

## ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 621.794.42:546.56

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ МЕДИ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА (III)**

© 2008 В. И. Ларин, Л. М. Егорова, Э. Б. Хоботова, В. В. Даценко, М. А. Добриян

Изучены процессы химической и электрохимической ионизации и пассивации меди в растворах хлорида железа(III), а также модификация основных поверхностных соединений при изменении параметров анодного растворения меди.

Процессы химического и анодного растворения меди и ее сплавов используются при размерном травлении меди в различных отраслях промышленности. Однако, несмотря на столь широкое практическое применение данных процессов, остаются неясными теоретические вопросы, связанные с механизмом ионизации металлов. Согласно работам [1-6] скорость стадийной ионизации меди лимитируется процессом отщепления второго электрона. В последние годы методом ВДЭК показано [7-10], что реакция диспропорционирования  $\text{Cu}^+$  протекает, главным образом, в некомплексующих средах. Концентрация ионов  $\text{Cu}^+$  в приэлектродном слое не может превышать их равновесную концентрацию, которая, в свою очередь, определяется разностью потенциалов  $E^{\circ}_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0}$  и  $E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}$ .

В ряде работ [11-15] установлено, что с варьированием определенных параметров (анодного потенциала  $E_a$ , скорости вращения электрода ( $\omega$ )) изменяется скоростьопределяющая стадия ионизации меди в хлоридсодержащих электролитах. В области потенциалов до 0.3 В лимитирующей является диффузия ионов хлора, при более положительных потенциалах – диффузия и перенос заряда [11-13]. В противовес этому в работе [16] утверждается, что рост поляризации, как и увеличение концентрации ионов хлора вызывают переход от смешанного диффузионно-кинетического контроля к диффузионному. Закономерно, что при  $\omega \rightarrow 0$  лимитирующей является диффузия ионов меди в объем раствора, а при  $\omega \rightarrow \infty$  скорость определяется переносом заряда [17].

Ток растворения  $\text{Cu}$  линейно растет с  $\omega^{1/2}$ , порядок по  $\text{Cl}^-$  равен 4 в концентрированных хлоридных растворах [14, 15, 18] и 1.83 – в разбавленных [19]. Эффективная валентность близка к единице. Отсюда следует вывод, что скорость растворения определяется отводом в объем раствора комплексов  $\text{CuCl}_4^{3-}$ , либо  $\text{CuCl}_2^-$ . Относительно состава образующихся комплексов  $\text{Cu}(\text{I})$  в литературе нет единого мнения. Для хлоридных и бромидных комплексов  $\text{Cu}(\text{I})$  наиболее часто встречается координационное число 2 или 3 [20-23]. Добавки галогенид – ионов в малой концентрации активируют растворение меди, а более высокие – ингибируют его, вследствие закрытия поверхности металла нерастворимым  $\text{CuCl}$  [24, 25]. При снятии диффузионных ограничений лимитирующей стадией становится десорбция продуктов электрохимической стадии с поверхности электрода [25].

Авторы работ [26-28] представляют анодный механизм ионизации меди, включающий первую основную стадию – формирование малорастворимого слоя  $\text{CuCl}$ , который затем растворяется в избытке  $\text{Cl}^-$  - ионов с образованием растворимых комплексов  $\text{Cu}(\text{I})$ . С увеличением анодного потенциала медного электрода протекает вторая ступень окисления меди до ионов  $\text{Cu}^{2+}$  [29, 30]. В этом процессе принимают участие комплексы  $\text{Cu}(\text{I})$  без их предварительного распада. Авторы работы [31] сумели показать, что растворение меди с образованием хлоридных комплексов  $\text{Cu}(\text{I})$  возможно только в узком диапазоне анодных потенциалов (до 0.207 – 0.334 В).

Результаты, аналогичные вышеперечисленным, были получены при изучении анодного растворения меди в растворах, содержащих галогенид-ионы  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  [21, 32]. При низких концентрациях  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  процесс анодного растворения проходит в области диффузионной кинетики, при высоких – электрохимической [21, 22].

