

УДК 541.138

О РОЛИ ПАРЦИАЛЬНЫХ КАТОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПЕРЕМЕННОТОКОВОМ ОКИСЛЕНИИ МЕДИ В ХЛОРИДНЫХ СРЕДАХ

© 2005 г. В.Ю. Кондрашин, О.Ю. Куксина, И.К. Маршаков

Воронежский государственный университет

Переменнотоковая поляризация медного электрода в хлоридных средах может сопровождаться заметным влиянием катодных реакций на природу процесса окисления металла в анодный полупериод. Посредник влияния – ионы OH^- , генерируемые катодными токами. Само это влияние имеет выраженный пороговый характер: оно проявляется по достижении катодной составляющей тока определенной величины. Если эта величина не достигнута, электродные реакции ведут себя как независимые.

ВВЕДЕНИЕ

С развитием электрохимических методов исследования и накоплением опытных данных стал известен ряд явлений, суть которых состоит во взаимной связи парциальных электродных процессов, протекающих на сложных электродах. Примером может быть саморастворение металлов в средах с кислородсодержащими окислителями [1-4], разряд ионов водорода в присутствии окислителей [5] и др. В этих процессах установлена не независимость реакций, а, напротив, их взаимное влияние, обусловленное участием общих частиц (OH^- , H_3O^+) в паре взаимозависимых превращений. Удобный инструмент для наблюдения взаимосвязи парциальных электродных реакций дает знакопеременная поляризация, сопровождаемая программируемой сменой окислительно-восстановительных процессов. В какой-то степени эти процессы репродуцируют саморастворение металла, поскольку и тут, и там образуются сложные электроды, где совершается и окисление, и восстановление. Однако набор реакций, вызванных переменным током, реализуется не одновременно, а с периодической сменой одного превращения другим. Но возможность варьирования скоростей этих реакций (практически в неограниченных пределах) позволяет фиксировать такие взаимосвязи, которые в иных ситуациях остаются незамеченными.

Настоящая работа посвящена изучению влияния парциальных катодных реакций на анодное окисление медного электрода в хлоридных средах под действием переменного тока инфранизкой частоты.

МЕТОДИКА

Исследования вели в обескислороженных хлоридных растворах с концентрацией ионов Cl^- 1 М при комнатной температуре. Состав растворов удов-

летворял условию $(1-x) \text{ M NaCl} + x \text{ M HCl}$. Большинство исследований выполняли при $x = 0$ и $x = 0.01$; в отдельных опытах использовали растворы, которым отвечали $x = 0.1$ и $x = 1$.

Рабочий электрод в виде вращающегося диска с кольцом изготавливали из меди чистотой 99,99%. Скорость вращения электрода выбирали равной 4 и 15 об/с. В зависимости от задач эксперимента диск подвергали стационарной катодной поляризации либо растворяли переменным прямоугольным током или пульсирующим прямоугольным током анодного направления. Длительность импульсов любой полярности и продолжительность паузы всюду составляли по 3 с. Использование инфранизкой частоты (0.17 Гц) позволило исключить из рассмотрения вклад нефарадеевских токов. Количественная оценка показала, что в большинстве случаев их доля в общем поляризующем токе была менее 1-2%. Скорость анодного процесса ограничивали величиной 50 А/м². Ограничение диктовалось тем, что до этого значения стационарное анодное растворение меди (в 1 М Cl^-) остается активным [6-8]. Катодные токи никакими пределами не регламентировали. Информацию о процессах, вызываемых переменноточковой поляризацией диска, получали хронопотенциометрическим и хроноамперометрическим методами. В первом случае самопишущим потенциометром регистрировали временную зависимость электродного потенциала диска. По второй методике растворение диска сопровождали одновременной записью потенциостатического катодного тока на кольце. При потенциале кольца -0.22 В записываемая величина представляла собой предельный ток осаждения растворимых продуктов окисления диска. Коэффициент улавливания этих продуктов, найденный по гео-

метрическим размерам электрода [9], был равен $N = 0.52$. Он же практически совпал с экспериментальным значением ($N = 0.50 \pm 0.02$), измеренным в условиях анодного растворения диска постоянным током от 0.1 до 50 А/м².

Для демонстрации изменения рН приэлектродного слоя раствора при катодной поляризации использовали зависимость потенциостатической скорости выделения водорода на кольце от скорости выделения водорода на дисковом электроде. Потенциал кольца выбирали от -0.40 до -0.55 В, при этом исходное значение тока на кольце устанавливалось в пределах 0.4 – 1.2 А/м². С появлением катодного процесса на диске катодный ток на кольце снижался. Это свидетельствовало о том, что в конвективном потоке, направленном от диска к кольцу, раствор обладал более высоким рН по сравнению с исходным значением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Общая задача, возникающая при рассмотрении влияния катодного процесса на анодный, связана с

