

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Лабораторный практикум

*Рекомендовано
учебно-методическим объединением
по химико-технологическому образованию
в качестве учебно-методического пособия
для студентов учреждений высшего образования по специальности
1-48 01 04 «Технология электрохимических производств»*

Минск 2021

УДК 544.6.018.2.07:544.4(076.5)(075.8)

ББК 24.57я73

П75

Авторы:

И. М. Жарский, А. А. Черник, О. А. Слесаренко, В. Г. Матыс

Рецензенты:

кафедра электрохимии Белорусского государственного университета (заведующий кафедрой доктор химических наук, профессор *Е. А. Стрельцов*);

доцент кафедры электронной техники и технологии учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» кандидат технических наук

И. В. Бычек

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Приборы и методы исследования электрохимических систем. Лабораторный практикум : учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств» / И. М. Жарский [и др.]. – Минск : БГТУ, 2021. – 121 с.

ISBN 978-985-530-926-1.

В пособии рассмотрены теоретические основы важнейших методов исследования электрохимических систем: стационарных поляризационных кривых, хроновольтамперометрии, хронопотенциометрии и электрохимического импеданса. Для каждого из методов представлены лабораторные работы. Описание их включает методику проведения работы, варианты заданий, требования к результатам и их оформлению, а также вопросы и задания для допуска к работе и ее защиты.

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов специальности «Технология электрохимических производств» с целью выполнения лабораторных работ по дисциплине «Приборы и методы исследования электрохимических систем».

УДК 544.6.018.2.07:544.4 (076.5)(075.8)

ББК 24.57я73

ISBN 978-985-530-926-1 © УО «Белорусский государственный технологический университет», 2021

© Жарский И. М., Черник А. А.,
Слесаренко О. А., Матыс В. Г., 2021

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ И ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА	7
1.1. Техника безопасности	7
1.2. Техника выполнения лабораторных работ	12
2. СТАЦИОНАРНЫЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ КРИВЫЕ. ТРЕБОВАНИЯ К ОСНОВНЫМ СОСТАВЛЯЮЩИМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ	17
2.1. Лимитирующая стадия разряд – ионизация	18
2.2. Лимитирующая стадия массопереноса	27
2.3. Реакция катодного выделения водорода	34
Лабораторная работа № 1. Гальваностатические поляризационные кривые реакции выделения водорода	38
3. ХРОНОВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ	43
3.1. Адсорбционные явления на металлах платиновой группы	45
Лабораторная работа № 2. Циклические вольтамперограммы платинового электрода. Изучение адсорбции водорода	51
3.2. Адсорбция ионов металла при потенциалах «недонапряжения»	60
Лабораторная работа № 3. Изучение поведения атомов меди на платиновом электроде	62
3.3. Поверхностные явления пассивации металлов	67
Лабораторная работа № 4. Изучение поверхностных пассивационных явлений методом хроновольтамперометрии	73
4. ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЯ	78
Лабораторная работа № 5. Лимитирующие стадии и кинетические параметры восстановления ионов свинца	85

5. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ДИСКОВОГО ЭЛЕКТРОДА	89
Лабораторная работа № 6. Закономерности массопереноса в системе ферроцианид – феррицианид на вращающемся дисковом электроде.....	89
6. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ИМПЕДАНС	99
Лабораторная работа № 7. Определение кинетических параметров редокс-превращений в системе ферроцианид – феррицианид	108
ПРИЛОЖЕНИЕ	112
ЛИТЕРАТУРА	118

ВВЕДЕНИЕ

Предметом данного курса является изучение основных методов исследования электрохимических процессов, принципов работы приборов и установок.

Цель преподавания дисциплины – формирование инженерно-исследовательских знаний и практических навыков для самостоятельной научно-производственной деятельности.

Основными задачами дисциплины являются:

- усвоение теоретических основ методов и принципов измерения;
- изучение характеристик приборов, установок для проведения электрохимических исследований;
- приобретение практических инженерно-исследовательских навыков;
- обработка, анализ полученных экспериментальных результатов.

