

**МАТЕМАТИЧНІ МЕТОДИ ТЕОРЕТИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ  
ІМПУЛЬСНИХ ПРОЦЕСІВ, ВИСВІТЛЕННЯ ІМПУЛЬСНИХ  
ПРОЦЕСІВ У ФУНДАМЕНТАЛЬНИХ ТА ІНЖЕНЕРНИХ  
ДИСЦИПЛІНАХ**

УДК 621.794.42:546.56

**ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ РАСТВОРЕНИИ МЕДИ В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ**

**Э.Б. Хоботова, проф., д.х.н., ХНАДУ, В.И. Ларин, проф., д.х.н.,  
ХНУ им. В.Н. Каразина**

*Аннотация.* Рассмотрены периодические явления, возникающие при растворении меди в хлоридных растворах, и влияние экспериментальных факторов на протекание процесса.

*Ключевые слова:* медь, хлоридный раствор, ионизация, пассивный слой, периодические явления.

**PERIODIC PHENOMENA DURING COPPER DISSOLUTION IN CHLORIDE SOLUTIONS**

**Е.Б. Хоботова, проф., д.х.н., ХНАДУ, В.І. Ларін, проф., д.х.н.,  
ХНУ ім. В.Н. Каразіна**

*Анотація.* Розглянуто періодичні явища, які виникають при розчиненні міді в хлоридних розчинах, та вплив експериментальних факторів на протікання процесу.

*Ключові слова:* мідь, хлоридний розчин, іонізація, пасивний шар, періодичні явища.

**PERIODIC PHENOMENA DURING COPPER DISSOLUTION IN CHLORIDE SOLUTIONS**

**E. Khabotova, prof., dr., KhNAHU, V. Larin, prof., dr., Kh. V.N. Karazin NU**

*Abstract.* The periodic phenomena during copper dissolution in chloride solutions and the effect of experimental factors on the process are considered.

*Keywords:* copper, chloride solution, ionization, passive layer, periodic phenomena.

**Введение**

Колебательные явления связаны со многими химическими процессами, в том числе с межфазным переносом, электрохимическими реакциями, зарождением новой фазы и поверхностными явлениями. Предложенные схемы для объяснения периодических изменений сопротивления электрода основаны на том, что осцилляции происходят в том случае, когда система может существовать в двух состояниях, ни одно из которых постоянно не стабильно. Возникновение и разви-

тие одного из процессов заканчивается условиями, наиболее благоприятными для противоположного процесса.

**Постановка задания**

Основными причинами возникновения колебаний в электрохимических системах являются:

- изменение значения рН приэлектродного слоя, вызывающее сдвиг Фладе-потенциала для перехода активное – пассивное состояние [1];
- процессы адсорбции на поверхности метал-

ла продуктов электрохимической реакции, либо других соединений (например, ПАВ) [2-4];

- диффузия реагирующих веществ и продуктов электролиза [5-7];

- диэлектрический или механический разрывы поверхностного слоя [1];

- структурные особенности поверхности кристаллического тела, градиция по активности и последовательность вступления в реакцию групп кристаллов одинакового размера и частиц однофракционного и многофракционного состава и их самодробление [8];

- превращения пассивной твердофазной пленки, в том числе первоначальная пептизация коллоидных систем [9], процессы рекристаллизации и ионного транспорта, накопление активирующих анионов в решетке, тонкие изменения в стехиометрии твердых анодных слоев, переходы от изолятора к проводнику и др.

Чисто солевая пассивация также может быть причиной колебательных явлений. Авторы [10] связывают осцилляции с образованием на поверхности железа пористых пленок хлоридов, не обладающих защитными свойствами.

На меди в хлоридном растворе формируется слой  $\text{CuCl}$ , который может обуславливать осцилляции тока в процессе конкурирования стадий образования и растворения, либо изменения структуры пленки [11]. Осцилляции на медном электроде чаще всего имеют сложную форму, являются многопериодными и многоамплитудными, возможны переходы от одного вида периодических осцилляций к другому. Авторы работ [12-14] объясняют эти явления диспропорционированием соединений меди, образующихся при растворении.

Целью работы является определение области проявления периодических явлений при анодной пассивации меди в хлоридных растворах и выявление влияния различных факторов на протекание процесса.

