

УДК 620.193.01

## «АНОМАЛЬНОЕ» РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ И СЕРЕБРА ПРИ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

© 2005 г. И.К. Маршаков, Л.Е. Волкова, Н.М. Тутукина, И.В. Крейзер

*Воронежский государственный университет*

Установлено, что скорость растворения меди и серебра при катодной поляризации в крепких растворах  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащих растворенный кислород, значительно превосходит скорость ионизации этих металлов, полученную экстраполяцией анодной кривой до рассматриваемых катодных потенциалов. На этих металлах при катодной поляризации имеет место три электрохимических процесса: восстановление кислорода, ионизация металла и катодное восстановление продуктов окисления металла. Последние два процесса во времени протекают с различной скоростью, поэтому определяемые скорости растворения весьма различаются в зависимости от времени испытаний, а также от условий удаления продуктов окисления из приэлектродного слоя. Изучено влияние на скорость растворения этих металлов при катодной поляризации содержания растворенного кислорода в рабочем растворе, pH, температуры. Показано, что окисление серебра и меди при катодных потенциалах возможно только при катодном восстановлении окислителей, в результате которого либо образуются гидроксид-ионы или снижается концентрация ионов гидроксония. То и другое приводит к увеличению адсорбции гидроксид-ионов на поверхности электрода и тем самым обуславливает окисление металла при отрицательных катодных потенциалах.

### ВВЕДЕНИЕ

При смещении электродного потенциала металла в отрицательную сторону скорость его анодного растворения в случае контроля стадией переноса заряда должна уменьшаться по экспоненциальному закону [1], однако на практике при катодной поляризации скорость растворяющегося металла оказывается больше, чем можно было ожидать. Такой эффект принято называть аномальным растворением [2]. Его обычно связывают с химическим взаимодействием металла с кислотой. Но существуют и иные объяснения, которые не являются электрохимическими [3 – 8]. Наиболее подробно такое растворение было изучено на железе, хrome, марганце и других подобных металлах. Оказалось, что наиболее характерным признаком такого растворения является независимость его скорости от значений катодных потенциалов, а также превышение скорости аномального растворения по сравнению со скоростью, рассчитанной из электрохимических данных. Но железо, хром, марганец имеют достаточно отрицательные значения стандартных электродных потенциалов ( $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}$ ;  $E_{\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}} = -0,91 \text{ В}$ ;  $E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = -1,18 \text{ В}$ ), поэтому равновесные потенциалы в условиях катодной поляризации незначительно отличаются от катодных потенциалов. Иное дело в случае меди и особенно серебра. Их стандартные потенциалы заметно положитель-

нее ( $E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = 0,52 \text{ В}$ ,  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 \text{ В}$ ). Кроме того, медь и серебро имеют большие токи обмена, и на них легко устанавливается равновесие с собственными ионами. Поэтому для расчета равновесных потенциалов меди и серебра в растворах собственных ионов, которые образовались в результате растворения при катодной поляризации, вполне применимо уравнение Нернста. Полученные подобным образом значения равновесных потенциалов оказались значительно положительнее ( $E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = 0,17 \text{ В}$ ,  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,119 \text{ В}$ ), чем катодные потенциалы ( $-0,1 \div -0,7 \text{ В}$ ) [9]. Следовательно, анодное растворение меди и серебра в растворах, имеющих концентрацию собственных ионов, полученную в результате растворения при катодной поляризации, невозможно. Уже одно это определяет научную актуальность исследования механизма растворения этих металлов при катодной поляризации. Кроме того, знание закономерностей растворения меди и серебра при катодной поляризации важно при использовании электрохимической защиты этих металлов, а также в гальванотехнике.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали стационарные электроды и вращающийся дисковый электрод (ВДЭ), изготовленные из меди марки М1 ( $\text{Cu } 99,99 \text{ мас. } \%$ ) и электролитического серебра, содержащего примеси не

более 0,01% в виде лопаток (рабочей площадью 8 и 10 см<sup>2</sup>), а также в виде цилиндров, армированных в пластмассу на основе эпоксидной смолы (рабочая площадь торца 1,09 см<sup>2</sup>). Поверхности электродов зачищали на наждачной бумаге различной зернистости. Затем их обезжировали спиртом, промывали дистиллированной водой и высушивали фильтровальной бумагой.

Растворы готовили из реактивов марки «х.ч.» с использованием бидистиллята. Рабочий раствор заливали в электрохимическую ячейку, имеющую разделенные шлифом анодное и катодное пространства. Отношение объема раствора (см<sup>3</sup>) к площади электрода (см<sup>2</sup>)  $\xi$  составляло 10; 50; 100. В некоторых случаях через рабочий раствор продували аргон марки «х.ч.» для деаэрации; в других случаях рабочий раствор насыщали кислородом. В период барботации газов через раствор исследуемый электрод в ячейке находился над раствором, в который он опускался под потенциалом с помощью специального подвижного шлифа только после достижения необходимой степени деаэрации раствора или насыщения кислородом. Поляризационные измерения осуществлялись на потенциостате П-5827М. Электродные потенциалы даны относительно стандартного водородного электрода.

Перед определением концентрации окисленной меди рабочий раствор из катодного пространства ячейки сливали в коническую колбу, нейтрализовали 9 М КОН и упаривали до 30 см<sup>3</sup>, переливали в мерную колбу на 50 см<sup>3</sup> и доводили до метки бидистиллированной водой. Медь определяли фотометрически с диэтилдитиокарбонатом натрия на фотоколориметре КФ-77 при длине волны 430 нм (предел обнаружения метода 20 мкг/дм<sup>3</sup>). Также медь анализировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на спектрометре КВАНТ-ЗЕТА (предел обнаружения 1 – 50 мкг/дм<sup>3</sup>). В отдельных случаях использовался метод с применением ионообменной смолы АНКБ-2, который состоял в следующем: смола помещалась в рабочий раствор катодного пространства ячейки; она сорбировала продукты окисления металлического электрода непосредственно во время катодной поляризации. Затем продукты окисления металла десорбировали в динамических условиях (1 см<sup>3</sup>/мин) при диаметре слоя сорбента 0,4 см и высоте 9 см; в качестве регенерирующего раствора использовали 3 М НСl. Полученный раствор опять-таки анализировали фотометрически на содержание окисленного металла.

Серебро анализировали методом ААС на приборе GBC-932 АА (предел обнаружения по серебру 10 мкг/дм<sup>3</sup>). Растворы перед аналитическими измерениями подвергали двадцатикратному упариванию.

