоев на меди

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

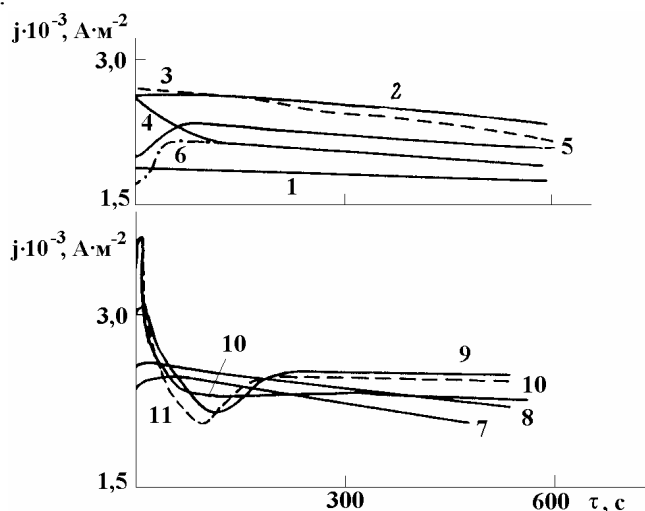


Рис. 6. Зависимость плотности тока от времени после прекращения развертки потенциала до E_a (1 – 6) и после выдержки при E_a в течение 1800 с (7 – 11). Состав раствора, моль·л⁻¹: $\text{CuCl}_2 - 0,5$; $\text{NH}_4\text{Cl} - 1,0$; $\text{NH}_3 - 5,0$; E_a , В: 1 – 0,3; 2, 7 – 0,65; 3, 8 – 0,84; 9 – 1,1; 4, 10 – 1,2; 5, 11 – 1,3; 6 – 1,4.

В зависимости от величины достигаемого в потенциодинамическом режиме E_a происходит дальнейшее изменение тока. Если E_a лежит в области активного растворения, то ток после отключения развертки остается постоянным (кривая 1). Достижение $E_a = 0,65; 0,84$ В (область формирования Cu_2O) приводит к последующему уменьшению тока во времени (кривые 2, 3). Аналогичный ход у кривой 4, только более крутое начальное падение j_a . Эта кривая соответствует потенциалу 1,2 В, при котором формируется соединение $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$. Развертка до более высоких $E_a = 1,3; 1,4$ В приводит к разрыхлению структуры слоя $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$, после отключения развертки потенциала происходит увеличение j_a (кривые 5, 6). Последующий ход кривых 4 – 6 (рис. 6) характеризуется практически постоянной величиной j_a .

Рассчитанные по данным рис. 6 величины количества электричества анодного растворения осадков (Q_a) приведены в таблице 1. Из нее видно, что увеличение E_a при формировании $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ вызывает рост Q_a (опыт 3, 4) в результате облегчения анодного растворения осадка при его разрыхлении.

Длительная выдержка медных электродов в растворе в потенциостатическом режиме при определенных E_a изменяет ход j, τ – кривых. Для кривых 7, 8 (рис. 6, растворение осадка Cu_2O) ток первоначально незначительно возрастает, а затем монотонно падает. Для кривых 9 – 11 (рис. 6, осадок $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$) характерен пик тока, кроме того последующее снижение j_a происходит не так резко, как в случае $CuCl$ и Cu_2O .

Количество электричества, рассчитанное для потенциостатических условий, увеличивается с ростом анодного потенциала (см. табл. 1, опыты 5 и 6; 7 и 8), что свидетельствует о разрыхлении пассивирующих слоев. Необходимо также отметить возрастание Q_a растворения осадка $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$, сформировавшегося в потенциостатических условиях, по сравнению с осадком, образованным в потенциодинамическом режиме (опыты 3 и 7; 4 и 8). Таким образом, длительная поляризация в потенциостатическом режиме и повышение анодного потенциала разрушают структуру слоя $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$, разрыхляют его.

Таблица 1. Количество электричества (Q_a) анодного растворения пассивирующих медь осадков, образовавшихся при различных условиях

| № опыта | Потенциал, В | Условия поляризации | Пассивирующее соединение | $Q_a \cdot 10^{-4},$ $К \cdot м^{-2}$ |
|---------|--------------|---|--------------------------|--|
| 1 | +0,65 (2) * | Предварительная поляризация в потенциодинамическом режиме | Cu_2O | 152,7 |
| 2 | +0,84 (3) | То же | Cu_2O | 152,9 |
| 3 | +1,2 (4) | - « - | $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ | 126,1 |
| 4 | +1,3 (5) | - « - | $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ | 133,2 |
| 5 | +0,65 (7) | Предварительная поляризация в потенциостатическом режиме | Cu_2O | 126,2 |
| 6 | +0,84 (8) | То же | Cu_2O | 133,5 |
| 7 | +1,2 (10) | - « - | $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ | 131,6 |
| 8 | +1,3 (11) | - « - | $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ | 139,5 |

* - Цифра в скобках соответствует номеру кривой на рис. 6.

