



UDC 544.652.7/.653.23

PERIODIC PROCESSES ON A COPPER ELECTRODE IN CHLORIDE ELECTROLYTES

Elina B. Khobotova*, Vita V. Datsenko

Kharkiv National Automobile and Highway University, 25 Yaroslav Mudry Str., Kharkiv, 61002, Ukraine

Received 6 October 2025; accepted 5 November 2025; available online 23 March 2026

Abstract

The aim of the work was to determine the region of periodic phenomena during currentless and anodic passivation of copper in CuCl_2 solutions and to identify the influence of various factors on the process. Copper dissolution (grade M-99) was studied using the rotating disk electrode method. It is shown that periodic phenomena occur during chemical and anodic dissolution of copper in chloride electrolytes as a result of the formation of CuCl passive film with a certain thickness under conditions of the removal of diffusion limitations through an induction period lasting up to 2 min. An increase in the concentration of Cl^- ions causes a shortening of the induction period of oscillations; in highly concentrated NaCl solutions the induction period increases. The oscillations have a sawtooth shape with no homogeneity; the overall process is a superposition of oscillations with different amplitudes. With an increase in the current density to 3000 A/m^2 , sub-oscillations disappear. Over time, the oscillation amplitudes equalize and the potential value stabilizes at the level of the upper amplitude value. An increase in the concentration of chloride ions to a certain value reduces the frequency of oscillations and the value of the stationary potential of the copper electrode at which they occur, prolongs the oscillations in time and reduces their amplitude; an increase in the concentration of Cu(II) ions has the opposite effect on the amplitude value. A rise in temperature increases the frequency and chaotic state of oscillations, reduces their induction period and amplitude, and reduces the concentration limit of Cl^- ions above which oscillations do not occur. With an increase in the density of the anode current, the frequency of oscillations increases to a certain value and then stabilizes. A mechanism of oscillations is associated with alternation of the processes of formation and dissolution of the passive layer.

Key words: copper; dissolution; chloride electrolytes; passivation; periodic phenomena; amplitude and frequency of oscillations.

ПЕРІОДИЧНІ ПРОЦЕСИ НА МІДНОМУ ЕЛЕКТРОДІ У ХЛОРИДНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ

Еліна Б. Хоботова, Віта В. Даценко

Харківський національний автомобільно-дорожній університет, вул. Ярослава Мудрого, 25, Харків, 61002, Україна

Анотація

Мета роботи – визначення області прояву періодичних явищ в ході безструмової та анодної пасивації міді в хлоридних розчинах та виявлення впливу різних факторів на протікання процесу. Розчинення міді (марка М-99) вивчали за допомогою методу дискового електрода, що обертається. Показано, що періодичні явища виникають під час хімічного та анодного розчинення міді під час формування пасивної плівки CuCl певної товщини в умовах зняття дифузійних обмежень через індукційний період тривалістю до 2 хв. Підвищення концентрації Cl^- іонів викликає вкорочування індукційного періоду коливань; у висококонцентрованих розчинах NaCl індукційний період збільшується. Осциляції мають пилкоподібну форму з відсутністю однорідності, сумарний процес є накладанням коливань різної амплітуди. Збільшення густини струму до 3000 A/m^2 викликає зникнення субколивань. У часі амплітуди коливань вирівнюються і величина потенціалу стабілізується на рівні верхнього амплітудного значення. Зростання концентрації хлорид-іонів до певного значення зменшує частоту осциляцій і значення стаціонарного потенціалу мідного електрода, за якого вони виникають, продовжує коливання в часі і знижує їхню амплітуду. Протилежний вплив на значення амплітуди надає збільшення концентрації іонів Cu(II) . Підвищення температури збільшує частоту та хаотичність осциляцій, зменшує їх індукційний період та амплітуду, знижує концентраційну межу Cl^- іонів, вище якої осциляції не виникають. Зі збільшенням густини анодного струму частота коливань збільшується до певного значення, потім стабілізується. Механізм осциляцій пов'язаний із чергуванням процесів утворення та розчинення пасивного шару.

Ключові слова: мідь; розчинення; хлоридні електроліти; пасивація; періодичні явища; амплітуда і частота коливань.

*Corresponding author: e-mail: elinahobotova@gmail.com

© 2025 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v34i1.340769

Вступ

Процеси розчинення міді в безструмовому та струмовому режимі широко використовуються в різних технологічних процесах. Аодне розчинення міді є одним з основних електрометалургійних процесів. Травлення міді в розчинах різного складу використовується в ході виготовлення друкованих плат. Електрохімічний механізм травлення міді та мідних сплавів і його зв'язок з процесами комплексоутворення вивчені в роботах [1–3]. Для розкриття механізмів та динаміки процесів розчинення металів, і міді зокрема, важливе розуміння всіх їх особливостей, включаючи комплекс періодичних та хаотичних явищ, що виникають у різних умовах [4; 5]. Запропоновані схеми пояснення періодичних змін опору електрода засновані на тому, що для системи можливі два стани, жоден з яких постійно не стабільний. Виникнення та розвиток одного з процесів закінчується умовами, найбільш сприятливими для протилежного процесу.