Окончательный расчет состоял в определении массопотерь металла с единицы поверхности электрода, затем скорость растворения выражали в электрических единицах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Окисление меди с единицы площади электрода в аэрированной 1М НСl при катодной поляризации стационарного медного электрода вначале происходит достаточно быстро, но затем ее количество устанавливается на определенном уровне (рис. 1, кривая 1). При вращении электрода  $m, t$ -зависимости имеют более крутой начальный участок, а затем появляется максимум (кривая 2). Со сдвигом потенциала в отрицательную сторону такой максимум становится еще более выраженным (кривая 3). Максимум на  $m, t$ -зависимостях указывает на наличие на медном электроде двух противоположных процессов, обуславливающих потерю массы. С одной стороны, это результат так называемого аномального растворения меди, с другой, – восстановления продуктов окисления меди. Наиболее интенсивное восстановление продуктов меди начинается, когда их концентрация в рабочем растворе достигает определенной величины. Время же достижения этой концентрации зависит от условий отвода окисленной меди из приэлектродного слоя в объем раствора. В случае вращающегося электрода этот отвод облегчен, поэтому время достижения такой концентрации больше, чем в стационарных условиях. А количество окисленной меди с единицы поверхности электрода, измеренное за определенный промежуток времени во всем объеме рабочего раствора, стано-

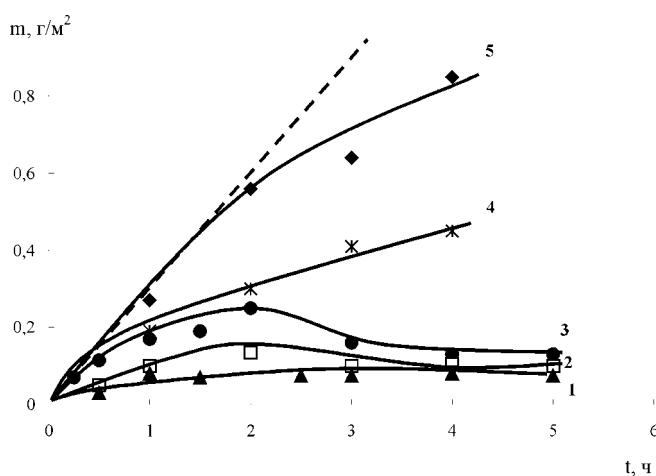
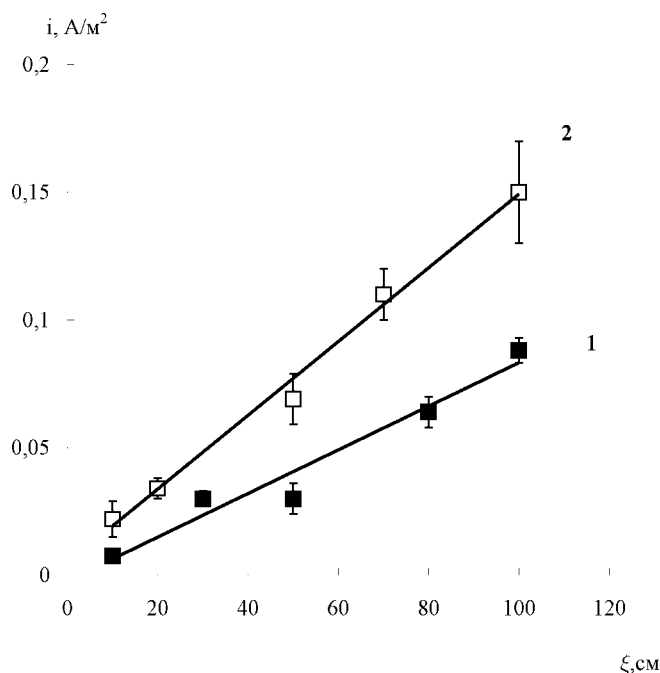


Рис. 1. Количество окисленной меди при катодной поляризации стационарного (1) и вращающихся (2-5) (2230 об/мин) электродов при -0,5 (1,2,4) и -0,7 В (3,5) в аэрированной 1М НСl. Кривые 4 и 5 в случае сорбции окисленной меди на АНКБ-2;  $\xi=50$ ; 25°C

вится выше. Естественно, что при одной и той же скорости аномального растворения электрода за разные промежутки времени получаются усредненные величины, далекие от истинных скоростей аномального растворения. Поэтому скорости растворения определяли по величине наклона начального участка  $m, t$ -зависимости (рис. 1, пунктирная линия), хотя и в этот период идет восстановление окисленной меди, правда, с невысокой скоростью. Чтобы минимизировать восстановление меди ускоряли диффузию из приэлектродного слоя в объем раствора применением вращающегося дискового электрода и проводили ее сорбцию на ионообменной смоле АНКБ-2, которая эффективна в сильно кислых растворах [9]. По окончании опыта медь десорбировали из смолы и ее количество определяли фотометрически (рис. 1, кривые 4, 5). В этом случае начальный наклон  $m, t$ -зависимости позволяет рассчитать скорость растворения меди, максимально приближенную к истинной. Скорости растворения стационарного медного электрода в аэрированной 1М HCl при катодной поляризации (-0,3 В) оказались равны 0,05 г/(м<sup>2</sup>·ч), при вращении электрода (2230 об/мин) 0,08 г/(м<sup>2</sup>·ч) и при вращении электрода и сорбции продуктов окисления 0,14 г/(м<sup>2</sup>·ч), что соответствует скорости растворения в электрических единицах 0,021; 0,034; 0,059 А/м<sup>2</sup>.

Расчет скоростей растворения меди или серебра при катодной поляризации в кислых средах также можно провести, исходя из количества окисленного металла, определенного химическим анализом рабочего раствора. Конечно, скорость растворения при этом будет средней за период испытания, но если время экспозиции ограничить 0,5 часа, то полученная скорость растворения не будет существенно отличаться от скорости, полученной из наклона начального участка  $m, t$ -зависимости. Но в любом случае расчет осложняется тем, что уже с самого начала эксперимента происходит катодное восстановление окисленного металла. Причем катодное восстановление окисленного металла начинается тем раньше и тем интенсивнее, чем меньший объем рабочего раствора приходится на единицу поверхности катода. Поэтому концентрация окисленного металла в растворе за одно и тоже время при малых соотношениях объема раствора и площади электрода оказывается меньшей, чем при более высоких соотношениях. Следовательно, скорость растворения катода, рассчитанная из этих данных, в первом случае будет ниже, чем при больших соотношениях объема раствора и площади электрода (рис.2). Это соотношение будет характеризоваться коэффициентом  $\xi$ , когда объем выражается в см<sup>3</sup>, а площадь элект-



**Рис. 2.** Скорость растворения меди при катодной поляризации ( $E=-0,2$  В) за 0,5 часа в зависимости от отношения объема к площади электрода ( $\xi$ ) в аэрированной 1М HCl: стационарный (1); вращающийся дисковый электрод (2)

рода в см<sup>2</sup>. При изменении  $\xi$  от 10 до 100 скорость растворения возрастает примерно в семь раз. Она также увеличивается при облегчении диффузионного отвода продуктов окисления катода в объем раствора. Например, в случае вращающегося катода (рис.2, кривая 2).

