

Studiul voltametric al dizolvării anodice a cuprului în soluții de sulfat de cupru și acid sulfuric

GHEORGHE NEMȚOI¹, MARIUS SECULA^{2*}, IGOR CREȚESCU², STELIAN PETRESCU²

¹ Universitatea „Al.I. Cuza”, Facultatea de Chimie, Bd. Carol I, Nr. 11, 700506, Iași, România

² Universitatea Tehnică „Gh. Asachi”, Facultatea de Inginerie Chimică, B-dul D. Mangeron, Nr. 71, 700050, Iași, România

An experimental study of mass transfer-limited anodic dissolution of copper in solutions of both sulphuric acid and copper sulphate using a rotating copper disk electrode is presented. Linear and cyclic voltammograms of copper electrode in aqueous solutions of copper sulphate (0.025 ÷ 0.6 M) and sulphuric acid (0.5 ÷ 1.85 M) at different rotational speeds (200 ÷ 2200 rpm) and temperatures (25 ÷ 45°C) were recorded. From the obtained limiting-current densities, the influence of the rotation speed, temperature, copper sulphate and sulphuric acid concentrations on copper dissolution rate was determined. Further, based on three-dimensional plots there were established correlation equations for copper-dissolution rate under the specified conditions.

Keywords: anodic dissolution rate, rotating disk electrode, copper sulphate, sulphuric acid, copper

Fenomenele de dizolvare anodică a metalelor joacă un rol important atât în procesele de electrorafinare, cât și în lustruirea electrochimică a metalelor [1]. Lustruirea electrochimică include, de fapt, planarizarea (nivelarea) și polisarea suprafeței. Deși acești termeni sunt adesea folosiți interschimbabil, nivelarea este asociată, în general, cu uniformizarea unei suprafețe cu asperități mai mari de 1 mm, iar polisarea se referă la cazul asperităților mai mici de 1 mm [2]. Lustruirea electrochimică se produce la curentul limitat de transferul de masă, la potențiale anodice mari la care suprafața metalului este pasivată [3].

Dizolvarea anodică a cuprului în soluție concentrată (85%) de acid fosforic a fost intens studiată, conform literaturii de specialitate [3÷10], în scopul stabilirii condițiilor optime de lustruire electrochimică a pieselor constituite din acest metal. Astfel, s-a arătat că obținerea, fie a unei suprafețe lucioase și netede, fie a unei structuri cristaline cu suprafața opacă, depinde de densitatea de curent și de convecția forțată a soluției de electrolit. Referitor la curentul limitat anodic, Wagner [11] arată că acesta apare când concentrația speciei reactive la suprafața electrodului de lucru este mai mare decât cea din volumul soluției de electrolit, iar grosimea stratului de difuzie este determinată de hidrodinamica soluției. Glarum și Marshall [6] au obținut curbe de polarizare lucrând cu discuri de cupru la diferite viteze de rotație în acid fosforic și au arătat că platoul densității de curent limitat este proporțional cu radicalul vitezei de rotație conform ecuației lui Levich [12]. Deci, se poate spune că stratul limitat în timpul lustruirii electrolitice a cuprului în acid fosforic este un film lichid rezistiv staționar, care constă din soluție concentrată de acid fosforic. Hoar și al. [13] prezintă fenomenele de pasivare ca fiind cauzate de formarea unor filme compacte de oxid în timpul lustruirii electrochimice „lucioase” a pieselor din cupru [14], cu toate că Kinoshita și al. [15] nu au pus în evidență acest film de oxid la dizolvarea cuprului în mediu acid [16]. Vidal și West [17] au arătat că piesele din cupru pot fi lustruite electrochimic în soluții apoase de acid sulfuric, efectuând un studiu prin spectroscopie de impedanță electrochimică al electrodului disc rotitor. Konishi și al. [18] au studiat, prin interferometrie holografică, profilul concentrației de sulfat de cupru în vecinătatea anodului, în timpul electrolizei potențostatice, pentru a pune în evidență fenomenele de suprasaturare a soluției sulfatului de cupru.

În această lucrare se studiază dizolvarea anodică a cuprului în soluții de sulfat de cupru și acid sulfuric prin voltametrie, utilizând un electrod disc rotitor (EDR) [19]. Pe baza curenților limită determinați din voltamogramele obținute, sunt discutate influențele turajiei, temperaturii, concentrației de sulfat de cupru și a acidului sulfuric asupra vitezei de dizolvare a cuprului.