Коливальні явища пов'язані з багатьма хімічними процесами, в тому числі з міжфазним перенесенням, електрохімічними реакціями, зародженням нової фази та поверхневими явищами [6]. Основними причинами виникнення коливань у електрохімічних системах, зокрема і для системи «мідь-електроліт», є:

- зміна значення рН приелектродного шару, що викликає зсув Фладе-потенціалу для переходу «активний-пасивний стан» [7];

- процеси адсорбції на поверхні металу продуктів електрохімічної реакції або інших сполук (наприклад, ПАР) [8–10];

- дифузія реагуючих речовин та продуктів електролізу [11–14];

- перетворення пасивної твердофазної плівки – первісна пептизація колоїдних систем [15], процеси рекристалізації та іонного транспорту, зміни морфології поверхні полікристалічного металевго електрода [16], діелектричний або механічний розрив поверхневого шару, накопичення активуючих аніонів у ґратах, тонкі зміни в стехіометрії твердих анодних шарів, переходи від ізолятора до провідника та інші [7].

Авторами [17] вивчені коливання струму в електрохімічній системі $\text{Cu}/\text{CH}_3\text{COOH}$. Зареєстровано зменшення частоти та потенційного діапазону коливань із зростанням швидкості сканування потенціалу. Зростання потенціалу збільшує амплітуду

коливань та експоненційне збільшення їхнього періоду.

Утворення оксидних плівок на міді по-різному впливає на протікання осциляцій. Так, у роботі [18] зазначено, що шар Cu_2O стабілізує коливальний процес. Також плівку Cu_2O розглядали як причину зникнення хаотичних осциляцій та встановлення стаціонарного значення струму [19]. Іноді періодичні явища пов'язані зі зміною природи оксиду, наприклад, переходами $\text{Cu}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuO}$ [20], або з конкурентним утворенням плівок Cu_2O ($pK_a = 14.32$), CuSCN ($pK_a = 14.0$) або CuCl ($pK_a = 6.4$) [21], або зі змішаним утворенням оксидно-сольової плівки $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuCl}$ [22; 23] та $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO} + \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ [24]. У роботах [25; 26] показано, що струмові осциляції пов'язані зі зростанням і руйнуванням анодних плівок на міді, тобто з процесами пасивації та активації, що протікають періодично.

Чисто сольова пасивація може бути причиною коливальних явищ. Автори [27] пов'язують осциляції з утворенням на поверхні заліза пористих плівок хлоридів, що не мають захисних властивостей. Періодичні явища на ртутному електроді визначаються механічним порушенням цілісності плівок Hg_2Br_2 або Hg_2SO_4 , що призводить до реактивації окремих ділянок [28]. На міді в хлоридному розчині формується шар CuCl , що зумовлює осциляції струму в процесі або конкурування стадій утворення і розчинення, або зміни структури плівки [29; 30]. Перехідні процеси вдається спостерігати за умови повільнішої зміни природи мідної поверхні порівняно з характерним часом динамічної поведінки [31]. Осциляції на мідному електроді найчастіше мають складну форму, багатоперіодні та багатоамплітудні; можливі переходи від одного виду періодичних осциляцій до іншого. Автори робіт [16; 32–34] пояснюють періодичні явища розчиненням міді за механізмом диспропорціювання. Динамічна природа шару CuCl на поверхні міді може бути пов'язана з частковою пасивацією та розривами плівки внаслідок зародження бульбашок газів, що викликають підвищену деформацію CuCl та виштовхування частинок CuCl [35].

Вивчення періодичних явищ під час розчинення металів є важливим з точки зору модифікації сполук, що пасивують, і якості обробки поверхні.

Мета роботи – визначення області прояву періодичних явищ під час безструмової та анодної пасивації міді в хлоридних розчинах та

виявлення впливу різних факторів на протікання процесу.

Матеріали та методи дослідження

Дисковий електрод, що обертається (ВДЕ), виготовлено із міді марки М-99. Установка дозволяла варіювати швидкість обертання електрода в інтервалі $\omega = 0-90$ об/с. Вимірювання кількості обертів електрода здійснювали тахометром ЦАТ-3М. Перед розчиненням мідний диск ретельно полірували, знежирювали, промивали та висушували. ВДЕ за $\omega = 60-70$ об/с дозволяє імітувати гідродинамічні умови струминного травлення міді в виробничих умовах.

Як електроліти використовували розчини CuCl_2 з добавками NaCl або NH_4OH та NH_4Cl різної концентрації.

Усі електрохімічні вимірювання проводили на потенціостаті-гальваностаті П40Х. Електродом порівняння служив хлоридносрібний електрод, допоміжним – платиновий. Перед вимірами Pt-електрод протягом 2 хв декапували в концентрованій нітратній кислоті, після чого ретельно промивали. Усі значення потенціалів E в роботі наведені щодо водневого електрода. Поляризаційні криві знімали в режимах: потенціостатичному, гальваностатичному і потенціодинамічному з лінійною розгорткою потенціалу з катодної області без попередньої витримки мідних електродів при вільній корозії. Осциляції струму та потенціалу реєстрували на осцилографі С1-83.

Мікрофотографії поверхні міді отримані на скануючому електронному мікроскопі РЕМ-100У (збільшення в 2250 разів).

Якісний склад шарів, що пасивують поверхню міді, визначали за допомогою рентгенофазового аналізу за методом Дебая-Шерера. Полікристалічний зразок поміщали на шляху мідного відфільтрованого випромінювання ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 1.54175 \text{ \AA}$) в камеру DSC установки УСП-20. Рентгенографування кожного зразка дублювали з і без обертання, на мідних шліфах та на віддалених від поверхні електрода спресованих та сформованих за допомогою клею БФ осадах. Ідентифікацію сполук проводили за допомогою бази даних JCPDS [36]. Показано, що основною пасивною сполукою на поверхні міді в кислих розчинах

CuCl_2 є CuCl . Домішками є Cu_2O та тверді розчини на основі CuCl , склад яких точно не встановлений.