Следовательно, в случае металлов, продукты окисления которых легко восстанавливаются при катодной поляризации (медь, серебро), определение скорости их аномального растворения весьма проблематично, так как начало интенсивного катодного восстановления окисленного металла зависит от времени испытаний, условий диффузионного отвода продуктов аномального растворения металла из приэлектродного слоя и соотношения объема рабочего раствора к площади электрода. В пределе скорость растворения таких металлов при катодной поляризации равна скорости аномального растворения, когда продукты окисленного металла мгновенно выводятся из приэлектродного слоя в объем рабочего раствора и каким-то образом связываются или когда объем рабочего раствора бесконечно велик. Наиболее полно эти условия реализуются при использовании вращающегося дискового электрода и при сорбции продуктов окисления меди в объеме рабочего раствора ионообменной смолой АНКБ-2. В этом случае скорость растворения меди в аэрированном 1М HCl при потенциале -0,3 В равна 0,034, а с АНКБ-2 – 0,059 А/м<sup>2</sup>. При соотношении объема

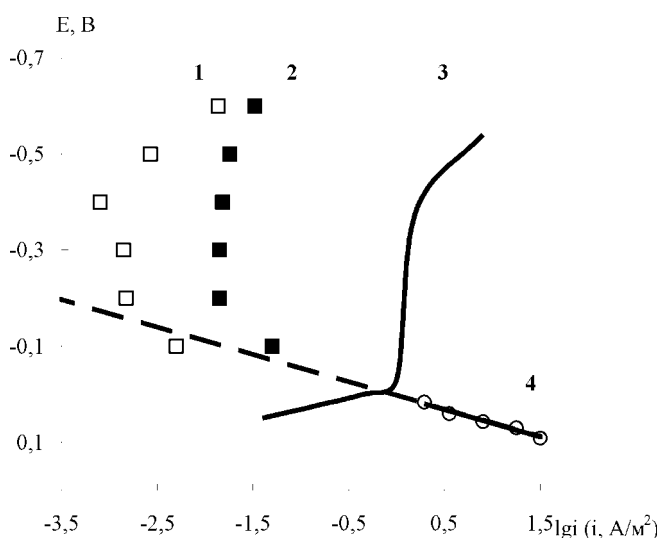
рабочего раствора и площади электрода равной 100 при этом же потенциале скорость растворения меди равна  $0,063 \text{ A/m}^2$ , что удовлетворительно совпадает с предыдущим результатом.

Полученные величины интересно сравнить со скоростью анодного растворения меди. Известно, что анодное окисление меди в хлоридных средах идет до одновалентного состояния, а затем ионы меди образуют достаточно прочные комплексы  $\text{CuCl}_2^-$  ( $K_{\text{уст}} = 10^{5,35}$  [10]). Диффузионный отвод из приэлектродного слоя в объем раствора этих комплексов и определяет скорость анодного процесса, который описывается уравнением:

$$E = \text{const} + 0,059 \lg i_a \quad (1)$$

Для стационарных условий эта зависимость представлена на рис.3 кривой 4. Экстраполяция этой зависимости до потенциала катодной поляризации, равного  $-0,3 \text{ В}$ , позволяет определить скорость анодного растворения. Она оказалась равной  $6,5 \cdot 10^{-8} \text{ A/m}^2$ . Эта величина по сравнению со скоростью растворения меди при катодной поляризации, определенной экспериментально, примерно на четыре порядка меньше. Поэтому растворение меди в азрированной 1 М НСl при катодной поляризации можно признать необычным и определить как аномальное.

Использование методики с сорбцией продуктов окисления электрода ионообменными смолами или большими объемами рабочего раствора достаточно трудоемко. Поэтому для получения сравнительных данных были использованы стационарные или вращающиеся электроды при соотношении объема рабочего раствора к площади электрода равном 50. Такое соотношение чаще всего встречается в лабо-



**Рис. 3.** Растворение стационарного Cu-электрода в деаэрированной (1) и азрированной (2) 1М НСl при катодной поляризации. Катодная (3) и анодная (4) потенциодинамические ( $0,04 \text{ В/мин}$ ) кривые;  $t=0,5 \text{ ч}$ ;  $\xi=10$ ;  $25^\circ\text{C}$

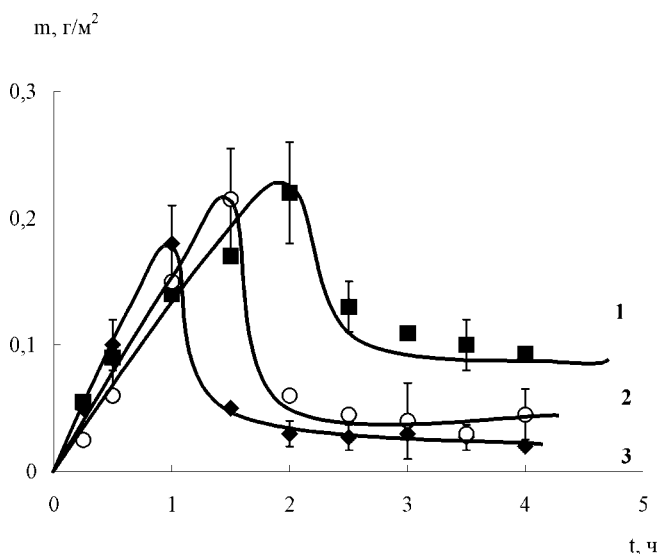
раторной и технологической практике, поскольку концентрации окисленного металла, которые при этом образуются в рабочем растворе, достаточно точно определяются используемыми методами. Но надо иметь в виду, что истинная скорость растворения катода заметно больше.

Время испытаний всегда было меньше времени достижения максимума на  $m, t$ -зависимостях (рис. 1). Обычно это было  $0,5$  часа. В этом случае скорость растворения, рассчитанная по наклону начальных участков  $m, t$ -зависимостей и как средняя скорость растворения за  $0,5$  часа по количеству окисленной меди, практически совпадают.

Исследования показали, что скорость растворения меди при катодной поляризации остается постоянной в интервале потенциалов от  $-0,1$  до  $-0,5 \text{ В}$  (то есть при потенциалах, при которых наблюдается предельный диффузионный ток восстановления кислорода (рис. 3, кривая 3), когда же наряду с восстановлением кислорода происходит и выделение водорода, скорость растворения увеличивается (рис. 3, кривые 1, 2). При удалении кислорода из рабочего раствора (деаэрация продуванием аргона) скорость растворения меди уменьшается примерно на порядок. Но удивительно, что при потенциалах выделения водорода ( $-0,5 \text{ В}$  и меньше) она также как и в азрированном растворе [9], возрастает.

Увеличение рН рабочего раствора при постоянной концентрации хлорид-ионов вызывает уменьшение скорости растворения медного катода. Так, в растворе НСl + NaCl с общей концентрацией хлорид-иона равной 1 и рН 0,20; 1,20; 2,02; 3,00, скорость растворения меди ( $i \cdot 10^2, \text{ A/m}^2$ ) уменьшается следующим образом:  $1,41 \pm 0,3$ ;  $0,33 \pm 0,025$ ;  $0,28 \pm 0,013$  и  $0,15 \pm 0,09$  (при  $t=0,5 \text{ ч}$ .  $\xi=50$ ).