Partea experimentală

Toate investigațiile experimentale au fost efectuate utilizând sistemul electrochimic VoltaLab 32 (Radiometer Copenhagen) care este constituit dintr-un potențostat, interfața electrochimică și un calculator, cu softul de achiziție și procesare a datelor Volta Master 2. Celula electrochimică utilizată a avut o geometrie trielectrodică standard și a constat dintr-un electrod disc rotitor de cupru, o bară cilindrică de cupru drept contraelectrod, și un electrod Ag/AgCl, care este electrod de referință. Celula electrochimică a fost echipată cu un sistem de termostatare și de barbotare de gaz inert (azot).

Electrodul de lucru a fost constituit din cupru electrorafinat (puritate 99,96%) sub formă cilindrică ($\phi = 1,5 \div 5$ mm), fixat într-un suport de teflon (politetrafluoretilenă). Înaintea determinărilor experimentale, suprafața discului de cupru a fost prelucrată prin lăfuire, degresată în acetonă și spălată cu apă distilată.

Soluțiile de electrolizi utilizate au fost: 0,025M CuSO_4 + 1,85M H_2SO_4 ; 0,1M CuSO_4 + 1,85M H_2SO_4 ; 0,2M CuSO_4 + 1,85M H_2SO_4 ; 0,3M CuSO_4 + 1,85M H_2SO_4 ; 0,4M CuSO_4 + 1,85M H_2SO_4 ; 0,6M CuSO_4 + 1,85M H_2SO_4 ; 0,6M CuSO_4 + 1,5M H_2SO_4 ; 0,6M CuSO_4 + 1M H_2SO_4 ; 0,6M CuSO_4 + 0,5M H_2SO_4 ; 0,6M CuSO_4 ; 0,075M CuSO_4 + 1,75M H_2SO_4 .

Condițiile experimentale au fost: temperatura soluției: 25, 35, 45°C; turajia EDR: 200, 400, 600, 800, 1000, 1400, 1800, 2200 rot/min; domeniul de potențial: pentru voltamogramele liniare: -200 ÷ 3500 mV/Ag/AgCl; pentru voltamogramele ciclice: -1200 ÷ 3500 ÷ -1200 mV /Ag/AgCl; viteza de baleiere a potențialului: 50 mV/s.

Rezultate și discuții

În figura 1 sunt prezentate, ca exemple, voltamograma liniară (a), în domeniul de potențial -200 ÷ 3500 mV/Ag/AgCl, și, respectiv, voltamograma ciclică (b), în domeniul de potențial -1200 ÷ 3500 ÷ -1200 mV/Ag/AgCl, obținute la o viteză de baleiere de 50 mV/s, în cazul dizolvării

* email: mariussecula@ch.tuiasi.ro

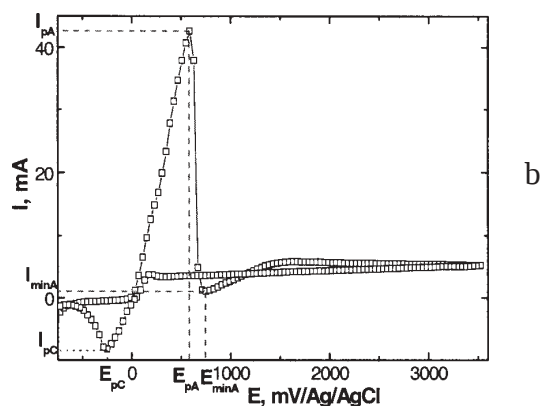
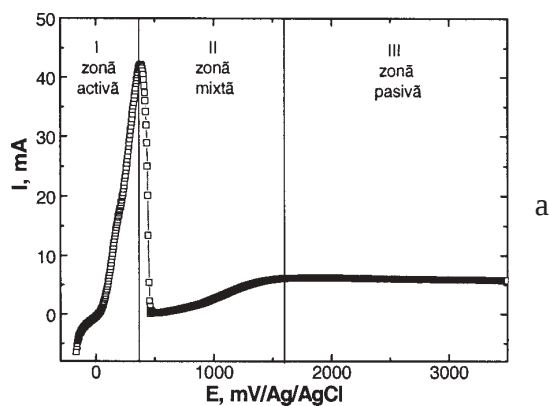


Fig. 1. Voltamogramă liniară (a) și ciclică (b) pentru electrodul disc de cupru staționar ($\phi=2,5$ mm) în soluție de $0,2$ M $\text{CuSO}_4 + 1,85$ M H_2SO_4 ; $v = 50$ mV/s, $t = 25^\circ\text{C}$