Возникновение периодических явлений при растворении меди

Осцилляция потенциала (или тока) медного электрода наблюдаются на поляризационной  $j$ ,  $E$  – кривой в области формирования пассивной пленки  $\text{CuCl}$  как при анодном, так и, чаще всего, при катодном сканировании потенциала, а также при химическом растворении меди. Периодические явления проявляются в растворах  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{FeCl}_3$ , а также в медноаммиачных хлоридных растворах. В последнем случае нами не были зарегистрированы осцилляции в области потенциалов образования пленок соединений  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Колебательный процесс возникает при определенных условиях формирования  $\text{CuCl}$ . Так, если скорость развертки потенциала будет слишком велика, осцилляции на  $j$ ,  $E$  – кривой не появляются. После погружения медного электрода в раствор колебания стационарного потенциала проявляются через интервал времени длительностью до 2 мин, необходимый для формирования слоя определенной толщины и разрыхления, при которых возможны колебательные явления (рис. 1).

Повышение концентрации ионов хлора вызывает снижение длительности индукционного периода, однако очень высокая концентрация  $\text{NaCl}$  в растворе оттягивает момент проявления осцилляций. В неперемешиваемом электролите создаются условия для быстрого осаждения толстого слоя  $\text{CuCl}$ , осцилляции в данных условиях не проявляются.

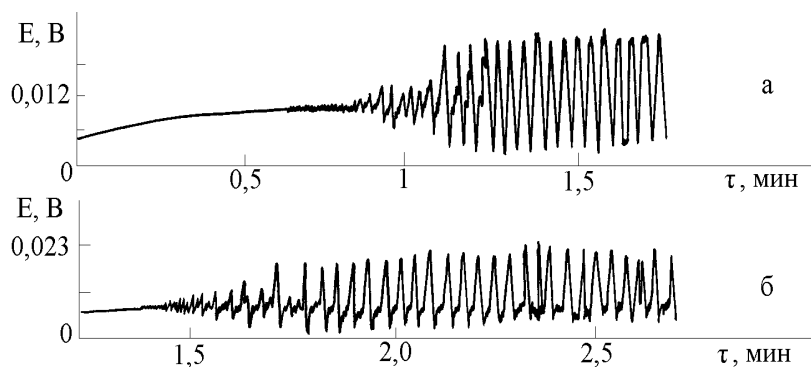


Рис. 1. Возникновение колебаний потенциала  $\text{Cu}$  электрода в растворах,  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ : а –  $1,0 \text{ CuCl}_2 + 0,5 \text{ NaCl}$ ; б –  $1,0 \text{ CuCl}_2 + 0,75 \text{ NaCl}$  при  $25^\circ \text{C}$  и  $\omega = 68 \text{ об} \cdot \text{с}^{-1}$

В случае медного электрода, погруженного в кислые хлоридсодержащие растворы, наблюдаемые колебания имеют пилообразную форму. В каждом периоде можно выделить нижнюю и высшую фазы колебаний, разделенные интервалом в несколько Вольт. Различие в значениях потенциала электрода в максимуме и минимуме колебательного цикла свидетельствует о различной толщине пленки  $\text{CuCl}$  в течение периода. Отдельные участки  $E, \tau$  – кривых постоянны по частоте и амплитуде, хотя в целом однородность отсутствует (рис. 2).

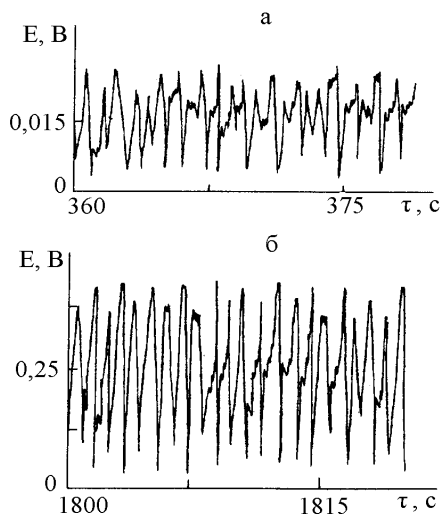


Рис. 2. Осцилляции бестокового потенциала медного дискового электрода в растворах, содержащих, моль·л<sup>-1</sup>: а – 1,0  $\text{CuCl}_2$ ; б – 1,0  $\text{CuCl}_2$  + 0,25  $\text{NaCl}$  при 25°C и  $\omega = 68 \text{ об} \cdot \text{с}^{-1}$

