

УДК 620.193.013

Я. В. Ившин

ВЗАИМНОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ КАТОДНЫХ ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКИХ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СКОРОСТИ РАЗВЕРТКИ ПОТЕНЦИАЛА ЭЛЕКТРОДА

Ключевые слова: преобразование потенциодинамических поляризационных кривых, скорость контактного обмена.

Показана возможность преобразование потенциодинамических поляризационных катодных кривых, снятых при различной скорости развертки потенциала, применительно определения скорости контактного обмена.

Keywords: transformation of potentiodynamic curve, rate of contact exchange.

The paper shows the transformation of potentiodynamic polarizing cathodic curves for determining the rate of contact exchange.

Среди наиболее часто встречающихся процессов, сопутствующих электрохимическому восстановлению ионов осаждаемого металла покрытия на катоде, следует отметить выделение водорода и растворение металла основы. Особенно велика роль сопутствующих реакций при осаждении металлов на более электрохимически активную основу, где имеет место сопряженное растворение металла основы. При этом ионы более электрохимически благородного металла покрытия выступают в роли окислителя атомов более активного металла основы. Этот процесс известен как контактный обмен (цементация) металлов. Скорость процесса контактного обмена определяется реакциями растворения металла основы и восстановления ионов осаждаемого металла, присутствующих в электролите. Кинетика процесса контактного обмена изучается различными методами, среди которых можно выделить гравиметрический метод; метод измерения концентрации реагирующих металлов; метод короткого замыкания пары металлов; метод поляризационных диаграмм.

Метод поляризационных диаграмм заключается в построении поляризационных диаграмм по известным катодным и анодным кривым. Катодная поляризационная кривая снимается в исследуемом электролите, а анодная кривая металла - основы в аналогичном по составу растворе, но не содержащем ионов осаждающегося металла. Сопоставляя поляризационную диаграмму с хронопотенциограммами реального процесса, при условии, что вся поверхность образца активна и эквипотенциальна, можно найти изменение параметров процесса контактного обмена от его продолжительности. При условии отсутствия побочных реакций и допущении, что сумма долей площадей, на которых протекают катодная и анодная реакции, постоянна и равна единице, можно определить ток контактного обмена [1,2].

Преимуществами рассматриваемого метода являются хорошая воспроизводимость результатов,

возможность исследования контактного обмена на различных его стадиях, а при соответствующем аппаратном оформлении - и на начальных стадиях малой длительности, что особенно важно для условий гальванотехники. Для получения точных результатов поляризационные кривые желательно снимать в направлении и со скоростью протекания реального процесса контактного обмена [3,4].

В подавляющем большинстве случаев, скорость изменения потенциала электрода, на котором происходит процесс контактного обмена, изменяется во времени в очень широких пределах. Однако, обычно, чаще всего, при использовании метода поляризационных диаграмм используют одну катодную потенциодинамическую поляризационную кривую, снятую при некой скорости развертки потенциала. Поэтому, было бы целесообразно иметь возможность взаимного преобразования поляризационных кривых, снятых при различных скоростях развертки потенциала. В работе сделана попытка осуществления такого преобразования математическим методом.

Сущность потенциодинамического метода или хроновольтамперометрии при линейно возрастающем потенциале состоит в регистрации кривых ток-потенциал. Количественное описание таких кривых базируется на решении соответствующих краевых задач диффузии, в которых одно из граничных условий, устанавливающих величину концентрации на поверхности электрода, заменяется условием ее непрерывного изменения [5,6]. Для обратимого процесса это условие обычно записывается следующим образом:

$$C_0 / C_R = \Theta e^{-at}, \quad (1)$$

где

$$\Theta = \exp(nF\Delta E/RT), \\ a = nFv/RT. \quad (2)$$

Если потенциал электрода изменяется по линейному закону

$$E = E_t - vt, \quad (3)$$

где v - скорость развертки потенциала поляризации,

E_t - начальный потенциал, с которого начинается поляризация. Решение этой задачи приводит к уже рассмотренным соотношениям, которые для окислительно-восстановительного процесса приобретают вид:

$$j_0(0, t) = C_0^0 - \frac{1}{(\pi D_0)^{1/2}} \int_0^t \frac{f(\vartheta) d\vartheta}{(t - \vartheta)^{1/2}}, \quad (4)$$

$$C_R(0, t) = \frac{1}{(\pi D_0)^{1/2}} \int_0^t \frac{f(\vartheta) d\vartheta}{(t - \vartheta)^{1/2}}. \quad (5)$$

