

# ПОРОГОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ЗНАКОПЕРЕМЕННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ МЕДНОГО ЭЛЕКТРОДА В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ С ДОБАВКАМИ ИОНОВ $S_2O_8^{2-}$

В. Ю. Кондрашин, Е. И. Жабина

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 19.09.12

**Аннотация.** В хлоридном растворе ионы  $S_2O_8^{2-}$  подавляют влияние продуктов предшествующей катодной поляризации медного электрода на его последующее анодное окисление. Подавляющий эффект имеет выраженный пороговый характер.

**Ключевые слова:** медь; знакопеременная поляризация; парциальные процессы; взаимовлияние.

**Abstract.**  $S_2O_8^{2-}$  ions in chloride solutions suppress the influence of the products of the last cathodic polarization of copper electrode on the next anodic oxidation. The suppressing effect has the pronounced threshold character.

**Keywords:** copper; alternative polarization; partial processes; interinfluence.

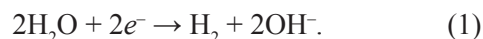
## ВВЕДЕНИЕ

Изучение взаимной связи парциальных электродных реакций представляет собой важную научную и практическую задачу. Такая связь проявляется в процессах анодного растворения и электрохимической коррозии интерметаллических фаз, при получении гальванических покрытий, при катодном восстановлении металлов из растворов их солей, при саморастворении металлов с водородной и кислородной деполяризацией и др. Взаимосвязь электродных реакций может ощутимо сказаться на их термодинамических и кинетических параметрах, вплоть до исключения ожидаемой реакции и ее замены другим процессом.

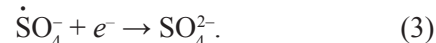
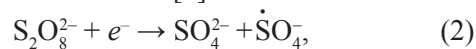
Знакопеременная (реверсивная) поляризация электрода сопровождается сменой процессов окисления и восстановления — возникает сложный электрод с определенной эффективностью взаимного влияния процессов. Для металлических электродов, помещенных в растворы электролитов, такие процессы часто во многом идентичны процессам саморастворения металлов, однако они разделены во времени. Но возможность независимого варьирования скоростей парциальных процессов позволяет обнаруживать такие их связи, которые при саморастворении или в иных стационарных условиях эксперимента остаются незамеченными.

Один из распространенных путей влияния катодной реакции на последующее анодное окисле-

ние металла связан с генерацией ионов  $OH^-$  при восстановлении молекул воды [1, 2]:



Адсорбируясь на поверхности металла и накапливаясь в приэлектродной зоне раствора, эти ионы в следующий анодный полупериод способны на некоторое время изменить природу анодного процесса. При введении в раствор окислителей, катодное восстановление которых не приводит к генерации  $OH^-$ , может быть достигнуто подавление или исключение взаимовлияния парциальных электродных процессов. Одним из таких окислителей являются ионы  $S_2O_8^{2-}$ , катодное восстановление которых создает конкуренцию процессу (1) и не генерирует ионов  $OH^-$  [3]:



Настоящая работа продолжает исследования взаимного влияния парциальных электродных процессов, вызванных знакопеременной поляризацией. Цель работы — установление условий поляризации медного электрода в концентрированных хлоридных средах, при которых добавки ионов  $S_2O_8^{2-}$  устраняют влияние катодного процесса на анодный и при которых это влияние остается в силе.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования вели на стационарном электроде, изготовленном из поликристаллической меди чистотой 99,99 %. Поверхность шлифовали на абра-

живной бумаге со средним размером зерна 12 мкм, затем промывали этанолом. Использовали концентрированные хлоридные растворы (нейтральные и подкисленные) с добавками  $K_2S_2O_8$  и без добавок (таблица). При подготовке к работе растворы, не содержащие  $K_2S_2O_8$ , обескислороживали потоком аргона (х.ч.) в течение 1,5—3 час. Эту процедуру заканчивали, когда фоновый катодный ток, измеренный на гладком платиновом электроде при  $E = -0,10$  В, составлял менее  $5 \text{ мкА/см}^2$ . Навеску  $K_2S_2O_8$  вводили в раствор после обескислороживания. Во всех случаях рабочие растворы размешивали с постоянной скоростью магнитной мешалкой.

