

UTICAJ BIZMUTA KAO PRIMESNOG ELE- MENTA U ANODNOM BAKRU NA MEHA- NIZAM I KINETIKU ANODNOG RASTVA- RANJA I KATODNE DEPOZICIJE BAKRA

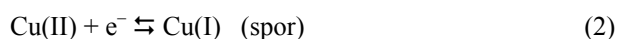
Uticaj bizmuta kao primesnog elementa u anodnom bakru na kinetiku i mehanizam procesa anodnog rastvaranja i katodne depozicije bakra u kiselom sulfatnom rastvoru, ispitan je korišćenjem galvanostatske metode jednostavnog pulsa. Dobijeni rezultati ukazuju da prisustvo bizmuta u anodnom bakru utiče neznatno na mehanizam anodnog rastvaranja, a povećanje gustina struje izmene sa povećanjem sadržaja bizmuta u anodnom bakru ukazuje na određeno katalitičko dejstvo bizmuta na proces anodnog rastvaranja i katodnog taloženja bakra. Ovo je pripisano povećanju parametra kristalne rešetke sa povećanjem sadržaja bizmuta u anodnom bakru.

Mehanizmu korzije bakra [1–4] kao i procesu elektrohemijskog taloženja bakra [3–18] posvećena su relativno brojna ispitivanja. Uprkos tome, uticaju metalnih primesa u anodnom bakru na kinetiku i mehanizam procesa anodnog rastvaranja i katodnog taloženja bakra, posvećeno je malo radova [19–24]. Ispitivanje uticaja primesa u anodnom bakru, na mehanizam i kinetiku anodnog rastvaranja i katodnog taloženja bakra ima kako teoretski tako i praktičan značaj. Naime, osim u procesima elektrorafinacije i elektrolitičkog dobijanja, proces anodnog rastvaranja i katodnog taloženja uključen je i u korozionim i procesima elektrohemijskog glačanja [1].

Za proces elektrohemijskog rastvaranja i taloženja bakra:



utvrđeno je od strane Mattson-a i Bockris-a [5] i potvrđeno od brojnih autora [5–15] da se u kiselim sulfatnim sistemima proces odvija u dva stupnja:

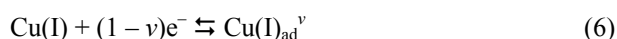


Predpostavka o Butler–Volmer-ovoj kinetici sa faktorom simetrije $\beta = 0,5$ za reakciju (2) i ravnotežu za reakciju (3) daje:

$$j = j_0(\exp(\alpha_a F\eta/RT) - \exp(-\alpha_k F\eta/RT)) \quad (4)$$

gde je j neto gustina struje, j_0 gustina struje izmene, a α_a i α_k anodni i katodni koeficijenti prenosa čija je teoretska vrednost 1,5 i 0,5, redom.

U našem ranijem radu utvrđeno je da pseudokapacitivnost i anodnog i katodnog procesa zavisi od gustine struje i vremena [25]. Na bazi takvih nalaza predloženo je da reakcioni mehanizam može biti:



Svrha ovog rada je da pruži uvid o uticaju prisustva bizmuta kao nečistoće u anodnom bakru na kinetiku i mehanizam anodnog rastvaranja i katodnog taloženja bakra.

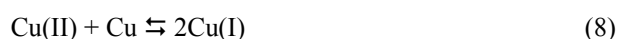
Anodni bakar koji se podvrgava elektrolitičkoj rafinaciji u postrojenjima za elektrolizu uobičajeno sadrži primese u opsegu od 0,0002 do 0,1980 mas.% [22].

EKSPERIMENTALNI DEO

Ispitivanje uticaja prisustva bizmuta kao primesnog elementa u anodnom bakru na mehanizam i kinetiku anodnog rastvaranja i katodne depozicije bakra u kiselom sulfatnom sistemu, izvršeno je korišćenjem galvanostatske metode jednostavnog pulsa. Kao elektrohemijaska ćelija korišćena je komercijalna ćelija Amel – Milano, model 494/GC + 494/TJ.

Radne Cu–Bi elektrode bile su izrađene od uzoraka dobijenih stapanjem odgovarajućih smeša Cu i Bi prahova pod atmosferom prečišćenog azota na temperaturi od 1780 K. Koncentracioni interval Bi u Cu bio je izabran tako da bude što je bliži onom u komercijalnim postrojenjima za elektrolitičku rafinaciju bakra, tj. bio je u opsegu od 0,01 do 10,0 at.% Bi. Samo je najviše koncentracija bizmuta (10,57 at.% Bi) bila van ovog opsega.