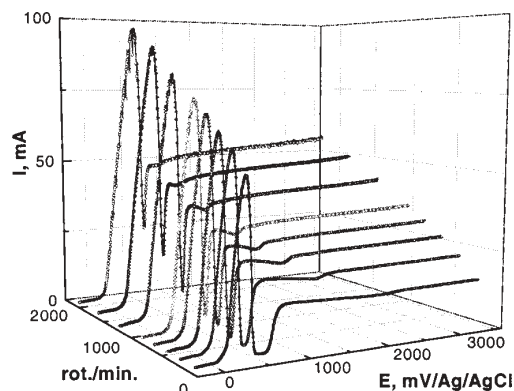


Fig. 2. Voltamograme liniare obținute la 50 mV/s în soluție de $0,025$ M $\text{CuSO}_4 + 1,85$ M H_2SO_4 pentru un electrod disc rotitor de cupru ($\phi=2,5$ mm) la 25°C , turajii de la 200 la 2200 rot/min

electrodului disc de cupru staționar ($\phi=2,5$ mm) în soluție de $0,2$ M $\text{CuSO}_4 + 1,85$ M H_2SO_4 , la 25°C .

În figura 1a, pe voltamograma liniară au fost evidențiate trei domenii distincte [20]: domeniul I, activ, caracterizat de un curent mare la creșterea polarizării anodice; domeniul II, mixt, include un peak al curentului, scăderea bruscă fiind datorată precipitării CuSO_4 la continuarea polarizării anodice; domeniul III, pasiv, de curent mult mai mic, ceea ce demonstrează stabilirea unui curent limită pe un domeniu larg de potențial.

Voltamograma ciclică (fig. 1b.) a sistemului $\text{Cu} \div 0,2$ M $\text{CuSO}_4 + 1,85$ M H_2SO_4 pune în evidență un proces cvasireversibil, în care parametrii peak-urilor sunt $E_{pc} = -249$ mV; $I_{pc} = 8,25$ mA și $E_{pa} = 588$ mV; $I_{pa} = 42,6$ mA, precum și un minim pe ramura anodică la $E_{minA} = 751$ mV; $I_{minA} = 1$ mA, înaintea domeniului pasiv.

În figura 2 este evidențiată influența vitezei de rotație a electrodului disc rotitor asupra curentului, la baleierea potențialului.

Se poate observa evoluția ascendentă a intensității curentului cu creșterea vitezei de rotație a EDR. Această comportare este valabilă pentru toate soluțiile de electroliți binari utilizate în investigațiile experimentale și poate fi explicată prin scăderea grosimii stratului limită de difuzie și, în consecință, printr-o rezistență mai scăzută la transportul de masă, cu creșterea vitezei de rotație a EDR.

În tabelul 1 sunt listate caracteristicile peak-urilor anodice, precum și coordonatele minimelor de curent, înregistrate în domeniul dizolvării anodice a cuprului în soluția $0,2$ M $\text{CuSO}_4 + 1,85$ M H_2SO_4 .

Pentru a stabili influența temperaturii asupra densității de curent limită a dizolvării cuprului în soluții de sulfat de cupru și acid sulfuric s-a utilizat o soluție de electrolit

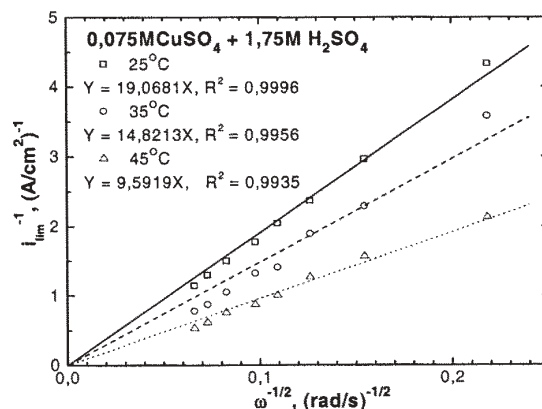


Fig. 3. Variația inversului densității de curent limită (la 2000 mV/Ag/AgCl) în funcție de inversul rădăcinii pătrate a vitezei unghiulare, la temperaturi diferite, pentru dizolvarea cuprului în $0,075$ M $\text{CuSO}_4 + 1,75$ M H_2SO_4

Tabelul 1

CARACTERISTICILE VOLTAMOGRAVELOR LINIARE OBȚINUTE LA DIZOLVAREA CUPRULUI ÎN SOLUȚIE DE $0,2$ M $\text{CuSO}_4 + 1,85$ M H_2SO_4 , $t = 25^\circ\text{C}$, SUPRAFAȚA ELECTRODULUI: $0,049$ cm²

RPM	Densitatea de curent limită la 2000 mV	I_{pA}	E_{pA}	I_{minA}	E_{minA}
	A/cm ²	mA	mV	mA	mV
0	0,178	46,8	406	0,86	556
200	0,278	53	418	0,681	614
400	0,413	59,3	444	0,95	582
600	0,511	64,2	458	1,21	582
800	0,597	69	490	3,07	614
1000	0,678	73,5	500	3,96	624
1400	0,815	80,7	540	8,47	658
1800	0,949	89,2	602	17,9	706
2200	1,061	96,6	622	24,8	740

conținând $0,075$ M CuSO_4 și $1,75$ M H_2SO_4 la temperaturile de 25 , 35 și, respectiv, 45°C .