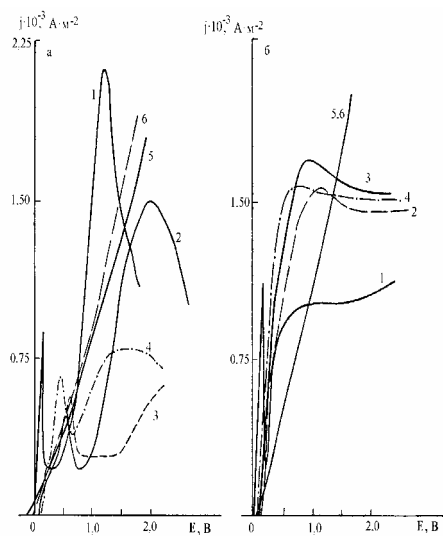
Целью настоящего исследования являлось установление стадийности процесса ионизации меди в хлоридсодержащих растворах в присутствии ионов железа (III) и оценка степени влияния параметров процесса анодного и химического растворения меди, а также концентраций компонентов раствора на свойства образующихся поверхностных слоев на меди.

Методом исследования выбрана цикловольтамперометрия с вращающимся дисковым медным электродом. Скорость вращения электрода варьировалась от 0 до 90 об/с. Все электрохимические измерения проводились на потенциостате ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, вспомогательным - платиновый. Все значения  $E$  в работе приведены относительно водородного электрода. Точность поддержания потенциала при работе в потенциостатическом режиме равна  $\pm 3 \cdot 10^{-3}$  В. Измерения проводили при  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ . Выбрана стандартная исходная обработка поверхности электрода, заключающаяся в механической зачистке и шлифовке, обезжиривании, химической полировке в растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Поляризационные кривые снимали при линейной развертке потенциала из катодной области. С точки зрения трактовки механизма травления меди особенно интересна область  $E$  вблизи стационарных потенциалов.

Фазовые поверхностные пленки, образующиеся на меди и ее сплавах при анодном растворении, изучались методами рентгенографии и электронной микроскопии. Рентгенографирование каждого образца дублировалось при и без вращения, на медных шлифах и на удаленных с поверхности электрода спрессованных и сформированных с помощью клея БФ осадках. Идентификация соединений проводилась при помощи базы данных JCPDS [33]. Снимались также дифрактограммы на дифрактометре «Siemens D-500». Для установления природы соединений меди проводился расчет структуры по дифракции электронов с использованием электронного микроскопа ЭМВ-100 БР и данных работы [34].

Для исследования состава и свойств комплексов  $\text{Cu}$  (II) и  $\text{Fe}$  (III) с лигандами различной природы использовали методы расчета распределительных диаграмм комплексов по методу [35].

### Природа поверхностных соединений на меди

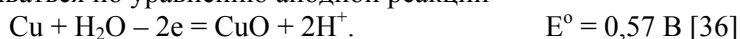


**Рис. 1.** Анодные поляризационные кривые для меди в  $0,09 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ FeCl}_3$  (а) и  $2,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ FeCl}_3$  (б), при  $\omega = 0 \text{ об} \cdot \text{с}^{-1}$ . Время выдержки при  $E_c$ , мин: а: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 30; 4 – 60; б: 1 – 0; 2 – 15; 3 – 45; 4 – 60. Предварительная катодная развертка потенциала при  $\omega$ ,  $\text{об} \cdot \text{с}^{-1}$ : а: 5 – 47; б: 5 – 61; б: 5 – 61; б – 74.

На рис. 1 представлены поляризационные кривые, снятые на неподвижном электроде ( $\omega = 0 \text{ об} \cdot \text{с}^{-1}$ ). Из рис. 1 а, б (кривые 1 – 4) видно, что анодные  $j, E$  – кривые для меди в растворах  $\text{FeCl}_3$  имеют сложный вид, связанный с пассивированием поверхности меди малорастворимыми соединениями меди (I). Период активного растворения меди в виде ее анионных комплексов сменяется пассивированием поверхности малорастворимым  $\text{CuCl}$ . Последующее увеличение потенциала вызывает новый подъем тока, соответствующий растворению сформированного слоя до ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuCl}^+$  и соединения  $\text{CuCl}_2$ . Активное растворение меди продолжается до наступления новой пассивации соединениями меди (II), а именно  $\text{CuCl}_2$ , что подтверждается расчетом структуры по дифракции электронов, осуществленной при помощи просвечивающей электронной микроскопии. В области положительных потенциалов, соответствующих формированию соединения  $\text{CuCl}_2$ , на  $j, E$  – кривых происходит монотонное снижение плотности тока.