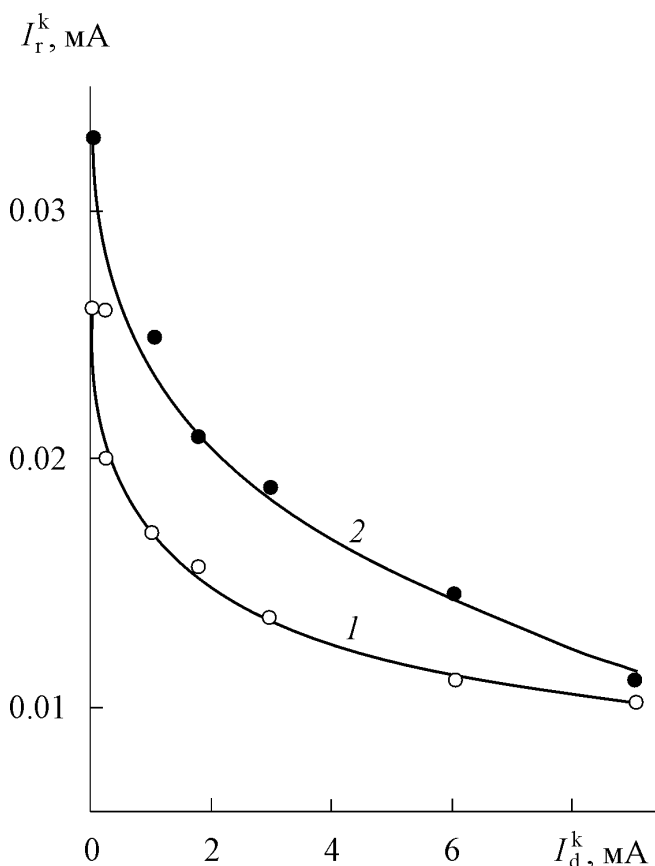


Рис. 1. Зависимость потенциостатического тока выделения водорода на кольце ($E_r = -0.45$ В) от катодного тока на диске при скоростях вращения 4 (1) и 15 об/с (2) в 0.99 М NaCl + 0.01 М HCl.

увеличением рН раствора, непосредственно примыкающего к поверхности электрода. Действительно, восстановление ионов гидроксония в кислой среде $2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O$ (1)

уменьшает их количество, повышая рН приэлектродного слоя. В нейтральной среде или в кислой среде с концентрационными ограничениями по H_3O^+ -ионам реакция (1) уступает место процессу $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$. (2)

Если в растворе есть катионы щелочных или щелочно-земельных металлов, процесс (2) может создать у поверхности электрода щелочную среду. Тогда следующее за катодным процессом анодное окисление металла начнется в среде с резко измененной кислотностью. Ясно, что и природа анодного окисления может значительно отличаться от природы той реакции, что характерна для выбранной среды.

Иллюстрации, указывающие на возрастание рН подкисленного раствора около диска-катада, приведены на рис. 1. Аналогичные кривые характерны и для нейтральной среды 1М NaCl.

С увеличением тока на диске (I_d^k) скорость потребления ионов H_3O^+ из раствора и (или) скорость генерации ионов OH^- также возрастает. В результате конвективного переноса потенциостатический ток выделения водорода на кольце (I_r^k) уменьшается, свидетельствуя о симбатном повышении рН раствора. С ростом рН равновесный потенциал водородного электрода снижается, из-за чего перенапряжение электродного процесса на кольце с постоянным катодным потенциалом тоже уменьшается. В щелочных средах (при постоянстве общей концентрации электролита) – это единственная причина снижения скорости процесса [10]. В кислых же растворах с повышением рН уменьшается концентрация катодно-активных частиц H_3O^+ , чем тормозится процесс их разряда. Так возникает еще один фактор падения катодного тока на кольце (см. рис. 1).

Заметим, что наблюдаемая скорость катодной реакции на кольце определяется приповерхностным значением рН в конвективном потоке жидкости. Поэтому кривые на рис. 1 подтверждают факт подщелачивания раствора, но никак не указывают на то, какие именно значения рН достигаются непосредственно у поверхности диска.

Согласно [6-8, 11] при анодном растворении меди в концентрированных кислых и нейтральных хлоридных средах образуются растворимые комплексы анионного состава $CuCl_n^{(n-1)-}$ ($n = 2, 3, 4$), ядром которых является ион Cu^+ . Если концентрация ионов Cl^- равна 1 М, то преимущественно образуется состав $CuCl_2^-$, т.е.



Поскольку комплексы CuCl_2^- являются преимущественной, но не единственной растворимой формой окисленной меди, ниже будем указывать лишь ядро комплексов (Cu^+), без лигандов.

Логично считать, что процесс (3) будет реализован и при подаче на электрод однополярных импульсов тока анодного направления [12]. Однако знакопеременная поляризация ведет к образованию как растворимых, так и труднорастворимых продуктов окисления меди [13]. Методом диска с кольцом удалось измерить долю анодного заряда, расходуемого на ионизацию меди по схеме (3). Для этого вращающийся диск сначала поляризовали анодными импульсами ($I_d^a > 0$) – катодная составляющая отсутствовала ($I_d^k = 0$) – одновременно записывая ток восстановления комплексных ионов меди на медном кольце ($I_r^k(t)$). С началом анодного импульса, почти синхронно, кольцо регистрирует ионы Cu^+ , вследствие чего ток их восстановления постепенно нарастает во времени (рис. 2, кривая 1). Из-за разности времен конвективного переноса вещества от центра диска и периферии диска к кольцу передний и задний фронты импульсов I_r^k размыты. При мгновенном включении и выключении I_d^a очевидно запаздывание в нарастании и спаде кольцевого тока. Но с увеличением скорости вращения электрода запаздывание снижается, и кривая $I_r^k - t$ приближается по форме к прямоугольному пульсирующему току.

Высота пика импульса I_r^k хорошо коррелирует с величиной I_d^a , если последний исправить на коэффициент улавливания ионов меди, найденный в обычных условиях растворения: $I_{r, \max}^k = (0.50 \pm 0.02) I_d^a$. Заряд Q_r^k , полученный интегрированием $I_r^k - t$ -зависимости в пределах одного периода колебания тока, тоже согласуется с анодным зарядом, пошедшим на образование ионов меди. Так, в условиях поляризации, указанных на рис. 2 (кривая 1), для первого и последующих анодных импульсов получили $Q_r^k = (0.50 \pm 0.03) Q_d^a$. Это значит, что поляризация диска пульсирующим током анодного направления сопровождается образованием только растворимых продуктов окисления диска.