Pentru un proces de electrod care se desfășoară sub control mixt (cinetic și transport de masă), curentul limită în cazul electrodului disc rotitor poate fi exprimat conform criteriului Levich astfel:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_{activ}} + \frac{1}{\underbrace{0,62 \cdot n \cdot F \cdot S \cdot D_O^{2/3} \cdot v^{-1/6} \cdot \Delta C_O}_{const.}} \cdot \frac{1}{\omega^{1/2}} \quad (1)$$

unde I_{activ} este curentul cinetic, care depinde de transferul de sarcină sau de reacția chimică și este independent de viteza de rotație. S-au mai făcut notațiile: n - numărul de electroni ($n = 2$), F - constanta lui Faraday, S - suprafața

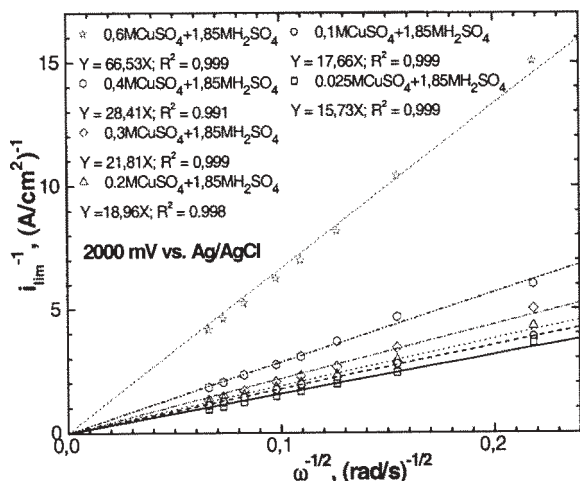


Fig. 4. Inversul densității de curent limită în funcție de inversul rădăcinii pătrate a vitezei unghiulare, la 25°C, pentru dizolvarea cuprului în soluții conținând 1,85 M H₂SO₄ și concentrații diferite de sulfat de cupru (0,025; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,6 M CuSO₄).

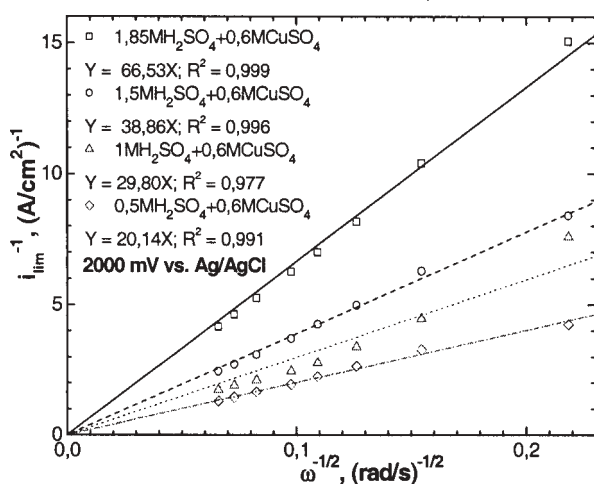


Fig. 5. Inversul densității de curent limită în funcție de inversul rădăcinii pătrate a vitezei unghiulare la 25°C pentru dizolvarea cuprului în soluții conținând 0,6M CuSO₄ și concentrații diferite de acid sulfuric (0,5; 1; 1,5; 1,85 M H₂SO₄).

electrodului, D_0 - coeficient de difuzie al speciei oxidate (Cu^{2+}), n - vâscozitatea cinematică a soluției, ΔC_0 - diferența de concentrație. ω - viteza unghiulară. Ecuația (1) permite evaluarea ponderii etapelor controlate de cinetică și transport de masă în procesul de dizolvare anodică. În figura 3 este prezentată dependența inversului densității de curent limită a dizolvării cuprului în 0,075 M CuSO_4 + 1,75 M H_2SO_4 în funcție de inversul rădăcinii pătrate a vitezei unghiulare, la cele trei temperaturi.