Совершенствование существующих электрохимических производств, создание новых технологий, комплексная автоматизация процессов требуют от современного инженера-электрохимика-технолога прочных знаний и навыков в использовании различных методов электрохимических измерений и приборов.

Измерения в электрохимии практически всегда связаны с электрическими измерениями. Электрические измерения в электрохимии имеют две особенности: во-первых, специфика объекта измерения – электрохимической цепи – накладывает ограничения на выбор метода измерения и соответствующей аппаратуры. Во-вторых, номенклатура приборов, разработанных и выпускаемых серийно специально для проведения электрохимических измерений, очень ограничена. Серийно выпускаются некоторые типы потенциостатов, полярографов, иономеров, мосты переменного и постоянного тока. В большинстве случаев используются измерительные приборы общего назначения – амперметры, вольтметры, генераторы, осциллографы, самопишущие приборы, источники питания. Из них собирают те или иные измерительные установки для реализации требуемого электрохимического метода.

Объектом экспериментального исследования в электрохимии является электрохимическая система или электрохимическая цепь. Основные элементы электрохимической системы – проводники первого рода, проводники второго рода и границы раздела фаз.

Проводники первого рода – металлические или полупроводниковые электроды, электропроводность которых определяется движением свободных электронов или дырок. Проводники второго рода – конденсированные ионные системы: растворы электролитов, расплавы электролитов, твердые электролиты. Границы раздела фаз могут появляться между электродом и электролитом, между двумя различными металлами или полупроводниками, а также между двумя различными электролитами.

Электрохимические системы находят практическое применение в двух важнейших устройствах: химических источниках тока и электролизерах. Исследования электрохимических систем сконцентрированы традиционно на двух направлениях: свойствах конденсированных ионных систем и свойствах границ раздела фаз. В последнем случае важнейшим направлением исследований является изучение механизма и кинетических закономерностей перехода заряженных частиц через межфазные границы.



ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ И ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

1.1. Техника безопасности

Электрохимическая лаборатория является в первую очередь химической лабораторией, поэтому техника безопасности при выполнении лабораторных работ включает те же требования, что и в обычной химической лаборатории. Кроме того, в электрохимической лаборатории студентам придется проводить много работ с использованием электрического тока, поэтому здесь особенно важно соблюдать правила электробезопасности.

Общие правила работы в химической лаборатории. Перед тем как приступить к выполнению лабораторных работ, студенты должны пройти инструктаж по технике безопасности и усвоить основные правила работы в лаборатории. Химическая лаборатория оборудована специальными лабораторными столами, к которым подведен электрический ток. В лаборатории имеется также вытяжной шкаф, используемый для проведения работ, в которых применяются или образуются агрессивные летучие вещества и газы.

Лабораторные работы, как правило, выполняются парой студентов. За каждой парой студентов закрепляется рабочее место. Студенты обязаны следить за своим рабочим местом. Во время работы все пролитое, разлитое, рассыпанное или разбитое следует немедленно убирать. Не допускается попадание реактивов на приборы, штативы, держатели и другое оборудование, используемое для проведения работы. За повреждение и порчу оборудования вследствие попадания на него агрессивных растворов кислот, щелочей или солей в результате небрежного выполнения работы студенты несут ответственность, в том числе и материальную.

Запрещено приходить в лабораторию в верхней одежде. Выполнение работы разрешается проводить только в специальном халате, который студенты обязаны приносить на занятия. Халат должен быть застегнут, чтобы полами халата студент не мог случайно

зацепить и опрокинуть посуду, реактивы или какое-либо оборудование в лаборатории.

В работе нужно пользоваться только незагрязненными реактивами, чистой посудой. Если какие-либо реактивы или лабораторные принадлежности отсутствуют, следует обратиться к лаборанту. Запрещается исправлять надписи на этикетках, наклеивать новые этикетки, не удалив старые, наносить на емкости с реактивами легко смывающиеся надписи. Запрещается пользоваться реактивами без этикеток или с сомнительными надписями на них.