С появлением у поляризующего тока катодной составляющей I_d^k вид хроноамперограмм кольцевого электрода изменяется: максимумы I_r^k понижаются, причем тем сильнее, чем выше ток катодного полупериода (рис. 2, кривые 2-5). Очевидно, что и соответствующие анодные заряды, затраченные на образование Cu^+ , также уменьшаются. Не зарегистрированная кольцом часть Q_d^a расходуется на процессы, не относящиеся к растворению металла. При достаточно высоких I_d^a реакция (3) может прекратиться: весь заряд анодного полупериода будет израсхо-

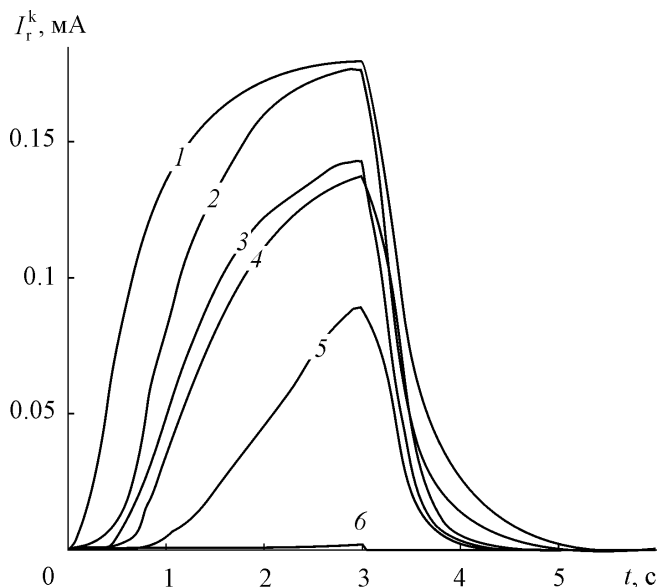


Рис. 2. Потенциостатические хроноамперограммы кольца в процессе переменноточковой поляризации медного диска (4 об/с) в 0.99 М NaCl + 0.01 М HCl при $i = 13.3 \text{ A/m}^2$ и $i = 0$ (1), 13.3 (2), 66.7 (3), 93.3 (4), 133.3 (5) и 400 A/m^2 (6). Хроноамперограммы относятся ко второму периоду колебания тока на диске.

дован на иные окислительные реакции, продукты которых либо кольца не достигают, либо на кольце не восстанавливаются (рис. 2, кривая 6).

Для оценки эффективности влияния катодного процесса на растворение металла введем параметр ξ , равный отношению анодного заряда, пошедшего за один период колебания тока на ионизацию меди по схеме (3), к полному заряду, пройденному через диск за такой же отрезок времени:

$$\xi = \frac{(Q_d^a)^*}{Q_d^a}$$

Если нет взаимосвязи парциальных процессов, то на ионизацию (3) должен быть израсходован весь заряд анодного полупериода, и тогда $\xi = 1$. Вмешательство же катодных реакций в анодное окисление создает условия для протекания иных анодных процессов. Но последние конкурируют с реакцией (3), вследствие чего $(Q_d^a)^* < Q_d^a$, а потому $\xi < 1$. Представляется вероятным как минимум два пути разделения Q_d^a на части. Первый – это окисление металла с образованием труднорастворимых соединений. Оно обязано повышению pH при электродной области в предшествующем катодном полупериоде (см. реакции (1) и (2)). Второй путь – ионизация водорода, адсорбированного на диске в том же катодном процессе. Любая из названных причин может понизить $(Q_d^a)^*$ в сравнении с Q_d^a , а значит, и уменьшить ξ . Наконец, возможно прямое восстановление час-

ти ионов Cu^+ , образовавшихся в анодном процессе, но не успевших покинуть приповерхностную область диска до смены знака поляризации. Это тоже может несколько понизить ξ . Практически ξ находили делением величин, пропорциональных $(Q_d^a)^*$ и Q_d^a , т.е. катодного заряда, протекающего через кольцо в течение одного периода колебания тока $(Q_r^k)^*$, к аналогичному заряду Q_r^k , зарегистрированному кольцом, когда диск растворяли анодным импульсом с теми же параметрами в отсутствие катодной составляющей тока:

$$\xi = \frac{(Q_r^k)^*}{Q_r^k}$$

Общее представление о величинах ξ при переменноточковом растворении медного диска (с преобладанием в 3.5-10 раз тока катодного направления) дает таблица. Несимметричная форма тока выбрана потому, что при $I_d^k \gg I_d^a$ снижение ξ наиболее ощутимо и может быть надежно зарегистрировано.

Как уже отмечалось, в отсутствие катодной составляющей весь анодный заряд расходуется на образование растворимых продуктов окисления меди, которые регистрируются кольцом. В этом случае, очевидно, $\xi = 1$. Но включение катодной составляющей значительно, вплоть до нуля, снижает ξ (таблица). Снижение постепенно усиливается со временем. Характер самой этой величины таков, что она, при

