

1997-08-28

Investigation on Electro reduction Behaviour of Copper Anodic Products in Concentrated NaOH Solutions II. Electro reduction of Cu(II) Products

Jianbo He

Hanhe Chen

Jianxin Lin

Recommended Citation

Jianbo He, Hanhe Chen, Jianxin Lin. Investigation on Electro reduction Behaviour of Copper Anodic Products in Concentrated NaOH Solutions II. Electro reduction of Cu(II) Products[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1997 , 3(3): Article 11.

DOI: 10.61558/2993-074X.3129

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol3/iss3/11>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

浓碱溶液中铜阳极产物的阴极还原行为研究

II. Cu(II)产物的阴极还原

何建波* 陈涵禾 林建新

(合肥工业大学化工学院 合肥 230009)

摘要 采用恒电势氧化-动电势或恒电流还原法研究了铜在浓碱溶液中二次氧化产物的阴极还原行为,共分辨出7个阴极电流峰或相应的多个阴极电势平阶.对各阴极峰的归属进行了指认,并探讨了铜阳极二次氧化反应历程

关键词 铜阳极氧化物,阴极还原,碱性溶液

铜阳极在碱性溶液中的二次氧化过程因多种Cu(II)产物的生成而更加复杂,致使有关反应历程的电化学研究不易获得令人信服的实验证据,在诸如Cu(II)产物是否由Cu₂O进一步氧化产生,3种Cu(II)产物的共生是否依赖化学转化及如何转化等问题上仍是众说不一^[1~8].较为一致的看法仅是二次钝化膜的双层结构,即Cu₂O内层和Cu(II)外层

针对阳极产物的多样性,我们从研究其阴极还原行为入手,在伏安曲线上共分辨出7个阴极电流峰(文献中仅测出2~3个^[1~5]),在时电势曲线上相应分辨出多个阴极电势平阶.在负向电势扫描的阳极区还获得一个新的阳极峰.电流峰的分辨为多产物阳极过程的研究提供了有用的信息.文中的讨论结合了二次钝化膜的XPS测试结果^[9]和前文^[10]得到的结论

1 实验

仪器与试剂 电解池系统,铜电极表面(表观面积0.0145 cm²)和电解液(2.5~6.0 mol dm⁻³ NaOH)的预处理同文献^[9].文中所有电势值均相对于同电解液的HgO参比电极

在伏安曲线的二次氧化区选取5个电势点E_a(图1a),分别位于阳极峰AP II₁上升区(A),半钝化区(即AP II₂区,B和C)和全钝化区(D和E).使铜电极在E_a下极化一定时间(τ)后,以扫速ν进行负向电势扫描或在电流密度i_c下还原,测定阳极产物的阴极电流峰或电势平阶与E_a, τ, ν和i_c的关系

2 结果与讨论

2.1 各阴极峰的归属

图1b所示的伏安曲线共呈现6个阴极峰:CP II₁, CP II₂, CP II₃, CP I₁, CP I₂和CP I₃.其中位于半钝化区的电势点B和C的各阴极峰电量明显较大,也只有在该电势区铜表面才能生成肉眼可见的暗灰色膜(称半钝化膜).据前文分析,CP I₁, CP I₂和CP I₃分别是活性较高的

Cu_2O^* , 稳定的 Cu_2O 和水合的 $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的还原峰, 这样 CP II_1 , CP II_2 和 CP II_3 归属于 3 种 $\text{Cu}(\text{II})$ 氧化物(依次记作 AO II_1 , AO II_2 和 AO II_3). 对比各阴极峰的电量可以判断, 在 CP I_1 下还原的 Cu_2O^* 是直接在阳极上生成的(见曲线 1), 在 CP I_2 和 CP I_3 下还原的 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 则是 $\text{Cu}(\text{II})$ 氧化物的初级还原物

在 3 个 CP II 峰中, A 电势点仅有 CP II_1 且随扫描时搅拌溶液而消失, XPS 证实该点下没有 $\text{Cu}(\text{II})$ 成相物产生^[10], 所以 AO II_1 是一种可溶性组分. 这一判断得到图 1c 所示结果的支持. 对有 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 CuO 生成的 E 电势点, 在负向扫描跳过阳极区时不出现 CP II_1 (曲线 3). 鉴于 AO II_1 在紧靠平衡电势附近即被还原, 而 $\text{Cu}(\text{II})$ 稳态离子须在更负的电势范围才能被还原(前文图 2), 所以我们认为 AO II_1 是一种 OH^- 配位数较低的 $\text{Cu}(\text{II})$ 中间态离子, 它通过随后转化步骤形成最稳定的络离子品种