Для нахождения силы тока следует объединить последние два уравнения с условиями (1) и (2). Можно показать, что конечный результат имеет вид:

$$i = nFC_0^0(\pi D_0 a)^{1/2} \chi(at), \quad (6)$$

где $\chi(at)$ выражается через потенциал полувольты

$$\chi(at) = \frac{1}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k+1} k^{1/2} \exp \left[-\frac{knF}{RT} (E - E_{1/2}) \right]. \quad (7)$$

Зависимость функции $\chi(at)$ от потенциала представляет собой кривую с экстремумом, благодаря чему хроновольтамперограммы также имеют максимумы, которые являются характеристической величиной метода. Плотность тока максимума при стандартной температуре 25°C описывается уравнением

$$i_{\max} = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} D_0^{1/2} v^{1/2} C_0^0. \quad (8)$$

Для случая обратимого восстановления металла на твердом электроде аналогичное выражение можно записать следующим образом:

$$i = \frac{2(nF)^{3/2}}{(\pi RT)^{1/2}} D_0^{1/2} C_0^0 v^{1/2} \varphi(at), \quad (9)$$

$$\varphi(at) = \exp(-at) \operatorname{Erfi} i(at)^{1/2}. \quad (10)$$

Здесь $\operatorname{Erfi}(at)^{1/2}$ представляет собой интеграл вероятности мнимого аргумента.

Вид регистрируемых потенциодинамических кривых определяется, как и в предыдущем случае, свойствами функции $\varphi(at)$, имеющей максимум, величина которого дается уравнением, отличающимся от выражения (8) только численным коэффициентом

$$i_{\max} = 3,67 \cdot 10^5 n^{3/2} D_0^{1/2} v^{1/2} C_0^0. \quad (11)$$

При протекании на электроде необратимого процесса зависимость плотности тока от потенциала описывается уравнениями:

$$i = nFC_0^0(\pi D_0 b)^{1/2} \chi(bt), \quad (12)$$

$$b = \alpha n_a F v / RT, \quad (13)$$

$$\chi(bt) = \pi^{-1/2} \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k+1} \frac{\pi^{k/2}}{\sqrt{k-1}} \times \exp \left[-\frac{k\alpha n_a F}{RT} \left(E - E^0 + \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \frac{(D_0 b)^{1/2}}{k_s} \right) \right] \quad (14)$$

Плотность тока в максимуме в рассматриваемом случае дается выражением

$$i_{\max} = 3,00 \cdot 10^5 n(\alpha n_a)^{1/2} D_0^{1/2} v^{1/2} C_0^0. \quad (15)$$

Для установления механизма электродного процесса существенным является определение валентности перехода, которая отличается от валентности суммарной электрохимической

реакции. Эта величина входит в виде произведения αn_a в выражение (15).

Величина пика тока при линейной развертке потенциала прямо пропорциональна корню квадратному из скорости развертки потенциала v . Из анализа (8) и (9) можно заключить

$$j_1 / j = (v_1 / v)^{0.5}. \quad (16)$$

С другой стороны, при потенциалах более отрицательных, чем потенциал пика, плотность тока описывается уравнением [61]

$$i = KnFC_i D_i^{1/2} v^{1/2} (E - E_{\max})^{-1/2}. \quad (17)$$

Откуда следует, что для поляризационных кривых, снятых со скоростями v_1 и v , можно расчетным путем построить вольтамперограмму, соответствующую любой скорости развертки потенциала v согласно уравнению

$$j = j_1 (v / v_1)^{0.5}. \quad (18)$$

Проверим справедливость использования этого соотношения на примере катодного выделения меди из сернокислого электролита, экспериментальные результаты взяты из [7].

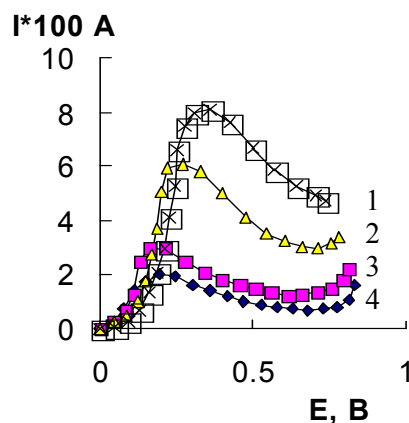
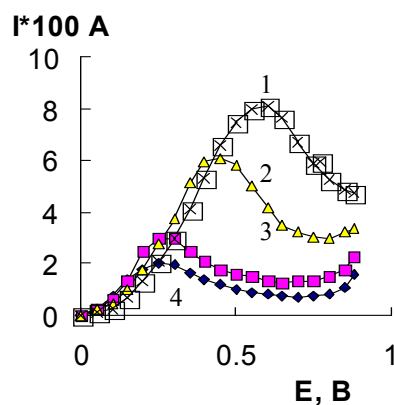