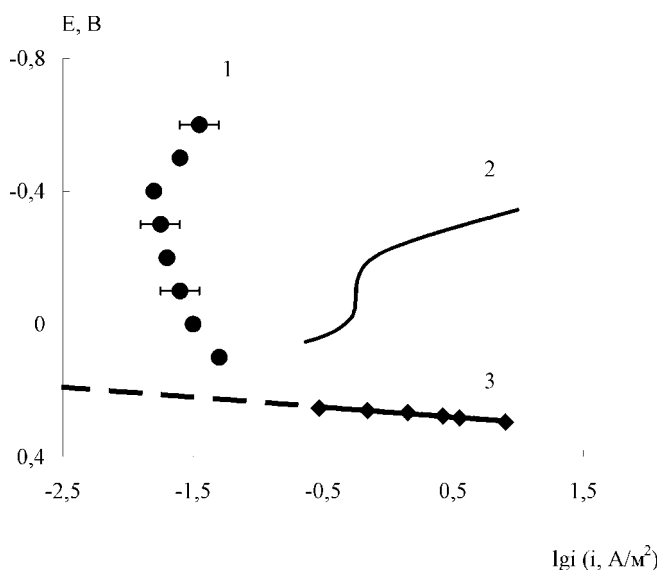
Наиболее сильное влияние на растворение меди при катодной поляризации оказывает температура (рис.4). С повышением температуры начальные участки  $m, t$ -зависимости имеют больший наклон, что свидетельствует об увеличении скорости аномального растворения. Скорость растворения меди рассчитанная по этим наклонам равна: при  $20^\circ\text{C}$  –  $0,059$ , при  $40^\circ\text{C}$  –  $0,068$ , при  $60^\circ\text{C}$  –  $0,13 \text{ A/m}^2$ . Но в тоже время повышение температуры облегчает катодное осаждение из раствора, поэтому максимумы на  $m, t$ -зависимостях смещаются в сторону меньших времен; а содержание окисленной меди в рабочем растворе при выходе на стационарное состояние уменьшается. Поэтому скорости растворения медного катода, рассчитанные по содержанию окисленной меди через 4 часа испытаний, уменьшаются с повышением температуры: при  $20^\circ\text{C}$  они равны  $0,011$ , при  $40^\circ\text{C}$  –  $0,005$ , при  $60^\circ\text{C}$  –  $0,0025 \text{ A/m}^2$ . Эти опыты дополни-



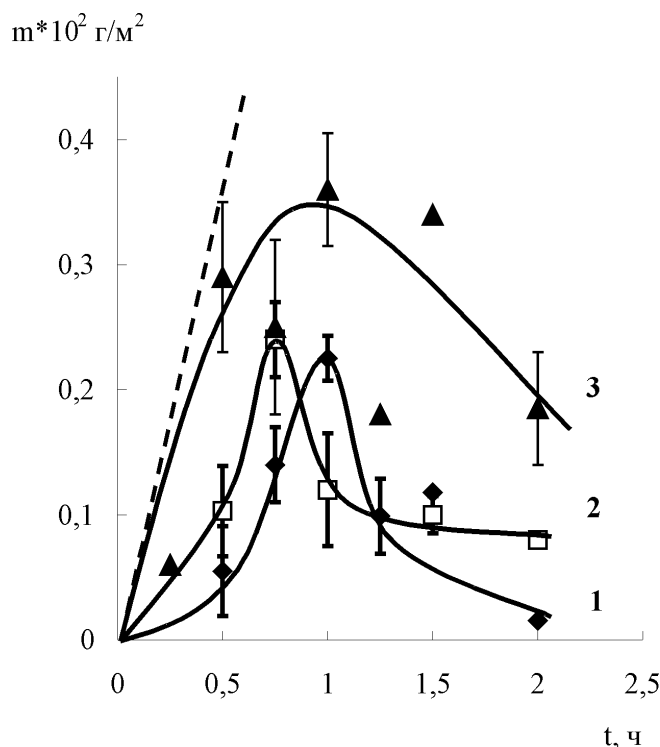
**Рис. 4.** Количество окисленной меди в 1 М HCl при катодной поляризации ( $E=-0,7$  В) вращающегося медного электрода (2230 об/мин) при: 20 (1); 40 (2); 60 (3) °С;  $\xi=50$

тельно доказывают, как важно знать, каким способом проведен расчет скоростей медного катода.

Замена в кислой среде хлорид-ионов на сульфат-ионы не приводит к заметному изменению скорости растворения меди при катодной поляризации. По-прежнему наиболее значительная скорость растворения наблюдается в присутствии растворенного кислорода; причем она остается постоянной в области потенциалов, при которых наблюдается предельный диффузионный ток по кислороду (рис. 5). Скорость растворения меди при катодной поляризации даже в стационарных условиях оказывается в  $10^{15}$



**Рис. 5.** Скорость растворения стационарного медного электрода (1) в аэрированном 0,5М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; катодная (2) и анодная (3) потенциодинамические кривые (0,04 В/мин);  $t=0,5$  ч;  $\xi=50$ ; 25°С



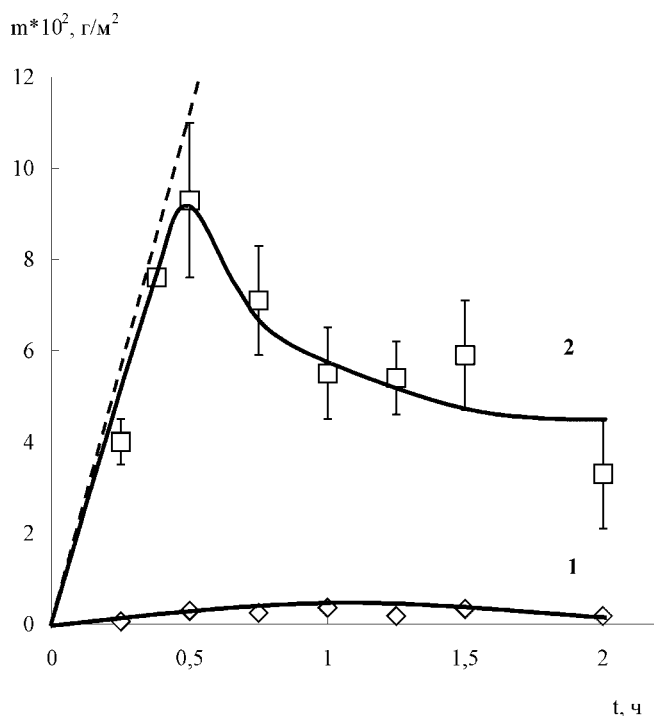
**Рис. 6.** Количество окисленного серебра при катодной поляризации (-0,3 В) в насыщенном кислородом 1М HCl в стационарных условиях при 20 (1), 40 (2), 60°С (3);  $\xi=10$

раз больше скорости анодного растворения меди, полученной по экстраполяции анодной поляризационной кривой.

Скорость растворения меди при катодной поляризации в сульфатной среде с увеличением рН уменьшается; но существенно увеличивается для вращающегося электрода и значительно изменяется при варьировании температуры [11].