Nakon stapanja i očvršćavanja deo uzorka je odvanjan za rendgensku strukturnu (XRD) analizu. Za izradu radne elektrode deo uzorka je oblikovan u formu kocke, ivice 5 mm i zatapan u simgal masu za hladno zatapanje uzoraka. Električni kontakt sa uzorkom ostvaren je pomoću lepka na bazi srebrnog praha i bakarne žice. Pre svakog eksperimenta elektroda je polirana abrazivnim papirom krupnoće 400 i ispirana bidestilisanom vodom. Pomoćna elektroda bila je načinjena od Pt žice, preseka 0,5 mm i dužine 20 cm oblikovane u formu ravne spirale. Spektroskopski čista bakarna žica, dužine 4 cm, korišćena je za uravnotežavanje rastvora [24], saglasno reakciji:



Kao referentna elektroda korišćena je zasićena kalomelova elektroda (ZKE) i svi potencijali iskazani su u odnosu na ovu elektrodu. Rastvori su pripremani od bakar sulfata (p.a. Merck), sumporne kiseline (supra-pure Merck) kvaliteta i bidestilisane vode. Koncentracija bakar-sulfata i sumporne kiseline bila je 0,7 i 1,5 M, redom. Rastvor je deaerisan produvanjem gasovitog azota visoke čistoće u trajanju od 1 h. Mešanje je ostvareno magnetnom mešalicom. Za vreme merenja mešanje je obustavljano dok je pritom azot lagano produvan kroz rastvor.

Za metod jednostavnog pulsa korišćen je potencio-stat/galvanostat (Amel model 551) programiran sa generatorom funkcija (Amel model 565). Galvanostatske krive su snimane pri jačini strujnih pulseva od 0,001 do 30,0 mA, što je odgovaralo gustinama struje na radnoj elektrodi od 0,09 do 450 mA cm⁻². Vreme trajanja strujnih pulseva kretalo se od 500 ms za niže gustine struje, pa do 5 ms za više. Brzina kretanja elektronkog mlaza na ekranu osciloskopa podešavana je tako da se dobije stacionarni deo galvanostatske krive (horizontalna od 10 do 1000 ms cm⁻¹, vertikalna od 2 do 50 ms cm⁻¹) a vreme uključenja elektronskog mlaza od 1 do 100 ms. Prvo su snimljene sve anodne galvanostatske krive pa potom katodne. Galvanostatske krive beležene su i uz pomoć PC sistema, na taj način što je između elektrodnog sistema i analogno-digitalnog konvertora (RTI-800) korišćen instrumentalni predpojačivač AMP-01 (PMI) sa ulaznim otporom ≥109 Ω. Temperatura je održavana na vrednosti od 298±0,1 K ultratermostatom.

REZULTATI I DISKUSIJA

Kvazistacionarne vrednosti prenapetosti, pri različitim vrednostima gustina struja, skinute su sa platoa galvanostatskih krivih i na osnovu njih određene Tafelove zavisnosti. Tafelovi nagiba i gustina struje izmene određeni su metodom najmanjih kvadrata. Ovo je rađeno i za anodni i za katodni proces za svaku od ispitivanih elektroda sa različitim sadržajem Bi atoma. Tafelovi nagibi su iznalaženi iz potencijala izraženih u odnosu na ZKE i korigovanih vrednosti gustine struje Y , dobijene korišćenjem relacije:

$$Y = j / (1 - \exp(-2F\eta/RT)) = (j_0)_{a,k} \exp(\pm\alpha_{a,k}F\eta/RT) \quad (9)$$

gde je j neto vrednost gustine struje, $\alpha_{a,k}$ anodni, t.j. katodni koeficijent prenosa i $(j_0)_{a,k}$ gustina struje izmene anodnog odnosno katodnog procesa, redom.