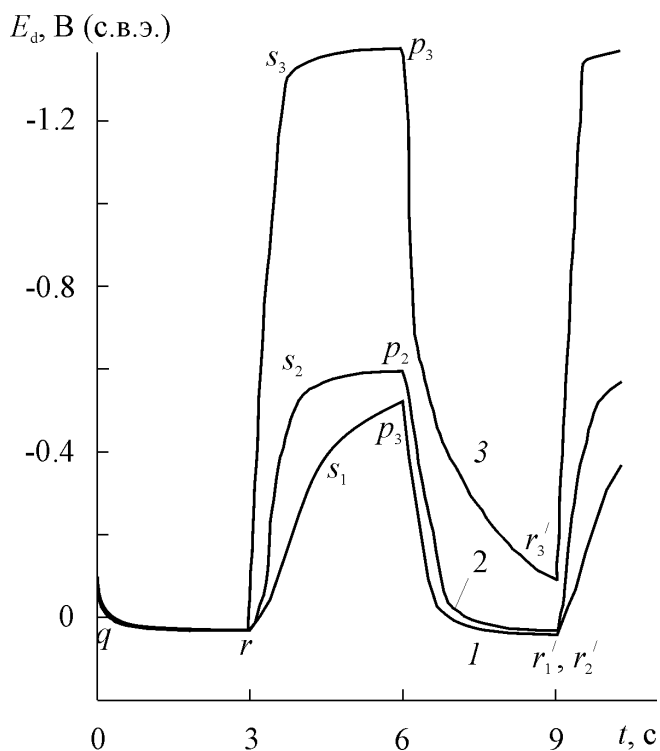


Рис. 3. Хронопотенциограммы вращающегося диска (4 об/с) при переменноточковой поляризации в 0.99 М NaCl + 0.01 М HCl; = 4.4 А/м², = 2.9 (1), 6.7 (2) и 133.3 А/м² (3).

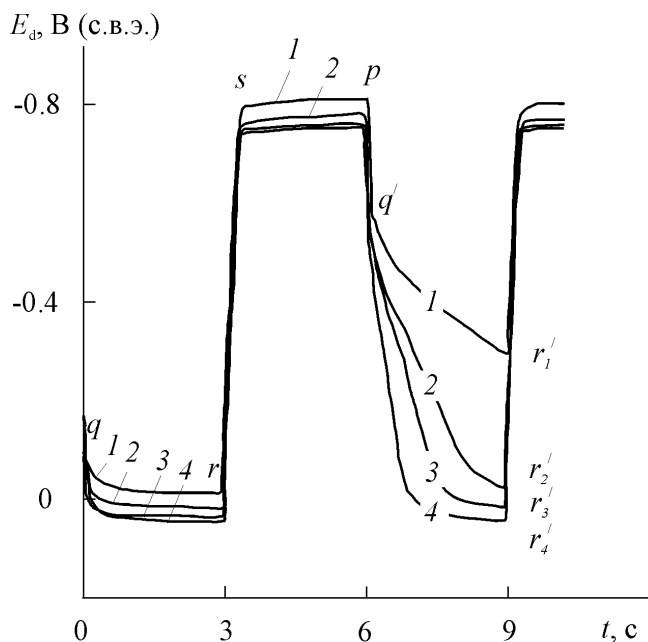


Рис. 4. Хронопотенциограммы вращающегося диска (15 об/с) при переменноточковой поляризации в 0.99 М NaCl + 0.01 М HCl; = 133.3 А/м², = 1.0 (1), 4.0 (2), 7.3 (3) и 11.3 А/м² (4).

прочих равных условиях, тем ниже, чем выше ток в катодный полупериод. Ускорение конвективного переноса, которое может быть достигнуто повышением скорости вращения электрода, приводит, судя по таблице, к увеличению ξ . Согласно физическому смыслу ξ ее увеличение выражает ослабление влияния катодного процесса на анодный.

Тот же характер влияния показывают и хронопотенциограммы дискового электрода (рис. 3, 4). На диск подавали переменный ток, у которого I_d^a поддерживали неизменным (4.4 А/м²), а I_d^k варьировали в широких пределах (рис. 3). Первый (анодный) импульс тока растворяет медь по обычной схеме (3), чему отвечает горизонтальный отрезок хронопотенциограммы qr при потенциале около 0.01 В. При изменении направления тока на катодное электродный потенциал резко сдвигается в отрицательную область, где протекают процессы (1) и (2) с выделением водорода (участки $s_1p_1 - s_3p_3$). В отличие от переменноточковой поляризации стационарного электрода, особенно в спокойном растворе [13], хроноамперограммы вращающегося диска не фиксируют характерных задержек, отвечающих восстановлению ионов меди



При вращении диска анодные продукты быстро отводятся в глубь раствора, и ощутимое обратное осаждение меди здесь исключено. Поэтому процесс (4) далее во внимание не принимается.

Значения ξ в зависимости от числа периодов колебания тока n , частоты вращения электрода ω и состава раствора. Раствор А – 0.99 М NaCl + 0.01 М HCl, раствор Б – 1 М NaCl

n	$\omega, \xi \delta/c$	15			4			4			4		
	$I_d^a, A/m^2$	6.7			6.7			13.3			26.6		
	$I_d^k, A/m^2$	13.3	66.7	133.3	13.3	66.7	133.3	13.3	66.7	133.3	13.3	66.7	133.3
2	А	0.69	0.51	0.53	0.47	0.14	0.75	0.59	0.31	0.90	0.67	0.49	
	Б	0.22	0.02	0.18	0.00	0.00	0.50	0.27	0.25	0.80	0.50	0.31	
3	А	0.66	0.49	0.49	0.43	0.10	0.76	0.55	0.29	0.87	0.62	0.42	
	Б	0.20	0.03	0.11	0.00	0.00	0.44	0.17	0.05	0.78	0.41	0.27	
6	А	0.61	0.43	0.49	0.34	0.02	0.73	0.45	0.28	0.87	0.56	0.33	
	Б	0.16	0.02	0.07	0.00	0.00	0.38	0.09	0.04	0.75	0.32	0.17	

Уже на втором анодном импульсе тока фрагменты хронопотенциограмм $p_1r_1' - p_3r_3'$ отличаются от фрагмента qr (рис. 3). Правда, пока катодная составляющая невелика, это отличие незначительное. В частности, переход от $= 2.9$ к $6.7 A/m^2$ сопровождается лишь небольшим расхождением участков p_1r_1' и p_2r_2' в начале и их постепенным слиянием по завершении второго анодного полупериода. Оба горизонтальных отрезка расположены при потенциале 0.01 В; как и на первом анодном импульсе, этот потенциал отвечает процессу (3). Ситуация коренным образом изменяется с увеличением тока в катодном полупериоде. При $I_d^k = 133.3 A/m^2$ весь анодный участок p_3r_3' хронопотенциограммы расположен в отрицательной области потенциалов (ниже -0.1В), где процесс (3) невозможен. Анодный ток, очевидно, вызывает иное окислительное превращение, ведущее к образованию нерастворимых продуктов. Действительно, в условиях опыта, отвечающих хронопотенциограмме 3, ионы Cu^+ на кольце не регистрируются; это значит, что $\xi = 0$.