Склянки с реактивами общего пользования должны находиться на определенном месте; их нельзя переносить на рабочие столы. Склянку с жидким реактивом следует держать за дно, а не за горлышко, во избежание ее откола и падения. При использовании жидких реактивов склянку держите надписью в ладонь, чтобы при стекании капель раствора по стенкам реактив не повредил надпись.

Излишки реактивов, а также использованные реактивы категорически запрещено выливать или высыпать обратно в склянку, во избежание загрязнения реактивов. Нельзя также путать пробки от склянок. Чтобы взять необходимое количество вещества, используйте чистые сухие шпатели, а для жидкостей – чистые пипетки или цилиндры. Запрещается выбрасывать в раковины отходы химических реактивов, сливать органические растворители, водные растворы химических веществ. Химические вещества нельзя выбрасывать вместе с мусором на помойку. Следует проявлять бережное отношение к приборам и реактивам.

Запрещается оставлять без присмотра работающие установки, включенные электронагревательные приборы. При работе с электрооборудованием следует помнить об опасности поражения электрическим током и не пренебрегать правилами электробезопасности. Электрооборудование, находящееся в агрессивной среде, например под тягой, особенно подвержено выходу из строя и может служить источником опасностей поражения электрическим током.

При выполнении лабораторных работ следует внимательно относиться к результатам своей работы, записывать их в специальную тетрадь – лабораторный журнал.

После окончания работы необходимо вымыть использованную посуду, привести в порядок рабочее место, убедиться, что закрыты водопроводные краны, отключены нагревательные приборы и электрооборудование.

Правила работы с химическими реактивами и приборами.

При работе в химической лаборатории необходимо соблюдать осторожность, помня, что неаккуратность, недостаточное знание свойств веществ и устройства приборов, которые используются при выполнении лабораторных работ, может привести к несчастным случаям.

В лаборатории запрещается принимать пищу и напитки!

Работы с кислотами и щелочами необходимо проводить таким образом, чтобы реактивы не попали на лицо, руки и одежду. Концентрированные кислоты и щелочи наливайте осторожно в вытяжном шкафу, не уносите их на свои рабочие места. Концентрированную серную **кислоту** при ее разбавлении **нужно лить в воду**, а не наоборот, поскольку в результате сильного разогревания возможно разбрызгивание кислоты. Концентрированные растворы летучих соляной и азотной кислот можно разбавлять только под тягой. Недопустимо выпаривание и нагревание на рабочих столах веществ, образующих вредные газы, например, аммиачных растворов, жидкостей, содержащих сероводород, хлороводород, хлор, бром и т. д.

При необходимости измельчения сухих щелочей используйте предохранительные очки и берите твердую щелочь только щипцами или пинцетом. Для отбора жидких проб используйте пипетки с резиновой грушей или мерные цилиндры.

Все пролитое, разбитое и просыпанное на столах или на полу в лаборатории следует немедленно убирать. Пролитую кислоту необходимо предварительно нейтрализовать содой. Пролитые растворы щелочей и неядовитых солей можно убирать тряпкой и хорошо протереть место разлива мокрой ветошью. Следует избегать попадания солей тяжелых металлов, таких как никель, кадмий, ртуть, хром, марганец и других на кожу. Поэтому пролитые растворы этих солей следует убирать в защитных резиновых перчатках.

В целях противопожарной безопасности химическая лаборатория снабжена огнетушителем, ящиком с песком, листовым асбестом. Для гашения небольших очагов пламени или горящей одежды на человеке могут быть использованы байковые одеяла. При проведении работ, связанных с возможностью пожара, взрыва, не допускается оставаться в помещении одному. Работать в одиночку можно только при отсутствии таких опасностей и с разрешения преподавателя.