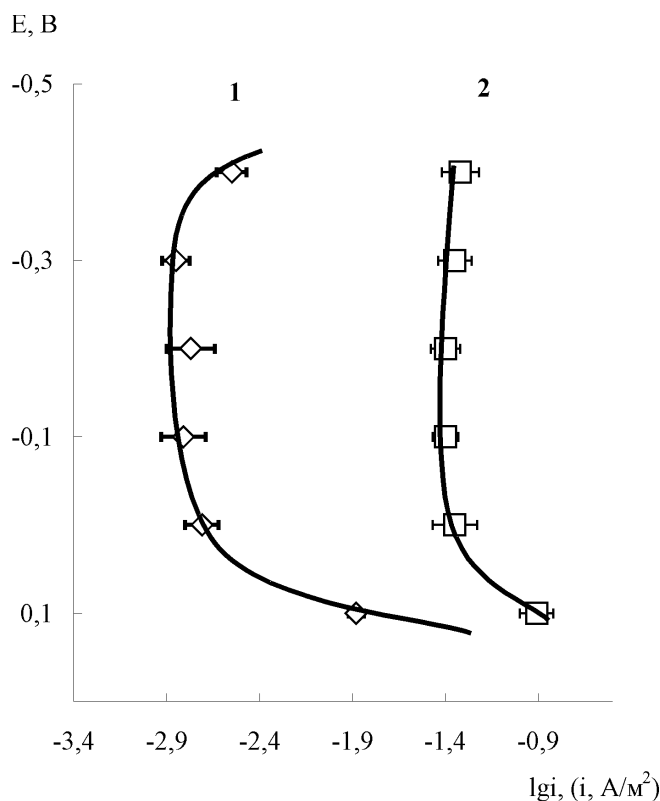
При катодной поляризации Ag-электрода также наблюдается его растворение в кислых средах. Так как аналитическое определение серебра более затруднено, то наблюдать его удалось только в хлоридном растворе 1М HCl, насыщенном кислородом. Так же, как и в случае с медью,  $m, t$ -зависимость имеет максимум, который с повышением температуры возрастает и смещается в сторону меньших времен (рис.6). Это свидетельствует о том, что растворение серебра при катодной поляризации является результатом двух процессов: окисления серебра и восстановления продуктов этого окисления.

Характер  $m, t$ -зависимостей и соответственно скорость растворения серебра при катодной поляризации существенно зависит от условий отвода продуктов окисления серебра от поверхности электрода в объем раствора. Из рис 7 видно, что в стационарных условиях при  $\xi=10$  количество окисленного серебра в 25 раз меньше, чем в том же растворе с такой же температурой, но в случае вращающегося электрода и  $\xi=100$ .



**Рис. 7.** Количество окисленного серебра при катодной поляризации (-0,3 В) в насыщенном кислороде 1М НСl стационарного  $\xi=10$  (1) и вращающегося дискового (2230 об/мин)  $\xi=100$  (2) электродов; 60°C

Рассматривая закономерности растворения меди и серебра при катодной поляризации следует признать, что основной особенностью их растворения является то, что при потенциалах  $-0,1 \dots -0,6$  В скорость растворения зависит от условий доступа растворенного кислорода к поверхности электрода [12]. В деаэрированных растворах она для меди резко снижается (рис. 3, кривая 1), при этом обращает на себя внимание то, что как в деаэрированных, так и в аэрированных средах при потенциале выделения водорода скорость растворения меди возрастает. В [12] это явление для аэрированных растворов было объяснено тем, что пузырьки водорода уменьшают толщину диффузионного слоя и в результате облегчается подвод кислорода к поверхности электрода. А увеличение потока кислорода ведет к возрастанию концентрации промежуточных адсорбированных продуктов восстановления кислорода, которые, по мнению авторов [13], окисляют медь. Такое объяснение в определенной степени применимо для аэрированных растворов, но в деаэрированных растворах оно не достаточно, так как чрезвычайно малое количество кислорода в таком растворе не может обусловить столь значительное повышение скорости растворения меди (с  $7,9 \cdot 10^{-3}$  при  $-0,3$ В до  $2 \cdot 10^{-2}$  А/м<sup>2</sup> при  $-0,6$ В). Повышение скорости растворения меди при потенциалах выделе-



**Рис. 8.** Влияние катодной поляризации на скорость растворения серебра в насыщенном кислороде 1М НСl при 60°C и выдержки электрода 0,5 ч. 1 – стационарный электрод  $\xi=10$ ; 2 – вращающийся дисковый электрод  $\xi=100$

ния водорода также наблюдается для меди в сульфатной среде (рис. 5); и для серебра в хлоридном растворе (рис. 8).

Увеличение скорости растворения меди или серебра при катодной поляризации, связанное с возрастанием потока восстанавливающегося кислорода (при увеличении его концентрации в растворе или при использовании вращающегося электрода), а также с дополнительной электродной реакцией при более отрицательных потенциалах – выделением водорода, можно объяснить только появлением в результате этих процессов активной частицы, вызывающей окисление металла при столь отрицательных потенциалах. Известно, что частицами, вызывающими облегчение анодного окисления железа, никеля, меди и других металлов являются гидроксид-ионы [14]. В нашем случае катодное восстановление кислорода в кислой среде идет по реакции:



и выделение водорода при невысоких отрицательных потенциалах:



а при потенциалах, отрицательнее  $-0,45$  В по реакции [15]:



Эти реакции идут с поглощением ионов водорода или образованием гидроксид-ионов, что должно увеличивать рН приэлектродного слоя. Конечно, в сильно кислых средах рН приэлектродного слоя, не может сильно возрасти из-за диффузии гидроксид-ионов из объема раствора. Однако в условиях непрерывного протекания катодных процессов определенное увеличение рН приэлектродного слоя можно ожидать, а, следовательно, должна увеличиваться и адсорбция гидроксид-ионов. Подтверждение последнему имеется в литературе, хотя обычно считается, что на меди и серебре адсорбция гидроксид-ионов невозможна. Однако использование синхротронного излучения для спектроскопии в далекой инфракрасной области и развитии нового метода контактного электросопротивления позволило установить, что даже в сильно кислых средах на меди, серебре, золоте и платине происходит специфическая адсорбция гидроксид-ионов [16]. Метод контактного электросопротивления показал, что при катодной поляризации электродов не только в нейтральных, но и в кислых растворах в приэлектродном слое на расстоянии до 0,3 мкм от поверхности металла существенно увеличивается рН, особенно в растворах, содержащих ионы щелочных металлов [17]. В случае нейтрального рабочего раствора, содержащего ионы натрия, рН приэлектродного слоя может достигать 13 и более [18].

Метод контактного электросопротивления при исследовании *in situ* поверхности металлов позволил также доказать существование и изучить кинетику субмонослойного окисления меди и серебра в щелочных и хлоридных средах при потенциалах, которые более отрицательны, чем равновесные потенциалы образования соответствующих окисленных соединений [19].

