

## ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ПРОЦЕССОВ АНОДНОЙ И КАТОДНОЙ ИНТЕРКАЛЯЦИИ

*Ключевые слова:* электрохимический экспресс-анализ, интеркаляция, хронопотенциометрия, анодные процессы, численные модели.

*В работе рассматривается возможность формирования единого подхода к процессам, протекающим при анодной и катодной поляризации с образованием твердофазных продуктов на основе представлений об интеркаляции компонентов электролита в ионную решетку сплава. Показано, что выбор добавок, в присутствии которых формируются составочувствительные анодные и катодные хронопотенциограммы, целесообразно проводить по критерию минимальной разности энергии ВЗМО молекулы или иона добавки и потенциала ионизации определяемого металла.*

*Keywords:* electrochemical express-analysis, intercalation, chronopotentiometry, anodic processes, numerical models.

*The features of formation common model of cathode and anodic processes with solid phase products is considered. The base of this model is intercalation process of electrolyte components in ionic lattice of alloy. It was showed, that minimum difference between energy of highest occupied level of molecule or ion and ionization potential of metal may be a criterion of additivity choice*

### Введение

Электрохимический экспресс-анализ сплавов различной природы и назначения является перспективным направлением развития и совершенствования системы аналитического обеспечения научных и производственных задач. Выбор условий проведения процесса, т.е. состава электролита, режима поляризации и конструкции электрохимической ячейки позволяют разрабатывать методики качественной идентификации и количественного определения сплавов меди [1], золота [2], кремния [3], марганца [4], хрома [5], углерода [6]. Развитие методов электрохимического экспресс-анализа (ЭЭА) выдвигает задачи исследования процессов, лежащих в его основе. Во многих методиках ЭЭА используются процессы, протекающие при анодной и катодной поляризации с образованием твердофазных продуктов. В настоящей работе рассматривается возможность формирования единого подхода к этим процессам.

### Экспериментальная часть

Анализируемые зависимости получали методом импульсной хронопотенциометрии в датчике прижимной конструкции [7] с помощью микропроцессорного импульсного гальваностата.

Метод анодной импульсной хронопотенциометрии заключается в анализе зависимости потенциала от времени при поляризации электрода импульсами тока равномерно возрастающей амплитуды.

Получаемая зависимость потенциала от времени представляет собой совокупность постоянно-токовых хронопотенциограмм и кривых спада потенциала после отключения тока. Эти зависимости имеют стационарные участки медленного изменения потенциала, которые являются оценками мгновенного потенциала под током и мгновенного равновесного потенциала. Разность этих величин представляет собой оценку мгновенной поляризации. Если проводить обработку получаемых числовых массивов в дифференциальной форме, исключая

шей систематические ошибки, приближение измеряемых равновесного потенциала и поляризации будет приближаться к истинным значениям. При этом возможно разделение вкладов изменения равновесного потенциала, возникающего при протекающей электродной реакции и поляризации процесса.

Для оценки равновесного потенциала нами использовалось значение потенциала в момент окончания паузы,  $E_{г}$ , называемое в дальнейшем – мгновенный бестоковый потенциал (МБП).

Зависимость МБП – количество электричества (номер импульса) является весьма информативной характеристикой изучаемого процесса, которую можно использовать и в количественном анализе.

В работе использовали эталонные образцы железо-марганцевых, железо-молибденовых и железо-углеродных сплавов.

Для исследований железо-марганцевых сплавов использовали электролит на основе 3М гидроксида натрия, концентрация добавок составляла 0,02 М. Для железо-молибденовых, - 5 М гидроксид натрия, добавки на уровне 0,02 М. Для железоуглеродных сплавов 0,2 М гидроксид натрия с 0,01 М боргидридом натрия.

Анализ зависимостей МБП – количество электричества для процессов с образованием твердофазных продуктов [8] показывает, что многие параметры анализируемых зависимостей существенно коррелируют с первичными свойствами металлов и сплавов, - энергией связи металла, оцениваемую по энтальпии сублимации; наибольший параметр элементарной ячейки; ионным потенциалом как основной составляющей энергии сольватации; константа кислотности соответствующих кислотно-основных пар, выражающие роль вторичных реакций в процессах анодного окисления. Эти корреляционные связи, а также особенности строения твердофазных продуктов электрохимического окисления позволяют предположить единый механизм анодных и катодных процессов с образованием твердо-

фазных соединений, основанный на модели интеркаляционного процесса.