В другой серии экспериментов диск, напротив, поляризовали переменным током с заданной катодной составляющей ($133.3 A/m^2$), а анодную составляющую изменяли (рис. 4). При первом анодном импульсе вырисовывается серия горизонтальных отрезков хронопотенциограмм qr при потенциалах от -0.03 до 0.05 В. С изменением направления тока потенциал диска резко сдвигается до (-0.75) – (-0.80) В, где идут процессы (1) и (2). Но повторное включение анодного импульса образует фрагменты $qr_1' - qr_3'$, которые сильно отличаются от предыдущих. Так, линия qr_1' (она получена при $I_d^a = 1 A/m^2$) лежит в области потенциалов от -0.58 до -0.29 В, где образование ионов Cu^+ по (3) невозможно. Потенциос-

татическая хроноамперограмма кольца тоже не показывает их восстановления, т.е. $\xi = 0$. По мере увеличения анодные потенциалы становятся более положительными. На это указывает, в частности, линия qr_2' , полученная при $4.0 A/m^2$. Когда же анодный ток повышается до $7.3 A/m^2$, потенциал E_d в самом конце полупериода (точка r_3') уже отвечает процессу (3), а кольцевой электрод в этот момент времени регистрирует ток восстановления ионов Cu^+ . Дальнейшее усиление анодного тока сопровождается четким выходом линии qr_4' ($I_d^a = 11.3 A/m^2$) на горизонтальный участок, потенциал которого совпадает с потенциалом первого анодного полупериода. Здесь происходит ионизация меди по схеме (3). Повторение циклов знакопеременной поляризации на хронопотенциограммах сказывается незначительно.

Итак, оба электрохимических метода свидетельствуют о влиянии парциальных катодных реакций на идущий за ними анодный процесс. Влияние тем ощутимее, чем интенсивнее катодные реакции (1) и (2).

Представляется важным, выражается ли это влияние уже при минимальных скоростях катодного процесса или же оно обладает пороговым характером и проявляется лишь по достижении определенных условий. Для решения этой задачи получали зависимость параметра ξ от плотности тока в катодный полупериод; эту плотность изменяли малым шагом, оставляя величину анодного импульса тока постоянной. Если бы катодный процесс сказывался при любых его скоростях, снижение ξ обнаружилось бы при самых малых I_d^k . Серия кривых на рис. 5 однако показывает, что до определенного значения катодного тока параметр ξ не изменяется и остается близким к 1. Разумно считать, что катодные реакции (1) и (2) и анодная реакция (3) осуществляются независимо друг

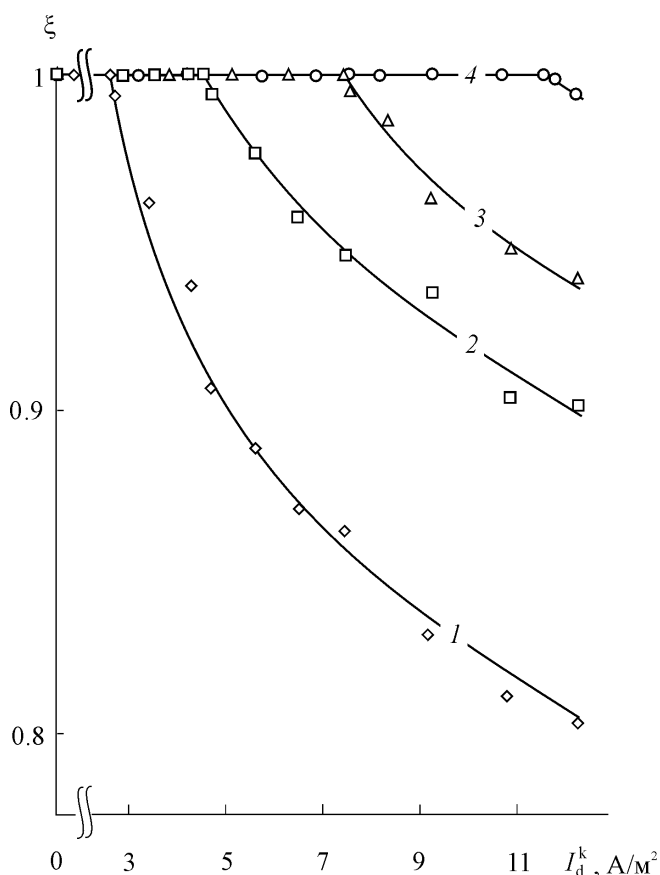
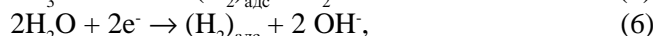


Рис. 5. Зависимость параметра ξ (второй период колебания) от плотности тока в катодном полупериоде при = 26.7 А/м² в 1 М NaCl (1), 0.99 М NaCl + 0.01 М HCl (2), 0.9 М NaCl + 0.1 М HCl (3) и 1 М HCl (4). Диск с кольцом, 4 об/с.

от друга. Но с увеличением I_d^k наступает момент, когда выявляется уже вышеупомянутое снижение ξ , и одна реакция оказывает определенное влияние на другую. Таким образом, рис. 5 выделяет две области катодных токов, переход через границу которых сопряжен с качественным скачком в характере взаимосвязи парциальных реакций. Из серии представленных кривых можно заключить, что пороговое значение зависит от состава рабочего раствора: с повышением его кислотности порог значительно уходит вправо. Например, в нейтральном растворе 1 М NaCl (кривая 1) уменьшение ξ наступает уже при 2.7, тогда как в 1 М HCl (кривая 4) – при 11.5 А/м².