Для получения поляризационных кривых применяли потенциостат П5848, который работал либо в режиме «Ток», либо в потенциодинамическом режиме ( $dE/dt = -1 \text{ мВ/с}$ ). Знакопеременная поляризация медного электрода производилась током прямоугольной формы ( $i_K = \text{const}$ ,  $i_A = \text{const}$ ), причем значения токов  $i_K$  и  $i_A$  задавались независимо друг от друга. В остальном методика эксперимента не отличалась от [1, 2].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предстояло выяснить, изменяют ли добавки ионов  $S_2O_8^{2-}$  в хлоридный раствор кинетику анодного растворения меди. С этой целью сравнивали анодные поляризационные кривые исследуемого электрода, полученные в растворе 1М NaCl и в таком же растворе с добавками 1 мМ и 10 мМ  $K_2S_2O_8$ . Кривая 1 на рис. 1, полученная в 1М NaCl, имеет нернстов наклон  $59 \pm 2 \text{ мВ}$ , что отвечает контролирующей стадии диффузионного массопереноса анодного продукта  $CuCl_n^{(n-1)-}$  от электрода в глубь раствора [4]. Добавки окислителя  $S_2O_8^{2-}$  вызывают нелинейность поляризационных кривых 2

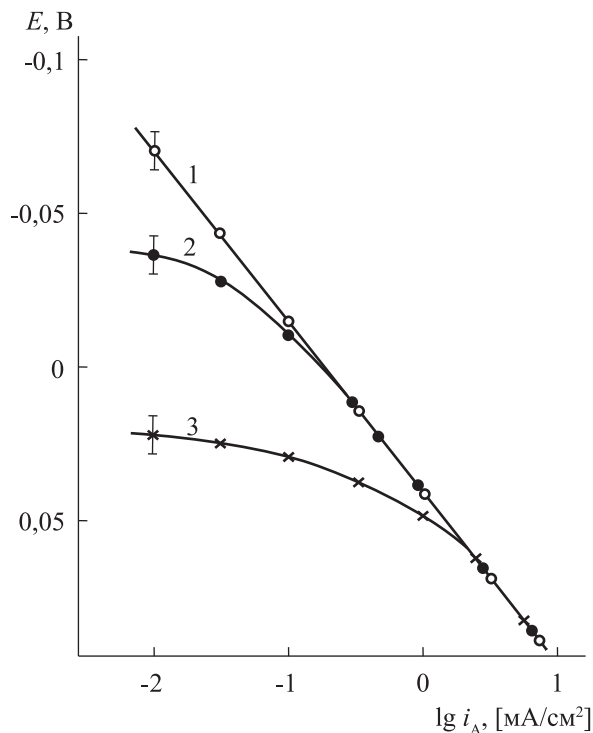


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые медного электрода в размешиваемых растворах 1М NaCl (1), 1М NaCl + 1 мМ  $K_2S_2O_8$  (2) и 1М NaCl + 10 мМ  $K_2S_2O_8$  (3)

и 3, которые наблюдаются при малых анодных токах  $i_A$ . Отклонения в положительную область потенциалов объясняются саморастворением металла по схеме



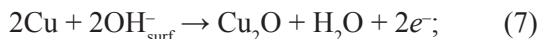
из-за чего уже при  $i_A = 0$  приэлектродная концентрация ионов  $CuCl_n^{(n-1)-}$  не равна нулю. Совпадение поляризационных кривых при  $i_A$ , значительно превосходящих токи саморастворения, дает основание полагать, что добавки ионов  $S_2O_8^{2-}$  кинетики растворения меди не изменяют.

В нейтральной хлоридной среде катодная поляризация создает такие условия, что электрод фактически оказывается погруженным в раствор NaCl + NaOH (см. реакцию (1)). Поэтому при смене направления тока анодное поведение электрода некоторое время задается тем составом, который непосредственно граничит с электродной поверхностью [1, 2]. В частности, гидроксидные ионы, адсорбированные гидрофильной поверхностью меди ( $OH_{ads}^-$ ) [5, 6] или продифундировавшие в глубь раствора ( $OH_{surf}^-$ ), благоприятствуют анодным реакциям, не свойственным для нейтральных хлоридных сред:

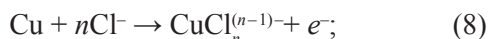


Таблица  
Состав растворов, применявшихся в эксперименте

№ п/п	Содержание в растворе		
	NaCl, М	HCl, мМ	$K_2S_2O_8$ , мМ
1	1	—	—
2	1	10	—
3	1	—	1
4	1	—	10
5	1	—	20
6	1	10	10