Данные рентгенографического исследования подтвердили, что в области минимума тока, следующей за периодом активного растворения меди, образуется хлорид меди (I) (см. табл. 1, образцы № 2, 3, 5). Помимо соединения  $\text{CuCl}$  возможно образование твердых растворов на его основе (образец № 3), состав которых не удалось идентифицировать с помощью рентгенографи-

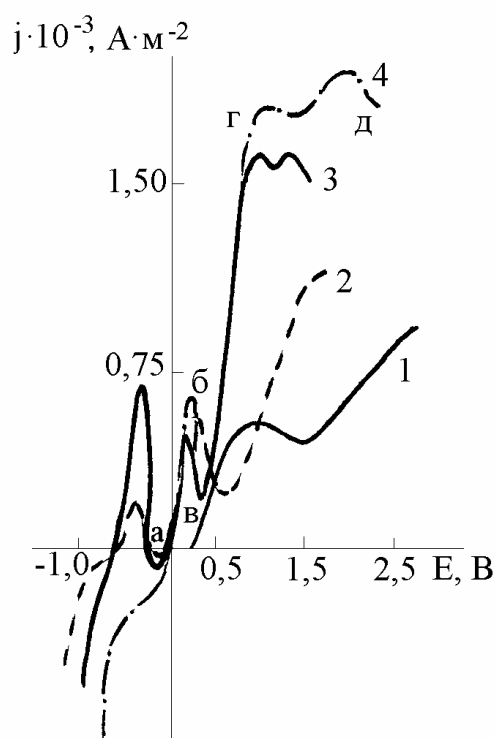
ческого метода. В таблице 1 отражены не все возможные поверхностные продукты на меди. Так, в области высоких поляризации на поверхности электрода образуется пленка черного цвета, состоящая, согласно результатам рентгенографического анализа, из CuO. Данное соединение может образовываться по уравнению анодной реакции



На поляризационных кривых, снятых на меди в перемешиваемых растворах FeCl<sub>3</sub> в области отрицательных потенциалов (рис. 2), обнаруживается еще одна особенность, связанная с пассивированием. Так в концентрационном интервале хлорида железа (III) 0.02 – 0.50 моль·л<sup>-1</sup> на поляризационных *j*, *E* – кривых наблюдается максимум плотности тока, сменяющийся минимумом *j* (кривые 2, 3). Стационарный потенциал при этом значительно сдвигается в катодную область. Появление минимума *j* в катодной области можно трактовать двояко. Во-первых, сильное экранирование поверхности малорастворимым соединением приводит к потере электродом собственной электрохимической активности. Медь приобретает функции инертного электрода, на котором ионы Fe<sup>3+</sup> восстанавливаются до Fe<sup>2+</sup>.

**Таблица 1.** Результаты рентгенофазового анализа поверхностных пленок, образующихся на меди в различных условиях при  $\omega = 0 \text{ об}\cdot\text{с}^{-1}$

Номер образца	C <sub>FeCl<sub>3</sub></sub> , моль·л <sup>-1</sup>	E, В	Соединение		
			Cu	CuCl	неидентифицированные фазы
1	0.15	1.19	мало	много	-
2	0.15	0.33-0.39	много	мало	-
3	0.15	0.07-0.19	много	мало	твердые растворы на основе CuCl
4	2.98	0.79-1.59	мало	много	-
5	2.98	0.27-0.29	мало	много	-
6	2.98	стационарный 0.01	много	мало	-
7	0.07	стационарный 0.11	много	мало	-



**Рис. 2.** Анодные поляризационные кривые для меди в растворах FeCl<sub>3</sub>, моль·л<sup>-1</sup>: 1 – 0.02; 2 – 0.10; 3 – 0.25; 4 – 0.50;  $\omega = 0 \text{ об}\cdot\text{с}^{-1}$ .