Рис. 1 - Катодные поляризационные кривые, снятые в растворе 0,2 М CuSO_4 + 1 М H_2SO_4 при скорости развертки потенциала (В/с): 1 - 4.0; 2 - 1.6; 3 - 0.4; 4 - 0.16. а - исходные, б - скорректированные на IR ошибку

Анализ опубликованных поляризационных кривых (рис.1а) показывает, что они записаны со значительной IR ошибкой, поскольку согласно теории, значения потенциала пика тока либо не должны зависеть от скорости развертки потенциала

в случае обратимого процесса, либо в иных случаях должны отличаться на величину порядка десятка мВ [5]. Попытка скорректировать экспериментальные данные на IR ошибку расчетным путем, удалась лишь частично – различия в значениях потенциала пика уменьшились недостаточно, они остались порядка сотни мВ (рис. 2б). При более существенной корректировке появляются загибы кривых влево, что не может иметь места в реальных случаях.

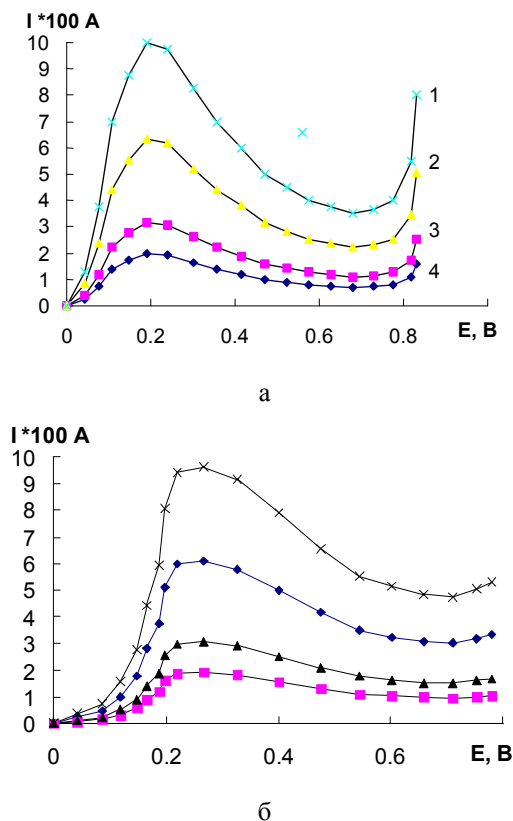


Рис. 2 - Катодные поляризационные кривые, рассчитанные по уравнению (18), для скорости развертки потенциала (В/с): 1 - 4.0; 2-1.6; 3 – 0.4; 4 -0.16. Исходными данными служили кривые, записанные при скорости развертки потенциала (В/с): а – 0.16; б – 1.6 (кривые 1 и 3, соответственно, на рис.1 б)

Используя результаты экспериментальных скорректированных поляризационных кривых (рис.1 б), и преобразуя их согласно уравнению (18), был построен ряд поляризационных кривых, соответствующих другим скоростям развертки. Результаты расчета, приведенные на рис.2, показывают достаточно хорошее совпадение с экспериментом (рис.1) [8].

Таким образом, показана возможность взаимного преобразования численным методом поляризационных кривых, снятых при различных скоростях развертки потенциала. Полученные кривые могут быть использованы при изучении кинетики процесса контактного обмена.

Литература

1. Берман И.А. К вопросу о методике исследования и подходе к механизму гетерогенной реакции вытеснения из раствора ионов более благородного металла менее благородным //Журнал физ.химия.-1958.-Т.32.-С.1971-1975.
2. Антропов Л.И., Срибный Л.Е., Донченко М.И. Исследование процесса электроосаждения меди из сернокислых растворов. Применение метода изоповерхностной концентрационной вольтамперометрии к изучению разряда ионов меди //Электрохимия.-1977.-Т.13,№6.-С.785-793.
3. Ившин Я.В. Определение скорости контактного обмена по потенциодинамическим поляризационным кривым //Вестник КГТУ, 2012, №15, с.154-156.
4. Ившин Я.В. Определение скорости контактного обмена по априорным электрохимическим параметрам //Вестник КГТУ, 2011, №22, с.125-128.
5. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии. -М.:Химия, 1983.-328с.
6. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А.. Электрохимия. М.:, 2000. 623 с.
7. Черненко В.И., Литовченко К.И., Папанова И.И. Прогрессивные импульсные и переменноточковые режимы электролиза. -Киев: Наукова думка,1988.-176с.
8. Морозенко Э.С., Антонов С.П., Городыский А.В. Кинетика контактного обмена меди и железа в сульфатных электролитах //Украинский хим. журнал.- 1975.-Т.41,№11.-С.1127-1131.