здесь  $\text{CuOH}_{\text{ads}}$  — соединение адсорбционного типа, которое по мере прохождения анодного заряда уступает место образованию оксидной пленки  $\text{Cu}_2\text{O}$ . С исчерпанием  $\text{OH}_{\text{ads}}^-$  и  $\text{OH}_{\text{surf}}^-$  реакции (5)—(7) заменяются процессом, установленным для концентрированных растворов  $\text{Cl}^-$  [2]:



координационное число  $n$  равно 2—4. Повторное включение катодного тока вновь вызывает реакцию (1), но не сразу, а после того, как закончатся процессы восстановления  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuOH}_{\text{ads}}$  и  $\text{CuCl}_n^{(n-1)-}$  из приэлектродной области раствора.

Описанная очередность электродных превращений указывает, что снижение их взаимосвязи может быть достигнуто ограничением участия интермедиатов  $\text{OH}_{\text{ads}}^-$  и  $\text{OH}_{\text{surf}}^-$  в реакциях (5) — (7).

Следует учесть, что  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  — сильнейший окислитель. Стандартный потенциал окислительно-восстановительной пары  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$  равен +2,01 В. Типичные анодные потенциалы медного электрода в растворах 1М  $\text{Cl}^-$  лежат в пределах от -0,1 до +0,1 В, т.е. отрицательнее на 2 В. Потенциалы катодного процесса (1) достигают значений -1,1...-1,2 В,

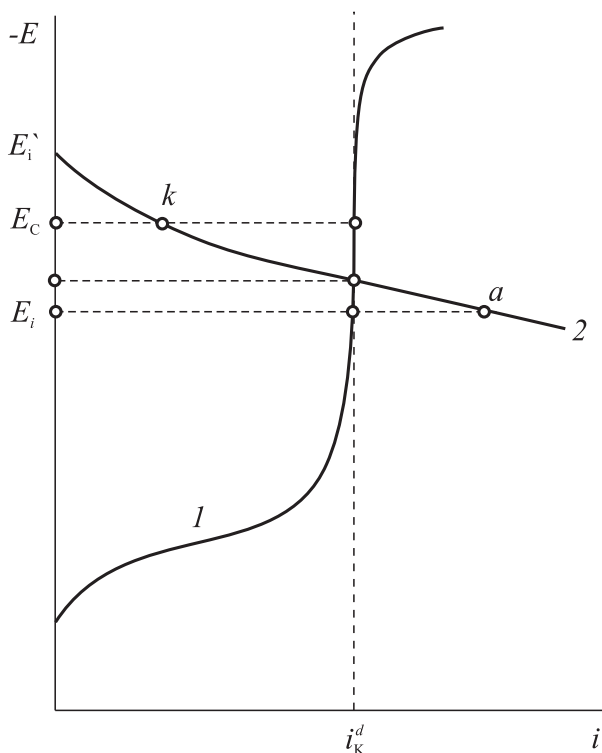


Рис. 2. Диаграмма  $i$ - $E$  для процесса саморастворения меди с  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -деполяризацией (схематически): 1 — поляризационная кривая восстановления  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  с переходом в область восстановления  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{H}^+$ ; 2 — поляризационная кривая растворения меди

они отрицательнее  $E_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}^0$  на 3 В. Есть основания полагать, что знакопеременная поляризация медного электрода происходит при одновременном восстановлении ионов  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (реакции (2) и (3)), которое протекает в условиях, близких к предельному катодному диффузионному току  $i_K^d$ . Иллюстрация дана на рис. 2. Катодная поляризационная кривая 1 описывает зависимость скорости восстановления  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  от потенциала с выходом на предельный ток  $i_K^d$  и далее — в область потенциалов процесса (1). Кривая 2 — это поляризационная кривая растворения меди по схеме (8). Нетрудно видеть, что ток саморастворения  $i_c$  равен  $i_K^d$ , а стационарный потенциал устанавливается на уровне  $E_c$ . Внешний ток нарушает равенство скоростей парциальных процессов. Анодный ток  $i_A$  смещает потенциал в положительную область ( $E_i' > E_c$ ), при этом скорость растворения меди становится равной  $i_K^d + i_A$  (точка  $a$ ). Скорость же восстановления  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  практически не изменяется. При включении внешнего катодного тока  $i_K$  потенциал электрода сдвигается в отрицательную сторону ( $E_i' < E_c$ ) — медь частично или полностью подвергается катодной защите (точка  $k$ ), но скорость восстановления  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  остается прежней<sup>1</sup>. Когда электрод поляризуется катодным током, величина которого меньше предельного диффузионного тока ( $i_K < i_K^d$ ), скорость растворения меди снижается до  $i_A = i_K^d - i_K$ . В этом случае парциальный катодный процесс представлен реакциями (2) и (3), продукты которого ощутимого влияния на последующее анодное растворение меди не показывают. Если же  $i_K > i_K^d$ , а длительность включения катодного тока превосходит переходное время восстановления окислителей (в данном случае —  $\text{CuCl}_n^{(n-1)-}$  и  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ), будет достигнут потенциал процесса (1). При этом образуются ионы  $\text{OH}_{\text{ads}}^-$  и  $\text{OH}_{\text{surf}}^-$ , которые создают сильное влияние катодной реакции на анодную.