Второе объяснение связано с предположением об образовании именно слоя Cu<sub>2</sub>O. Согласно литературе [37], закись меди может частично (островками) электрохимически восстанавливаться, что характерно для пленок с ограниченным ионным массопереносом. В данном случае островковый механизм восстановления может проявляться в щелях и разрывах сплошности слоя Cu<sub>2</sub>O. В результате подобных процессов поверхность меди покрывается отдельными участками оксида меди (I) и высокодисперсной меди. Кроме того, так как в перемешиваемом растворе вблизи поверхности слоя Cu<sub>2</sub>O находится некоторое количество Fe<sup>2+</sup>-ионов, образовавшихся в первый момент травления, то возможно предположить протекание химического восстановления Cu<sub>2</sub>O при взаимодействии с Fe<sup>2+</sup>-ионами. Полное восстановление оксидного слоя по островковому электрохимическому и химическому механизмам подтверждается данными рентгенофазового анализа (таблица 1). Для всех исследуемых растворов были обнаружены линии высокодисперсной меди, причем ее количество увеличивалось с уменьшением анодного потенциала и концентрации FeCl<sub>3</sub>.

В растворах FeCl<sub>3</sub> + NaCl (C<sub>FeCl<sub>3</sub></sub> = 0,05–1,0

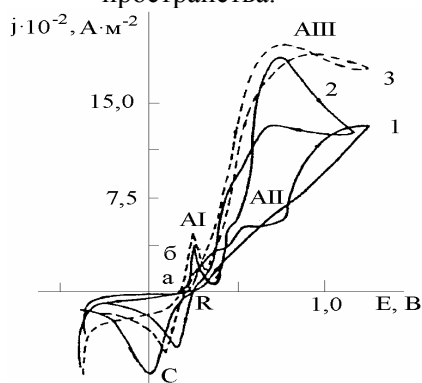
моль/л при суммарной  $C_{Cl^-} = 3,0$  моль/л) слой  $Cu_2O$  растворяется за счет образования хлоридных комплексов меди (I). Вышеуказанного минимума при этом не наблюдается. Расчет распределительных диаграмм форм комплексов в системе  $FeCl_3 + NaCl + Cu_2O$  (тв.) показал, что растворимость оксида меди (I) в растворах  $FeCl_3 + NaCl$  выше, чем в растворах  $FeCl_3$  за счет формирования комплексов  $CuCl_3^{2-}$  и  $Cu_2Cl_4^{2-}$ . В результате данного явления рентгенографически не удалось зарегистрировать слой  $Cu_2O$ .

### Химический и электрохимический механизмы образования пассивирующих медь соединений

Пассивирующие соединения  $CuCl$  и  $Cu_2O$  образуются не только электрохимически, но и по химическому механизму. Анализ рентгенографических данных (табл. 1) показывает, что  $CuCl$  присутствует на поверхности всех образцов в области потенциалов от стационарного до 1.6 В, то есть данное соединение образуется при химическом взаимодействии с  $FeCl_3$ , не зависящем от величины анодной поляризации. При химическом растворении меди (образцы № 6, 7; табл. 1) на поверхности меди в большем количестве присутствует высокодисперсная медь, и в меньшем –  $CuCl$ . Аналогичная ситуация для растворов  $FeCl_3$  малой концентрации при низких анодных потенциалах (образцы № 2, 3; табл. 1). Таким образом, если дисперсная медь образуется из  $Cu_2O$ , то можно заключить, что продуктом химической реакции является не только  $CuCl$ , но и  $Cu_2O$ . Последнее соединение образуется в кислых средах, каковыми в силу гидролиза и являются растворы  $FeCl_3$ . При повышении анодного потенциала преобладающим поверхностным соединением становится  $CuCl$ .