Согласно этой модели электродный процесс состоит из следующих стадий:

Образование ионного остова, т. е. кристаллической решетки металла с пониженной для анодного процесса и повышенной для катодного электронной плотностью свободных электронов. Эту стадию позволяет выделить значительно большая подвижность электронных носителей по сравнению с ионами.

Внедрение в ионную решетку молекул воды, ионов электролита и молекул имеющихся в растворе органических соединений с образованием первичной гидрато-оксидной структуры.

Взаимодействие внедренных частиц с ионами металла в узлах ионной решетки, рассматриваемое как твердофазные квазихимические реакции, результатом которых для анодных процессов может быть:

полная сольватация узла и переход его в раствор (активное анодное растворение);

образование и рост пассивирующей гидроксидной или солевой пленки;

трансформация пленки в оксидную.

Для катодных процессов интеркаляция приводит к образованию соединений переменного состава (например, процессы наводороживания).

Процессы анодного внедрения и последующие квазихимические реакции определяют количественные особенности поведения хронопотенциограмм.

Обобщенная математическая модель зависимости МБП от количества электричества (количества импульсов) основывается на уравнении Арманда для интеркаляционного электрода:

$$E(x) = A + B(x) + C \ln \frac{x}{D-x}, \quad (1)$$

где  $B(x)$  – функция, описывающая взаимодействия интеркалированных частиц,  $D$  – количество вакантных для внедрения позиций.

Для анодного окисления это уравнение должно быть модифицировано :

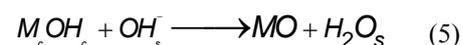
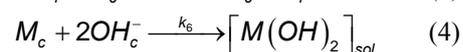
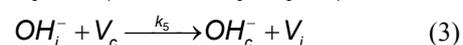
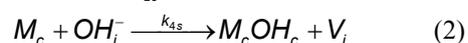
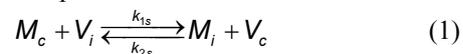
$$E(I) = A + BI^m + C \log \left( \frac{D}{QI^n + P} \right) \quad (2)$$

и может рассматриваться как обобщенное уравнение бестоковой части импульсной хронопотенциограммы. В таком варианте функция взаимодействия интеркалированных частиц аппроксимируется степенной функцией, знак степени которой ( $m$ ) показывает преобладающий вид взаимодействий, - положительный – отталкивание между интеркалированными частицами, отрицательный – деформация структуры основы. Учитывая, что в процессах интеркаляции в ионный остов может меняться количество вакантных для внедрения позиций и применяя снова степенную аппроксимацию для соответствующей зависимости, после деления числителя и знаменателя подлогарифмического выражения на  $I$ , получаем приведенную форму. Если для анодной интеркаляции не меняется количество позиций для внедрения,  $n \leq 0$ ,  $P \leq 0$ ; в пределе при малом  $P$  и  $n$ , стремящемся к  $-1$ , получаем уравнение Нернста для электрода 1

рода. При  $n \geq 0$  и  $P \geq 0$  количество вакансий увеличивается быстрее, чем происходит их заполнение. Параметр  $C$  является обычным предлогарифмическим множителем  $0,059/z$ .

В рассматриваемых процессах можно выделить две подсистемы металла, подвергающегося анодной поляризации: поверхность, включающую несколько атомных монослоев и прилегающий к ней объем металла, в котором распространяется процесс за время его протекания. Поверхность является открытой системой, в которую входят потоки компонентов электролита и вакансий из объема, из нее выходят потоки интеркалированных частиц, диффундирующих далее в объем. В поверхностном слое происходят процессы взаимодействия внедренных частиц друг с другом и компонентами ионного остова (вакансиями и узлами), которые можно представить схемой квазихимических реакций. Размеры поверхностного слоя позволяют считать его реактором идеального смешения, в связи с чем математическая модель поверхностного слоя представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений, следующих из выражений закона действия масс для каждой квазихимической реакции с учетом потоков гидроксид-ионов из объема электрода и электролита. Выходной функцией модели будет зависимость потенциала от времени, состоящая из равновесного потенциала и поляризации как функции концентраций частиц, определяющих анодный процесс.