从平衡电势看, $E_{\text{eq}}(\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}_2\text{O})$ 比 $E_{\text{eq}}(\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O})$ 正 78 mV^[11], 故在 CP II_2 下还原的 AO II_2 可能是 $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 而在 CP II_3 下还原的 AO II_3 是 CuO . 这一点得到以下事实的支持: CP II_3 峰随着极化点的正移(B → E, 图 1b)而变得突出, 同时 XPS 测试结果表明在高极化电势下 $\text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ 含量比更高^[6,9].

各阴极峰的状况与扫速密切相关. 当扫速较快时(图 1d), 在 -800 mV 附近呈现一电量明显较大的阴极峰 CP II_4 (第 7 峰), 其电量随扫描时搅拌溶液而大大减小并显露出 CP I_1 和 CP I_2 峰, 其电势与前文实测的 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子的还原电势相符, 所以 CP II_4 是 $\text{Cu}(\text{II})$ 稳态离子的还原峰. 随着扫速减慢, 各峰的位置发生正移, 且 CP I 诸峰和 CP II 诸峰分别有重叠的趋势(参见图 1c), 这一点与恒电流还原实验测得的各阴极电势平阶(CF)和电流密度的关系(图 2)相一致. 图 2 中施加的电流密度不高, 此时阴极平阶的总过渡时间与电流密度成反比, 表明在慢速还原时只有固相阳极产物被检测到

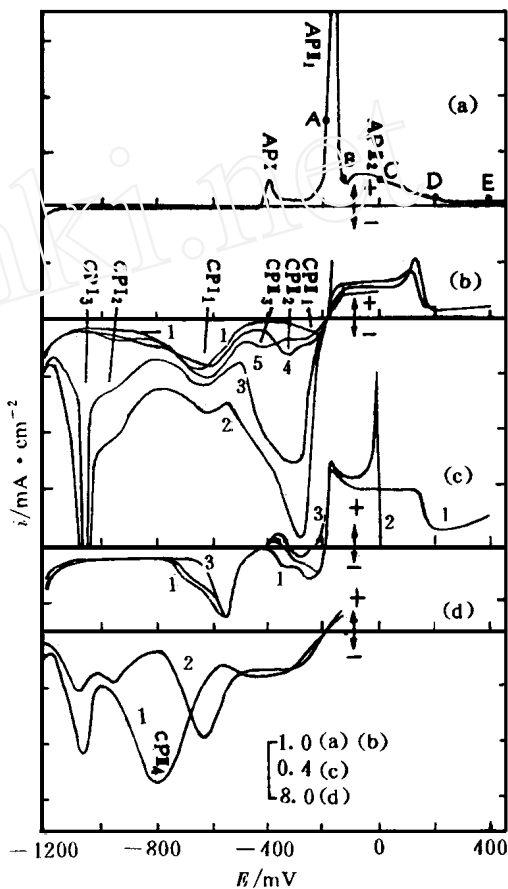


图 1 铜在 $4.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ 中的负向伏安曲线

- (a) $\nu = 0.1 \text{ mV s}^{-1}$;
 (b) E_a/mV : (1) -175; (2) -125;
 (3) 0; (4) 200; (5) 400,
 $\tau = 3 \text{ min}$, $\nu = 3 \text{ mV s}^{-1}$
 (c) $E_a = -400 \text{ mV}$, $\tau = 3 \text{ min}$, 初始
 扫描电势/mV: (1) 400; (2) 0;
 (3) -180; $\nu = 0.5 \text{ mV s}^{-1}$
 (d) $E_a = -125 \text{ mV}$, $\tau = 3 \text{ min}$,
 $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$
 (1) 扫描时不搅拌溶液;
 (2) 搅拌溶液

Fig 1 Negative-going voltammograms for copper in $4.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$