Циклические вольтамперограммы для меди в растворах  $FeCl_3$  имеют некоторые особенности (рис. 3). В большинстве случаев на анодных и катодных ветвях наблюдаются экстремумы, в последующем они обозначены *AI*, *AII*, *AIII* и *C*. Соответствующий трем анодным пикам один катодный (*C*) значительно смещен по оси потенциалов в отрицательную область. Особенности *j*, *E* – кривых в растворах  $FeCl_3$  подобны тем, что наблюдались для поляризационных характеристик меди в растворах  $CuCl_2$ , а именно:

- при развертке потенциала в катодном направлении наблюдается небольшой пик *R* в виде плеча, чаще появляющийся в области анодных токов (рис. 3), но при высоких  $C_{FeCl_3}$  возможно его «сползание» в катодную область. Воспроизводимость пика низкая;
- на большинстве *j*, *E* – кривых зарегистрировано превышение тока обратной развертки над прямым при изменении знака развертки потенциала с анодного на катодный. Так называемая «петля» (рис. 3, область пика *AIII*);
- величина катодного заряда во всех исследованиях превышала анодный заряд, вероятно, из-за параллельного восстановления ионов  $Fe^{3+}$  и частиц  $CuCl_2^-$  из приэлектродного пространства.

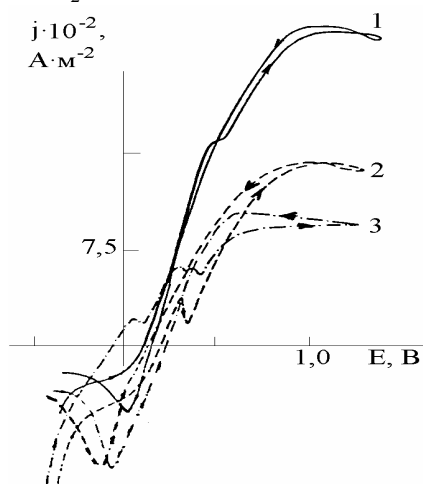


**Рис. 3.** Циклические вольтамперограммы для меди в растворах  $FeCl_3$ , моль·л<sup>-1</sup>: 1 – 0.06; 2 – 0.27; 3 – 0.43 при  $S = 6.66 \cdot 10^{-3}$  В·с<sup>-1</sup> и  $\omega = 0$  об·с<sup>-1</sup>

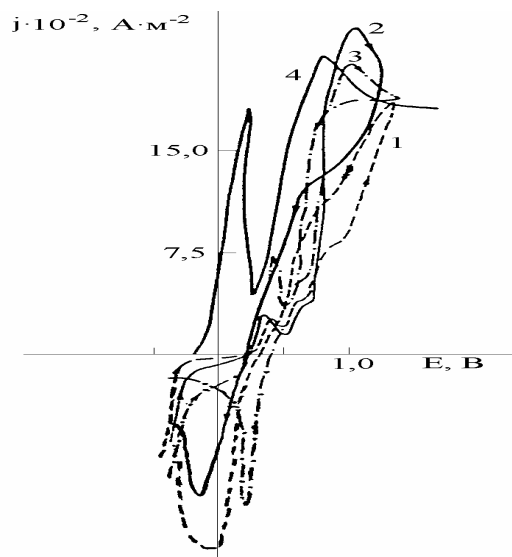
Два анодных пика *AI* и *AII* относятся к формированию слоя  $CuCl$ . Пик *AIII* образуется за счет пассивации меди соединениями  $Cu$  (II), в основном,  $CuCl_2$ . Катодный пик *C* следует отнести к восстановлению  $CuCl$ , так как образующийся во вторую очередь  $CuCl_2$ , в силу высокой растворимости, практически полностью растворяется, о чем свидетельствует вышеупомянутая петля (рис. 3 и 4). Петля становится более выраженной с повышением концентрации  $FeCl_3$ . Можно предположить усиление разрыхляющего действия  $Cl^-$ -ионов на  $CuCl_2$ .

