

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛИТЕЛЕЙ НА РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ ПРИ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

© 2008 г. И. К. Маршаков, Н. М. Тутукина, Л. Е. Волкова

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию: 20.11.07

Показано, что скорости растворения меди при катодной поляризации в кислых средах, содержащих окислители, на несколько порядков превышает скорость, полученную экстраполяцией анодных кривых до катодных потенциалов. Высказано предположение о сопряженности катодного и анодного процессов, в результате которого проявляется возможность протекания последнего с достаточно высокой скоростью за счет повышения свободной энергии поверхностных атомов катода, а в случае кислородсодержащих окислителей — в результате увеличения концентрации адсорбированных ионов гидроксидов.

ВВЕДЕНИЕ

По законам электрохимической кинетики при катодной поляризации металлического электрода его растворение должно быть крайне малым, а по представлениям равновесной термодинамики — вовсе отсутствовать. Однако экспериментальные работы [1—3] показывают, что такое растворение бесспорно существует. Значительную скорость окисления меди при катодной поляризации в кислых хлоридных и сульфатных средах в [4] связывается с реакцией восстановления кислорода. Образовавшиеся при этом ионы гидроксида адсорбируются на катоде и их концентрация достигает таких величин, при которых реакция окисления катода становится возможной. При таком допущении растворение катода в деаэрированном растворе должно отсутствовать, а в присутствии кислородсодержащих окислителей — возрастать, так как их восстановление также идет до гидроксид ионов. В то же время в присутствии окислителей, не содержащих кислорода, такое растворение должно быть минимальным или вовсе отсутствовать. Задача настоящего исследования состоит в изучении растворения меди при катодной поляризации в 1M HCl и 0,5M H₂SO₄, содержащих окислители различной природы.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Использовали электроды, содержащие примеси не более 0,01%. Рабочую поверхность зачищали на наждачной бумаге различной зернистости, обезжиривали спиртом, промывали дистиллиро-

ванной водой и высушивали фильтровальной бумагой. Растворы готовили из реактивов марки «х.ч.» на бидистилляте. Растворы были деаэрированные, естественно-аэрированные и насыщенные кислородом. Поляризационные измерения осуществляли в термостатированной ячейке с разделенным катодным и анодным пространствами на потенциостате П5827М. Электродные потенциалы даны относительно стандартного водородного электрода.

Равновесные потенциалы медного электрода в исследуемой среде гораздо положительнее, чем использованные катодные потенциалы [3, 5], а перенапряжение восстановления продуктов окисленной меди невелико. Поэтому при катодной поляризации возможные продукты окисления меди должны легко восстанавливаться. В связи с этим определение скорости растворения меди при катодной поляризации осложнено необходимостью использования минимального времени испытаний, чтобы не произошло значительного осаждения на катоде продуктов окисления. Требуется также выдерживать постоянное соотношение объема рабочего раствора в ячейке и площади катода, так как от этого зависит время начала интенсивного осаждения продуктов окисления катода. Учитывая эти обстоятельства, время испытаний было ограничено 0,5 часа, а отношение объема раствора в ячейке к площади электрода равно 1 : 100. Более подробные сведения в [5].

Анализ раствора на медь проводили с диэтилдитиокарбаматом натрия на фотоколориметре КФ-77 и на спектрометре КВАНТ-ZETA.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Токи растворения меди, определенные по анализу рабочего раствора на продукты ее окисления, для естественно-аэрированных растворов значительно выше токов, полученных при экстраполяции анодных кривых до значений катодных потенциалов. В 1 М НСl и 0,5 М Н₂SO₄ для меди они больше на 4 порядка. Характерной особенностью токов растворения катодов от потенциала является их независимость при потенциалах предельного диффузионного тока по кислороду (рис. 1, 2). Скорость растворения меди при этих потенциалах для аэрированного 1 М НСl равна 0,088, а для 0,5 М Н₂SO₄ — 0,092 А/см².