S obzirom da je dobro poznata činjenica da je teško dobiti reproduktivne i pouzdane podatke o gustinama struje izmene i drugim kinetičkim parametrima, korišćenim kao dijagnostičkim kriterijumima pri ispitivanju mehanizma i kinetike elektrodnih procesa, to je bilo neophodno izvršiti testiranje korišćene aparature i eksperimentalne procedure u pogledu reproduktivnosti i pouzdanosti dobijenih rezultata. To je bilo od posebnog značaja pri ovim ispitivanjima u kojima su ispitivani mehanizam i kinetika elektroda od bakra sa primesama stranih atoma. Iz tih razloga izvršena su dva preliminarna eksperimenta pri uslovima opisanim u radovima [15,19,25,26], čiji su rezultati korišćeni kao referentni za poređenje sa rezultatima dobijenim u ovom radu. U jednom od dva preliminarna eksperimenta Cu elektroda je pripremljena na način opisan u eksperimentalnoj proceduri, tj. topljenjem praha bakra u atmosferi čistog azota a u drugom test eksperimentu je, pre merenja, vršeno taloženje svežeg taloga bakra na elektrodu od bakra u trajanju od 30 min i pri gustini struje od 15 mA cm⁻² iz rastvora elektrolita korišćenog u ovim ispitivanjima. Dobijeni rezultati sumarno su prikazani u tabeli 1; oni su reproduktivni i u zadovoljavajućoj saglasnosti sa referentnim.

Rezultati prikazani u tabeli 1 srednje su vrednosti za tri eksperimenta izvedena pod istovetnim uslovima. Katodni i anodni Tafelovi nagibi su 118 i 44 mV/dek (115 i 43 mV/dek, referentni), redom. Odgovarajući koeficijenti prenosa su $\alpha_k = 0,5$ i $\alpha_a = 1,35$. Suma α_k i α_a od 1,85 veoma je bliska teoretskoj vrednosti 2.

Slaganja vrednosti za j_0 , dobijene ekstrapolacijom katodnih i anodnih Tafelovih nagiba sa viših potencijala na $\eta = 0$, dobra su, ali dve činjenice treba istaći:

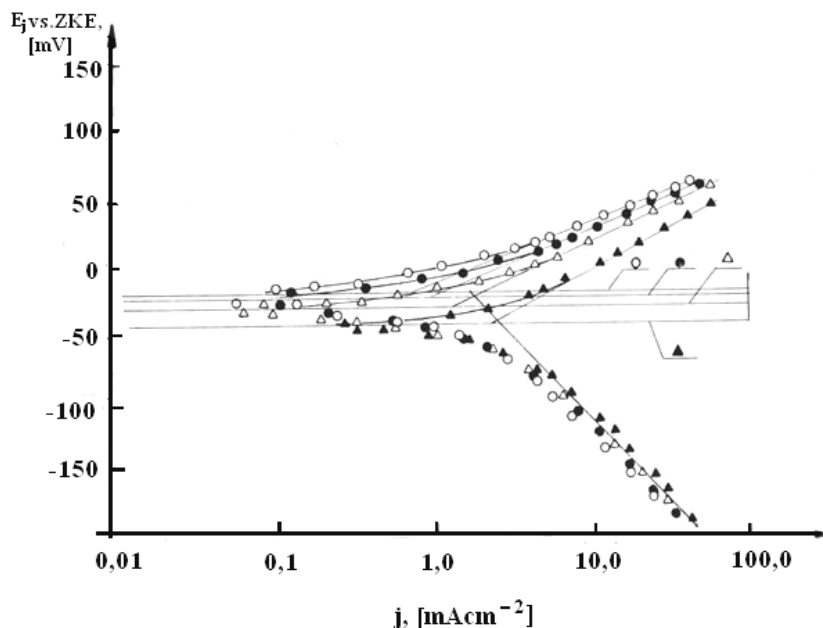
1. Gustine struja izmene dobijene u ovim ispitivanjima niže su od onih u referentnim radovima [15,19,25,26].

2. Takođe, gustine struje izmena dobijene na elektrodi pripremljenoj stapanjem praha bakra u atmosferi azota niže su nego na elektrodi pripremljenoj elektrohemijjskim taloženjem bakra iz rastvora elektrolita korišćenom u ovim ispitivanjima (tabela 1).