Пассивация  $CuCl$  с ростом концентрации растворов  $FeCl_3$  меняется. В 0.06 моль·л<sup>-1</sup>  $FeCl_3$  пики *AI* и *AII* размыты (рис. 3, кривая 1), с увеличением  $C_{FeCl_3}$  возрастает пик *AI*, а *AII* проявляется в виде изгиба, либо вовсе исчезает (рис. 3, кривая 2;

рис. 4, кривая 1). Дальнейший рост  $C_{\text{FeCl}_3}$  вызывает смещение пиков и отчетливое проявление пика АП. На рис. 4, кривая 3 видно даже расщепление АП. Объяснение данных явлений мы связываем с концентрациями компонентов раствора, ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cl}^-$ . С повышением  $C_{\text{Cl}^-}$  облегчается протекание реакции электрохимического образования  $\text{CuCl}$ . Хлорид-ионы оказывают разрыхляющее действие на пассивирующие слои, способствуют их растворению в виде анионных комплексов  $\text{Cu}(\text{I})$ . Таким образом, с ростом  $C_{\text{Cl}^-}$  образуются рыхлые слои  $\text{CuCl}$ . Увеличение пика АП свидетельствует о том, что он отражает этот процесс. При увеличении потенциала осадок  $\text{CuCl}$  может модифицироваться, подобно тому, как это происходит в растворах  $\text{CuCl}_2$ .



**Рис. 4.** Циклические вольтамперограммы для меди в растворах  $\text{FeCl}_3$ , моль·л<sup>-1</sup>: 1 – 1.11; 2 – 2.00; 3 – 2.98 при  $S = 6.66 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $\omega = 0 \text{ об} \cdot \text{с}^{-1}$ .



**Рис. 5.** Циклические вольтамперограммы для меди в растворах  $\text{FeCl}_3$ , моль·л<sup>-1</sup>: 1 – 0.09; 2 – 0.27; 3 – 0.43; 4 – 0.27  $\text{FeCl}_3 + 2.19 \text{ NaCl}$  при  $S = 1.66 \cdot 10^{-2} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $\omega = 0 \text{ об} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Аналогичные изменения вероятны и для рассматриваемого случая. Так как  $\text{Cl}^-$ -ионы препятствуют уплотнению, то с ростом  $C_{\text{Cl}^-}$  пик АП исчезает (рис. 5, кривая 4). Необходимо отметить увеличение наклона участка активного растворения с «голой» поверхности меди (аб) с ростом  $C_{\text{Cl}^-}$  (рис. 3, кривые 1 – 3).

Кроме того, для выяснения влияния пассивирования при травлении меди на ее анодное растворение снимались два вида поляризационных  $j, E$  – кривых. Для кривых 1 (рис. 1, а, б) анодную поляризацию осуществляли из катодной области, это приводит к полному освобождению поверхности меди от продуктов травления. Второй вид  $j, E$  – кривых связан с предварительной выдержкой медного электрода в растворе. Подобное травление вызывает изменение  $j, E$  – кривых (кривые 2 – 4), что наглядно проявляется при малых концентрациях  $\text{FeCl}_3$  (0.09 моль·л<sup>-1</sup>). Поляризационные кривые сдвигаются в анодную область (сравните кривые 1 – 3, рис. 1, а), наблюдается уменьшение плотности тока, в области активного растворения появляется пологий максимум  $j$  в виде изгиба кривой. С увеличением времени выдержки медного электрода в растворе ход  $j, E$  – кривых в областях активного растворения становится менее крутым. Все перечисленные признаки свидетельствуют о затруднении анодного растворения меди при формировании на ее поверхности малорастворимого слоя  $\text{CuCl}$ . Однако толщина данного слоя в зависимости от времени предварительного травления меняется нелинейно. Так, при часовой выдержке электрода в растворе (кривая 4, рис. 1, а) увеличивается плотность тока,  $j, E$  – кривые сдвигаются в катодном направлении, в связи с чем можно предположить, что одной из причин является утоньшение пленки  $\text{CuCl}$ .

#### Литература

1. Молодов А.И. Закономерности саморастворения стадийно ионизирующихся металлов // Электрохимия. – 1981. – Т. 17, № 4. – С. 534 – 541.