Таким образом, рис. 2 указывает на существование пороговой величины катодного тока  $i_K = i_K^d$ , выше которой должна проявиться взаимосвязь парциальных электродных процессов.

Измерения  $i_K^d$  при восстановлении ионов  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  в растворе 1М  $\text{NaCl}$  на медном электроде дали следующие результаты:

- с добавкой 1 мМ  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$   $i_K^d = 0,14 \pm 0,01$  мА/см<sup>2</sup>;
- с добавкой 10 мМ  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$   $i_K^d = 1,4 \pm 0,2$  мА/см<sup>2</sup>;
- с добавкой 20 мМ  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$   $i_K^d = 2,7 \pm 0,3$  мА/см<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> В области потенциалов катодного выделения водорода скорость массопереноса  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  может возрасти из-за размешивания приэлектродной зоны раствора пузырьками  $\text{H}_2$ .

Представление о пороге дает рис. 3. После катодной предполяризации на электрод подавали анодный ток и с этого момента записывали хронопотенциограммы. В растворе NaCl уже небольшие  $i_K$  заметно сказываются на анодном поведении меди (рис. 3, а), что проявляется в медленном нарастании потенциала из-за возникновения анодных процессов (5)—(7) [1, 2]. Но по мере потребления ионов  $\text{OH}_{\text{ads}}^-$  и  $\text{OH}_{\text{surf}}^-$  эти процессы заменяются реакцией (8). Потенциал начала растворения меди по схеме (8) обозначен  $E_a$  и отмечен пунктиром:  $E_a = -0,10$  В. Это число можно считать нижней границей области потенциалов растворения меди в активном состоянии.

В растворе с добавкой  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , если  $i_K < i_K^d$ , катодный ток вызывает реакции (2) и (3), но они гидроксидных ионов не образуют. Поэтому переход от катодных потенциалов к анодному растворению (8) происходит очень быстро, за 0,2—0,3 с (рис. 3, б, кривые 1, 2). Как видно из сравнения рис. 3, а и рис. 3, б, поведение меди в том и в другом растворе сильно различается. В первом случае анодный ток включает гидроксидный механизм окисления металла, тогда как во втором случае сохраняет силу анионный механизм [7], реализующийся при одновременном саморастворении (4). Но при  $i_K > i_K^d$  катодный потенциал совершает резкий скачок в отрицательную сторону, где процесс (1) генерирует гидроксидные ионы. В последующем анодном окислении меди они выполняют такую же роль, как и в растворе NaCl; отличие в том, что электрод всегда подвержен саморастворению, и полная скорость парциального анодного процесса равна  $i_A + i_K^d$ . Поэтому достижение потенциала  $E_a$  здесь про-

исходит быстрее, чем в растворе без окислителя (рис. 3, б, кривые 3, 4).

Механизм влияния процесса на процесс, представленный для нейтральной хлоридной среды, остается в силе и для кислых растворов [8]. Добавка кислоты, резко увеличивая буферную емкость раствора, стабилизирует pH приэлектродной зоны и, как показано ранее [8], заметно понижает связующую роль адсорбированных ионов  $\text{OH}_{\text{ads}}^-$ . Этим объясняется то, что в кислых средах протекание парциальных катодных и анодных процессов в большей степени независимое, чем в нейтральном растворе NaCl.