Dreptele $i_{\text{lim}}^{-1} = f(\omega^{-1/2})$ trec prin origine, iar ecuațiile de regresie liniară au coeficienți de corelație aproape unitari. Deoarece curentul cinetic este nul, rezultă că în aceste condiții reacția anodică este controlată doar de transportul de masă. Se observă că cele mai mari densități de curent limită sunt obținute la temperaturi mari.

În figura 4 este reprezentat inversul densității de curent limită în funcție de inversul rădăcinii pătrate a vitezei unghiulare pentru o serie de soluții de electroliți conținând 1,85 M H_2SO_4 și concentrații diferite de sulfat de cupru (0,025; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,6 M CuSO_4), la 25°C. Densitățile de curent limită au fost considerate la un potențial de 2000 mV/Ag/AgCl.

Criteriul Levich este respectat de către toate sistemele reprezentate, în sensul că dreptele trec prin origine, în figură fiind date și ecuațiile de regresie liniară, precum și

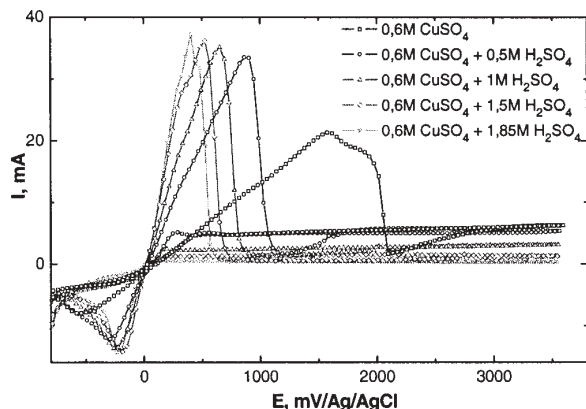


Fig. 6. Voltamograme ciclice obținute la 50 mV/s, la 25°C, la dizolvarea electrodului disc de cupru staționar ($\phi=2,5$ mm) în soluții de 0,6M sulfat de cupru, variind concentrația de acid sulfuric de la 0 la 1,85M.

coeficienții de corelație ai acestora. Densitatea de curent limită cea mai mică este înregistrată pentru concentrații ridicate de sulfat de cupru.

În figura 5 sunt reprezentate dreptele pentru inversul densității de curent limită în funcție de inversul rădăcinii pătrate a vitezei unghiulare, pentru o serie de soluții de electroliți conținând 0,6 M CuSO_4 și patru concentrații diferite de acid sulfuric (0,5; 1; 1,5; 1,85 M H_2SO_4), la 25°C. Densitățile de curent limită au fost considerate la un potențial de 2000 mV/Ag/AgCl.

În acest caz, criteriul Levich este respectat, coeficienții de corelație ai ecuațiilor de regresie liniară confirmând difuzia drept etapa determinantă de viteză. Densitatea de curent limită cea mai mică este înregistrată pentru concentrațiile maxime de acid sulfuric.

În figura 6 sunt reprezentate voltamogramele ciclice corespunzătoare dizolvării electrodului disc de cupru staționar în soluții de electroliți conținând 0,6 M CuSO_4 și concentrații de acid sulfuric variind de la 0 la 1,85 M H_2SO_4 .

Se observă că prezența acidului sulfuric în concentrație mărită conduce la o îngustare a domeniului activ, dar și la o creștere a intensității peak-ului anodic, care este cu atât mai mare cu cât concentrația de acid sulfuric este mai mare.

După verificarea datelor experimentale conform criteriului Levich, confirmând difuzia ionilor de cupru ca etapă determinantă de viteză a procesului de dizolvare anodică, se poate determina viteza de dizolvare a cuprului cu ajutorul densității de curent limită (i_{lim}), cu ajutorul ecuației:

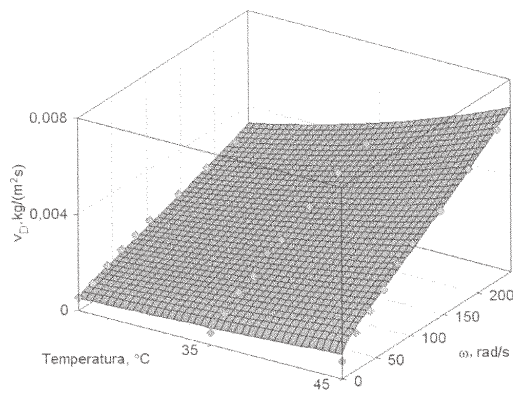
$$v_D = \frac{i_{\text{lim}} \cdot A_{\text{Cu}^{2+}}}{n \cdot F} \quad (2)$$

unde $A_{\text{Cu}^{2+}}$ reprezintă masa atomică a cuprului.