Dobijene Tafelove zavisnosti za elektrode sa različitim sadržajem bizmuta prikazane na slici 1, a kine-

Tabela 1. Uporedni rezultati kinetičkih parametara za rastvaranje i taloženje Cu u rastvoru: 0,7M Cu(II) + 1,5M H₂SO₄; T = 298 K
Table 1. Comparison of kinetic parameters for dissolution and electro-deposition of Cu in 0.7M Cu(II) + 1.5M H₂SO₄ solution; T = 298 K

Tip elektrode	Anodna gustina struje izmene, $(j_0)_a / \text{mA cm}^{-2}$	Katodna gustina struje izmene, $(j_0)_k / \text{mA cm}^{-2}$	Anodni Tafelov nagib, $b_a / \text{mV dek}^{-1}$	Katodni Tafelov nagib, $b_k / \text{mV dek}^{-1}$	Anodni koeficijent prenosa, α_a	Katodni koeficijent prenosa, α_k
Ref [15,19,25,26]	5,00	9,00	43	115	1,37	0,52
Elektrohemijjski dobijen talog Cu	2,20	3,70	44	118	1,35	0,50
Stapanje Cu-praha	0,72	1,30	44	118	1,35	0,50



Slika 1. Anodne i katodne Tafelove zavisnosti pri različitim koncentracijama Bi (at.%) u Cu elektrodi: $-\circ-$: 0,006, $-\bullet-$: 0,03, $-\triangle-$: 0,37 i $-\blacktriangle-$: 10,57.

Figure 1. The anodic and cathodic Tafel plots at different concentrations of Bi (at%) in Cu electrode: $-\circ-$: 0.006, $-\bullet-$: 0.03, $-\triangle-$: 0.37 and $-\blacktriangle-$: 10.57.

tički parametri su dati u tabeli 2. Kao što se može videti, prisustvo bizmuta u elektrodnom materijalu utiče na kinetiku i anodnog rastvaranja i katodnog taloženja bakra.

Povećanje Tafelovih nagiba i odgovarajućih koeficijenata prenosa za anodni proces, ukazuju na izvestan uticaj prisustva bizmuta u elektrodnom materijalu na mehanizam tog procesa. Za katodni proces, ovo nije bio slučaj jer je za sve ispitane sastave dobijena ista vrednost Tafelovog nagiba od oko 120 mV/dek, te se može zaključiti da prisustvo bizmuta u elektrodnom materijalu, u ispitivanom opsegu, ne menja mehanizam ovog procesa. Porast gustina struje izmene sa porastom sadržaja Bi u ispitivanim elektrodama i anodnog i katodnog procesa (slika 1 i tabela 2) ukazuje na uticaj bizmuta na kinetiku ovog procesa, odnosno na izvesno katalitičko delovanje bizmuta. Povećanje gustina struje izmene sa porastom sadržaja bizmuta u ispitivanom elektrodnom materijalu, može se pripisati odgovarajućem povećanju parametra kristalne rešetke. Naime, na osnovu rezultata rendgenske strukturne analize ispitivanih Cu–Bi

legura (slike 2a–2c) određene su vrednosti parametra kristalne rešetke, a . Može se uočiti da sa porastom sadržaja bizmuta u ispitivanom intervalu (0,006 do 10,57 at.% Bi) raste parametar kristalne rešetke (slika 3).

Porast parametara kristalne rešetke, sa porastom sadržaja bizmuta u bakru, verovatno je posledica labavijih veza u kristalnoj rešetki u prisustvu bizmuta [27], što za dalju posledicu ima olakšano odvijanje elektrolitičkog procesa rastvaranja i taloženja bakra u prisustvu bizmuta.

Slika 4 pokazuje da se ravnotežni potencijal elektroda za ispitivani opseg sastava, smanjuje linearno sa porastom logaritma koncentracije bizmuta u leguri.

Dobijena je vrednost nagiba, $\partial E/\partial \log c_{\text{Bi}}$ od 10 mV/dek. Ovakav rezultat je verovatno posledica promena strukture Cu elektroda sa povećanjem sadržaja Bi.