Информация об анодных зарядах  $q_A$ , необходимых для достижения потенциала активного растворения меди  $E_a$  после прохождения через электрод катодного заряда  $q_K$ , представлена на рис. 4. При расчете  $q_K$  вводили поправку на время отработки потенциометра, равную 0,3 с. Это время вычитали из времени достижения потенциала  $E_a$ , которое зарегистрировал потенциометр. Нейтральная среда 1 М NaCl (кривая 1) требует значительно больших  $q_A$ , чем растворы с добавками  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  или HCl (кривые 2—5). Кривые 2, 4 и 5 подчеркивают пороговый характер зависимостей, когда раствор содержит окислитель  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Например, судя по кривым 2 и 4, подъем  $q_A, q_K$ -зависимостей начинается соответственно с  $q_{K2} = 7,5$  и  $q_{K4} = 12,5$ —15 мКл/см<sup>2</sup>. Эти заряды отвечают катодным токам  $i_{K2} = 1,5$  и  $i_{K4} = 2,5$ —3,0 мА/см<sup>2</sup>, что удовлетворительно совпадает с предельными токами  $i_K^d$ . Раствор с содержанием 1 мМ  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  тоже указывает на критическое значение  $q_K \approx 1$  мКл/см<sup>2</sup> (на рис. 4 не показано), что соответствует  $i_K^d \approx 0,2$  мА/см<sup>2</sup>.

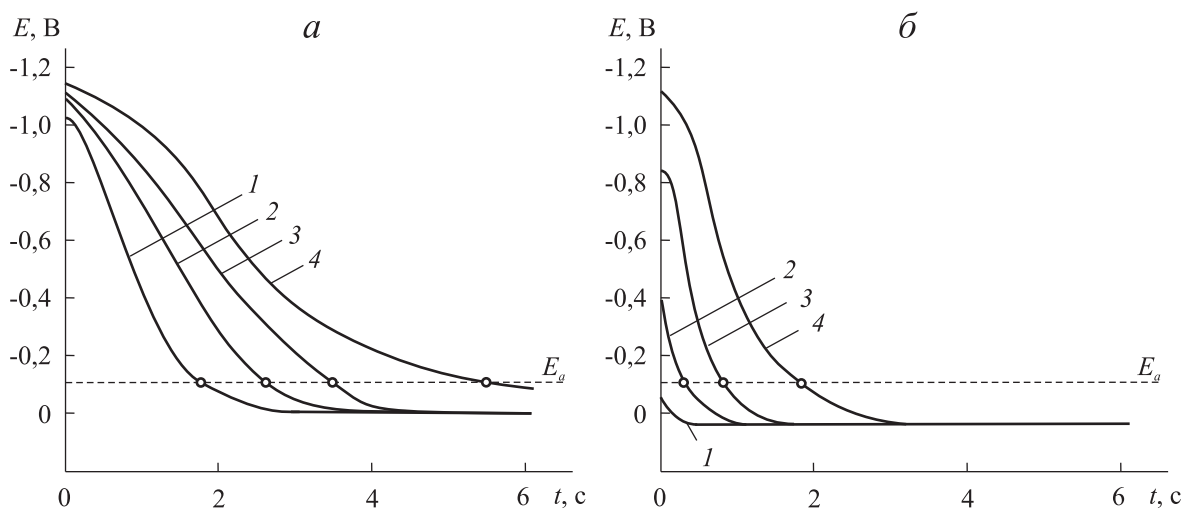


Рис. 3. Хронопотенциограммы включения анодного тока ( $i_A = 0,15$  мА/см<sup>2</sup>) в размещиваемых растворах 1 М NaCl (а) и 1М NaCl + 10 мМ  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (б) после 5 с предварительной катодной поляризации:  $i_K = 1$  (1); 1,5 (2); 2 (3) и 5 мА/см<sup>2</sup> (4)

