

## ВЛИЯНИЕ КАТОДНОЙ ПРЕДПОЛЯРИЗАЦИИ НА АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕДИ В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ С ДОБАВКАМИ БЕСКИСЛОРОДНЫХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ ( $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ )

© 2013 В. Ю. Кондрашин

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 04.04.2013 г.

**Аннотация.** В нейтральном растворе NaCl катодная предполяризация медного электрода генерирует ионы  $\text{OH}^-$ . При изменении знака поляризации протекают анодные реакции, не свойственные данной среде. Катодное восстановление окислителей  $\text{Cu}^{2+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$  частично или полностью предотвращает образование  $\text{OH}^-$ , что уменьшает или исключает влияние одного процесса на другой.

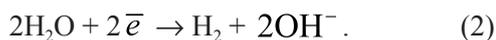
**Ключевые слова:** медь, катодная предполяризация, анодное окисление, парциальные процессы, взаимовлияние.

### ВВЕДЕНИЕ

В предыдущем сообщении рассматривалось анодное окисление медного электрода в хлоридных растворах с добавками  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , которое проводилось после катодной предполяризации [1]. Кислородсодержащие ионы  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  восстанавливаются катодно, не выделяя при этом гидроксидных ионов:



В результате реакции (1) водородный показатель приэлектродной области раствора ( $\text{pH}_s$ ) не изменяется, и продукты катодной предполяризации практически исключают свое влияние на анодное окисление. Влияние становится заметным, когда ток катодной предполяризации превосходит предельный ток процесса (1), т.е. включается одновременное восстановление воды, генерирующее гидроксидные ионы:



В продолжение изучения взаимосвязи парциальных электродных процессов, вызываемых знакопеременной поляризацией, предстояло установить поведение бескислородных окислителей  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , катодное восстановление которых заведомо не образует ионов  $\text{OH}^-$ . Поэтому задачи работы состояли в исследовании ингибирующего действия

вышеупомянутых окислителей на взаимосвязь парциальных катодных и анодных реакций, происходящих на медном электроде.

### МЕТОДИКА

Исследования вели на стационарном электроде из поликристаллической меди (99,99%), изготовленном в виде лопатки. Рабочей поверхностью служила одна ее сторона, которую обрабатывали шлифовальной бумагой с размером абразивного зерна  $\leq 14$  мкм (ГОСТ 3647-80), полировали на замше и промывали этанолом. Другие стороны изолировали от раствора эпоксидной смолой. В экспериментах применяли обескислороженные хлоридные растворы с концентрацией  $\text{Cl}^-$ -ионов 1М, в которых анодное окисление меди протекает в активном состоянии и контролируется диффузионным массопереносом комплексных ионов и  $\text{CuCl}_3^{2-}$  от поверхности электрода в объем раствора [2]. Конкретный состав растворов, использованных в эксперименте, указан в табл.1.

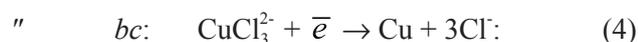
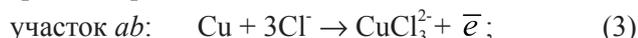
Информацию о влиянии продуктов катодной реакции на анодное окисление получали на основе хронопотенциометрического метода. Электрод вначале 5 с растворяли анодным током ( $i_A = 0,2$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ ), затем (без паузы) на 3—5 с включали катодный ток ( $i_K = 1—25$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) и далее снова возвращались к первоначальному анодному току. Остальные нюансы методики эксперимента изложены в [1].

Таблица 1. Состав растворов (М), использованных в эксперименте

№ п/п	NaCl	CuCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>3</sub>	HCl
1	1	-	-	-
2	0,99	-	-	0,01
3	0,98	0,01	-	-
4	0,97	0,01	-	0,01
5	0,88	0,01	-	0,1
6	0,97	-	0,01	-
7	0,87	-	0,01	0,1

**РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ**

В нейтральном растворе NaCl при его минимальной буферной емкости ( $\beta \sim 10^{-6}$  моль/л) влияние продуктов катодной предполяризации на дальнейшее анодное окисление особенно велико. Согласно [1], запишем последовательность парциальных электродных реакций и укажем их соответствие определенным участкам хронопотенциограмм на рис. 1:



" *cd*: переход от процесса (4) к процессу (2);

" *de*: протекание процесса (2);



" *fg*: протекание процесса (3).

В этой схеме взаимодействий символы «ads» и «s» обозначают адсорбированное состояние частицы на поверхности меди и частицы в приэлектродной области раствора.