2. Молодов А.И., Маркосян Г.Н., Лосев В.В. Закономерности саморастворения меди в присутствии  $H_2O_2$  // *Электрохимия*. – 1982. – Т. 18, № 9. – С. 1186 – 1193.
3. Молодов А.И., Тищенко А.А., Эстебесов С.А. Установление механизма реакции  $Cu^0 + Cu^{2+} \leftrightarrow 2Cu^+$  в ацетонитриле с помощью вращающегося дискового электрода с кольцом // *Электрохимия*. – 1985. – Т. 21, № 6. – С. 768 – 775.
4. Маркосян Г.Н., Молодов А.И. Механизм гетерогенного диспропорционирования  $Cu^+$  // *Электрохимия*. – 1987. – Т. 23, № 5. – С. 694 – 696.
5. Молодов А.И. Кинетика быстрой первой стадии ионизации металлов // *Защита металлов*. – 1991. – Т. 27, № 4. – С. 552 – 560.
6. Hurlen T., Ottesen G., Straurset A. Kinetics of copper dissolution and deposition in aqueous sulphate solution // *Electrochim. Acta*. – 1978. – Vol. 23, № 1. – P. 39 – 44.
7. Козин Л.Ф., Нагибин С.Н. Кинетика и механизм ионизации меди в растворах хлорной кислоты при высоких плотностях тока // *Укр. хим. журн.* – 1984. – Т. 50, № 8. – С. 854 – 861.
8. Козин Л.Ф., Курдюмова Т.А., Кобранд Е.Е. Исследования электрохимического поведения меди в хлорнокислых растворах импедансным методом // *Укр. хим. журн.* – 1985. – Т. 51, № 6. – С. 626 – 631.
9. Стацкявичене А.В. Влияние кислотности на кинетику растворения меди в сернокислых растворах // *Исслед. в обл. осаждения металлов*. – Вильнюс. – 1988. – С. 16 – 20.
10. Китаев Ю.П., Троепольская Т.В., Будников Г.К. Промежуточные продукты в электрохимических реакциях. – М.: Наука, 1982. – 216 с.
11. Copper electrodisolution in 1 M HCl at low current densities. I. General steady – state study / J. – P. Diard, J.-M. Le Canut, B. Le Gorrec, C. Montella // *Electrochim. Acta*. – 1998. – Vol. 43, № 16. – P. 2469 – 2483.
12. Copper electrodisolution in 1 M HCl at low current densities. II. Electrochemical impedance spectroscopy study / J. – P. Diard, J.-M. Le Canut, B. Le Gorrec, C. Montella // *Electrochim. Acta*. – 1998. – Vol. 43, № 17. – P. 2485 – 2501.
13. Gu Z.H., Xia S.J., Fahidy T.Z. On two control parameters of the dynamics of the anodic dissolution of copper // *Electrochim. Acta*. – 1996. – Vol. 41, № 18. – P. 2837 – 2848.
14. A search of the mechanism of direct copper plating via bridging ligands / C.H. Yang, Y.Y. Wang, C.C. Wan, C.J. Chen // *J. Electrochem. Soc.* – 1996. – Vol. 143, № 11. – P. 3521 – 3524.
15. Козин Л.Ф., Лепесов К.К., Нагибин С.Н. Изучение анодного растворения меди в растворах LiCl высоких концентраций // *Журн. прикл. химии*. – 1983. – Т. 56, № 8. – С. 1751 – 1756.
16. Казанцев А.А. Исследование анодного окисления меди в растворах галогенидов и роданидов с помощью нестационарных зависимостей ток-потенциал, полученных потенциодинамическим методом / Урал. ун-т. – Свердловск, 1985. – 39 с. – Рус. – Деп. в ОНИИТЭХим г. Черкассы 20.05.85, № 611-хп-85 Деп.
17. Brossard R.-L. La dissolution anodique du cuivre en presence d'ions  $F^-$  dans des solutions aqueuses acides / E. Potvin, M. Drogowska, H. Menard, L. Brossard // *Can. J. Chem.* – 1987. – Vol. 65, № 9. – P. 2109 – 2113.
18. Hauser A.K., Newton J. Effects of finite rates of a homogeneous reaction on the steady – state dissolution of copper in chloride solutions // *J. Electrochem. Soc.* – 1989. – Vol. 13, № 10. – P. 3249 – 3256.
19. Brossard R.-L. La dissolution de l'anode de cuivre dans les solutions faiblement chlorurees // *Can. J. Chem.* – 1983. – Vol. 61, № 9. – P. 2022 – 2028.
20. Казанцев А.А., Кузнецов В.А. К вопросу об анодном растворении меди в растворах галогенидов // *Электрохимия*. – 1983. – Т. 19, № 1. – С. 92 – 95.
21. Brossard R.-L. Potentiodynamic investigation of copper in the presence of bromide ions // *J. Electrochem. Soc.* – 1984. – Vol. 131, № 8. – P. 1847 – 1849.
22. Crousier J., Pardessus L., Crousier J.-P. Voltammetry study of copper in chloride solution // *Electrochim. Acta*. – 1988. – Vol. 33, № 8. – P. 1039 – 1042.
23. Fontana A., Van Muylder J., Winand R. Establishment de diagrammes tension-pH cinetiques du cuivre en milieu de chlorures // *Electrochim. Acta*. – 1985. – Vol. 30, № 5. – P. 641 – 647.