Результати та їх обговорення

Виникнення періодичних явищ при розчиненні міді. Періодичні явища спостерігаються під час хімічного розчинення міді, а також під час її поляризації в області формування пасивної плівки CuCl за анодного і катодного сканування потенціалу в процесі використання електролітів CuCl_2 , FeCl_3 , а також хлоридних мідноаміачних розчинів. В останньому випадку нами не були зареєстровані осциляції в області потенціалів утворення плівок Cu_2O та $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. Коливальний процес виникає за певних умов формування CuCl . Так, якщо швидкість розгорнення потенціалу буде надто велика, осциляції на j, E -кривій не реєструються. Після занурення мідного електрода в розчин коливання стаціонарного потенціалу виникають через інтервал часу тривалістю до 2 хв, що необхідно для формування шару певної товщини і розпушення, за яких можливі коливальні явища (рис. 1). Підвищення концентрації хлорид-іонів спричиняє зниження тривалості індукційного періоду, проте дуже висока концентрація NaCl у розчині відтерміновує момент виникнення осциляцій. У електроліті, що не перемішується ($\omega = 0$ об/с), створюються умови для швидкого осадження товстого шару CuCl , і осциляції в даних умовах відсутня.

Простежити за стадійністю формування шару CuCl можна за допомогою мікрофотографій поверхні мідного електрода (рис. 2). Швидка розгортка потенціалу до значення, що відповідає утворенню CuCl , призводить до появи кристалів. Якщо швидкість сканування потенціалу менша, то кристалоутворення чітко виражено (рис. 2а). Однак у цих випадках немає осциляцій струму, оскільки електроди не витримувалися при кінцевих потенціалах розгортки. Чинник часу відіграє важливу роль, і подібна потенціостатична витримка призводить до виникнення коливань. У цьому випадку осад CuCl має вигляд, що представлений на рис. 2б. Шар CuCl погано адгезований до поверхні міді, має тріщини, добре проникний для розчину.

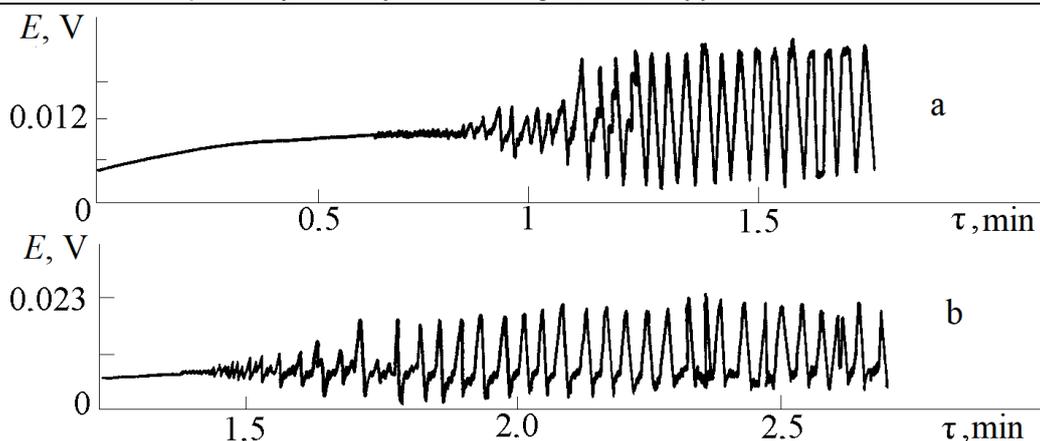


Fig. 1. The occurrence of oscillations of the Cu-electrode potential in solutions, mol/l:

a - 1.0 CuCl₂ + 0.5 NaCl; b - 1.0 CuCl₂ + 0.75 NaCl at 25 °C and $\omega = 68$ rps

Рис. 1. Виникнення коливань потенціалу Cu-електроду в розчинах, моль/л:

a - 1.0 CuCl₂ + 0.5 NaCl; б - 1.0 CuCl₂ + 0.75 NaCl при 25 °C і $\omega = 68$ об/с

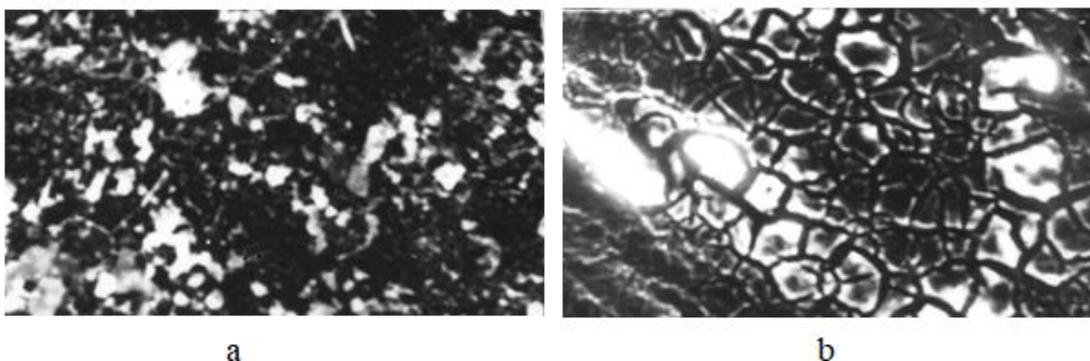


Fig. 2. Micrographs of passivation layers on the copper surface obtained in a solution of