Рис. 2 представляет пример, когда колебания с большой амплитудой складываются из осцилляций с малой амплитудой (субколебаний). Нередки случаи, когда колебательный процесс представляет собой наложение колебаний с разной амплитудой. Обычно они представляют случайные смешивания волн соседних периодических режимов, разделяя их. Во времени амплитуды колебаний выравниваются. В случае медноаммиачных растворов форма осцилляций потенциала чаще всего синусоидальная.

Со временем автоколебания при самопроизвольной ионизации меди меняют свой вид, что связано с утолщением поверхностной пленки. При этом появляются дополнительные осцилляции с малой амплитудой, возрастает частота, и уменьшается средняя амплитуда колебаний, они становятся хаотиче-

скими и затухают (рис. 3). Нарастание пассивного слоя  $\text{CuCl}$  стабилизирует величину потенциала на уровне верхнего амплитудного значения.

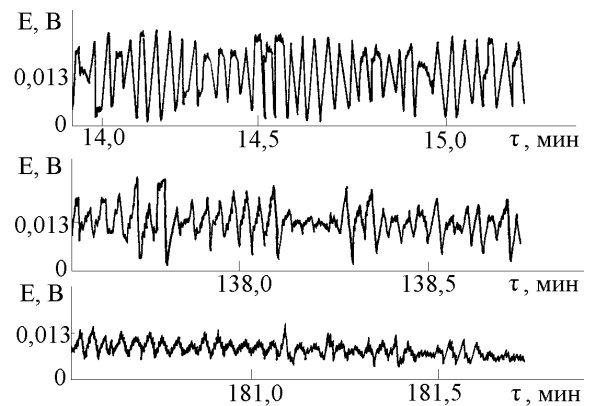


Рис. 3. Изменение во времени амплитуды и частоты колебаний потенциала  $\text{Cu}$  электрода в растворе, моль·л<sup>-1</sup> 1,0  $\text{CuCl}_2$  + 0,5  $\text{NaCl}$  при 25 °C и  $\omega = 68 \text{ об} \cdot \text{с}^{-1}$

Влияние условий на протекание периодических явлений при растворении меди.

Электрохимические осцилляции при ионизации меди связаны с превращениями пассивной твердофазной пленки  $\text{CuCl}$ . Рост концентрации ионов хлора до определенного значения снижает амплитуду осцилляций. Они становятся более продолжительными во времени. Начиная с  $\text{Cl}^- = 2,75 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  осцилляции затухают быстрее, а при  $\text{Cl}^- = 3,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  исчезают вовсе. В этих условиях концентрация ионов хлора настолько велика, что поверхностная пленка  $\text{CuCl}$  за счет образования анионных комплексов меди (I) утоньшается до степени, когда осцилляции отсутствуют. С ростом концентрации ионов меди (II) амплитуда осцилляций увеличивается.

Повышение температуры увеличивает частоту осцилляций, то есть процессы образования и растворения пленки  $\text{CuCl}$  идут с большей скоростью. Амплитуда колебаний при этом резко падает. Так, в одном и том же растворе, содержащем 1,0 моль·л<sup>-1</sup>  $\text{CuCl}_2$ , амплитуда снижается в 4 раза при увеличении температуры с 25 до 77 °C. Индукционный период при повышенных температурах укорачивается. Рост температуры снижает концентрационный предел ионов хлора, выше которого осцилляций не происходит. Действие повышения температуры анало-

гично по своему растворяющему эффекту увеличению концентрации ионов хлора. При высоких температуре и СС1- осцилляции возникают в результате периодически протекающих изменений более тонких пленок. Об этом свидетельствует и менее резкий сдвиг осциллирующей  $E, \tau$  – кривой в анодную область в начале процесса. Часто колебания при повышенной температуре отличаются хаотичностью. Уменьшение скорости вращения медного электрода до  $39 \text{ об}\cdot\text{с}^{-1}$  приводит к возникновению лишь хаотических осцилляций с малой амплитудой. В отсутствие вращения автоколебания, как отмечалось выше, не наблюдались. То есть периодические явления проявляются только при снятии ограничений диффузией.