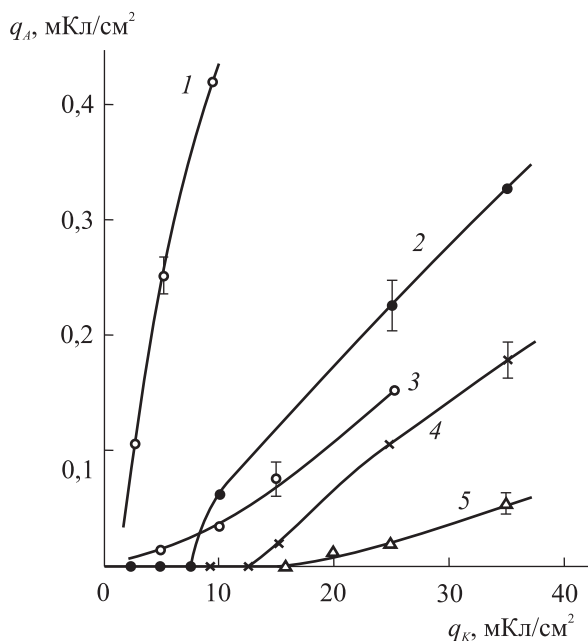


Рис. 4. Зависимость анодного заряда, необходимого для достижения потенциала  $E_{a^*}$  от заряда предварительной катодной поляризации ( $t_K = 5$  с) в размешиваемых растворах 1M NaCl (1), 1M NaCl + 10 mM  $K_2S_2O_8$  (2), 1M NaCl + 10 mM HCl (3), 1M NaCl + 20 mM  $K_2S_2O_8$  (4) и 1M NaCl + 10 mM HCl + 10 mM  $K_2S_2O_8$  (5). Измерение  $q_A$  при  $i_A = 0,15$  mA/cm<sup>2</sup>

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В нейтральном растворе NaCl влияние продуктов катодной реакции на последующее анодное окисление меди проявляется при очень малых  $i_K$ . Вследствие низкой буферной емкости протекание катодного тока приводит к защелачиванию приэлектродной зоны раствора и к замене анионного механизма окисления гидроксидным.

Добавка ионов  $S_2O_8^{2-}$  в раствор NaCl снижает или даже устраняет влияние продуктов катодного процесса на анодное растворение меди. При катодном восстановлении ионов  $S_2O_8^{2-}$  гидроксидные ионы ( $OH_{ads}^-$  и  $OH_{surf}^-$ ) не образуются, и переход к гидроксидному механизму окисления металла затруднен. Влияние добавок  $S_2O_8^{2-}$  на связь электродных процессов носит выраженный пороговый характер.

Восстановление  $S_2O_8^{2-}$  на меди протекает на предельном диффузионном токе ( $i_K^d$ ). Пока  $i_K < i_K^d$ , это влияние незаметно. При  $i_K > i_K^d$  может включаться процесс восстановления  $H_2O$  с генерацией гидроксидных ионов и, как следствие, с переходом к гидроксидному механизму окисления.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куксина О. Ю. Парциальные электродные процессы при переменноточковой поляризации меди в хлоридных и нитратных средах / О. Ю. Куксина, В. Ю. Кондрашин, И. К. Маршаков // Защита металлов. — 2004. — Т. 40, №6. — С. 646—652.
2. Куксина О. Ю. Взаимосвязь парциальных реакций при переменноточковой поляризации меди в хлоридных средах / О. Ю. Куксина, В. Ю. Кондрашин, И. К. Маршаков // Защита металлов. — 2006. — Т. 42, №2. — С. 158—162.
3. Микроскопический подход к описанию реакции восстановления персульфат-иона на ртутном электроде / Р. Р. Назмутдинов [и др.] // Электрохимия. — 2002. — Т. 38, №7. — С. 812—824.
4. Казанцев А. А. К вопросу об анодном растворении меди в растворах галогенидов / А. А. Казанцев, В. А. Кузнецов // Электрохимия. — 1983. — Т. 19, №1. — С. 92—95.
5. Маричев В. А. О возможности исследования адсорбции гидроксил-ионов на металлах методом контактного электросопротивления / В. А. Маричев // Электрохимия. — 1997. — Т. 33, № 9. — С. 1069—1076.
6. Маричев В. А. Метод контактного электросопротивления для исследования *in situ* поверхности металлов в электролитах. Кинетика субмонослойного окисления меди и серебра в щелочных и хлоридных растворах / В. А. Маричев // Электрохимия. — 1999. — Т. 35, № 4. — С. 466—473.
7. Кабанов Б. Н. Электрохимия металлов и адсорбция / Б. Н. Кабанов. — М.: Наука, 1966. — 222 с.
8. Кондрашин В. Ю. Анодное растворение меди в соляной кислоте после предварительной катодной поляризации / В. Ю. Кондрашин, И. В. Филиппова // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2011. — Т. 13, №2. — С. 162—168.

Кондрашин Владимир Юрьевич — к.х.н., доцент кафедры физической химии ВГУ; тел.: (473) 2492995, e-mail: volchovlad@yandex.ru

Kondrashin Vladimir Yu. — PhD, docent of the department of physical chemistry of Voronezh State University; tel.: (473) 2492995, e-mail: volchovlad@yandex.ru

Жабина Елена Игоревна — студентка 5 курса химического факультета ВГУ

Zhabina Elena I. — student of the fifth course of chemistry faculty of Voronezh State University