Схему взаимодействий в рассматриваемом процессе можно представить как:



где реакция (1) выражает переход иона металла из узла ионной решетки ( $M_c$ ) в междуузлия ( $M_i$ ) и соответствующую обратную реакцию. Уравнение (2) соответствует процессу образования ассоциата гидроксид-иона с узлом ионной решетки ( $M_c OH_c$ ). Уравнение (3) выражает переход гидроксид-иона из междуузлия ( $OH_i^-$ ) в вакансию ионной решетки ( $OH_c^-$ ). В результате этого процесса становится возможным переход комплексного иона в раствор. Перенос протона, приводящий к образованию оксидной пленки, выражается уравнением(5). Потенциал электрода может при этом определяться:

процессом внедрения гидроксид-ионов в ионную решетку, что приводит к форме уравнения для МБП:

$$E = A + B[OH_i^-]^m + C \ln \frac{[OH_i^-]}{VS - [M_i] - [OH_i^-]} \quad (6)$$

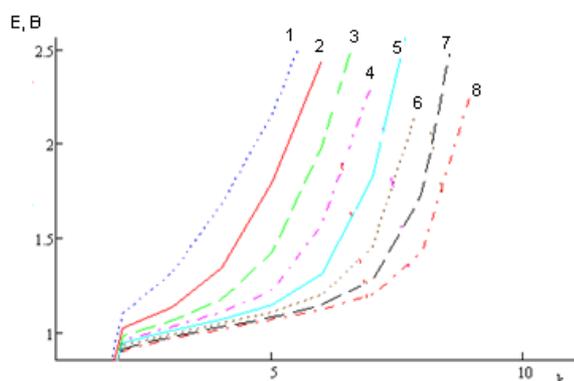
процессом переноса протона

$$E = A_1 + B_1[M_c OH_c]^{m_1} - C_1 \ln \frac{[M_c OH_c]}{MCS_0 - [M_c OH_c]} \quad (7)$$

процессом перехода в раствор в виде комплексных ионов

$$E = A_2 + C_2 \ln(c_0 + [M(OH)_2]_{sol}) \quad (8)$$

Потенциалоопределяющие процессы (6) и (7) по смыслу должны следовать друг за другом. Нернстовская зависимость (8) реализуется, по видимому при условии достаточно большой константы скорости перехода комплексных ионов в раствор и существенно больших токов обмена этой редокс-пары.



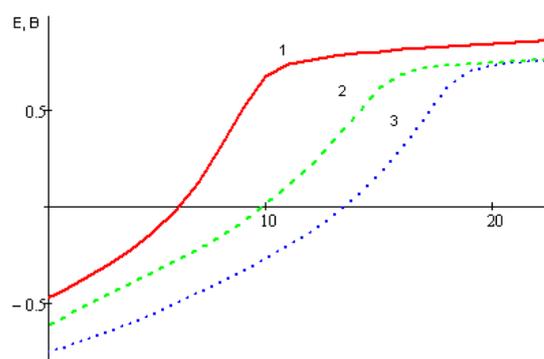
**Рис. 1 – Расчетные зависимости МБП, полученные при соотношении констант связывания компонентами 50. Приведенные зависимости получены при разном соотношении вакансий обоих компонентов: 1 – 1/9; 2 – 2/8; 3 – 3/7; 4 – 4/6; 5 – 5/5; 6 – 6/4; 7 – 7/3; 8 – 8/2**

В случае многокомпонентного сплава система реакций (1)-(5) должна быть дополнена аналогичными реакциями для остальных компонентов сплава с соответствующими константами скорости. Исследование решений системы кинетических уравнений для схемы реакций (1)-(5) показывает, что вид получаемой зависимости МБП определяется в основном соотношением величин констант связывания гидроксид-ионов компонентами сплава. Если этот параметр для компонента, заполняющегося первым, больше, чем для второго, на хронопотенциограмме появляется участок медленного изменения потенциала, соответствующий связыванию гидроксид-ионов более электроотрицательным компонентом (рис. 1).

Таким образом, для получения хронопотенциограмм сплавов с отчетливо выраженной связью их формы с составом в электролите необходимо присутствие анионной или молекулярной формы, селективно связывающейся с более электроотрицательным компонентом. По смыслу рассматриваемой проблемы константа квазихимической реакции связывания будет коррелировать с обобщенными кислотно-основными свойствами катиона металла и внедряемой частицы.