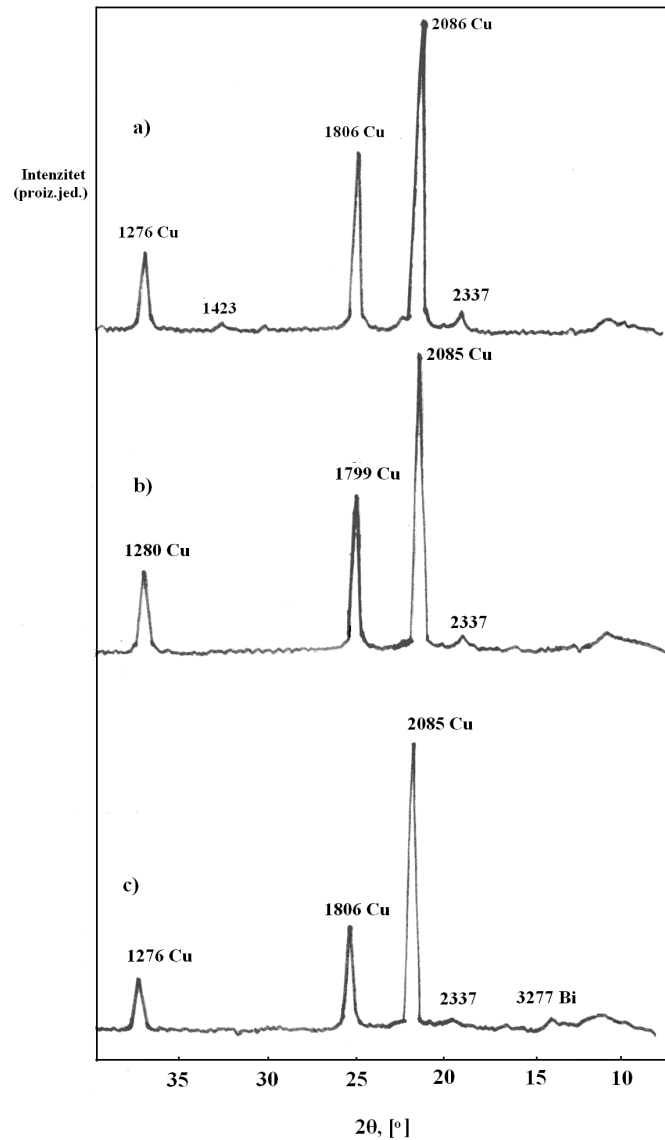
ZAKLJUČAK

Na osnovu prikazanih rezultata o kinetičkim parametrima kao dijagnostičkim kriterijumima, može se za-

Tabela 2. Kinetički parametri reakcije anodnog rastvaranja i katodnog taloženja Cu–Bi legura u rastvoru 0,7 M Cu(II) + 1,5 M H₂SO₄; T = 298 K

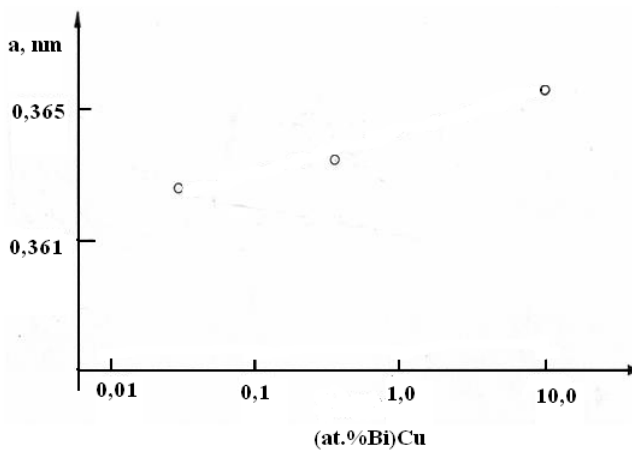
Table 2. Kinetic parameters for dissolution and electro-deposition of Cu–Bi in 0.7M Cu(II)+1.5M H₂SO₄ solution. T = 298 K

Sadržaj Bi, at.%	Anodna gustina struje izmene, $(j_0)_a / \text{mA cm}^{-2}$	Katodna gustina struje izmene, $(j_0)_k / \text{mA cm}^{-2}$	Anodni Tafelov nagib, $b_a / \text{mV dek}^{-1}$	Katodni Tafelov nagib, $b_k / \text{mV dek}^{-1}$	Anodni koeficijent prenosa, α_a	Katodni koeficijent prenosa, α_k	Ukupni koeficijent prenosa, $\alpha_a + \alpha_k$
0,006	0,7	1,25	43,0	118,0	1,36	0,50	1,86
0,031	0,72	1,30	44,0	118,0	1,35	0,50	1,85
0,368	1,36	2,20	54,8	118,0	1,08	0,50	1,58
10,574	2,40	3,40	62,9	118,0	1,94	0,50	1,44