Деаэрация рабочего раствора приводит к значительному снижению скорости растворения катода при потенциалах предельного диффузионного тока по кислороду. Она уменьшается в 2,5—3,0 раза. Обращает на себя внимание то, что при потенциалах выделения водорода скорость растворения увеличивается как в деаэрированных, так и в аэрированных растворах в 1,8—2,0 раза. В [4] для аэрированных растворов этот эффект связывали с разрушением пузырьками водорода приэлектродного диффузионного слоя, что вызывает увеличение массопереноса кислорода. Для деаэрированных растворов такое объяснение не пра-

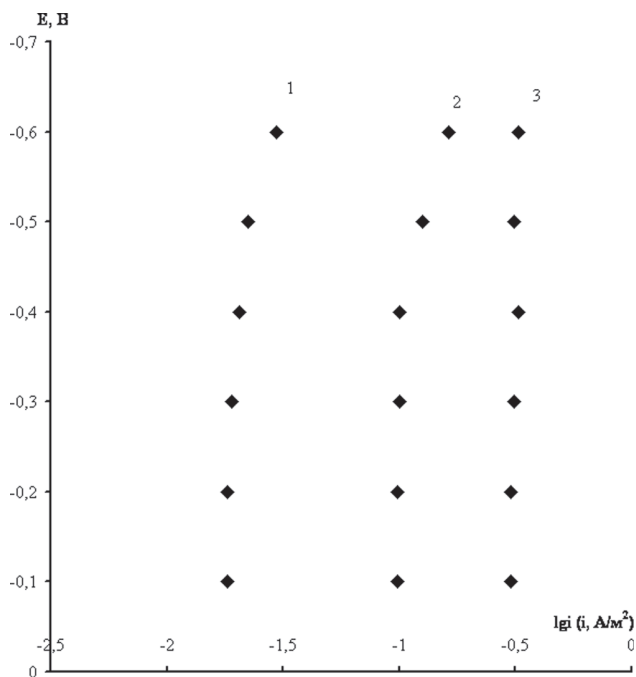


Рис. 1. Растворение медного катода в деаэрированном (1), естественно-аэрированном (2) 1М НСl и деаэрированном 1М НСl+0,01М FeCl₃ (3).

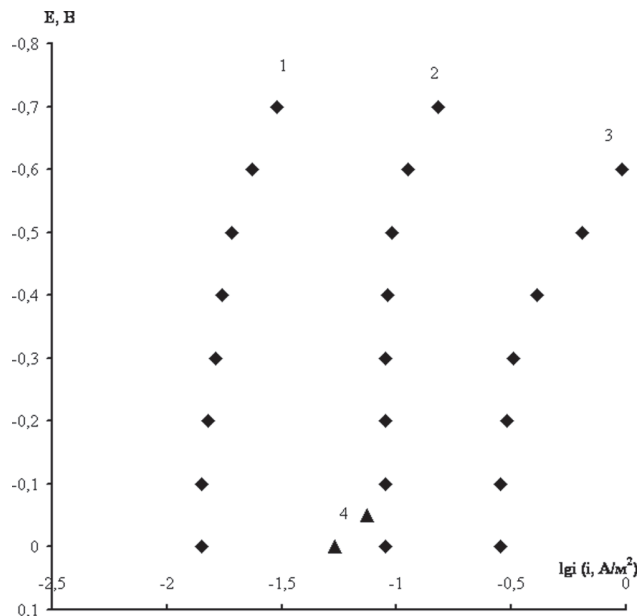


Рис. 2. Растворение медного катода в деаэрированном (1), естественно-аэрированном (2) 0,5М Н₂SO₄, деаэрированном 0,5М Н₂SO₄ + 0,01М Fe₂(SO₄)₃ (3) и 0,5М Н₂SO₄ + 0,015М Ce(SO₄)₂ (4).

временно. Примерно одинаковое увеличение растворения катода в аэрированных и деаэрированных растворах говорит о том, что этот эффект обусловлен явлением, одинаково проявляющем себя в том и другом случаях.

Скорость растворения меди при катодной поляризации в аэрированных растворах возрастает при вращении электрода, а также при насыщении рабочего раствора чистым кислородом. Это побудило авторов [4] предположить, что ускорение растворения катода вызывается либо ионами гидроксида, которые являются конечными продуктами восстановления кислорода, либо какими-то иными промежуточными продуктами реакции восстановления того же кислорода. Перекись водорода является одним из таких продуктов, поэтому было изучено влияние перекиси на скорость растворения медного катода. Она возрастает с увеличением концентрации перекиси водорода как в хлоридных, так и в сульфатных средах (табл. 1).