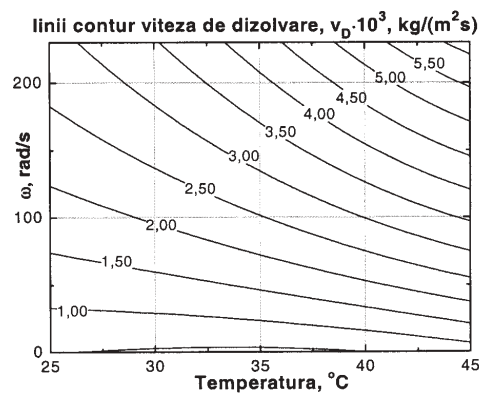
Pe baza unui software de modelare matematică și prelucrare grafică, s-a reprezentat viteza de dizolvare în funcție de temperatură și viteza unghiulară a electrodului disc obținându-se o suprafață (fig. 7a.) careia îi corespunde ecuația de corelație (3)

$$\ln v_D = -8,5085 + 0,0364 \cdot t + 0,119 \cdot \omega^{0,5} \quad (3)$$

având un coeficient de corelație, R^2 , de 0,9885. Această ecuație este valabilă în domeniul vitezei de rotație de la 0 la 2200 rot/min, respectiv al temperaturii de la 25 la 45°C, pentru soluția 0,075M CuSO_4 + 1,75M H_2SO_4 . De asemenea, s-au trasat și liniile de contur corespunzătoare vitezelor de dizolvare în funcție de viteza unghiulară și temperatură (fig. 7b.).

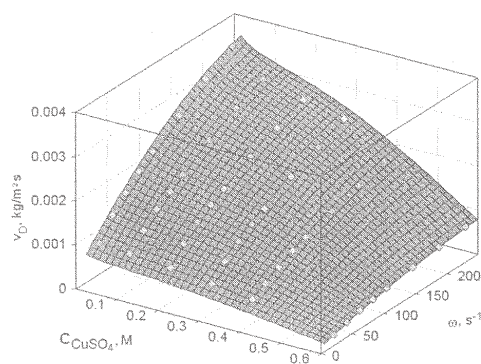


(a)

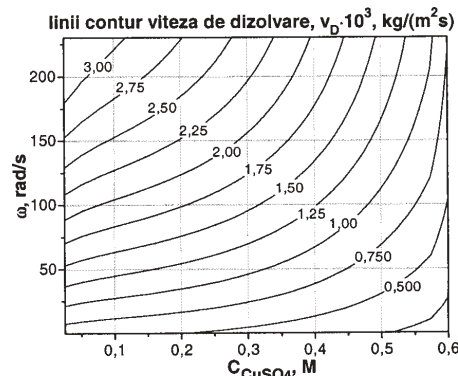


(b)

Fig. 7. Suprafața de răspuns (a) și liniile de contur (b) ale vitezei de dizolvare, în funcție de viteza unghiulară și temperatura soluției folosind ca electrolit soluția 0,075 M CuSO_4 + 1,7 M H_2SO_4



(a)



(b)

Fig. 8. Suprafața de răspuns (a) și liniile de contur (b) ale vitezei de dizolvare, în funcție de viteza unghiulară și concentrația de sulfat de cupru folosind o concentrație constantă a acidului sulfuric 1,85M H_2SO_4 , la 25°C

Conform suprafeței spațiale, viteza de dizolvare la o anumită temperatură crește liniar cu viteza unghiulară și, similar, la o viteză unghiulară considerată, viteza de dizolvare a cuprului crește liniar cu temperatura. Funcția $v_D = f(\omega, t)$ estimată prin ecuația (3) este de tip exponențial, viteze de dizolvare mai mari de 0,005 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ fiind obținute la turații mai mari de 1600 rot/min și temperaturi mai mari de 45 °C și, respectiv, la temperaturi mai mari de 37°C și turații mai mari de 2200 rot/min. Acest fapt este explicat prin scăderea puternică a grosimii stratului limită de difuzie cu creșterea vitezei unghiulare, precum și prin intensificarea cineticii dizolvării cuprului datorate creșterii temperaturii, fiind facilitat transportul ionilor de cupru de la interfața electrod-soluție către volumul de soluție.