Пунктирная линия  $E_a = -0,08$  В на рис. 1 исходит из точки *a* и обозначает потенциал анодного процесса (3). Все участки хронопотенциограмм, лежащие положительнее  $E_a$ , далее считаются участками растворения меди в активном состоянии [1].

Процесс (4), идущий на участке *bc*, обычно проявляется в виде характерной задержки потенциала [3]. Однако на рис. 1 она невыразительна из-за значительного превосходства  $i_K$  над  $i_A$ : наступает быстрое обеднение приэлектродной об-

ласти раствора ионами  $CuCl_3^{2-}$  с переходом к реакции (2). Второе включение анодного тока указывает на очевидное изменение природы реакции. На хронопотенциограммах оно сопровождается появлением протяженных «хвостов» *ef* при  $E < E_a$  и образованием соединения адсорбционного типа  $(CuOH)_{ads}$ .

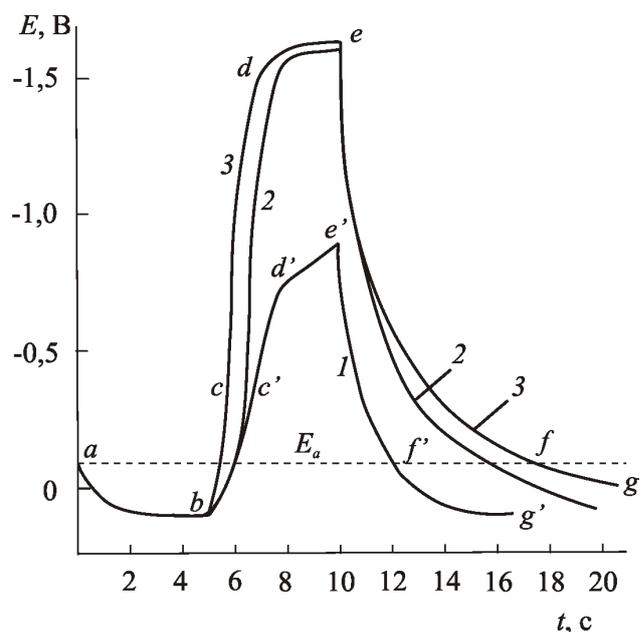
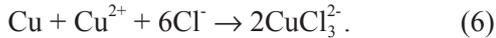


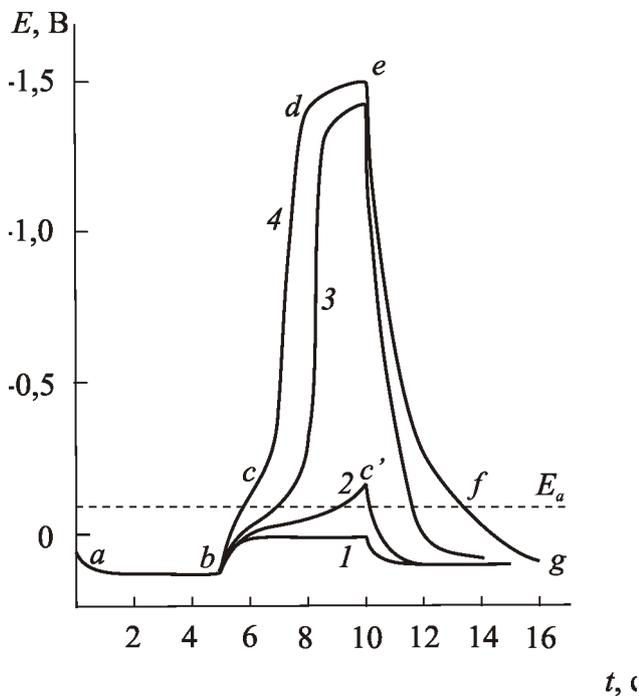
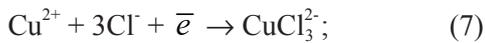
Рис. 1. Хронопотенциограммы медного электрода в размещаемом растворе 1М NaCl (20 °С) при знакопеременной поляризации:  $i_A = 0,2$  мА/см<sup>2</sup>;  $i_K = 3$  (1), 4 (2) и 5 мА/см<sup>2</sup> (3)

В таком же растворе с добавкой 0,01 М  $CuCl_2$  вид хронопотенциограмм изменяется. Участок *ab* более пологий и смещен в положительную область потенциалов примерно на 20-30 мВ. Это вызвано

дополнительным окислением (помимо анодного) меди ионами  $\text{Cu}^{2+}$ :