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

Пассивирующие слои образуются еще в катодной области, о чем свидетельствуют опыты с выдержкой электродов при катодных потенциалах (E_c) различное время. Причиной возникновения пассивирующих слоев являются, по-видимому, катодное осаждение $CuCl$ и Cu_2O и их химическое образование. Предварительная выдержка при $E_c = - 0,25$ В сдвигает последующие цикловольтамперограммы в анодную область тем больше, чем длительнее t_c .

Если $E_c = 0,10$ В (область активного растворения), то с ростом выдержки происходит сдвиг в катодном направлении и одновременное уменьшение общего тока. Это является проявлением двух конкурирующих процессов – активного растворения в виде растворимых хлоридных ком-

плексов одновалентной меди и началом образования CuCl в результате химического взаимодействия меди с ее двухвалентными ионами из раствора. Сдвиг кривых в область отрицательных потенциалов приводит к достижению области формирования $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ (начало пика АШ) и к появлению петли тока, связанной с разрыхлением этого слоя. Аналогичные результаты получены при снятии циклических вольтамперограмм от разных E_c без предварительного выдерживания образца.

Утолщение внешнего пассивирующего слоя на меди в щелочных растворах и уменьшение толщины внутренних слоев было ранее установлено в работах [9, 10]. Основные изменения слоев протекают не твердофазно, а электрохимически при включении в процесс растворенных интермедиатов [9]. Внешний слой $\text{Cu}(\text{OH})_2$ растет линейно с увеличением потенциала, в то время как внутренний слой Cu_2O не изменяет толщины. Авторами [10] показано, что максимальная толщина Cu_2O 12 А°, а $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – 20 – 30 А° в зависимости от применяемого буфера. При накоплении внешнего слоя совершенствуется кристаллическая форма осадков Cu (I) [11]. Изменение структуры поверхностных слоев в медноаммиачных растворах отличается от такового в щелочных электролитах гидроксидов металлов. Для аммиачных растворов нами зарегистрировано укрупнение кристаллов при «старении» и росте анодного потенциала, в то время как в работе [12] показано, что рост анодной поляризации вызывает уменьшение размеров кристаллов $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Выводы

1. Показано, что при пассивировании меди в медноаммиачных растворах образуется многослойная пленка, составляющими которой являются CuCl , Cu_2O и $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$.
2. Определены пути модификации поверхностных соединений. Доказано, что образование всякого нового поверхностного слоя препятствует завершению формирования и модифицированию структуры и активности предшествующего соединения.
3. Впервые показана возможность электрохимического синтеза гидроксохлорида меди (II).

Литература

1. Меууарпан R.M., Sathaiyan N., Adaikkalam P. Bull. Electrochem. 1985. Vol. 5. 2. P. 121 – 123.
2. Шумилов В.И., Королев Г.В., Кучеренко В.И., Флеров В.Н. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1983. Т. 26. 1. С. 126 – 128.
3. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д., Грицан Д.Н. Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63. 3. С. 625 – 630.
4. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д. и др. Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62. 9. С. 2077 – 2082.
5. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д. и др., Электрохимия. 1990. Т. 26. 2. С. 165 – 170.
6. Хоботова Э.Б., Свашенко В.В., Ларин В.И. Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. 11. С. 1843-1849.
7. Хоботова Э.Б., Глушко В.И. Электрохимия. 1994. Т. 30. 5. С. 616-624.
8. Cooper R.S., Bartlett J.H. J. Electrochem. Soc. 1958. Vol. 105. 3. P. 109 – 116.
9. Ord J.L., Desmet D.J., Huang Z.Q. J. Electrochem. Soc. 1987. Vol. 134. 4. P. 826 – 832.
10. Strehblow H.-H., Titze B. Electrochim. Acta. 1980. Vol. 25. 6. P. 839 – 850.
11. Pyun C.-H., Park S.-M. J. Electrochem. Soc. 1986. Vol. 133. 10. P. 2024 – 2030.
12. Shoesmith D.W., Lee W. Electrochim. Acta. 1977. Vol. 22. 12. P. 1411-1417.

Поступила в редакцию 17 сентября 2007 г.

Kharkov University Bulletin. 2007. № 770. Chemical Series. Issue 15(38). Khobotova E.B., Larin V.I., Datsenko V.V., Dobriyan M.A. The nature of products of copper passivation in ammonium solutions with complicated composition.

The processes of copper passivation in solutions containing CuCl_2 , NH_4Cl and NH_3 as well as modification of the main surface compounds with the change of parameters of anodic copper dissolution have been studied.