Reprezentând viteza de dizolvare a cuprului în funcție de viteza de rotație și concentrația CuSO_4 -s-a obținut o altă suprafață (fig. 8a.) căreia îi corespunde următoarea ecuație de corelație:

$$\ln v_D = 5,58 + 1,256 / \ln C_{\text{CuSO}_4} + 1,51 \cdot e^{-C_{\text{CuSO}_4}} + 0,011 \cdot \omega + 0,05 \cdot \omega^{0,5} \ln \omega \quad (4)$$

având un coeficient de corelație, R^2 , de 0,99293. Această ecuație este valabilă în domeniul vitezei de rotație de la 0 la 2200 rot/min, respectiv concentrații molare de sulfat de cupru de la 0,025 la 0,6 M utilizând acidul sulfuric în concentrație constantă, 1,85 M H_2SO_4 , la 25 °C. De asemenea, s-au trasat și liniile de contur corespunzătoare vitezelor de dizolvare în funcție de viteza unghiulară și concentrația CuSO_4 (fig. 8b.).

Dependența dintre viteza de dizolvare și concentrația sulfatului de cupru la dizolvarea cuprului în soluții apoase de sulfat de cupru și acid sulfuric la o anumită viteză de

rotație este caracterizată de creșterea vitezei de dizolvare a cuprului cu scăderea concentrației de sulfat de cupru. De această dată, creșterea concentrației de sulfat de cupru provoacă scăderea forței motrice a procesului de dizolvare a cuprului, observându-se pe diagrama liniilor de contur faptul că aceeași viteză de dizolvare a cuprului se obține la concentrații de sulfat de cupru și viteze unghiulare mici, dar și la concentrații de sulfat de cupru și viteze unghiulare mari, ceea ce înseamnă că scăderea forței motoare a procesului de dizolvare a cuprului în soluții concentrate de sulfat de cupru este compensată de creșterea vitezei unghiulare și, deci, de scăderea grosimii stratului limită de difuzie. De exemplu, o viteză de 0,00075 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ este obținută atât la dizolvarea cuprului în soluții apoase de 0,1 M CuSO_4 + 1,85 M H_2SO_4 la 100 rot/min¹, cât și la dizolvarea cuprului în soluții apoase de 0,6 M CuSO_4 + 1,85 M H_2SO_4 la 2000 rot/min.

Reprezentând viteza de dizolvare a cuprului în funcție de viteza de rotație și concentrația H_2SO_4 -s-a obținut o suprafață (fig. 9a.) căreia îi corespunde următoarea ecuație de corelație:

$$\ln v_D = -8,754 - 0,344 \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^2 + 0,00076 (\ln \omega)^2 + 0,523 \cdot \ln \omega \quad (5)$$

având un coeficient de corelație, R^2 , de 0,98383. Această ecuație este valabilă în domeniul vitezei de rotație de la 0 la 2200 rot/min, respectiv concentrații molare de acid sulfuric de la 0,05 la 1,85 M utilizând 0,6 M H_2SO_4 la 25°C. De asemenea, s-au trasat și liniile de contur corespunzătoare vitezelor de dizolvare în funcție de viteza unghiulară și concentrația H_2SO_4 (fig. 9b.).

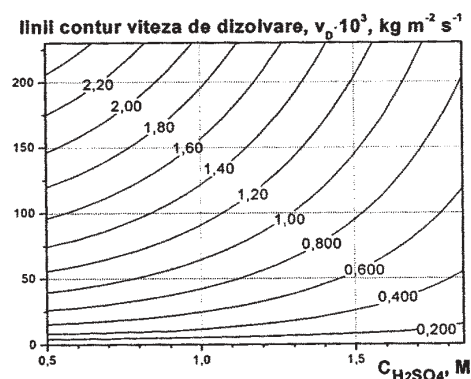
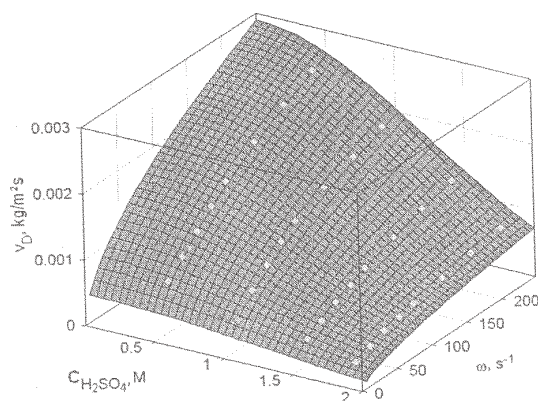


Fig. 9. Suprafața de răspuns (a) și liniile de contur (b) ale vitezei de dizolvare, în funcție de viteza unghiulară și concentrația de acid sulfuric folosind o concentrație constantă a sulfatului de cupru, 0,6 M CuSO_4 , la 25°C