0.75 M CuCl₂ + 1.0 M NH₄Cl + 1.5 M NaCl + 5.0 M NH₃ after potentiodynamic scanning of the potential with a scan rate of S , V/s: a - $1.66 \cdot 10^{-3}$; b - $3.33 \cdot 10^{-3}$; a - without holding; b - holding for 1800 s until CuCl is formed. Magnification 2250 times

Рис. 2. Мікрофотографії пасивуючих шарів на поверхні міді, отриманих у розчині

0.75 M CuCl₂ + 1.0 M NH₄Cl + 1.5 M NaCl + 5.0 M NH₃ після потенціодинамічного сканування потенціалу зі швидкістю розгорнення S , В/с: а - $1.66 \cdot 10^{-3}$; б - $3.33 \cdot 10^{-3}$; а - без витримки; б - витримка 1800 с до утворення CuCl. Збільшення в 2250 разів

Не для всіх систем осциляції супроводжуються настільки яскраво вираженим розпушенням. Наприклад, у роботі [37] показано, що плівка ZnO, включена до циклу коливання, є нерівноважною. Електричне поле в цьому випадку допомагає рекристалізації її структури.

На разі мідного електрода, зануреного в кислі хлоридні розчини, коливання мають пилкоподібну форму. В кожному періоді можна виділити нижню та вищу фази коливань, розділені інтервалом у декілька вольт. Їх можна класифікувати як зони активного і транспасивного розчинення [7], що пов'язано зі змінами поверхні міді протягом коливального циклу. Відмінність у значеннях потенціалу електрода в максимумі і мінімумі коливального циклу свідчить про різну товщину плівки CuCl протягом періоду. Окремі ділянки E, τ -кривих постійні за

частотою та амплітудою, хоча в цілому однорідність відсутня (рис. 3). Непоодинокі випадки, коли коливальний процес є накладанням коливань з різною амплітудою. Зазвичай вони є випадковими змішуваннями хвиль сусідніх періодичних режимів. Рис. 4 служить прикладом складання одного коливання з великою амплітудою та чотирьох коливань з малою амплітудою (субколивань). Відзначимо, що всі осциляції є однопериодичними. Подібні періодичні явища на мідному електроді описані в роботах [32–34; 38]. У часі амплітуди коливань вирівнюються. Після збільшення густини струму до 3000 А/м² субколивання також зникають.

За умови використання мідно-амоніачних розчинів форма осциляцій потенціалу мідного електрода найчастіше синусоїдальна.

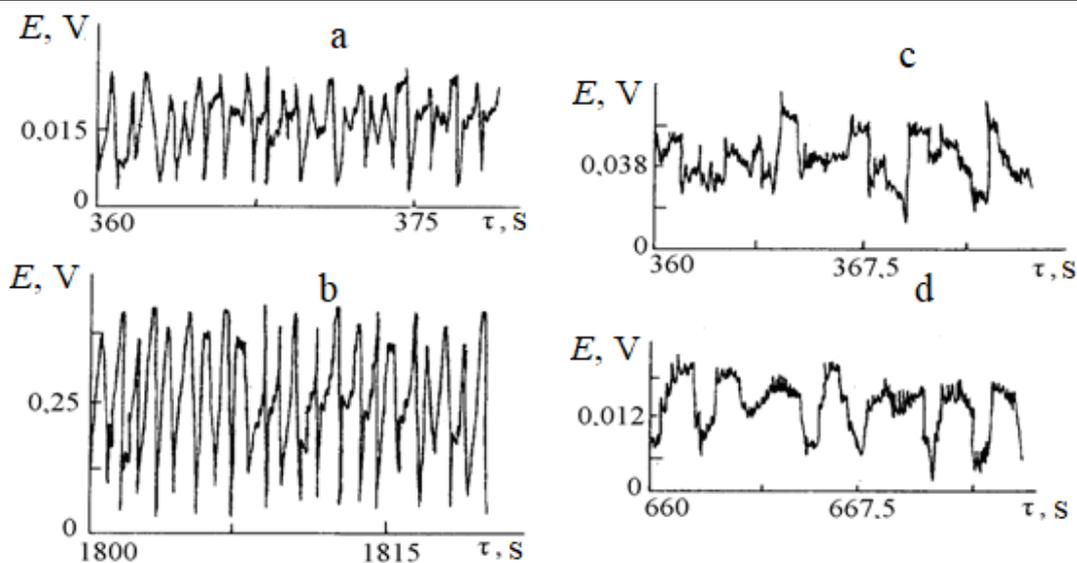


Fig. 3. Oscillations of the current-free potential (a, b) and the potential at a current density of 78 A/m^2 (c, d) of Cu-electrode in solutions of 1.0 M CuCl_2 with the addition of NaCl of concentration, mol/l: a, c - 0; b - 0.25; d - 0.75 at $\omega = 68 \text{ rps}$

Рис. 3. Осциляції безструмового потенціалу (a, b) та потенціалу при густині струму 78 A/m^2 (c, d) Cu-електроду в розчинах 1.0 M CuCl_2 з добавкою NaCl концентрації, моль/л: a, c - 0; b - 0.25; d - 0.75 за $\omega = 68 \text{ об/с}$