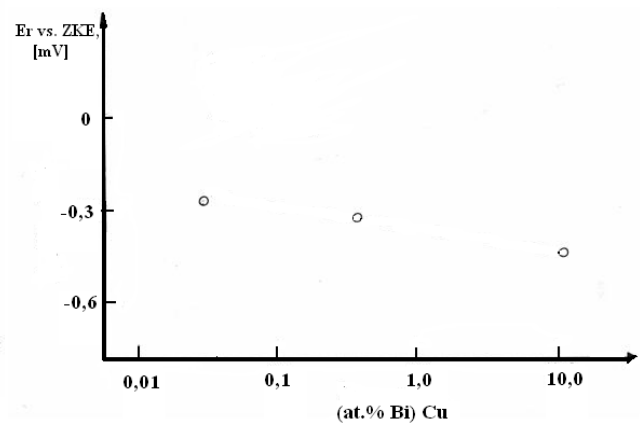
Slika 2. Difraktogrami Cu–Bi legura: a) 0,03, b) 0,37 i c) 10,57 at% Bi.

Figure 2. XRD patterns of Cu–Bi alloys: a) 0.03, b) 0.37 and c) 10.57 at% Bi.



Slika 3. Zavisnost parametra kristalne rešetke od koncentracije Bi u Cu elektrodi.

Figure 3. Dependence of lattice parameter on the Bi concentration in the Cu electrode.



Slika 4. Zavisnost ravnotežnog potencijala od koncentracije Bi u Cu.

Figure 4. The dependence of the equilibrium potential on the concentration of Bi in Cu.

ključiti da prisustvo bizmuta u anodnom bakru u ispitivanom opsegu (0,006 do 10,57 at.% Bi) ima neznatan uticaj na anodni proces ali ne i na katodni, jer sa porastom koncentracije bizmuta dolazi do promene tj. do porasta samo Tafelovih anodnih nagiba sa vrednosti od 43,0 na 62,9 mV/dek. Prisustvo bizmuta ima uticaja na kinetiku i anodnog i katodnog procesa jer sa povećanjem sadržaja bizmuta u bakru dolazi do povećanja odgovarajućih gustina struja izmene. Ovo se može pripisati povećanju parametra kristalne rešetke sa povećanjem sadržaja bizmuta u bakru.