Utilizând aceleași concentrații de sulfat de cupru și variind concentrația de acid sulfuric din soluția de electrolizi, viteza de dizolvare a cuprului scade puțin cu creșterea concentrației de acid sulfuric la viteze de rotație relativ mici. La turații de 2200 rot/min se poate observa o scădere destul de rapidă a vitezei de dizolvare a cuprului cu concentrația de acid sulfuric. Influența contradictorie a creșterii concentrației de acid sulfuric asupra vitezei de dizolvare a cuprului poate fi pusă pe seama scăderii ponderii transferului ionilor de cupru prin migrație și participarea aproape exclusivă a protonilor la transferul sarcinilor electrice în soluție, de la anod către catod.

Concluzii

În această lucrare s-a studiat dizolvarea anodică a cuprului în soluții de sulfat de cupru și acid sulfuric prin metoda voltametriei potențiodinamice, utilizând un electrod disc rotitor. S-a arătat faptul că pe ramurile anodice ale voltamogramelor liniare și ciclice măsurate, corespunzătoare sistemului electrochimic disc rotativ de cupru și soluții apoase de sulfat de cupru și acid sulfuric, apar un peak și un curent limită. Pe baza valorilor curentului limită, din analize de tip Levich, s-a evidențiat faptul că difuzia este etapa determinantă de viteză în domeniul pasiv. De asemenea, s-a determinat distribuția vitezei de dizolvare a cuprului cu turația și concentrația de CuSO_4 , respectiv, concentrația de H_2SO_4 în condiții favorabile lustruirii electrochimice, folosindu-se concentrații ridicate de CuSO_4 (0,6 M), respectiv, de H_2SO_4 (1,85 M).

Pe baza curenților limită determinați experimental s-au reprezentat suprafețele spațiale și liniile de contur ale vitezei de dizolvare și s-au stabilit trei ecuații de corelație cu ajutorul cărora se poate determina viteza de dizolvare pentru domeniile specificate ale turației, temperaturii, concentrației de CuSO_4 și, respectiv, de H_2SO_4 .

Bibliografie

1. LANDOLT, D., *Electrochim. Acta*, **32**, 1987, p. 1
2. DU, B., SUNI, I.L., *J. Electrochem. Soc.*, **151**, nr. 6, 2004, p. C375
3. DETTNER, P., *Electrolytic and Chemical Polishing of Metals*, Ordentlich, Tel Aviv, 1987
4. EDWARDS, J., *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 1953, p. 189C
5. KOJIMA, K., TOBIAS, C. W., *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1973, p. 1202
6. GLARUM, S. H., MARSHALL, J. H., *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1985, p. 2878
7. GRIMM, R. D., WEST, A. C., LANDOLT D., *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1992, p.1622
8. VIDAL, R., WEST, A. C., *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1995, p. 2682
9. DU, B., SUNI, I.L., *J. Appl. Electrochem.*, **34**, 2004, p. 1215
10. SECULA, M.S., CREȚESCU, I., PETRESCU, S., *Bul. I.P. Iași*, Tom. L (LIV), Fasc. 1-2, *Chimie și Inginerie Chimică*, 2004, p. 33
11. WAGNER, C., *J. Electrochem. Soc.*, **101**, 1954, p. 225
12. LEVICH, G., *Physicochemical Hydrodynamics*, Englewood Cliffs, NJ, 1962
13. HOAR, T. P., *Modern Aspects of Electrochemistry*, **2**, Butterworths, Washington DC, 1959, p. 262
14. SUTIMAN, D., CĂILEAN, A., CHIPER, C., NEMȚOI, GH., *ROCA*, I., *Rev. Chim. (București)*, **54**, nr.7, 2003, p.5
15. KINOSHITA, K., LANDOLT, D., MULLER, R.H., TOBIAS, C.W., *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1970, p. 1246
16. SUTIMAN, D., CREȚESCU, I., NEMȚOI, GH., *Rev. Chim. (București)*, **50**, nr.10, 1999, p.766
17. VIDAL, R., WEST, A.C., *Electrochim. Acta*, **41**, 1996, p. 2417.
18. KONISHI, Y., NAKAMURA, Y., FUKUNAKA, Y., TSUKADA, K., HANASAKI, K., *Electrochim. Acta*, **48**, 2003, p. 2615
19. NEMȚOI, GH., CUCIUREAN, D., I., *Rev. Chim. (București)*, **53**, nr.7, 2002, p. 146
20. NEMȚOI, GH., *Annals of West University of Timișoara*, **12**, 2003, p. 609

Întrată în redacție: 17.04.2007