Исследуя разделение анодного электричества на образование растворимых и труднорастворимых продуктов окисления меди, необходимо принять во внимание и анодные процессы с участием адсорбированного водорода. Эти результаты могут исказить результаты интегрирования функции I_r^k -t и привести к занижению параметра ξ . Действительно, если часть катодного электричества израсходуется на реакции образования адсорбированного водорода –



то некоторая доля анодного заряда должна быть затрачена на ионизацию $(\text{H}_2)_{\text{адс}}$. В итоге анодный заряд пойдет на реакцию (3) лишь частично, даже в отсутствие труднорастворимых продуктов окисления меди. Осуществление реакций (5) и (6) и им обратных способно создать иллюзию влияния катодных процессов на окисление металла (3), поскольку продукт ионизации $(\text{H}_2)_{\text{адс}}$ кольцом не регистрируется. Для оценки возможного вклада процессов с участием адсорбированного водорода получали потенциодинамические поляризационные кривые медного диска. В одном случае процесс вели на свежеподготовленной (механически полированной) поверхности диска (рис. 6, кривая 1), а в другом – на таком же электроде после предварительной катодной поляризации (кривая 2). Различие кривых имеет место только в области катодного выделения водорода, на участке *ab*. При переходе же к анодным процессам, на *bc*, кривые сливаются, не выявляя признаков ионизации $(\text{H}_2)_{\text{адс}}$. Нет их различия и на участке *cd*, где ионизируется сама медь по схеме (3).

E_d , В (с.в.э.)

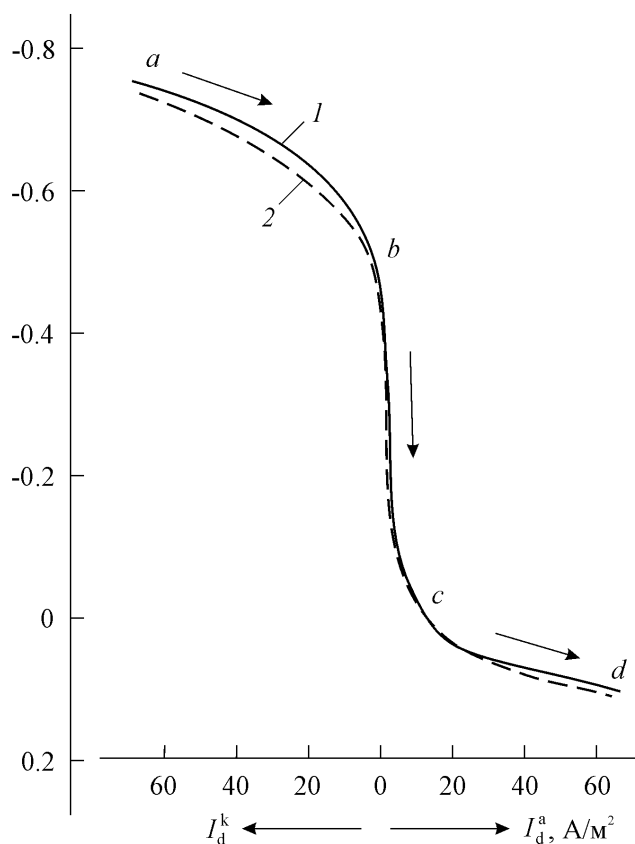


Рис. 6. Потенциодинамические (20 мВ/с) поляризационные кривые вращающегося диска (15 об/с) в 0.99 М NaCl + 0.01 М HCl после предварительной катодной поляризации (1) и без таковой (2).

Вследствие быстрого отвода молекулярного водорода с поверхности и малой его адсорбции на меди осложняющая роль процессов (5) и (5) не проявляется и далее, при интерпретации экспериментальных данных, в расчет не принимается. Заключение о малой адсорбции водорода на медной поверхности (в растворе NaOH) было также сделано в [14].

ОБСУЖДЕНИЕ

Полагая, что при знакопеременной поляризации вращающегося диска осаждение ионов Cu^+ в катодный полупериод и ионизация адсорбированного водорода в анодный полупериод не играют заметной роли, обсудим пути взаимосвязи остальных электродных процессов. Посредником взаимосвязи способны выступить ионы OH^- , генерируемые катодной реакцией (2), вследствие чего pH приэлектродной зоны рабочего раствора (далее – pH_s) может заметно измениться и даже перейти из кислой области в щелочную.

На рис. 7 изображена зависимость потенциала электродного равновесия $2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ (7) от pH раствора, а также указаны потенциалы равновесия (4) в 1М растворе Cl^- для серии концентраций Cu^+ . Потенциал первого электрода подчиняется уравнению Нернста с параметрами [15]

$$E_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}} = 0.471 - 0.059 \text{ pH}, \quad (8)$$

а второго, согласно нашим измерениям, –

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = 0.216 + 0.059 \lg[\text{Cu}^+]; \quad (9)$$

здесь $[\text{Cu}^+]$ – аналитическая концентрация ионов Cu^+ в рабочем растворе.