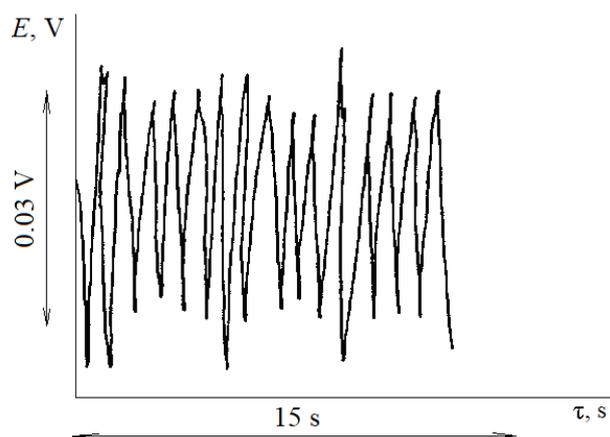


Fig. 4. Oscillations of the potential of Cu-electrode at a current density of 2344 A/m^2 in a solution of $1.0 \text{ M CuCl}_2 + 0.75 \text{ M NaCl}$ at $\omega = 68 \text{ rps}$

Рис. 4. Осциляції потенціалу Cu-електроду при густині струму 2344 A/m^2 у розчині $1.0 \text{ M CuCl}_2 + 0.75 \text{ M NaCl}$ за $\omega = 68 \text{ об/с}$

У деяких випадках вдалося зареєструвати періодичні хроноамперограми. На рис. 5 наведені j, τ -криві, які є результатом накладання коливань струму з різними періодами. Подібне роздвоєння осциляцій характеризують як квазіперіодичність [33].

Згодом автоколивання в умовах мимовільної іонізації міді змінюють свій вигляд, що пов'язано з потовщенням поверхневої плівки. З'являються додаткові осциляції з малою амплітудою, зростає частота і зменшується середня амплітуда коливань, вони стають хаотичними і згасають (рис. 6).

Нарощування пасивного шару CuCl стабілізує величину потенціалу на рівні верхнього амплітудного значення.

Вплив умов на перебіг періодичних явищ під час розчинення міді. Електрохімічні осциляції в ході іонізації міді пов'язані з перетвореннями пасивної твердофазної плівки CuCl. Зростання концентрації хлорид-іонів до певного значення знижує амплітуду осциляцій. Вони стають тривалішими в часі. Починаючи з $C_{\text{Cl}^-} = 2.75 \text{ моль/л}$ осциляції згасають швидше, а за $C_{\text{Cl}^-} = 3.0 \text{ моль/л}$ зникають зовсім.

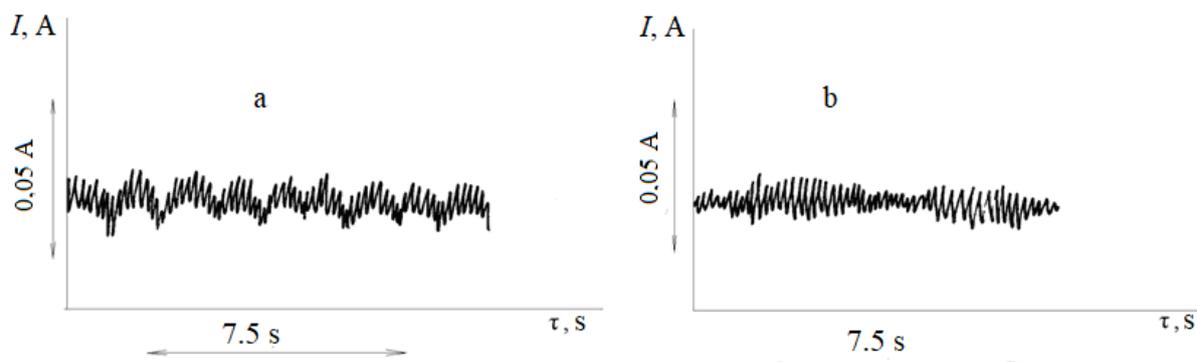


Fig. 5. Change in current on the Cu electrode in solutions, mol/l: a - 1.0 CuCl₂ + 1.2 NaCl; b - 1.0 CuCl₂ + 2.4 NaCl at potentials, V: a - 1.3; b - 2.2 at $\omega = 68$ rps and $t = 25$ °C

Рис. 5. Зміна струму на Cu-електроді в розчинах, моль/л: а - 1.0 CuCl₂ + 1.2 NaCl; б - 1.0 CuCl₂ + 2.4 NaCl за потенціалів, В: а - 1.3; б - 2.2 за $\omega = 68$ об/с і $t = 25$ °C

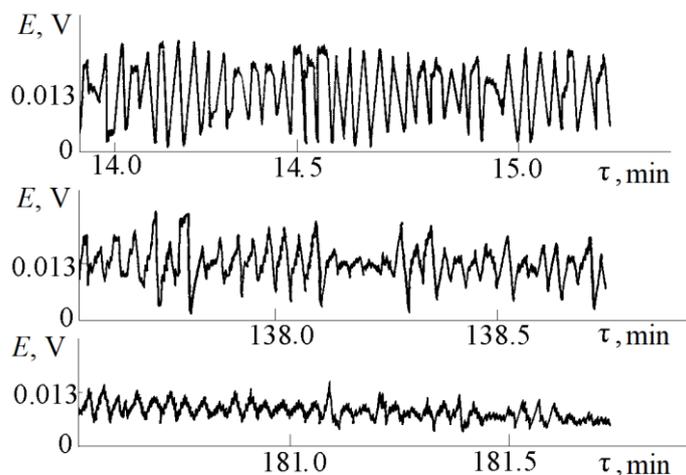


Fig. 6. Change of the amplitude and frequency of oscillations of the Cu-electrode potential in time in a solution of 1.0 M CuCl₂ + 0.5 M NaCl at $\omega = 68$ rps and $t = 25$ °C

Рис. 6. Зміна в часі амплітуди та частоти коливань потенціалу Cu-електроду у розчині 1.0 M CuCl₂ + 0.5 M NaCl за $\omega = 68$ об/с і $t = 25$ °C

У цих умовах концентрація хлорид-іонів настільки велика, що за рахунок утворення аніонних комплексів Cu(I) призводить до потоншення поверхневої плівки CuCl. Внаслідок цього осциляції припиняються. Зі зростанням концентрації іонів Cu(II) амплітуда осциляцій збільшується.