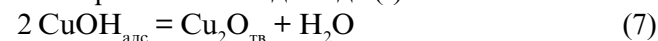
Приведенные данные убеждают, что в нашем случае при катодной поляризации меди и серебра происходит увеличение рН в приэлектродном слое, что и вызывает увеличение концентрации адсорбированных гидроксид-ионов на поверхности электродов. Увеличение же концентрации (активности) адсорбированных гидроксид-ионов на меди, серебре и других металлов, при катодной поляризации обуславливает термодинамическую возможность анодного окисления меди при столь отрицательных катодных потенциалах. Схему процесса анодного окисления меди в этом случае можно представить следующим образом. Вначале имеет место кинетическая стадия образования адсорбированного соединения  $\text{CuOH}_{\text{адс}}$ :

$$\text{Cu} + \text{OH}_{\text{адс}}^- = \text{CuOH}_{\text{адс}} + e \quad (5)$$

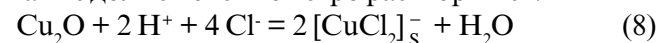
Время существования этого соединения в сильно кислой среде, конечно, очень мало. Оно может растворяться с образованием хлоридных комплексов меди в приэлектродном слое:



которые затем диффундируют в объем раствора. Возможно также дегидратация  $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{адс}}$  и образование фазового оксида меди (I):



Оксид меди (I)  $\text{Cu}_2\text{O}_{\text{тв}}$  в столь кислых растворах также должен очень быстро растворяться:



Хлоридные комплексы, образовавшиеся по реакции (6) и (8), из приэлектродного слоя диффундируют в объем раствора:

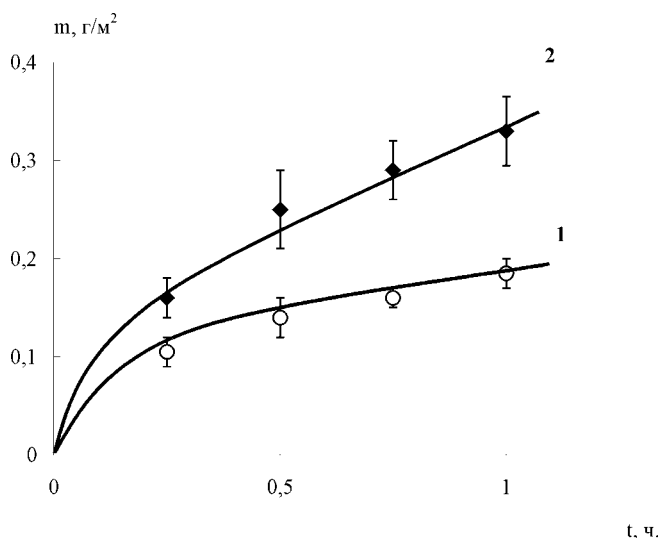


И все же, видимо, некоторая часть  $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{адс}}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}_{\text{тв}}$  существует на поверхности медного электрода при непрерывной катодной поляризации, когда имеет место восстановление кислорода, или выделение водорода. Какое-то время (хотя и очень малое) эти соединения сохраняются и оказывают тормозящее действие на анодный процесс. Об этом говорит тот факт, что с увеличением рН рабочего раствора скорость растворения при катодной поляризации меди уменьшается.

На вклад же кинетической стадии (5) в общий процесс растворения меди при катодной поляризации указывает опыт, когда вместо медного электрода используется  $\alpha$ -латунь  $\text{Cu}25\text{Zn}^*$ . Первоначально латунный электрод выдерживали в течение 30 минут в аэрированной 1М НСl, при этом за счет селективного растворения цинка создавался поверхностный слой, обогащенный медью и сверхравновесными вакансиями [20; 21]. Из-за высокой концентрации вакансий в поверхностных слоях медь имеет термодинамическую активность, равную не единице, а больше. В случае  $\alpha$ -Cu25Zn она равна 1,54 [22], поэтому даже при частичном контроле растворения меди с поверхности  $\alpha$ -Cu25Zn при катодной поляризации стадией (5) можно ожидать увеличения скорости растворения такого электрода. Действительно, растворение латуни  $\alpha$ -Cu25Zn за счет окисления меди по сравнению с электродом из чистой меди возрастает (рис.9).

Однако кинетическая стадия (5) не контролирует полностью растворение меди при катодной поляризации. На это указывает зависимость растворения меди от скорости вращения электрода. Из рис. 10 видно, что зависимость скорости растворения медного электрода при катодной поляризации от обратной величины корня квадратного из скорости вращения электрода, хотя и имеет линейный вид, но не экстраполируется в начало координат. Поэтому следует считать, что контроль растворения меди при катодной поляризации имеет смешанный характер.

\*  $\text{Cu}_{25}\text{Zn}$  (ат.%)

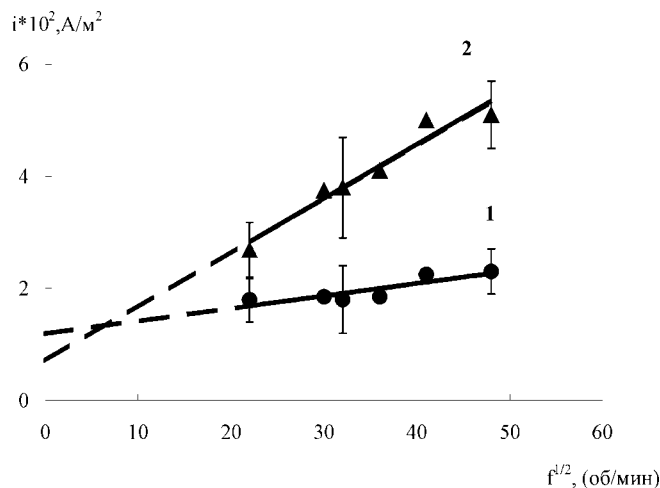


**Рис. 9.** Количество окисленной меди при катодной поляризации ( $E = -0,3$  В) в насыщенном кислородом 1М НСl стационарного медного (1) и латунного Cu25Zn (2) электродов;  $\xi = 50$ ;  $25^\circ\text{C}$ .

Диффузионные ограничения связаны, прежде всего, с подводом растворенного кислорода к катоду, а также с отводом продуктов окисления меди в виде комплексов от поверхности электрода в объем раствора.

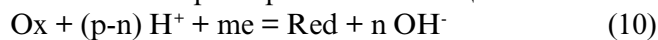
При переходе от хлоридных к сульфатным средам все закономерности растворения меди при катодной поляризации сохраняются. Правда, растворение меди при анодной поляризации в серной кислоте является стадийным и идет до степени окисления +2 [23, 24]. При потенциалах отрицательнее 0,145 В ионизация меди идет до степени окисления +1 с образованием гидрокомплексов, которые затем окисляются с возникновением  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  адс. Последний дегидратируется и дает  $\text{CuO}$ , который в кислой среде растворяется. То есть механизм растворения меди при катодной поляризации в сульфатной среде остается практически тем же.