В гальваностатическом режиме поверхностная пленка  $\text{CuCl}$  образуется и химически, и электрохимически. Нарушение поверхности рабочего электрода приводит в первый момент к хаотичности колебаний, но вскоре они возвращаются к однородности периода и амплитуды. Гальваностатические хронопотенциограммы являются незатухающими во времени, представляя собой устойчивую модель осцилляций. В первый момент наблю-

дается резкое смещение всей  $E, \tau$  – кривой с осцилляциями в анодную область. Чем выше  $j$ , тем меньше во времени смещение потенциала к положительным значениям, тем меньше затруднения растворения. Декадный коэффициент роста  $E$  во времени изменяется от 0,18 (для  $78 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$ ) до 0,01 ( $3125 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$ ). Амплитуда осцилляций (табл. 1) не зависит от  $j$  в определенном интервале значений (от 973,5 до  $3125 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$ ), из чего можно предположить, что в данных условиях растут пленки  $\text{CuCl}$  приблизительно одинаковой толщины. С увеличением плотности анодного тока величина периода колебаний ( $T$ ) резко падает до определенного значения, затем ход зависимости становится более плавным (табл. 1). На двойной логарифмической шкале эта зависимость представляет собой ломаную линию, изменение в наклоне происходит при  $300 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$ . Эти результаты можно трактовать с позиций стимулирования внешним источником тока периодических процессов в пленке. Начиная с  $300 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$  частота не увеличивается, то есть более быстро процессы частичной активации – пассивации поверхности происходить не могут, что объясняется их химической природой.

Таблица 1 Зависимость амплитуды  $A$ , частоты  $\nu$  и периода  $T$  осцилляций потенциала медного электрода в растворах, содержащих  $1,0 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ CuCl}_2$  (I) и  $1,0 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ CuCl}_2 + 0,75 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ NaCl}$  (II), от плотности тока  $j$  при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $\omega=68 \text{ об}\cdot\text{с}^{-1}$

Раствор	$j, \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$	Область проявления, В	$A, \text{ В}$	$\nu, \text{ Гц}$	$T, \text{ с}$
I	0	-0,016	0,020	0,75	1,33
II	0	-0,045	0,018	0,49	2,04
I	78	0,025	0,01	1,22	0,82
II	78	0,019	0,01	1,12	0,89
I	312,5	0,950	0,048	2,22	0,45
II	312,5	0,452	0,032	2,44	0,41
I	937,5	1,003	0,078	2,27	0,44
II	937,5	0,975	0,058	2,08	0,48
I	1563	1,396	0,076	2,22	0,45
II	1563	1,284	0,049	2,38	0,42
I	2344	1,630	0,066	2,22	0,45
II	2344	1,470	0,047	2,17	0,46
I	3125	2,552	0,089	1,96	0,51
II	3125	2,380	0,073	2,08	0,48

Исходя из экспериментальных данных, можно предположить следующий механизм осцилляций. Окончание формирования мало-растворимого слоя  $\text{CuCl}$  вызывает падение плотности тока, поэтому дальнейшее растворение пленки в электролите может протекать быстрее, чем ее образование. Резко уменьшается концентрация раствора в порах и разрывах сплошности пленки  $\text{CuCl}$ , прекращается

формирование и начинается химическое растворение слоя  $\text{CuCl}$ , продолжающееся до тех пор, пока поверхность меди не очистится настолько, что начнется новый цикл. Изменение толщины слоя в течение периода через различное сопротивление сказывается на отличающихся друг от друга значениях потенциала электрода в максимуме и минимуме колебательного цикла. Перемешивание рас-

твора как фактор, инициирующий колебательный процесс и поддерживающий его устойчивое протекание, необходимо для обновления и стабилизации состава раствора у поверхности медного электрода. В зависимости от соотношения факторов, способствующих активированию и пассивации электрода, могут варьировать параметры осцилляторного процесса.