На хронопотенциограмме 3, изображенной на рис. 3, образование фазы окисленной меди (Cu_2O) не исключено лишь в конце участка $p_3 r_3'$. Там потенциалы электрода достигают значений от -0.3 до 0.1 В, при этом соответствующие значения pH_s должны быть не ниже 13 и 9 единиц (см. рис. 7). На остальной части $p_3 r_3'$ металл термодинамически стабилен. Аналогичный вывод можно сделать и по участку $q_3 r_2'$ хронопотенциограммы 2 на рис. 4. Еще более представительна линия 1 на этом же рисунке: участок $q_1 r_1'$ вообще расположен в области потенциалов от -0.58 до -0.29 В, где ни образование Cu_2O , ни Cu^+ невозможно. Вполне понятно, что кольцевой электрод здесь не регистрирует растворимых продуктов окисления меди, а сама зависимость $E_d - t$ не имеет задержек, которые могли бы указывать на возникновение фазы Cu_2O или иных труднорастворимых фаз окисленной меди.

В такой ситуации анодный фарадеевский заряд может быть израсходован не на образование трехмер-

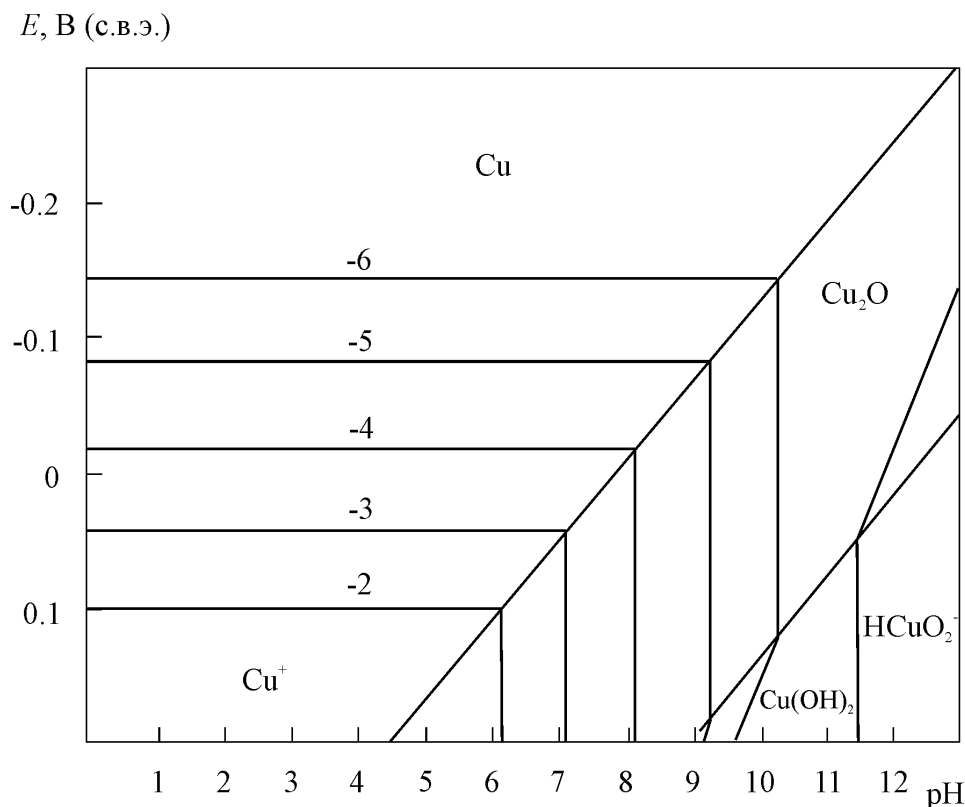
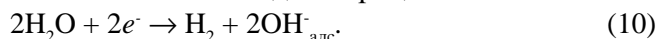


Рис. 7. Фрагмент диаграммы $E - \text{pH}$ для меди в 1 М Cl^- при 25°C. Цифры указывают логарифм аналитической концентрации Cu^+ .

ных фаз, а только поверхностных соединений. Термодинамические параметры последних конечно же не совпадают с параметрами фаз окисленной меди.

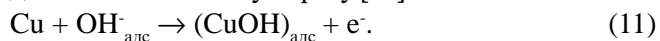
Предположительно в механизме влияния катодных реакций на окисление меди роль реакций (1) и (2) не одинакова. Реакция (1) состоит в разряде ионов H_3O^+ , что создает диффузионные ограничения и вызывает закономерное повышение pH_s . Для восстановления же молекул H_2O , адсорбированных на поверхности металла, требуется обязательное достижение предельного катодного тока по ионам H_3O^+ [16]. Только в этом случае произойдет генерация OH^- -ионов и адсорбция некоторой их части на поверхности меди непосредственно в самом катодном процессе:



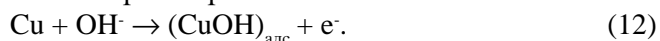
Остальная часть OH^- перейдет в раствор, вызывая дальнейшее увеличение pH_s .

Есть основания полагать, что процесс (10) способен создать значительную разность электрохимических потенциалов ионов OH^- в адсорбционном слое и в непосредственной близости от поверхности металла. Другими словами, концентрация $\text{OH}^-_{\text{адс}}$ может быть достигнута намного выше той, которая имела бы место при прочих равных условиях бестокового контакта меди с раствором. Действительно, в соответствии с уравнением реакции (10) концентрация $\text{OH}^-_{\text{адс}}$ увеличивается при снижении электродного потенциала.

Исходя из общетеоретических соображений [17], дальнейшая роль адсорбированных ионов представляется так. При перемене знака поляризации окисление меди пойдет по нескольким неальтернативным путям. Один из них открывается вслед за катодными реакциями и, с участием в анодном процессе $\text{OH}^-_{\text{адс}}$, приводит к образованию поверхностных комплексов $(\text{CuOH})_{\text{адс}}$. Их возникновение вызвано частичной, а при значительной анодной поляризации – полной потерей электрона и его переходом в металлескую фазу [17]:



По мере истощения $\text{OH}^-_{\text{адс}}$ аналогичный процесс возможен и с участием ионов OH^- в приэлектродной зоне раствора:



Очевидно, чем выше I_d^a , тем скорее процесс (11) заменяется процессом (12). Но пока анодного электричества хватает только на эти процессы, потенциал процесса (7) не будет достигнут. В еще большей степени это относится к реакции (3). Растворимые продукты окисления меди в этих условиях поляризации образовываться не будут, а параметр ξ окажется близким к нулю.