Общая схема процесса растворения серебра при катодной поляризации в кислых хлоридных растворах тоже не отличается от механизма растворения меди в хлоридных средах, только вместо комплексов  $\text{CuCl}_2^-$  образуются достаточно прочные комплексы  $\text{AgCl}_2^-$  ( $K_{\text{нест}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$  [10]). Отличие также заключается в том, что  $\text{Ag}^+$  не окисляется кислородом, поэтому в случае серебра можно полностью исключить влияние процесса диспропорционирования на механизм растворения серебра при катодной поляризации. Так как отличий в поведении серебра и меди при катодной поляризации не обнаружено, то можно заключить, что диспропорционирование ионов меди никак не влияет на механизм растворения меди при катодной поляризации в хлоридных и сульфатных средах.



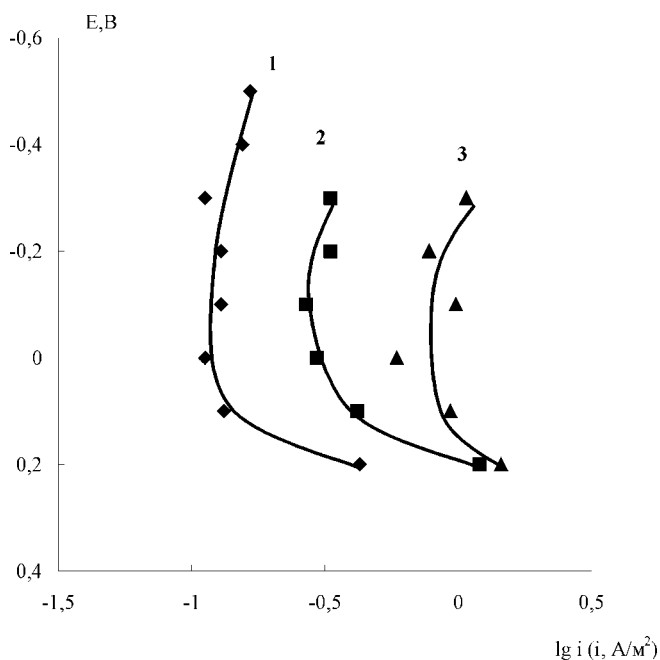
**Рис. 10.** Скорость растворения вращающегося дискового медного электрода в зависимости от обратной скорости вращения в аэрированной 1М НСl при потенциалах -0,5 (1) и -0,7В (2);  $\xi = 50$ ;  $25^\circ\text{C}$ .

Дополнительным, но существенным аргументом, в пользу представлений об образовании при катодном восстановлении кислорода, а также и выделении водорода, адсорбированных гидроксид-ионов и об их участии в окислении меди и серебра являются эксперименты, когда из рабочего раствора удаляется кислород продуванием аргона, и вводится в него кислородсодержащий окислитель, при катодном восстановлении которого образуются гидроксид-ионы. Такими окислителями являются пероксид водорода и анионы  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{SO}_3^-$  и т. п., восстановление которых протекает по общей схеме:



Непрерывное удаление ионов водорода и появление гидроксид-ионов в приповерхностных слоях раствора, несмотря на диффузионный подвод из объема раствора ионов водорода, увеличивает в определенной степени рН этих слоев, что вызывает дополнительную адсорбцию на поверхности электрода гидроксид-ионов. А это в свою очередь, как и при восстановлении кислорода и выделении водорода, должно вызывать ускорение окисления металла. Действительно, при введении в рабочий хлоридный раствор пероксида водорода скорость растворения меди и серебра возрастает (таблица). Так как в хлоридных растворах существует опасность восстановления пероксида водорода ионами хлора, то хлоридный раствор был заменен сульфатным (рис. 11). И опять-таки из опытов определенно следует, что с ростом концентрации пероксида водорода скорость растворения медного электрода при катодной поляризации увеличивается, причем в области потенциалов, в которой наблюдается предельный диффузионный ток,





**Рис. 11.** Скорость растворения стационарного медного электрода в аэрированной 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с добавками H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 0,00 (1); 0,01 (2); 0,10 M (3)

она постоянна, а с началом выделения водорода возрастает. Увеличение скорости растворения меди при катодной поляризации наблюдается и при введении в кислую сульфатную среду окислителей: HNO<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> и т. п. Но в присутствии окислителя, не содержащего кислород (например, FeCl<sub>3</sub>), скорость растворения меди при катодной поляризации не изменяется.

Таким образом, растворение меди и серебра при катодной поляризации в кислых средах не является каким-то аномальным процессом, а представляет собой обычной анодный процесс, осложненный реакцией восстановления окисленного металла. Окисление металлов при столь отрицательных катодных потенциалах становится возможным из-за достаточно высокой концентрации адсорбированных на поверхности электрода гидроксид-ионов, образованных при катодном восстановлении кислорода или кислородсодержащих окислителей, а также выделения водорода. Гидроксид-ионы фактически выступают в качестве промежуточных частиц, через которые происходит сопряжение процессов катодного восстановления окислителя и анодного окисления металла. Через эти частицы происходит «передача» свободной энергии от катодного к анодному процессу. Идея такого сопряжения была высказана при объяснении растворения железа, никеля и других подобных металлов при катодной поляризации в кислых средах [5 – 8]. Но в этом случае сопряженный анодно-катодный процесс не осложнен обрат-

ным восстановлением продуктов окисления электрода из-за их высокого перенапряжения.

На меди и серебре при катодной поляризации в кислых средах идут как минимум три электрохимические реакции: восстановление окислителя с образованием адсорбированных гидроксид-ионов, взаимодействие последних с металлом с отрывом электрона и, наконец, восстановление продуктов окисления электрода. На первый взгляд может показаться, что при одном и том же потенциале существуют два необратимых противоположных электрохимических процесса: окисление металла и восстановление продуктов этого окисления. Но это не так. Окисление катода оказывается возможным только при наличии процесса, в котором генерируются гидроксид-ионы, то есть эти два процесса следует рассматривать как единый электрохимический процесс в котором сопряжены две стадии. Восстановление продуктов окисления серебра или меди – это восстановление свободных ионов и их комплексов в собственную фазу меди. Существование таких разных электрохимических процессов при одном и том же электродном потенциале термодинамически возможно.

Более конкретное объяснение этого явления может быть дано следующим образом. Поверхность твердых металлических электродов, в отличие от жидких (например, ртути), конечно, всегда электрохимически гетерогенна, поэтому восстановление на них окислителей идет с различной интенсивностью, что приводит к появлению участков поверхности электродов, на которых концентрация (активность) адсорбированных гидроксид-ионов различна. На тех участках, где концентрация гидроксид-ионов выше, происходит окисление металла, а на участках поверхности, на которых концентрация гидроксид-ионов меньше, идет восстановление предварительно окисленного металла. Поэтому оба процесса при одном и том же электродном потенциале протекают необратимо. Причем восстановленную медь можно наблюдать визуально в виде мельчайших кристалликов на поверхности электродов, катодно поляризуемых в кислых хлоридных средах.