При подключении электрохимических ячеек к источникам тока или приборам нужно помнить о необходимости изоляции токоведущих

проводов и недопустимости их контакта с вспомогательным оборудованием, таким как штативы, держатели и т. д. Работа с химическими реактивами, рабочими растворами вблизи электроприборов должна проводиться особенно аккуратно. Попадание брызг жидких реактивов, электролитов, паров летучих веществ на приборы будет приводить к быстрому выходу их из строя и к появлению опасностей короткого замыкания, нарушению электроизоляции и, как следствие, к возможности поражения электрическим током. Основные меры предотвращения поражений электрическим током в лабораториях – это защита от прикосновения к находящимся под напряжением частям электрооборудования и применение защитного заземления.

При всех несчастных случаях необходимо немедленно обратиться к преподавателю или лаборанту. Без указания и разрешения преподавателя не проводить никаких дополнительных опытов.

Основы электробезопасности. При действии электрического тока на человека возможны поражения в виде электротравмы и электроудара. Электротравма – это местное повреждение тканей организма в результате воздействия электрического тока или электрической дуги. Чаще всего встречаются электрические ожоги тканей организма. Электроудар – это резкое возбуждение живых тканей проходящим через организм током. В зависимости от силы воздействия электроудар может вызвать судорожное сокращение мышц, либо потерю сознания, либо электрический шок и смерть. На тяжесть поражения электрическим током влияют различные факторы: параметры электрического тока (род тока, сила, частота), путь тока в организме, время воздействия, физиологическое и психологическое состояние организма, а также факторы внешней среды, такие как температура, влажность воздуха, загрязненность воздуха, наличие электрических и магнитных полей и др.

Наибольшую опасность имеет переменный ток низкой частоты, в том числе ток бытовой и промышленной сети в 50 Гц, пороговые значения которого в 3–5 раз ниже, чем постоянного тока. Так, пороговый ощутимый ток частотой 50 Гц равен 0,5–1,5 мА, частотой 10 кГц – 30 мА, а постоянный ток – 5–7 мА. Хотя пороговый ощутимый ток непосредственно не опасен для здоровья, он может вызвать опасные вторичные последствия при работе в лаборатории: произвольная резкая реакция на удар током может

привести к поломке стеклянной аппаратуры, порезам, разливам агрессивных реактивов и т. д.

Часто при электроударах могут возникать настолько сильные судорожные сокращения мышц, что человек не может самостоятельно освободиться от зажатого в руке проводника. Средние значения порогового неотпускающего тока частотой 50 Гц для взрослых мужчин составляют 15 мА, а для женщин – 10 мА. Особую опасность представляют токи выше пороговых неотпускающих. Так, ток силой 25–50 мА приводит к затруднению дыхания и работы сердца, и при невозможности освободиться вскоре наступает потеря сознания, а через 3–4 мин и смерть от удушья. Протекание тока силой 50–80 мА в области сердца может вызвать фибрилляцию сердца, а токи 100–150 мА вызывают фибрилляцию и паралич сердца уже через 2–3 с. Токи силой более 5 А вызывают одновременное сокращение всех волокон сердечной мышцы и остановку дыхания.

Меры первой доврачебной помощи пострадавшим при работе в лаборатории. *При отравлении газами* пострадавшего выводят на чистый воздух и обеспечивают ему покой, при тяжелых отравлениях дают кислород. *При термических ожогах* обожженное место следует присыпать гидрокарбонатом натрия (содой), крахмалом или сделать примочки из свежеприготовленных растворов соды, перманганата калия.

При ожогах химическими веществами, в частности кислотой, обожженное место нужно промыть большим количеством воды, затем 2%-ным раствором гидрокарбоната натрия, после чего наложить повязку из ваты, смоченной спиртовым раствором таннина или 8%-ным раствором перманганата калия. *При попадании на кожу щелочи* обожженное место необходимо промыть большим количеством воды, затем 2%-ным раствором уксусной или борной кислоты, после чего наложить повязку из спиртового раствора таннина или 8%-ного раствора перманганата калия.

Иод и жидкий бром удаляют с кожи этиловым спиртом и накладывают примочку из 5%-ного раствора гидрокарбоната натрия. В случае ожога бромом следует немедленно обратиться в медпункт.