При включении же катодного тока зависимость  $E-t$  определяется тем, превосходит ли  $i_k$  величину предельного диффузионного тока восстановления ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (рис. 2). В наших экспериментах  $i_K^d = 2,8 \pm 0,3 \text{ mA/cm}^2$ . Поэтому при  $i_k = 4$  (кривая 3) и  $i_k = 5 \text{ mA/cm}^2$  (кривая 4) электродный потенциал приобретает значения, необходимые для восстановления  $\text{H}_2\text{O}$  на участке  $de$ . Если же  $i_k < i_K^d$ , то в катодном процессе преимущественно восстанавливаются только ионы  $\text{Cu}^{2+}$  (участок  $bc'$ ):



**Рис. 2.** Хронопотенциограммы медного электрода в размещиваемом растворе  $0,98\text{M NaCl} + 0,01\text{M CuCl}_2$  ( $20^\circ\text{C}$ ) при знакопеременной поляризации:  $i_A = 0,2 \text{ mA/cm}^2$ ;  $i_K = 2$  (1), 3 (2), 4 (3) и  $5 \text{ mA/cm}^2$  (4)

Вторая стадия восстановления (7) — реакция (4).

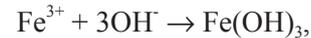
В процессе (2) ионы  $\text{Cu}^{2+}$  приобретают роль кислотно-основного буфера. Поток  $\text{Cu}^{2+}$  из объема раствора к электроду взаимодействует с генерируемыми ионами  $\text{OH}^-$ :



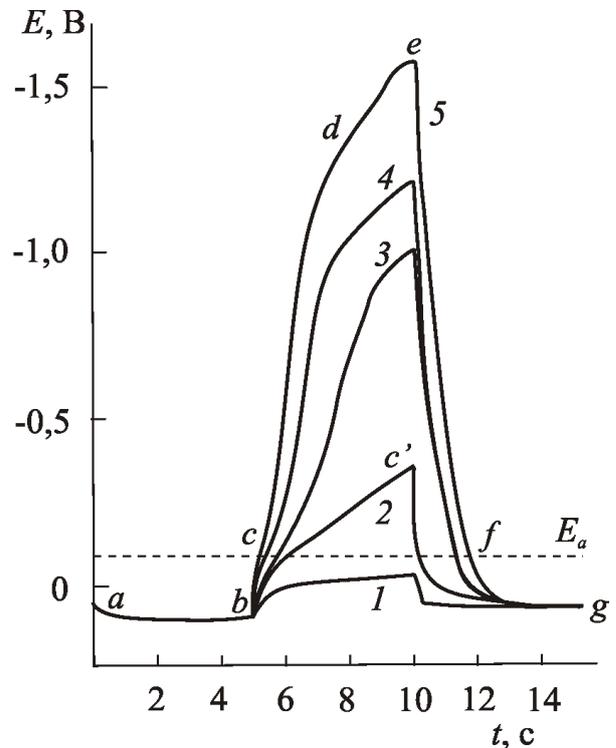
Вследствие взаимодействий (8) и (9) рН диффузионного слоя раствора, судя по  $E, \text{pH}$ -диаграмме для меди [4], должен стабилизироваться в пределах 6-7 единиц. В итоге значительно подавляется процесс (5'). В области потенциалов  $ef$  реакции (8) и (9) уступают место реакциям (7) и (4).

Мы приходим к заключению, что после второго включения анодного тока серия химических и электрохимических превращений с участием ионов  $\text{Cu}^{2+}$  при одновременном подавлении реакции (5') способствует быстрому достижению потенциала  $E_a$ . Другими словами, ионы-окислители  $\text{Cu}^{2+}$  вызывают очевидное снижение влияния катодной предполяризации на анодное окисление меди.

Аналогичное действие характерно и для  $\text{FeCl}_3$ . В пределах  $i_k = 1-5 \text{ mA/cm}^2$  восстановление  $\text{Fe}^{3+}$  идет практически только до  $\text{Fe}^{2+}$ . Буферное действие  $\text{Fe}^{3+}$  возникает благодаря процессу:



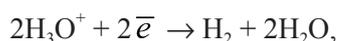
стабилизируя приэлектродную область раствора при рН 3 [4]. Отсюда достижение потенциала  $E_a$  на участке хронопотенциограммы  $ef$  происходит уже быстрее, чем в среде с  $\text{CuCl}_2$  (рис. 3).



**Рис. 3.** Хронопотенциограммы медного электрода в размещиваемом растворе  $0,97\text{M NaCl} + 0,01\text{M FeCl}_3$  ( $20^\circ\text{C}$ ) при знакопеременной поляризации:  $i_A = 0,2 \text{ mA/cm}^2$ ;  $i_K = 1$  (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4) и  $5 \text{ mA/cm}^2$  (5)

Таким образом, окислители  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , создавая конкуренцию процессу образования  $\text{OH}^-$ -ионов, ведут себя подобно ионам  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  [1]. Однако в отличие от последних они обладают свойствами кислотно-основных буферов.