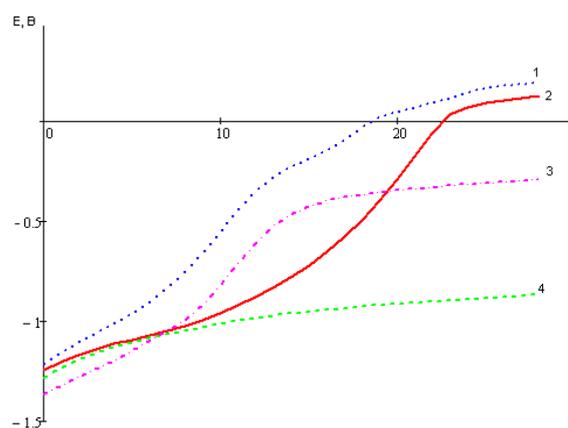
Согласно теории ЖМКО [9] с катионам металлов, являющимся жесткими кислотами ( $Ti^{4+}$ ,  $MoO^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ), координируются жесткие основания (амины, сульфат-, нитрат-, перхлорат-анионы). Промежуточные по силе кислоты ( $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) координируются с промежуточными основаниями (нитрит, анилин, пиридин). Следует, однако, отметить, что существуют определенные трудности в идентифи-

кации ионов в образующейся на начальных этапах окисления ионной решетке.



**Рис. 2 – Зависимости МБП для марганцевых сплавов с содержанием марганца: 1 – 1,41%, 2 – 8,7%, 3 – 14,21%**

Количественной оценкой жесткости катионов металлов-кислот по отношению к анионам-основаниям может служить величина разности потенциала ионизации металла с энергией высшей занятой молекулярной орбитали аниона. Последнюю величину рассчитывали полуэмпирическим методом Хартри-Фока, реализованном в программе HyperChem. Результаты расчетов (табл. 1) показывают, что в ряду рассмотренных анионов и молекул наибольшим соответствием титану обладает водород, что согласуется с хорошо известными для титана свойствами наводороживания. Марганцу и молибдену в наибольшей степени соответствует фенол, для углерода при анодной поляризации железоуглеродных сплавов наибольшим соответствием будет обладать нитрит-ион. Для катодной поляризации (табл. 2) углерод обладает наибольшим сродством с боргидрид-ионом.



**Рис. 3 – МБП железомолибденовых сплавов с содержанием молибдена (%): 1 – 14, 2 – 28, 3 – 7, 4 – 100**

Для проверки полученных прогнозов были получены анодные импульсные хронопотенциограммы марганцевых и молибденовых сплавов, а также сплавов железо-углерод.

В присутствии в электролите фенола МБП марганца располагается в области потенциалов, соответствующей начальному окислению марганца до гидроксида, а затем до оксида и гидроксоксида

(рис. 2). В этом случае, вероятно, имеет место образование смешанных гидроксооксидов железа-марганца. На анодных зависимостях МБП имеется тенденция к увеличению длины первого участка задержки потенциала с увеличением содержания марганца.

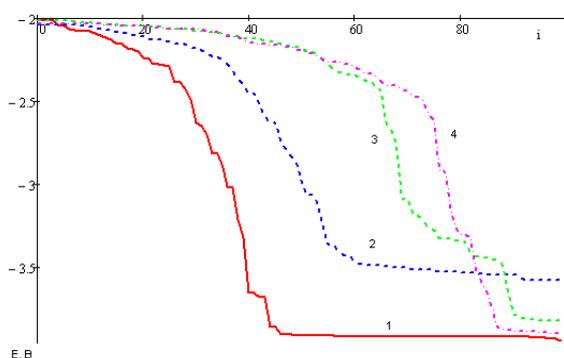


Рис. 4 – МБП железоуглеродных сплавов с содержанием углерода (%): 1 – 0,11; 2 – 0,18; 3 – 0,34; 4 – 0,48

Обработка зависимостей МБП марганца в соответствие с уравнением (2) методами нелинейной регрессии дает значения параметра  $P$  уравнения, которые, будучи положительными, линейно зависят от содержания марганца. Это означает, что в анодном процессе количество вакансий быстро растет и коррелирует с содержанием марганца. Апробация других добавок в электролит (этанол, хлорид-ионы) показывает, что именно фенол обеспечивает закономерное изменение формы хронопотенциограмм с содержанием марганца.