Збільшення концентрації Cl⁻ іонів зменшує значення стаціонарного потенціалу мідного електроду, в таблиці зазначена їхня «область прояву». В більшості випадків зі зростанням C_{Cl^-} зменшується частота коливань.

Підвищення температури збільшує частоту осциляцій, тобто процеси утворення та розчинення плівки CuCl йдуть з більшою швидкістю. Амплітуда коливань водночас різко падає. Так, у розчині 1.0 M CuCl₂ амплітуда знижується в 4 рази зі збільшенням температури з 25 до 77 °C. Індукційний період за підвищених температур коротшає.

Зростання температури знижує концентраційну межу хлорид-іонів, вище за яку осциляції не виникають.

Дія підвищення температури аналогічна за своїм ефектом розчинення плівки збільшенню концентрації хлорид-іонів. За високих температури і C_{Cl^-} осциляції виникають у результаті періодичних змін тонкіших плівок. Про це свідчить і менш різкий зсув осцилюючої E, τ -кривої в анодну область на початку процесу. Часто коливання за підвищеної температури відрізняються хаотичністю (рис. 7). Зменшення швидкості обертання мідного електроду до 39 об/с призводить до виникнення лише хаотичних осциляцій із малою амплітудою. За відсутності обертання автоколивання, як зазначалося вище, не спостерігалися. Тобто періодичні явища проявляються лише за умови зняття дифузійних обмежень.

Dependence of the amplitude A , frequency ν and period T of oscillations of the Cu-electrode potential in solutions of 1.0 M CuCl₂ (I) and 1.0 M CuCl₂ + 0.75 M NaCl (II) on the current density j at $\omega = 68$ rps and $t = 25$ °C

Table
Таблиця

Залежність амплітуди A , частоти і періоду T осциляцій потенціалу Cu-електроду в розчинах 1.0 M CuCl₂ (I) і 1.0 M CuCl₂ + 0.75 M NaCl (II) від густини струму j за $\omega=68$ об/с і $t=25$ °C

Розчин	$j, \text{A/m}^2$	Область потенціалів прояву осциляцій, 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

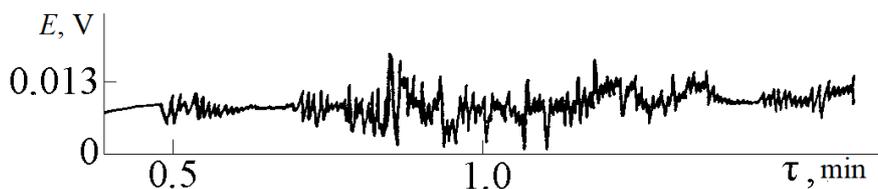


Fig. 7. Oscillations of the Cu electrode potential in a 1.0 M CuCl₂ solution at $\omega = 68$ rps and $t = 77$ °C
Рис. 7. Осциляції потенціалу Cu-електроду в розчині 1.0 M CuCl₂ за $\omega = 68$ об/с і $t = 77$ °C

У гальваностатичному режимі поверхнева плівка CuCl утворюється і хімічно, і електрохімічно. Порушення поверхні робочого електроду призводить у перший момент до хаотичності коливань, але незабаром вони повертаються до сталих періоду і амплітуди. Гальваностатичні хронопотенціограми є не затухаючими в часі, являючи собою стійку модель осциляцій. Спочатку потенціал зміщується в бік позитивних значень. Причому чим вище j , тим коротший термін зміщення потенціалу і менші труднощі розчинення. Амплітуда осциляцій (таблиця) практично не залежить від j в інтервалі значень $j = 973.5\text{--}3125 \text{ A/m}^2$, з чого можна зробити висновок про формування плівок CuCl приблизно однакової товщини.

Зі збільшенням густини анодного струму величина періоду коливань T різко падає до певного значення, потім зміна залежності стає більш плавною (таблиця). На подвійній логарифмічній шкалі ця залежність є ламаною лінією, зміна нахилу відбувається за 300 A/m^2 . Ці результати можна трактувати з позиції стимулювання зовнішнім джерелом струму періодичних процесів у плівці. Починаючи з $j = 300 \text{ A/m}^2$ частота не збільшується, тобто швидше процеси часткової активації-пасивації поверхні відбуватися не можуть, що пояснюється їх хімічною природою.

З експериментальних даних можна припустити наступний механізм осциляцій.

Закінчення формування малорозчинного шару CuCl викликає зниження густини струму, тому подальше розчинення плівки в електроліті може протікати швидше, ніж її утворення. Різко зменшується концентрація розчину в порах і розривах суцільності плівки CuCl, припиняється формування і починається хімічне розчинення шару CuCl, що триває доти, доки поверхня міді не очиститься настільки, щоб розпочався новий цикл. Зміна товщини шару протягом періоду через різний опір позначається на значеннях потенціалу електроду, що виражається в наявності максимуму і мінімуму коливального циклу. Перемішування розчину ініціює коливальний процес і підтримує його стійке протікання, воно необхідне для оновлення та стабілізації складу розчину біля поверхні мідного електроду. Залежно від співвідношення факторів, що сприяють активуванню та пасивації електроду, варіюють параметри осциляторного процесу.