LITERATURA

- [1] R. Otsuka, M. Uda, Cathodic corrosion of Cu in H₂SO₄, *Corros. Sci.* **9** (1969) 707–705.
- [2] U. Bertoci, D.R. Turner, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Vol. 11, A.J. Bard (Ed.), Marcel Dekker, New York, 1974, p. 383.
- [3] M. Novak, A. Szuch, Photoeffect on a Cu anode during electropolishing, *J. Electroanal. Chem.* **210** (1986) 229–236.
- [4] A. Ammar, S. Reed, Dichromate as inhibitor for the corrosion of Cu in HCl, *Corros. Sci.* **9** (1969) 423–429.
- [5] E. Mattson, J.O'M. Bockris, Galvanostatic studies of the kinetics of deposition and dissolution in the copper + copper sulphate system, *Trans. Faraday Soc.* **55** (1959) 1586–1601.
- [6] P.J. Hillson, The mechanism of the reaction at a Cu/Cu²⁺ electrode, *Trans. Faraday Soc.* **50** (1954) 385–393.
- [7] J.O'M. Bockris, M. Enyo, Mechanism of electrodeposition and dissolution processes of copper in aqueous solutions, *Trans. Faraday Soc.* **58** (1962) 1187–1202.
- [8] J.O'M. Bockris, H. Kita, The dependence of charge transfer and surface diffusion rates on the structure and stability of an electrode surface: Copper, *J. Electrochem. Soc.* **109** (1962) 928–939.
- [9] O.R. Brown, H.R. Thirsk, The rate-determining step in the electro-deposition of copper on copper from aqueous cupric sulphate solutions, *Electrochim. Acta* **10** (1965) 383–393.
- [10] I.M. Pearson, G.F. Schrader, The ac impedance at Cu electrodes and the electrodeposition of Cu, *Electrochim. Acta* **13** (1968) 2021–2028.
- [11] T. Hurlen, G. Ottesen, A. Staurset, Kinetics of copper dissolution and deposition in aqueous sulphate solution, *Electrochim. Acta* **23** (1978) 39–44.
- [12] J.O'M. Bockris, B.E. Conway, Determination of the faradaic impedance at solid electrodes and the electrodeposition of copper, *J. Chem. Phys.* **28** (1958) 707–716.
- [13] D.R. Turner, G.R. Johnson, The effect of some addition agents on the kinetics of copper electrodeposition from a sulfate solution, *J. Electrochem. Soc.* **109** (1962) 798–804.
- [14] R. Caban, T.W. Chapman, Statistical analysis of electrode kinetics measurements – copper deposition from CuSO₄–H₂SO₄ solutions, *J. Electrochem. Soc.* **124** (1977) 1371–1379.
- [15] Z.D. Stanković, M. Vuković, The influence of thiourea on kinetic parameters on the cathodic and anodic reaction at different metals in H₂SO₄ solution, *Electrochim. Acta* **41** (1996) 2529–2535.
- [16] C. Gabriell, P. Mocoteguy, H. Perrot, R. Wiart, Mechanism of copper deposition in a sulphate bath containing chlorides, *J. Electroanal. Chem.* **572** (2004) 367–375.
- [17] W.P. Dow, H.S. Huang, Roles of chloride ion in microvia filling by copper electrodeposition, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) C67–C76.
- [18] W. Shao, G. Pattanaik, G. Zangari, Influence of chloride anions on the mechanism of copper electrodeposition from acidic sulfate electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* **154** (2007) D201–D207.
- [19] Z.D. Stanković, The Effect of Fe(II) ions on kinetics and mechanism of anodic dissolution and cathodic deposition of copper, *J. Electrochem. Soc.* **128** (1981) 1862–1864.
- [20] Z.D. Stanković, V. Cvetkovski, M. Rajčić-Vujasinović, The Effect of nickel presence in anodic copper on kinetics and mechanism of anodic dissolution and cathodic deposition of copper, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) C443–C446.
- [21] V.N. Chervyakov, G.N. Markos'yan, A.P. Pchel'nikov, corrosion behavior of copper–nickel alloys in neutral chloride and sulfide containing solutions, *Protect. Met.* **40** (2004) 111–115.
- [22] K. Biswas, G. Davenport, *Extractive Metallurgy of Copper*, Second Edition, Pergamon Press, Oxford, 1976, p. 115.
- [23] C.J. Smithells, *Metals Reference Book*, Fifth Edition, Butterworths, London and Boston, 1976, p. 591.
- [24] A. Damjanović, M. Paunović, J.O'M. Bockris, The mechanism of step propagation and pyramid formation on the (100) plane of copper from in situ nomarski-optical studies, *J. Electroanal. Chem.* **9** (1965) 93–111.
- [25] Z.D. Stanković, The effect of gelatine and thiourea on the kinetics and mechanism of anodic dissolution and cathodic deposition of copper, *Erzmetall.* **38** (1985) 361–365.
- [26] Z.D. Stanković, The effect of Cl(I)[–] ions on kinetics and mechanism of anodic dissolution and cathodic deposition of copper, *Electrochim. Acta.* **29** (1984) 407–409.
- [27] S.Đ. Đorđević, V.J. Dražić, *Fizička hemija*, Tehnološko metalurški fakultet, Beograd, 1990.

SUMMARY**THE EFFECT OF Bi PRESENCE AS IMPURITY IN ANODIC COPPER ON THE KINETICS AND MECHANISM OF ANODIC DISSOLUTION AND CATHODIC DEPOSITION OF COPPER**

Zvonimir D. Stanković, Vladimir B. Cvetkovski, Vesna J. Grekulović

University of Belgrade, Technical Faculty in Bor, Bor, Serbia

(Scientific paper)

The influence of Bi, as foreign metal atoms in anode copper, on kinetics and mechanism of anodic dissolution and cathodic deposition of copper in acidic sulfate solution was investigated using the galvanostatic single-pulse method. Results indicate that the presence of Bi atoms in anode copper increases the exchange current density, as determined from the Tafel analysis of the electrode reaction. This is attributed to the increase of the crystal lattice parameter determined from the XRD analysis of the electrode material.

Ključne reči: Bakar • Anodno rastvaranje • Katodna depozicija

Key words: Copper • Anodic dissolution • Cathodic deposition