24. Stankovic Z. The effect of  $\text{Cl}(\text{I})^-$  ions on kinetics and mechanism of anodic dissolution and cathodic deposition of copper // *Electrochim. Acta.* – 1984. – Vol. 29, № 3. – P. 407 – 409.
25. Казанцев А.А., Кузнецов В.А. О механизме анодного растворения меди в растворах галогенидов и роданидов // *Электрохимия.* – 1984. – Т. 20, № 7. – С. 934 – 939.
26. Королев Г.В., Кучеренко В.И., Флеров В.Н. О влиянии добавок некоторых хлоридов на кинетику химического травления меди в растворах  $\text{CuCl}_2$  // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 1976. – Т.19, № 1. – С. 76 – 79.
27. Lee H.P., Nobe K. Kinetics and mechanisms of Cu electrodisolution in chloride media // *J. Electrochem. Soc.* – 1986. – Vol. 133, № 10. – P. 2035 – 2043.
28. Алтухов В.К., Моргунова Т.А. Влияние хлорида на ионизацию и пассивацию меди // *Защита металлов.* – 1981. – Т. 17, № 5. – С. 557 – 560.
29. Hyde P.J. The electrochemistry of the  $\text{Cu}(\text{0})/\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{II})$  system in concentrated acid chloride solutions. I. Anodic behavior of metallic copper // *J. Electrochem. Soc.* – 1982. – Vol. 129, № 8. – P. 320-326.
30. Об анодном травлении меди в водных растворах  $\text{NaCl}$  / В.В. Бакаев, Г.В. Королев, В.И. Кучеренко, В.Н. Флеров // *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* – 1975. – Т. 18, № 2. – С. 277 – 280.
31. Шиврин Г.Н., Смирнов И.И., Годовицкая Т.А. Термодинамический анализ электродных процессов в системе медь-хлоридный раствор / Краснояр. ин-т цв. мет. – Красноярск, 1985. – 11 с. – Рус. – Деп. в ОНИИТЭХим г. Черкассы 16.05.85, № 481 хп-85 Деп.
32. Никитенко А.З., Томилов А.П., Семченко Д.П. Об анодном поведении меди в йодидсодержащих растворах. Потенциостатические измерения // *Технология йода, брома и их соединений.* М., 1981. – С. 104 – 108.
33. Powder Diffraction File. Pennsylvania, 1977.- 429 p.
34. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Физматгиз, 1961. – 863 с.
35. Бугаевский А.А., Холин Ю.В., Коняев Д.С. Расчет констант комплексообразования по данным спектрофотометрии на персональных ЭВМ // *Журн. неорг. химии.* – 1993. – Т. 38, № 2. – С. 350 – 356.
36. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина.- Л.: Химия, 1981.- 488 с.
37. The growth and reduction of duplex oxide films on copper / H.-D. Speckmann, M.M. Lohrengel, J.W. Schultze, H.-H. Strehblow // *Ber. Bunsenye Phys. Chem.* – 1985. – Vol. 89, № 4. – P. 392 – 402.

*Поступила в редакцию 3 июня 2008 г.*

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). V. I. Larin, L. M. Egorova, E. B. Khabotova, V. V. Datsenko, M. A. Dobriyan. The study of processes of chemical and electrochemical copper dissolution in ferric (III) chloride solutions.

The processes of chemical and electrochemical copper ionization and passivation in ferric (III) chloride solutions and modification of main surface compounds under the change of parameters of copper anodic dissolution were investigated.