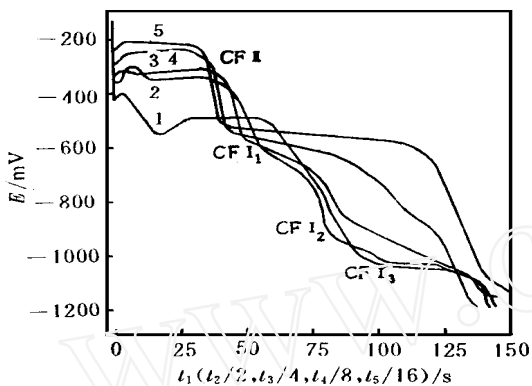


图 2 铜阳极膜的阴极时-电势曲线

$C_{NaOH} = 4.0 \text{ mol dm}^{-3}$, $E_a = -125 \text{ mV}$,
 $\tau = 3 \text{ min}$,
 $i_c / \text{mA cm}^{-2}$: (1) 3.2; (2) 1.6; (3) 0.8;
 (4) 0.4; (5) 0.2

Fig 2 Cathodic potential-time curves for anodically oxidized copper

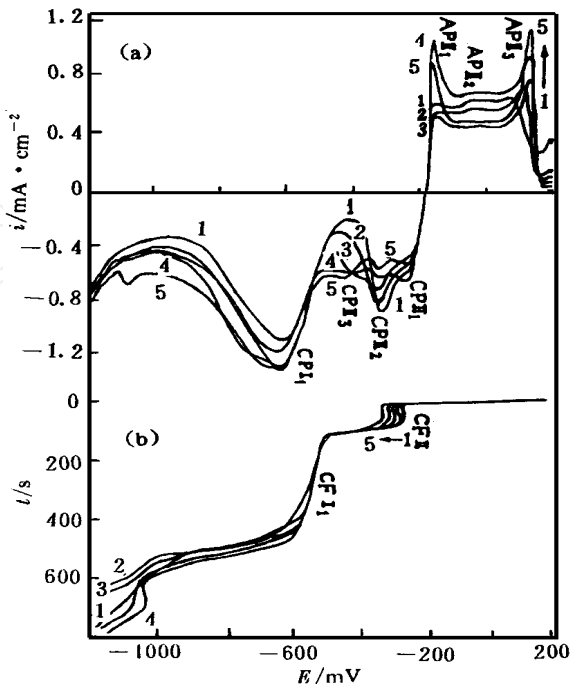


图 3 铜阳极膜的负向伏安曲线 (a) 和阴极时-电势曲线 (b)

$C_{NaOH} = 4.0 \text{ mol dm}^{-3}$, $E_a = 200 \text{ mV}$,
 τ / min : (1) 1; (2) 3; (3) 7; (4) 15; (5) 30
 $v = 3 \text{ mV s}^{-1}$ (a), $i_c = 0.2 \text{ mA cm}^{-2}$ (b)

Fig 3 Negative-going voltammograms (a) and cathodic potential-time curves (b) for anodically oxidized copper

2.2 阳极化时间的影响

在 B 和 C 电势点下氧化不同时间 τ (1~30 min) 后分别进行负向慢电势扫描和低电流密度还原, 测得各阴极峰和阴极平阶的电势及电量随 τ 的延长呈现较小的无规律变化, 表明半钝化膜的组成和厚度受极化时间的影响不明显, 稳态半钝化电流产生可溶性离子。

图 3 是对 D 电势点的测试结果 其中 (a) 图的一个重要特征是 AP II₃ 和 CP II₃ 的峰电

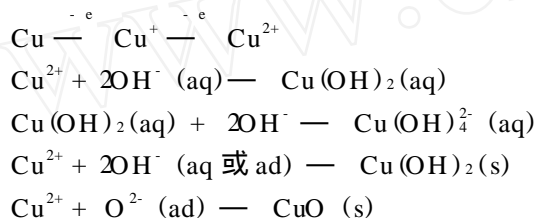
流都随 τ 的延长而增大; 在更高的电势 (E 点) 下氧化后负向扫描, 两峰在 $\tau = 1 \text{ min}$ 时就已突起而后均增长缓慢, 可见这两峰是 CuO 的一对氧化还原峰 另两对伏安峰 AP II₁/CP II₁ 和 AP II₂/CP II₂ 则可分别归属于 Cu (II) 中间态离子和 Cu(OH)₂ 3 个阳极峰在负扫过程中的显现表明 CuO、Cu(OH)₂ 和 Cu (II) 离子可依次独立产生 值得指出的是, AP II₃ 峰在正向扫描时从未显现过 CuO 在 AP II₃ 峰上较快地产生与高阳极电势对全钝化膜的某种经时效应有关