Но наиболее интересно сравнить скорости растворения катода при равных количествах ионов гидроксида, образующихся при восстановлении кислорода и перекиси водорода. В 1 М НСl, насыщенном кислородом, и в той же кислоте, содержащей 1·10⁻³ моль/л Н₂O₂, такое условие соблюдается. Скорости растворения меди в этих растворах совпали в пределах погрешности эксперимента. Такое

Таблица 1

Скорость растворения медного катода ($-0,30\text{В}$)
в кислых средах с добавкой перекиси водорода

CH_2O_2 , М	I , А/см $_2$	
	1М НСl	0,5М H_2SO_4
0	$0,088 \pm 0,005$	$0,092 \pm 0,004$
10^{-3}	$0,33 \pm 0,09$	$0,28 \pm 0,075$
10^{-2}	$1,02 \pm 0,10$	$1,26 \pm 0,12$

совпадение говорит о том, что промежуточные продукты восстановления кислорода, возникающие до образования H_2O_2 , не участвуют в окислении катода. Растворение катода, скорее всего вызывают ионы гидроксида, которые являются конечным продуктом восстановления O_2 и H_2O_2 . Подщелачивание приповерхностных слоев раствора и адсорбции OH^- при катодной поляризации меди неоднократно экспериментально подтверждено в [6, 7]. В этой связи, естественно, предположить, что образующиеся ионы гидроксида при катодной поляризации адсорбируются на катоде и их концентрация достигает таких значений, при которой становится возможно и взаимодействие с металлом, образование адсорбционного комплекса и отрыв электрона или его части [8].



В дальнейшем происходит гидратация этих комплексов и их растворение с образованием объ-

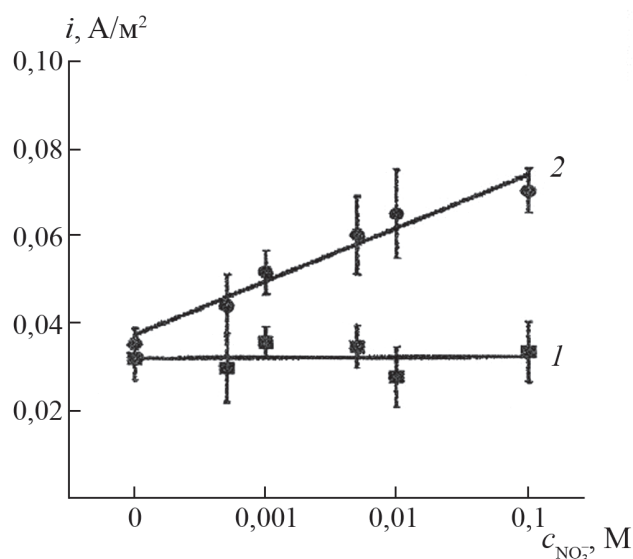


Рис. 3. Зависимость скорости растворения медного катода в деаэрированном 0,5 М H_2SO_4 от концентрации HNO_3 при потенциалах 0,05В (1) и $-0,35\text{В}$ (2).

емного комплекса CuCl_2^- . Это предположение было подтверждено использованием других кислородсодержащих окислителей, восстановление которых заканчивается образованием гидроксид-ионов. Так, введение в деаэрированный раствор 0,5 М H_2SO_4 , окислителей KNO_3 , KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ значительно увеличивает скорость растворения медного катода. В присутствии NO_3^- имеется возможность наблюдать поведение медного катода, когда при одних потенциалах не происходит восстановления NO_3^- , а при более отрицательных — происходит восстановление NO_3^- с образованием ионов гидроксида (рис. 3). В первом случае скорость растворения меди минимальна и постоянна (кривая 1), а во втором — она возрастает с увеличением концентрации окислителя (кривая 2). Следовательно, прирост скорости растворения представляет собой эффект, связанный с появлением ионов гидроксида за счет восстановления NO_3^- .

Логично было изучить действие окислителей, не содержащих кислород. В этом случае скорость растворения катода должна быть такой же, как и в обескислороженных растворах. Результат исследований с добавками в рабочий раствор FeCl_3 в 1 М НСl, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (рис. 1, 2, кривая 3) и $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ в 0,5 М H_2SO_4 (рис. 2, кривая 4) оказался неожиданным. Скорости растворения медного катода при этих добавках оказались заметно выше, не только чем в деаэрированных растворах, но и больше, чем в аэрированных. Также, как и в аэрированных растворах, скорость растворения катода остается постоянной при потенциалах предельного диффузионного тока окислителя, а при потенциалах выделения водорода наблюдается увеличение скорости растворения катода. Следует отметить, что восстановление ионов Fe^{3+} до Fe^{2+} одинаково влияет на скорость растворения катода как в хлоридных, так и сульфатных растворах.