В пользу этой точки зрения свидетельствует количество анодного электричества, которое может

быть израсходовано на реакции (11) и (12). Полагая, что каждый поверхностный атом меди образует одну частицу $(\text{CuOH})_{\text{адс}}$, легко вычислить, что на 1 м^2 идеально гладкой поверхности может располагаться до $1.9 \cdot 10^{19}$ этих частиц. В таком случае анодный заряд, затрачиваемый для образования одного монослоя $(\text{CuOH})_{\text{адс}}$ по (11) и (12), равен $\sim 3 \text{ Кл/м}^2$. При длительности полупериода в 3 с необходимый анодный ток должен быть около 1 А/м^2 . Эта величина совпадает с током хронопотенциограммы $q_1 r_1$ на рис. 4. Напомним, что на этом участке может быть образование только $(\text{CuOH})_{\text{адс}}$, но не Cu_2O и не Cu^+ .

С увеличением I_d^a усиливается и потребление гидроксидных ионов по реакциям (11) и (12), вследствие чего может создаться предпосылка для фазообразования (7), а по мере восстановления исходного значения pH_s – и для ионизации (3). Таким образом, продукты предшествующих катодных реакций способны оказать значительное влияние на природу процессов последующего анодного окисления металла. Но при небольших I_d^k ионы OH^- не образуются или их образуется очень мало – фарадеевский заряд анодного полупериода практически полностью израсходуется на процесс (3). Измеренный параметр ξ окажется, в пределах точности эксперимента, равным 1, что хорошо иллюстрирует рис. 5, на котором виден пороговый характер зависимости от I_d^k . Порог ξ тем дальше, чем выше кислотность рабочего раствора.

В этом отношении весьма представительна кривая 4, полученная в растворе HCl . Создание щелочной среды катодным током в нем невозможно. Казалось бы, анодное окисление, вне зависимости от тока в катодный полупериод, должно быть только активным, по реакции (3). Однако снижение ξ при $I_d^k > 11.5 \text{ А/м}^2$ вероятно связано с участием в анодном процессе ионов $\text{OH}^-_{\text{адс}}$, образующих комплексы $(\text{CuOH})_{\text{адс}}$ даже в сильноокислой среде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Переменнотоковая поляризация вращающегося диска из меди в концентрированных подкисленных и нейтральных хлоридных растворах сопровождается при катодном направлении тока подщелачиванием приэлектродной зоны раствора и адсорбцией ионов OH^- на поверхности электрода. Анодное направление тока может окислять металл не только до его растворимой формы (CuCl_2^-) , но и до труднорастворимых соединений, не характерных для используемых сред $((\text{CuOH})_{\text{адс}}, \text{Cu}_2\text{O})$. Благодаря посредничеству ионов OH^- , произведенных катодным процессом, достигается влияние этого процесса на анодное окисление. В то же время высокие скорости конвективной диффузии практически исключают в катодном полупе-

риод восстановления растворенного металла.

Доля заряда анодного полупериода, пошедшего на образование растворимой формы окисленной меди, при прочих равных условиях тем ниже, чем выше ток в катодном полупериоде. При значительном повышении pH приэлектродной зоны заряд анодного полупериода преимущественно или полностью затрачивается на образование нерастворимых соединений. Влияние катодных процессов на окисление меди носит выраженный пороговый характер, т.е. проявляется по достижении катодным током определенного значения. Ниже этого значения парциальные катодные и анодные реакции выглядят как независимые.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Стицын В.И., Михайловский Ю.Н.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 5. С. 1184-1187.
2. *Михайловский Ю.Н., Маршаков А.И., Попова В.М.* // Защита металлов. 1987. Т. 23. № 2. С. 195-204.
3. *Чеботарева Н.П., Маршаков А.И., Михайловский Ю.Н.* // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 6. С. 900-906.
4. *Маршаков А.И., Михайловский Ю.Н.* // Электрохимия. 1994. Т. 30. №4. С. 476-483.
5. *Михайловский Ю.Н., Маршаков А.И., Попова В.М. и др.* // Защита металлов. 1989. Т. 25. № 6. С. 897-904.
6. *Braun M., Nobe K.* // J. Electrochem. Soc. 1979. V. 126. №10. P. 1666-1671.
7. *Алтухов В.К., Воронцов Е.С., Маршаков И.К. и др.* // Защита металлов. 1978. Т. 14. № 4. С. 477-480.
8. *Алтухов В.К., Моргунова Т.А.* // Защита металлов. 1981. Т. 17. № 5. С. 557-560.
9. *Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю.* Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука, 1972. 344 с.
10. *Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А. и др.* Кинетика электродных процессов. М.: Изд-во МГУ, 1952. 319 с.
11. *Казанцев А.А., Кузнецов В.А.* // Электрохимия. 1983. Т. 19. № 1. С. 92-95.
12. *Введенский А.В., Маршаков И.К.* // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 3. С. 298-307.
13. *Куксина О.Ю., Кондрашин В.Ю., Маршаков И.К.* // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 6. С. 646-652.
14. *Сирота Д.С.* Влияние наводороживания никеля, меди и медно-никелевых сплавов на их анодное поведение в растворах гидроксида натрия. Дис... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 2004. 148 с.
15. Справочник по электрохимии / Под ред. Сухотина А.М. – Л.: Химия, 1981. 488 с.
16. *Антропов Л.И., Савгира Ю.А.* // Защита металлов. 1967. Т. 3. № 6. С. 685-691.
17. *Маричев В.А.* // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 6. С. 565-582.