Таблица 1 - Разность энергии ВЗМО и второго потенциала ионизации для некоторых металлов и анионов

Металл		марганец	углерод	молибден
Анион	Потенциал ионизации	15,64	11,26	16,16
	Энергия ВЗМО			
перхлорат	-14,55	1,09	-3,29	1,61
мочевина	-13,23	2,41	-1,97	2,93
фенол	-14,91	0,73	-3,65	1,25
нитрит	-11,37	4,27	-0,11	4,79
гидроксид	-14,8	0,84	-3,54	1,36
сульфат	-14,74	0,9	-3,48	1,42
глицин	-12,82	2,82	-1,56	3,34
борат	-14,69	0,95	-3,43	1,47
метиламин	-13,23	2,41	-1,97	2,93

Аналогичные закономерности наблюдаются для хронопотенциограмм молибденсодержащих сплавов в электролите, содержащем фенол. На зависимостях МБП (рис. 3) наблюдается два участка задержки потенциала, первая из которых соответствует окислению молибдена до оксида молибдена (IV). Длина этого участка увеличивается с увеличением содержания молибдена

Таблица 2 – Разность потенциала ионизации и энергии ВЗМО для внедряемых молекул и ионов и частицы С

Внедряемая частица	Энергия ВЗМО	Разность энергии ВЗМО с потенциалом ионизации $C^-$
$Li^+$	5,39	-6,01
$CH_3^+$	9,84	-1,56
$BH_4^-$	11,41	0,01
$CO(NH_2)_2$	14,01	2,61
$CS(NH_2)_2$	11,1	-0,3
$CH_3CN$	12,12	0,72
$H$	13,6	2,2

В случае электролита с боргидрид-ионами наблюдается закономерное изменение длины участка задержки потенциала с увеличением содержания углерода в железоуглеродных сплавах (рис. 4).

### Выводы

- интеркаляционная модель анодных и катодных процессов с образованием твердофазных процессов имеет определенные перспективы для прогнозирования и анализа их протекания;
- выбор добавок, в присутствии которых формируются составочувствительные анодные и катодные хронопотенциограммы, целесообразно проводить по критерию минимальной разности энергии ВЗМО молекулы или иона добавки и потенциала ионизации определяемого металла.

### Литература

1. М.С. Липкин, А.В. Скориков, В.Г. Шишка, С.А. Пожидаева, Т.В. Липкина, И.В. Миргородский, Т.А. Резникова: Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки, Спец. вып. : Актуальные проблемы машиностроения, 35-39 (2006).
2. М.С. Липкин, Т.В. Липкина Д.А. Онышко, С.А. Пожидаева, В.Г. Шишка: Контроль. Диагностика, 10, 76, 43-46 (2004).
3. И.В. Селевцова, В.Г. Шишка, С.А. Пожидаева, Т.В. Липкина, В.М. Липкин: Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион.

- Техн. науки, Спецвып.: Актуальные проблемы машиностроения, 27-31 (2009).
4. И.В. Селевцова, В.Г. Шишка, С.А. Пожидаева, Т.В. Липкина, В.М. Липкин: Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки, Спецвып.: Актуальные проблемы машиностроения, 35-39 (2009).
  5. А.В. Седов, М.С. Липкин, Д.А. Онышко, С.М. Липкин. Мехатроника и робототехника. Современное состояние и тенденции развития (г. Новочеркасск, 20-24 сент. 2010 г.). ЛИК, Новочеркасск, 2010, сб. тез. и статей Всерос. конф. с элементами науч. школы для молодежи, 88-93.
  6. М.С. Липкин, С.В. Кучеренко, Т.В. Липкина, С.А. Пожидаева, В.Г. Шишка: Контроль. Диагностика, 5, 56-58 (2008).
  7. Пат. 74713 Рос. Федерация (2008).
  8. М.С. Липкин В.Г. Шишка С.А. Пожидаева: Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки, Спец. вып. : Актуальные проблемы машиностроения, 25-32 (2011).
  9. А.Д. Гарновский, О.А. Осипов, С.Б. Булгаревич: Успехи химии, ХЛІ, 4, 648-678 (1972).

---

© М. С. Липкин – канд. хим. наук, доц. каф. экологии, технологии электрохимических производств и ресурсосбережения Южно-Российского госуд. технич. ун-та (Новочеркасский политехнический институт), lipkin@yandex.ru.