Колівання струму (або потенціалу) виникають лише за певної товщини пасивної плівки. Цей інтервал товщин CuCl лежить в області досить тонких плівок. Коливальний процес розпушує щільний шар CuCl, звідси велика загальна товщина шару CuCl, частина якого може видалятися за умови інтенсивного обертання. Таким чином, можна припустити, що періодичні явища обумовлені змінами, що чергуються, на поверхні мідного електроду

внаслідок сумірності швидкостей утворення і розчинення пасивного шару. Припинення коливань відбувається внаслідок переважання процесу зростання плівки над її розчиненням. Осциляції можуть служити як чутливий датчик таким явищам, як розпушення поверхневих шарів, зміна кількості порів і товщини плівки.

Висновки

Встановлено, що наявність осциляцій потенціалу (або струму) обумовлено формуванням пасивної поверхневої плівки CuCl певної товщини в умовах зняття дифузійних обмежень процесу розчинення міді. Механізм періодичних явищ пов'язаний з чергуванням нарощування і розчинення шару поверхневої сполуки на мідному електроді.

Згасання коливань зумовлене набуттям критичної товщини шару. Визначено, що амплітуда коливань збільшується із зростанням концентрації іонів Cu(II). Збільшення концентрації хлорид-іонів проявляється в зменшенні амплітуди та частоти коливань. Крім того, осциляції виникають в області менших значень потенціала електроду. Підвищення температури викликає зменшення амплітуди коливань, збільшення їх частоти та виникнення хаотичних осциляцій. Показано, що досягнення стійких у часі осциляцій можливе в гальваностатичному режимі. Зі зростанням густини струму частота збільшується, досягаючи певної межі, що свідчить про кінетичні обмеження процесів часткової «пасивації-активації» поверхні міді.

References

- [1] Larin, V., Egorova, L. (2018). Study of chemical dissolution of Cu98Be alloy in solutions based on FeCl₃. *French-Ukrainian journal of chemistry*, 6(01), 82–90.
- [2] Starosvetsky, D., Khaselev, O., Auinat, M., Ein-Eli, Y. (2006). Initiation of copper dissolution in sodium chloride electrolytes. *Electrochim. Acta*, 51(26), 5660–5668. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.01.058>
- [3] Khobotova, E.B., Larin, V.I., Datsenko, V.V. (2003). Electrochemical dissolution of iron-copper alloys in chloride alkaline solutions. *Elektrokhimiya*, 39(7), 850–852.
- [4] Wang, S., Liu, D., Du, N., Zhao, Q., Liu, S., Xiao, J. (2014). Relationship between dissolved oxygen and corrosion characterization of X80 steel in acidic soil simulated solution. *Int. J. Electrochem. Sc.*, 10(5), 4393–4404. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)06631-2](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)06631-2)
- [5] Kear, G., Barker, B. D., Walsh, F. C. (2004). Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media – a critical review. *Corros. Sci.*, 46(1), 109–135. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00257-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00257-3)
- [6] Langley, A. R., Carta, M., Malpass-Evans, R., McKeown, N. B., Dawes, J. H. P., Murphy, E., Marken, F. (2018). Linking the Cu(II/I) potential to the onset of dynamic phenomena at corroding copper microelectrodes immersed in aqueous 0.5 M NaCl. *Electrochim. Acta*, 260, 348–357. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.083>
- [7] Cooper, J.F., Muller, R.H., Tobias, C.W. (1980). Periodic phenomena during anodic dissolution of copper at high current densities. *J. Electrochem. Soc.*, 127(8), 1733–1744. <https://doi.org/10.1149/1.2129991>
- [8] Fichthorn, K., Gulari, E., Ziff, R. (1989). Self-sustained oscillations in a heterogeneous catalytic reaction: a Monte Carlo simulation. *Chem. Eng. Sci.*, 44(6), 1403–1411. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(89\)85013-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(89)85013-4)
- [9] Yamazaki, T., Kodera, T., Ohnishi, K., Masuda, M. (1990). Potential oscillation during anodic oxidation of hydrogen at a platinum electrode. II. Kinetic analysis. *Electrochim. Acta*, 35(2), 431–435. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)87024-V](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)87024-V)
- [10] Talbot, J.B., Orlani, R.A. (1985). Steady state multiplicity and oscillations in passive film formation. *Electrochim. Acta*, 30(10), 1277–1284.
- [11] Jorne, J. (1983). Oscillations and concentration patterns in electrochemical systems. *Electrochim. Acta*, 28(12), 1713–1717.
- [12] St-Pierre, J., Piron, D.L. (1990). Mechanism of cathodic potential oscillations of the zinc electrode in alkaline solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 137(8), 2491–2498. <https://doi.org/10.1149/1.2086974>
- [13] St-Pierre, J., Piron, D.L. (1987). A model for the potential oscillations of the zinc electrode polarized cathodically in an alkaline medium. *J. Electrochem. Soc.*, 134(7), 1689–169. <https://doi.org/10.1149/1.2100737>
- [14] Talbot, J.B., Orlani, R.A. (1989). Steady state multiplicity and oscillations in passive film formation. *Electrochim. Acta*, 35(2), 431–435.
- [15] Teschke, O., Soares, D.M., Kleinke, M.U. (1989). Colloidal iron sulfate layer formation and breakdown as a source of current oscillations. *Langmuir*, 5(5), 1162–1169.
- [16] Dolata, M., Kawczynski, A.L. (1997). Chaotic and periodic oscillations during anodic dissolution of copper at potentiostatic conditions. *Polish J. Chem.*, 71, 1699–1706.
- [17] Potkonjak, N., Kolar-Anić, Lj., Potkonjak, T., Blagojević, S. N., Anić, S. (2006). Oscillatory Phenomena during Anodic Copper Electrodeposition in Trifluoroacetic Acid Solution. *Materials Science Forum*, 518, 301–306. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.518.3.01>
- [18] Köhler, J.M., Gekoppelte, H. (1989). Oszillationen beim außenstromlosen Ätzen dünner Kupferschichten in Schwefelsauren Chromatlösungen. *Z. Phys. Chem. (DDR)*, 270(3), 545–554.
- [19] Bassett, M.R., Hudson, J.L. (1988). Shil'nikov chaos during copper electrodeposition. *J. Phys. Chem.*, 92(24), 6963–6966.
- [20] Amariglio, A., Benals, O., Amariglio, H. (1989). Oscillating oxidation of propene on copper oxides. *J. Catal.*, 118(1), 164–174. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(89\)90308-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(89)90308-4)
- [21] Fahidy, T.Z., Gu, Z.H. (1995). Recent advances in the study of the dynamics of electrode processes. *Modern aspects of electrochemistry*. New York: Springer, 555 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1724-9>
- [22] Bassett, M.R., Hudson, J.L. (1990). The oscillatory electrodeposition of copper in acidic chloride solution