Колебания тока (или потенциала) возникают только при определенной толщине пассивной пленки. Данный интервал толщин CuCl<sub>2</sub> лежит в области достаточно тонких пленок. Колебательный процесс разрушает плотный слой CuCl<sub>2</sub>, отсюда велика общая толщина слоя CuCl<sub>2</sub>, часть которого может удаляться при интенсивном вращении. Таким образом, можно предположить, что периодические явления обусловлены чередующимися изменениями на поверхности медного электрода, вследствие соизмеримости скоростей образования и растворения пассивного слоя. Прекращение колебаний происходит в результате преобладания процесса роста пленки над ее растворением. Осцилляции могут служить в качестве чувствительного датчика таким явлениям, как разрушение поверхностных слоев, изменение количества пор и толщины пленки.

### Выводы

Установлено наличие осцилляций при формировании пассивной пленки CuCl<sub>2</sub> определенной толщины, возникновение которых может быть связано с чередующимися изменениями на поверхности медного электрода: наращиванием и растворением поверхностной фазы. Затухание колебаний обусловлено окончательным утолщением слоя.

### Литература

1. Cooper J.F., Muller R.H., Tobias C.W. Periodic phenomena during anodic dissolution of copper at high current densities // *J. Electrochem. Soc.* – 1980. – Vol. 127, № 8. – P. 1733–1744.
2. Fichthorn K., Gulari E., Ziff R. Self-sustained oscillations in a heterogeneous catalytic reaction: a Monte Carlo simulation // *Chem. Eng. Sci.* – 1989. – Vol. 44, № 6. – P. 1403–1411.
3. Potential oscillation during anodic oxidation of hydrogen at a platinum electrode. II. Ki-

- netic analysis/ T. Yamazaki, T. Kodera, K. Ohnishi, M. Masuda // *Electrochim. Acta.* – 1990. – Vol. 35, № 2. – P. 431–435.
4. Talbot J.B., Orlani R.A. Steady state multiplicity and oscillations in passive film formation // *Electrochim. Acta.* – 1985. – Vol. 30, № 10. – P. 1277–1284.
5. Jorne J. Oscillations and concentration patterns in electrochemical systems // *Electrochim. Acta.* – 1983. – Vol. 28, № 12. – P. 1713–1717.
6. St-Pierre J., Piron D.L. Mechanism of cathodic potential oscillations of the zinc electrode in alkaline solutions // *J. Electrochem. Soc.*–1990. – Vol. 137, № 8. – P. 2491–2498.
7. St-Pierre J., Piron D.L. A model for the potential oscillations of the zinc electrode polarized cathodically in an alkaline medium // *J. Electrochem. Soc.* – 1987. – Vol. 134, № 7. – P. 1689–1695.
8. Продан Е.А., Пытлев С.И. Осциллирующие реакции кристаллических веществ // *Докл. АН БССР.* – 1990. – Т. 34, № 4. – С. 341–344.
9. Teschke O., Soares D.M., Kleinke M.U. Colloidal iron sulfate layer formation and breakdown as a source of current oscillations // *Langmuir.* – 1989. – Vol. 5, № 5. – P. 1162–1169.
10. Li W., Wang X., Nobe K. Electrodeposition kinetics of iron in chloride solutions. VII. Experimental potential/ current oscillations // *J. Electrochem. Soc.* – 1990. – Vol. 137, № 4. – P. 1184–1188.
11. Bassett M.R., Hudson J.L. The oscillatory electrodeposition of copper in acidic chloride solution. II. 0,3 and 0,5 M chloride // *J. Electrochem. Soc.* – 1990. – Vol. 137, № 6. – P. 1815–1826.
12. Albahadily F.N., Schell M. An experimental investigation of periodic and chaotic electrochemical oscillations in the anodic dissolution of copper in phosphoric acid // *J. Chem. Phys.*– 1988. – Vol. 88, № 7. – P. 4312–4319.
13. Albahadily F.N., Ringland J., Schell M. Mixed-mode oscillations in an electrochemical system. I. A Farey sequence which does not occur a torus // *J. Chem. Phys.* – 1989. – Vol. 90, № 2. – P. 813–821.
14. Schell M., Albahadily F.N. Mixed-mode oscillations in an electrochemical system. II. A periodic-chaotic sequence // *J. Chem. Phys.*– 1989. – Vol. 90, № 2. – P. 822–829.