При попадании в глаза брызг кислоты или щелочи необходимо их промыть обильным количеством воды и закапать 1–2 капли камфорного масла. При попадании в глаза посторонних предметов

(куски стекла, металлическая стружка и пр.) их удаление должен проводить только медицинский работник.

Если несчастный случай произошел при работе, связанной с применением *щелочных металлов* или *фосфора*, то необходимо тампоном из ваты снять с кожи остатки этих веществ, а затем промыть пораженное место 5%-ным раствором соды и перманганата калия.

При порезах рук или других частей тела стеклом нужно удалить из раны мелкие осколки, после чего промыть ее 2%-ным раствором перманганата калия или этиловым спиртом, смазать йодной настойкой и забинтовать.

При *поражениях электрическим током* нужно как можно быстрее освободить пострадавшего от действия тока путем отключения электроэнергии рубильником в лаборатории или отключением от сети прибора. Запрещается прикасаться голыми руками к обнаженным частям тела пострадавшего до размыкания электрической цепи. При поражениях, вызвавших хотя бы кратковременную потерю сознания, необходимо обязательно вызвать врача. При потере сознания пострадавшего нужно уложить на спину и повернуть голову в сторону. Затем пытаться привести в сознание: обрызгать лицо холодной водой, дать понюхать нашатырный спирт и т. д. После обморока нельзя оставлять пострадавшего без присмотра до прихода врача. Если дыхание и пульс отсутствуют, необходимо непрерывно проводить реанимационные мероприятия (искусственное дыхание, массаж сердца) до прихода врача.

Во всех случаях после оказания первой медицинской помощи следует обратиться в медицинское учреждение.

1.2. Техника выполнения лабораторных работ

При проведении лабораторных работ в электрохимической лаборатории студентам необходимо знать технику выполнения работ в химической лаборатории и особенности электрохимического эксперимента.

Особенности электрохимического эксперимента. Особенностью электрохимических исследований являются *повышенные требования к чистоте* воды и других используемых растворителей, а также к растворителям, газам и материалам электродов и электрохимических ячеек. Так, монослой вещества на поверхности электрода содержит $\sim 10^{15}$ молекул на 1 см^2 , или 10^{-9} моль/ см^2 ,

и может образоваться, если концентрация примеси в растворе составляет $\sim 10^{-4}$ моль/л. Адсорбция примесей на наиболее активных участках поверхности (0,10–0,01 монослоя) может значительно исказить результаты электрохимического эксперимента. Поэтому желательно, чтобы предельно допустимая концентрация примесей, способных адсорбироваться на поверхности, составляла не более 10^{-5} – 10^{-6} моль/л.

Вода. Чаще всего в качестве растворителя используется вода. В водопроводной воде содержится значительное количество кислот и солей, которые увеличивают ее электропроводность. Для контроля за их содержанием измеряют электропроводность воды. В воде также могут содержаться органические поверхностно-активные вещества, которые могут прочно адсорбироваться на поверхности электродов.

Реактивы. Выпускаемые промышленностью реактивы квалифицируются по степени чистоты на следующие категории: «ч» – чистый; «чда» – чистый для анализа и «хч» – химически чистый. Выпускаются также вещества высокой чистоты для специальных целей: хроматографического, спектрального анализа и т. д. Такие вещества имеют квалификацию «осч».

Для электрохимических исследований нужно использовать реактивы квалификации «осч» и «хч». Но для исследования межфазных границ и электрохимической кинетики даже эти реактивы недостаточно чисты, они содержат примеси органических веществ и требуют дополнительной очистки. Соли очищают перекристаллизацией 2–4 раза из бидистиллята. Для более полного удаления органических веществ производят прокаливание солей при 500°C в течение 24 ч, но только для термически стойких солей (хлоридов, сульфатов).

Наиболее часто в электрохимических исследованиях для приготовления рабочих растворов используют серную и соляную кислоты. Соляную кислоту марки «хч» при необходимости дополнительной очистки дважды перегоняют, предварительно разбавив водой в соотношении 2 : 1. Очищенная таким образом соляная кислота имеет состав $\text{HCl} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$.