1. 0,1 M Chloride. *J. Electrochem. Soc.*, 137(3), 922–932. <https://doi.org/10.1149/1.2086580>
- [23] Dewald, H.D., Parmananda, P., Rollins, R.W. (1991). Periodic current oscillations in the anodic dissolution of copper in acetate buffer. *J. Electroanal. Chem.*, 306(1–2), 297–300. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(91\)85240-P](https://doi.org/10.1016/0022-0728(91)85240-P)
- [24] Tritsopoulos, L.T., Tsotsis, T.T., Webster, I.A. (1987). An ellipsometric investigation of reaction rate oscillations during the electrochemical anodization of Cu in H₃PO₄ solutions. *Surface Sci.*, 191(1–2), 225–238. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(87\)81058-0](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(87)81058-0)
- [25] Al-Kharafi, F.M., El-Tantawy, I.A. (1981). Potentiodynamic investigation of Cu in alkaline phosphate solution containing added anions. *J. Electrochem. Soc.*, 128(10), 2073–2077. <https://doi.org/10.1149/1.2127192>
- [26] Al-Kharafi, F.M., El-Tantawy, I.A. (1982). Passivation of copper: role of some anions in the mechanism of film formation and breakdown. *Corros. Sci.*, 22(1), 1–12.
- [27] Li, W., Wang, X., Nobe, K. (1990). Electrodeposition kinetics of iron in chloride solutions. VII. Experimental potential/ current oscillations. *J. Electrochem. Soc.*, 137(4), 1184–1188. <https://doi.org/10.1149/1.2086625>
- [28] Treindl, L., Olexova, A. (1983). Electrochemical oscillations of the system Hg, HSO₄⁻, BrO₃⁻ and phenol. *Electrochim. Acta*, 28(11), 1495–1499.
- [29] Cui, Q., Dewald, H. D. (2007). Current oscillations during copper electrodeposition under solution sparging in acidic NaCl solutions. *Microchem. J.*, 86(1), 80–88. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2006.11.003>
- [30] Bassett, M.R., Hudson, J.L. (1990). The oscillatory electrodeposition of copper in acidic chloride solution. II. 0,3 and 0,5 M chloride. *J. Electrochem. Soc.*, 137(6), 1815–1826. <https://doi.org/10.1149/1.2086811>
- [31] Bassett, M.R., Hudson, J.L. (1989). Quasi-periodicity and chaos during an electrochemical reaction. *J. Phys. Chem.*, 93(7), 2731–2737. <https://doi.org/10.1021/j100344a009>
- [32] Albahadily, F.N., Schell, M. (1988). An experimental investigation of periodic and chaotic electrochemical oscillations in the anodic dissolution of copper in phosphoric acid. *J. Chem. Phys.*, 88(7), 4312–4319. <https://doi.org/10.1063/1.453790>
- [33] Albahadily, F.N., Ringland, J., Schell, M. (1989). Mixed-mode oscillations in an electrochemical system. I. A Farey sequence which does not occur a torus. *J. Chem. Phys.*, 90(2), 813–821. <https://doi.org/10.1063/1.456106>
- [34] Schell, M., Albahadily, F.N. (1989). Mixed-mode oscillations in an electrochemical system. II. A periodic-chaotic sequence. *J. Chem. Phys.*, 90(2), 822–829. <https://doi.org/10.1063/1.456107>
- [35] Langley, A.R., Fletcher, P.J., Dawes, J.H.P., Marken, F. (2020). Effects of dissolved gases on partial anodic passivation phenomena at copper microelectrodes immersed in aqueous NaCl. *J. Electroanal. Chem.*, 872, 113589. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113589>
- [36] JCPDS PDF-1 File (1994) Intern. Committee for Diffraction Data, release 1994 PA, USA.
- [37] Piatti, R.C.V., Podesta, J.J., Arvia, A.J. (1980). Characteristics of the periodic faradaic current oscillations of Zn/ alkaline solution interfaces under potentiostatic conditions. *Electrochim. Acta*, 25(6), 827–831.
- [38] Bar-Eli, K., Brons, M. (1990). Period lengthening near the end of oscillations in chemical systems. *J. Phys. Chem.*, 94(18), 7170–7177.