Полученные результаты дают основание полагать, что растворение меди при катодной поляризации в средах, содержащих кислород, является не только результатом образования ионов гидроксида, но и самой электрохимической реакции. Для разделения этих эффектов определены скорости растворения меди при катодной поляризации в средах, в которых предельные диффузионные токи по кислороду и Fe^{3+} одинаковы. Или иначе говоря, концентрация Fe^{3+} была в 4 раза выше концентрации кислорода. Из табл. 2 видно, что при эквивалентных концентрациях окислителей скорости растворения катода в присутствии кислорода в 1,3—2,0 раза выше, чем в присутствии Fe^{3+} . Если

Таблица 2

Скорость растворения медного катода ($-0,30В$) в $1М HCl$ и $0,5 М H_2SO_4$ в присутствии кислорода (i_{O_2} , A/cm_2) и эквивалентных концентраций Fe_{3+} (i_{Fe} , A/cm_2)

c_{O_2} , моль/л	1М HCl			0,5М H ₂ SO ₄		
	i_{O_2}	i_{Fe}	i_{O_2}/i_{Fe}	i_{O_2}	i_{Fe}	i_{O_2}/i_{Fe}
$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,018	0,014	1,29	0,015	0,007	2,14
$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,095	0,076	1,25	0,088	0,050	1,76
$1,16 \cdot 10^{-3}$	0,300	0,210	1,42	0,260	0,130	2,00

допустить, что от самих электрохимических реакций восстановления кислорода и Fe^{3+} эффекты одинаковы, то 30% и более от величины скорости окисления меди при катодной поляризации в аэрированном растворе обусловлено адсорбированными гидроксид-ионами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Скорости растворения меди при катодной поляризации в кислых хлоридных и сульфатных средах зависят от природы протекающих при этом катодных процессов. Так, скорость окисления меди в естественно-аэрированных растворах возрастает примерно в 2,5—3 раза по сравнению с деаэрированными. Еще выше она в растворах, насыщенных чистым кислородом и в случае вращения электрода. В деаэрированных средах скорость растворения катода увеличивается также в присутствии H_2O_2 , KNO_3 , $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$, восстановление которых идет до гидроксид-ионов. Возрастает скорость растворения катодов как в деаэрированных, так и аэрированных растворах при потенциалах выделения водорода, где при восстановлении также образуются гидроксиды. Однако оказалось, что увеличение скорости растворения катода наблюдается также в присутствии окислителей $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, при восстановлении которых не образуются гидроксид-ионы.

Таким образом, растворение меди при катодной поляризации обусловлено как самой электрохимической реакцией восстановления присутствующего в растворе окислителя, так и ионами гидроксида, когда они являются продуктами восстановления этих окислителей. На возможное влияние электрохимической реакции на энергетическое состояние поверхностных атомов катода указывал еще академик А. Н. Фрумкин [9]. Видимо свободная энергия атомов катода, на которых или вблизи которых происходит катодное восстановление

окислителя, настолько возрастает, что становится возможной реакция анодного окисления этих атомов в присутствии адсорбированных ионов гидроксида в концентрациях, которые характерны для данных растворов. При восстановлении кислородсодержащих окислителей на поверхности катода возрастает концентрация адсорбированных ионов гидроксида, что еще больше увеличивает термодинамическую возможность их взаимодействия с металлом по реакции (1), а также приводит к увеличению скорости анодного окисления катода. Следовательно, можно говорить о сопряжении двух электрохимических процессов, протекающих на катоде: о катодном восстановлении окислителя и анодном окислении металла [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М. // Итоги науки и техники Винити. Сер. Электрохимия. Т. 5. С. 5—64
2. Флорианович Г. М. // Электрохимия // 2000. Т. 36. № 10. С. 1175—1181
3. Кудрявцев Н. Т., Нечаев Ч. А., Семенов В. А. // Защита металлов. 1970. Т. 6. № 4. С. 469—473
4. Крейзер И. В., Тутукина Н. М., Зарцын И. Д., Маршаков И. К. // Защита металлов. 2003. Т. 39. №1. С. 35—39.
5. Волкова Л. Е., Тутукина Н. М., Крейзер И. В., Маршаков И. К. // Вестник ВГУ. Сер. Химия, Биология, Фармация. 2005. № 2. С. 43—53.
6. Маричев В. А. // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 5. С. 460—464.
7. Маричев В. А. // Защита металлов. 2003. Т. 39. №2. С. 125—132.
8. Колотыркин Я. М., Лазоренко-Маневич Р. М., Соколова А. А. Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 3. С. 610—614
9. Фрумкин А. Н. Труды второй конференции по коррозии металлов, М-Л. 1940. Т. 1. С. 5—24.
10. Зарцын И. Д., Маршаков А. И. // Защита металлов. 1996. Т. 32. №4. С. 422—427.