## ВЫВОДЫ

1. Скорость растворения меди и серебра при катодной поляризации определяется сопряженными электрохимическими процессами, состоящими из катодного восстановления кислородсодержащих окислителей и реакции ионизации металла, осложненными восстановлением окисленного металла. Скорость растворения вначале велика, затем уменьшается, становится равной нулю, потом отрицательной и, наконец, стабилизируется на достаточно низ-

ком уровне. Поэтому определение скорости растворения этих металлов при катодной поляризации по количеству окисленного металла, накопившегося в рабочем растворе, дает самые разнообразные величины, которые не соответствуют истинной величине скорости ионизации металла. Максимально приближенные величины к истинной скорости растворения этих металлов могут быть получены из наклона начальных участков зависимости количества окисленного металла от времени опыта, когда восстановление окисленного металла минимально, а также при непрерывном поглощении продуктов окисления каким-либо способом или при большом соотношении объема раствора и поверхности электрода, на вращающемся электроде.

2. Скорость ионизации меди в 1М HCl и 0,5М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, определенная по анализу раствора за 30 минут катодной поляризации при потенциале -0,3 В и  $\zeta=50$  примерно одинакова и равна  $2 \cdot 10^{-2}$  и  $1,6 \cdot 10^{-2}$  А/м<sup>2</sup> соответственно. Она на четыре порядка больше скорости анодного растворения меди, полученной экстраполяцией анодной поляризационной кривой до соответствующего потенциала в соляной кислоте и на пятнадцать порядков в серной кислоте. Эта скорость ионизации меди при катодной поляризации убывает с увеличением рН раствора, значительно возрастает с увеличением температуры, заметно возрастает при вращении электрода и удалении окисленного металла ионообменной смолой непосредственно во время опыта.

3. Изучено растворение серебра при катодной поляризации в 1М HCl. Основные закономерности такого растворения оказались такими же, как и у меди.

4. На основе изученных экспериментальных закономерностей можно представить следующий механизм растворения меди и серебра при катодной поляризации в кислых средах. Это растворение представляет собой анодное окисление металла, ко-

торое становится возможным при столь отрицательных катодных потенциалах (-0,1...-0,6 В) только в присутствии растворенного кислорода или кислородсодержащих окислителей. При восстановлении этих окислителей на поверхности электрода возрастает концентрация адсорбированных гидроксид-ионов, что делает возможным реакцию окисления металла. Независимость скорости этой реакции от значений потенциалов в пределах от -0,1 до -0,45 В связана с тем, что восстановление кислородсодержащих окислителей при этих потенциалах происходит в предельных условиях. Поэтому концентрация адсорбированных гидроксид-ионов остается постоянной, но с началом восстановления ионов водорода или разложения воды с выделением водорода появляются дополнительные гидроксид-ионы, и растворение металлов возрастает. Можно полагать, что так называемое аномальное растворение железа, хрома и марганца также происходит по такому же механизму, но в случае меди и серебра процесс растворения осложняется обратным восстановлением окисленной меди и серебра. Однако в обоих случаях имеет место сопряжение катодных и анодных процессов через промежуточные адсорбированные гидроксид-ионы, в результате чего и становится возможным окисление металла при столь отрицательных потенциалах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М. Химия. 2001. 623 с.
2. Флорианович Г.М. // Электрохимия. 2000. Т.36. № 10. С. 164-169.
3. Смяловский М.Ф. // Защита металлов. 1967. Т. 3. № 3. С. 267-291.
4. Маршаков А.И., Рыбникова А.А., Чеботарева Н.П. // Защита металлов. 1997. Т.33. № 6. С. 590-596.

Таблица

Скорость растворения меди и серебра, в 1 М HCl с добавками H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при катодном потенциале -0,3 В в стационарных условиях; t=0,5 ч;  $\xi_{Ag}=10$ ;  $\xi_{Cu}=50$ ; 25 °С.

Медь					
C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> , моль/дм <sup>3</sup>	0	1,0·10 <sup>-3</sup>	1,0·10 <sup>-2</sup>	1,0·10 <sup>-1</sup>	—
i, А/м <sup>2</sup>	0,21·10 <sup>-1</sup>	0,72·10 <sup>-1</sup>	1,35·10 <sup>-1</sup>	2,82·10 <sup>-1</sup>	—
Серебро					
C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> , моль/дм <sup>3</sup>	0	1,0·10 <sup>-3</sup>	5,0·10 <sup>-3</sup>	1,0·10 <sup>-2</sup>	5,0·10 <sup>-2</sup>
i, А/м <sup>2</sup>	0,20·10 <sup>-3</sup>	0,35·10 <sup>-3</sup>	0,49·10 <sup>-3</sup>	1,30·10 <sup>-3</sup>	1,50·10 <sup>-3</sup>

5. Зарцын И.Д., Шугуров А.Е., Маршаков И.К. // Защита металлов. 2000. Т.36. № 2. С. 164-169.
6. Зарцын И.Д., Шугуров А.Е., Маршаков И.К. // Защита металлов. 2001. Т.37. № 2. С. 159-164.
7. Зарцын И.Д., Зотова Е.Е., Протасова И.В., Маршаков И.К. // Защита металлов. 2000. Т.36. № 1. С. 44-50.
8. Зарцын И.Д., Шугуров А.Е., Маршаков И.К. // Защита металлов. 1997. Т.33. № 5. С. 453-459.
9. Крейзер И.В., Маршаков И.К., Тутукина Н.М., Зарцын И.Д. // Защита металлов. 2002. Т.38. № 3. С. 261-267.
10. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М. Химия. 1989. 448с.
11. Крейзер И.В., Пасморнова А.Г., Алехин А.С. / Труды молодых ученых. 2001. вып. 2. С. 34-37.
12. Крейзер И.В., Тутукина Н.М., Зарцын И.Д., Маршаков И.К. // Защита металлов. 2003. Т.39. № 1. С. 35-39.
13. Крейзер И.В., Маршаков И.К., Тутукина Н.М., Зарцын И.Д. // Защита металлов. 2004. Т.40. № 1. С. 28-30.
14. Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов / Л.: Химия, 1973. – 568 с.
15. Антропов Л.И., Савгира Ю.А. // Защита металлов 1967. Т.3. № 6. С. 685-691.
16. Маричев В.А. // Защита металлов 2003. Т.39. № 6. С. 365-382.
17. Маричев В.А. // Защита металлов 2003. Т.39. № 2. С. 125-132.
18. Маричев В.А. // Защита металлов 1997. Т.33. № 9. С. 1069-1076.
19. Маричев В.А. // Защита металлов 1999. Т.35. № 4. С. 466-473.
20. Маршаков И.К., Вязовикина Н.В., Деревенских Л.В. // Защита металлов. 1979. Т.15. № 3. С. 337-340.
21. Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж. Издательство Вор. Университета. 1988. 208 с.
22. Кондрашин В.Ю., Маршаков И.К. // Защита металлов. 1990. Т.26. № 3. С. 355-360.
23. Алтухов В.К., Маршаков И.К., Воронцов Е.С., Клепшина Т.Н. // Электрохимия. 1976. Т.12. № 1. С. 88-91.
24. Макаров В.Г., Баешов А., Букетов Е.А. // Журнал прикладной химии. 1975. Т.48. № 9. С. 1896-1898.