Подкисление рабочих растворов соляной кислотой резко повышает их буферную емкость, исключает реакцию образования  $\text{OH}^-$ -ионов (2), а вместе с ней и реакцию (5'). Как показано ранее [5], в кислых растворах катодное восстановление ионов гидроксония:



хотя и не устраняет, но значительно снижает степень участия реакции (5) во взаимной связи электродных процессов. Сказанное в равной степени относится и к подкисленному раствору  $\text{NaCl}$ , и к растворам с добавкой  $\text{CuCl}_2$  или  $\text{FeCl}_3$  (иллюстрации не приводим).

Количественным критерием эффективности влияния продуктов катодной реакции на последующие анодное окисление может служить анодный заряд  $q_A = i_A t_{ef}$ , затрачиваемый на заряджение электрода от потенциала точки  $e$  до потенциала  $E_a$  (точка  $f$ ) при повторном включении анодного тока. Эти данные представлены в табл. 2.

**Таблица 2.** Анодные заряды\*  $q_A$ , зарегистрированные на участке  $ef$  хронопотенциограмм при  $i_A = 0,2 \text{ мА/см}^2$

Состав раствора	Предполяризация		$q_A$ , мКл/см <sup>2</sup>
	$i_k$ , мА/см <sup>2</sup>	$t_k$ , с	
1M NaCl	3	3	$0,35 \pm 0,03$
	3	5	$0,45 \pm 0,04$
	4	5	$1,2 \pm 0,1$
	5	5	$1,6 \pm 0,3$
0,98M NaCl + 0,01M $\text{CuCl}_2$	3	5	$\sim 0$
	4	5	$0,25 \pm 0,02$
	5	5	$0,50 \pm 0,05$
0,97M NaCl + 0,01M $\text{FeCl}_3$	3	5	$0,16 \pm 0,02$
	4	5	$0,18 \pm 0,02$
	5	5	$0,30 \pm 0,03$
0,99M NaCl + 0,01M HCl	5	5	$0,25 \pm 0,03$
0,97M NaCl + 0,01M HCl + 0,01M $\text{CuCl}_2$	5	5	$0,22 \pm 0,03$
0,88M NaCl + 0,1M HCl + 0,01M $\text{CuCl}_2$	5	5	$0,15 \pm 0,02$
0,87M NaCl + 0,1M HCl + 0,01M $\text{FeCl}_3$	5	5	$0,15 \pm 0,02$

\*) В указанных значениях  $q_A$  нефарадеевский заряд составляет  $\sim 0,03 \text{ мКл/см}^2$ .

При  $i_k > 13 \dots 15 \text{ мА/см}^2$  небольшая часть ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (1-2%) катодно восстанавливается до металлического железа. Поэтому при последующем включении анодного тока окисление железа регистрируется характерной задержкой потенциала в интервале  $-0,7 \dots -0,5 \text{ В}$ . Однако такой путь влияния

катодного процесса на анодный требует специального рассмотрения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Бескислородные окислители  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  способны подавлять взаимосвязь парциальных электродных процессов.

тродных процессов, вызванных знакопеременной поляризацией медного электрода. Катодно восстанавливаясь, они создают конкуренцию реакции восстановления  $\text{H}_2\text{O}$ , в которой генерируются ионы  $\text{OH}^-$ . Последние, как известно, оказывают значительное влияние на природу анодного окисления металлов. В этом отношении поведение ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  аналогично поведению  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Однако  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  способны также выступать в роли кислотно-основных буферов, стабилизируя в течение катодной предполяризации рН приэлектродной области раствора, в результате чего создается дополнительный фактор устранения взаимосвязи катодного и анодного процессов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кондрашин В. Ю., Жабина Е. И. // Вестник Воронеж. гос. ун-та. Сер.: Химия. Биология. Фармация. 2012. № 2. С. 32—36.
2. Казанцев А. А., Кузнецов В. А. // Электрохимия. 1983. Т. 19. № 1. С. 92—95.
3. Кукушина О. Ю., Кондрашин В. Ю., Маршаков И. К. // Защита металлов. 2006. Т. 42. № 2. С. 158—162.
4. Справочник химика: в 6 т. Т. 3: Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы / Под ред. Б. П. Никольского. М.— Л.: Химия, 1964. С. 772—790.
5. Кондрашин В. Ю., Филипцова И. В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 2. С. 162—168.

---

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

*Kondrashin Vladimir Yu.* — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Physical Chemistry; Voronezh State University; tel.: (473) 2492995, e-mail: volchovlad@yandex.ru