Серная кислота также очищается двойной перегонкой при пониженном давлении 5–10 мм рт. ст. Но она содержит органические примеси. Для их удаления растворы серной кислоты очищают предэлектролизом в ячейках с большим платиновым электродом.

Газы. Раствор, находящийся в равновесии с воздухом, содержит значительное количество растворенного кислорода, который является электрохимически активным и может искажать результаты электрохимических исследований. В таких случаях необходимо выдувать кислород инертными *газами*. Чаще всего используют азот или аргон. Для полного удаления кислорода из 100 мл раствора требуется пропускать инертный газ в течение ~30 мин со скоростью 1 пузырек в секунду. Эти газы выпускаются промышленностью разной степени очистки. Если содержание кислорода <0,005%, то дополнительной очистки от кислорода не требуется. Проводят только очистку от органических примесей пропусканием через трубки, заполненные активированным углем. При необходимости удаления кислорода газ пропускают через трубку, нагретую до 450–500°C и заполненную медными стружками.

Водород для исследований получают электролизом с использованием либо выпускаемых промышленностью генераторов водорода, либо собираемых лабораторных установок.

Электроды. Чаще всего материалами электродов служат металлы. Большинство электрохимических исследований выполнено на жидком ртутном капаящем электроде. Особенности этого электрода: 1) возобновляемая поверхность, примеси за время жизни капли не успевают накапливаться на поверхности; 2) идеально гладкая поверхность, истинная площадь которой совпадает с геометрической.

В отличие от жидкой поверхности, истинная площадь поверхности твердого электрода больше геометрической. Отношение истинной поверхности к видимой называют фактором шероховатости. Кроме того, поверхность твердого электрода является энергетически неоднородной. Для получения воспроизводимых результатов при измерениях на твердых электродах необходимо использовать какие-нибудь способы обновления и подготовки поверхности.

Для каждого материала электрода нужно подбирать свои способы *обновления и подготовки* поверхности. Причем важно, чтобы в серии экспериментов поверхность электродов подготавливалась одинаковыми методами. Используют механические и химические способы подготовки поверхности. Механические способы: шлифование и полирование шлифовальными кругами с использованием

абразивных материалов различной степени зернистости. При полировании используют полировальные пасты или стеклянный порошок. Химические способы: обезжиривание, травление, химическое и электрохимическое полирование. При проведении измерений на твердых электродах следует помнить, что даже при использовании ультрачистых материалов результаты измерений могут зависеть от структуры поверхности (кристаллографической ориентации, типа и концентрации структурных дефектов).

Геометрическая форма твердых электродов может быть разной. Часто используют плоские электроды в виде пластинок прямоугольной или квадратной формы или в форме флажка (рис. 1).

Также используют электроды в виде проволоки или диска (вращающийся дисковый электрод). Нерабочую часть электрода изолируют полистиролом: покрывают 2–3 раза раствором полистирола в толуоле. Для изоляции можно использовать эпоксидный клей. Исследуемый электрод припаивают или приваривают точечной сваркой к токоотводу (медная или никелевая проволока). Геометрическую поверхность электрода тщательно измеряют линейкой или компаратором.

Требования к ведению и оформлению работ. При выполнении лабораторных работ студенты должны вести лабораторный журнал. В журнал записывают все фактические данные, которые будут встречаться при выполнении работы: задания, исходные составы растворов, материалы электродов, используемые приборы, методы и оборудование, форму и площади поверхности электродов и т. д. В журнал записывают расчеты, которые выполнялись для приготовления растворов, для выбора плотностей токов, потенциалов или режимов проведения измерений. Также в журнале отмечают последовательность операций, методики выполнения операций, если они не являются стандартными, и др. Информация, содержащаяся в журнале, должна быть достаточной для полного воспроизведения и представления о выполняемой работе.