图 3a 中 CP II₂ 峰电流随 τ 的延长而降低, 和图 3b 中 CF II 平阶随 τ 的延长而负移, 表明 Cu(OH)₂ 有转化为 CuO 的可能 Pyun^[7] 等采用现场的 NN IRs 技术检测到了 Cu(OH)₂ 向 CuO 的转化 从 CP I₁ 峰和 CF I₁ 平阶的电量与 τ 的关系可知, 内层的 Cu₂O 在二次氧化区可以稳定存在; 图 1c 中 3 条曲线的 CP I₁ 峰几乎完全重合, 更直接地说明 Cu₂O 在阳极区 (AP II₃~AP

II₁) 没有参与反应 这样各种 Cu(II) 产物均是直接由金属铜氧化产生的

促使 AP II₃ 峰显现的某种经时效应可能是膜中吸附的 H₂O 和 OH⁻ 在高界面场 (~ 10⁷ V cm⁻¹) 作用下发生离解产生 H⁺ 和 O²⁻, 前者被排斥出膜而后者有向膜内迁移并与 Cu²⁺ 结合的趋势 但随着全钝化膜的建立, 电极表面高度钝化, O²⁻ 便在膜中积累, 一旦电势负移至半钝化区引起电极表面的部分活化, Cu²⁺ 产生并与 O²⁻ 结合成 CuO, 呈现出 AP II₃ 峰 Cu(OH)₂ 向 CuO 的转化也可能是由于类似的离解作用引起的 至于全钝化膜的高钝化度不能离开高极化电势而独立存在, 将结合界面电容数据在后续报道中进行探讨

综上所述, 我们认为 Cu(II) 产物的生成途径如下:



Investigation on Electro-reduction Behaviour of Copper Anodic Products in Concentrated NaOH Solutions II. Electro-reduction of Cu(II) Products

He Jianbo* Chen Hanhe Lin Jianxin

(Institute of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

Abstract Potentiostatic oxidation-potentiodynamic or galvanostatic reduction methods have been used to study the cathodic reduction behaviour of various products anodically formed on the second stage of copper oxidation in concentrated NaOH solutions. Seven cathodic current peaks and the corresponding cathodic potential plateaus are observed on the potentiodynamic E/i curves and the galvanostatic E/t curves, respectively. In the negative potential scan, there are three couples of voltammetric peaks which have been attributed to the formation and reduction of CuO, Cu(OH)₂ and Cu(II) ion, respectively. The complicated mechanism for the electro-formation of the three Cu(II) species are discussed.

Key words Copper anodic oxide, Cathodic reduction, Alkaline media

References

- 1 Strehblow H H, Titz B. The investigation of the passive behaviour of copper in weakly acid and alkaline solutions *Electrochim Acta*, 1980, 25: 839
- 2 El-Haleem S M A, Ateya B G. Cyclic voltammetry of copper in sodium hydroxide solutions *J. Electroanal Chem.*, 1981, 117: 309
- 3 El-Tantawy Y A, Al-Kharafi F M, Katrib A. Nature and mechanism of anodic film formation on Cu in alkaline phosphate media *J. Electroanal Chem.*, 1981, 125: 321
- 4 Perez S M, Barrera M, Gonzalez S et al. Electrochemical behaviour of copper in aqueous moderate alkaline media *Electrochim Acta*, 1990, 35(9): 1337
- 5 Brisard G M, Rudnicki J D, McLarnon F et al. Application of probe beam deflection to study the electrooxidation of copper in alkaline media *Electrochim Acta*, 1995, 40(7): 859
- 6 Shoemith D W, Sunder S, Mailey M G et al. Anodic oxidation of copper in alkaline solutions *J. Electroanal Chem.*, 1983, 143: 153
- 7 Pyun C H, Park S M. In situ spectroelectrochemical studies on anodic oxidation of copper in alkaline solution *J. Electrochem Soc.*, 1986, 133(10): 2024
- 8 Becerra J G, Salvarezza R C, Arvia A J. The influence of slow copper hydroxide phase formation on the electrochemical behaviour of copper in alkaline solutions *Electrochim Acta*, 1988, 33(5): 613
- 9 何建波, 林建新. 铜在碱性溶液中阳极过程的研究 *高等学校化学学报*, 1996, 17(2): 290
- 10 何建波, 李学良, 林建新. 浓碱溶液中铜阳极产物的阴极还原行为研究 I. Cu(I) 产物的还原 *化学学报*, 待发表
- 11 Pourbaix M. *Lectures on electrochemical corrosion*. New York: Plenum Press, 1973: 127