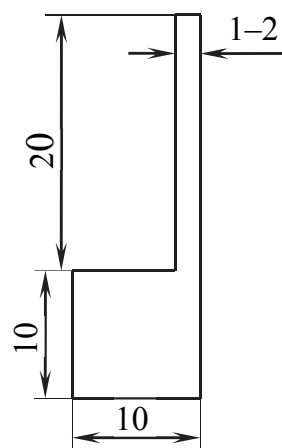


Рис. 1. Форма электрода в виде флажка (размеры в миллиметрах)

Отчет о лабораторной работе составляется на отдельных листах. Он должен содержать следующие разделы:

- титульный лист;
- теоретическая часть;
- методика выполнения работы;
- результаты работы;
- заключение или выводы.

Титульный лист должен содержать название работы, цель работы, фамилию и имя студента, курс, группу.

Теоретическая часть должна содержать краткие теоретические сведения, необходимые для выполнения работы, обработки результатов и формулировки заключения или выводов.

Методика выполнения работы должна содержать как можно более полное описание условий выполнения работы, используемых реактивов, оборудования, схемы подключения ячеек и приборов, последовательность выполнения работы, методики важнейших операций, предварительные расчеты, необходимые для выполнения работы, и т. д. Фактически бо́льшая часть аккуратно оформленной информации из лабораторного журнала должна быть представлена в данном разделе.

Результаты должны содержать фактические данные, полученные по окончании выполнения работы. Полученные данные нужно представлять в виде наглядных таблиц, графиков. Таблицы и рисунки должны иметь содержательные названия и быть пронумерованы. В данном разделе приводится подробное описание методов и способов обработки фактических данных в соответствии с целями и задачами работы, а также результаты такой обработки и обсуждение полученных результатов.

Последний раздел представляет собой заключение, если в работе только один важнейший результат, или выводы – если результатов несколько. Заключение и выводы должны быть сформулированы логически четко и ясно.

2

СТАЦИОНАРНЫЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ КРИВЫЕ. ТРЕБОВАНИЯ К ОСНОВНЫМ СОСТАВЛЯЮЩИМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В стационарных методах исследования электрохимических систем как задающий сигнал, так и отклик системы не зависят от времени. *Стационарное состояние системы* представляет собой такое состояние, при котором все параметры, связанные с системой, не зависят от времени. Наиболее важные из таких параметров в электрохимических системах: ток, протекающий в системе; потенциалы электродов; концентрации реагентов как в растворе электролита, так и у поверхности электрода; степень заполнения поверхности адсорбированными частицами и т. д. На практике добиться стационарного состояния системы чрезвычайно трудно, особенно в случае твердых электродов, состояние поверхности которых в условиях поляризации в водных растворах, очевидно, будет со временем меняться. Поэтому в реальном эксперименте можно только приблизиться в какой-то мере к стационарному состоянию. Получаемые на практике стационарные поляризационные кривые будут по сути являться квазистационарными.

К стационарным методам можно отнести прямой потенциостатический, прямой гальваностатический и непрямой гальваностатический. В последнем методе для учета омического падения потенциала используют прерывание тока с быстрой регистрацией зависимости потенциала от времени. Стационарными методами можно изучать относительно медленные реакции с измеряемой константой скорости, не превышающей 0,01 см/с.

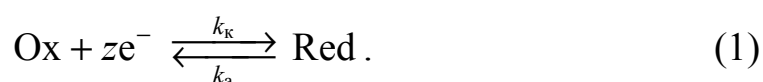
Вид уравнений, описывающих стационарные поляризационные кривые, определяется огромным числом факторов. В первую очередь форма поляризационной кривой определяется природой и характером протекающих электрохимических процессов. Если на электроде протекает только один электрохимический процесс, вид поляризационной кривой будет зависеть от природы лимитирующей стадии процесса. Обычно выделяют две возможные лимитирующие

стадии процесса: стадию массопереноса и стадию разряда-ионизации. При лимитирующей стадии массопереноса на стационарных электродах без перемешивания получить стационарные поляризационные кривые принципиально невозможно, поскольку предельный диффузионный ток со временем будет уменьшаться в связи с постепенным и непрерывным «размытием» профиля диффузии электроактивных частиц в растворе к поверхности электрода.

2.1. Лимитирующая стадия разряд – ионизация

Для описания кинетических закономерностей этой стадии процесса можно использовать теорию замедленного разряда. Рассмотрим вывод основного уравнения этой теории, которое в зарубежной литературе называют *уравнением Батлера – Фольмера*.

Предположим, что на поверхности электрода протекает простая одностадийная электродная реакция, сопровождающаяся переносом z электронов:



Считается, что в элементарной стадии электродного процесса переносится один электрон, но возможность переноса двух электронов не отвергается, хотя достоверно не установлено наличие процессов, в элементарной стадии которых переносилось бы два электрона. Частицы Ox и Red – это частицы окисленной и восстановленной формы вещества, присутствующие в растворе. Также в растворе присутствует большой избыток фонового электролита, наличие которого обеспечивает более плотное строение двойного электрического слоя (ДЭС), что при отсутствии в растворе специфически адсорбирующихся частиц позволяет не учитывать влияние строения ДЭС на кинетику электродных реакций.

Скорости катодного и анодного процессов согласно закону действующих масс можно выразить уравнениями:

$$i_k = -zFk_k C_{\text{Ox}} ; \quad (2)$$

$$i_a = zFk_a C_{\text{Red}} , \quad (3)$$

где F – число Фарадея; k_k и k_a – константы скорости электрохимических стадий катодного и анодного процессов при некотором потенциале

электрода E ; C_{Ox} и C_{Red} – концентрации окисленной и восстановленной форм в объеме раствора. При записи уравнений (2) и (3) *катодные* токи принимаются *отрицательными*, а *анодные* – *положительными*. Подобная система обозначений, согласно которой положительными считаются анодные токи, а отрицательными – катодные, рекомендована Международным союзом по чистой и прикладной химии.

Плотность проходящего через электрод тока i , А/см², при некотором постоянном потенциале электрода E равна алгебраической сумме скоростей анодного и катодного процессов:

$$i = i_a + i_k = zFk_a C_{\text{Red}} - zFk_k C_{\text{Ox}} = zF(k_a C_{\text{Red}} - k_k C_{\text{Ox}}). \quad (4)$$

Если скорость катодного процесса больше скорости анодного процесса, т. е. $i_k > i_a$ и $i < 0$, на электроде протекает отрицательный катодный ток. Если $i_a > i_k$, то $i > 0$ и на электроде протекает положительный анодный ток.

Константы скорости анодного и катодного процессов определяются по уравнению Аррениуса:

$$k_a = A_a e^{-\frac{\Delta G_a^\ddagger}{RT}}; \quad (5)$$

$$k_k = A_k e^{-\frac{\Delta G_k^\ddagger}{RT}}, \quad (6)$$

где A_a, A_k – предэкспоненциальные множители, с⁻¹; $\Delta G_a^\ddagger, \Delta G_k^\ddagger$ – свободные энергии активации, Дж/моль, для анодного и катодного процессов соответственно. Идею энергии активации можно представить из энергетической диаграммы реакции (рис. 2). На данной диаграмме изображена зависимость свободной энергии системы (1) от координаты реакции. Чтобы иметь представление о координате реакции, необходимо систему представить на атомно-молекулярном уровне. Тогда свободная энергия атомной системы будет зависеть от координат атомов. В простейшем случае одной координаты (расстояния между атомами в двухатомной молекуле) зависимость свободной энергии от координаты имеет вид параболы. На рис. 2 представлены две параболы, соответствующие потенциальной энергии исходных веществ (слева) и продуктов реакции (справа). Пересечение парабол определяет энергию активации реакции.

В случае многоатомных молекул мы будем иметь многомерную поверхность свободной энергии в пространстве координат атомов. Минимум этой поверхности соответствует наиболее устойчивой геометрии атомной системы. Реагентам и продуктам реакции будут соответствовать минимумы на этой поверхности. *Координата реакции* представляет собой изменение атомных координат реагирующей системы, соответствующее траектории перехода от реагентов к продуктам реакции по поверхности потенциальной энергии.

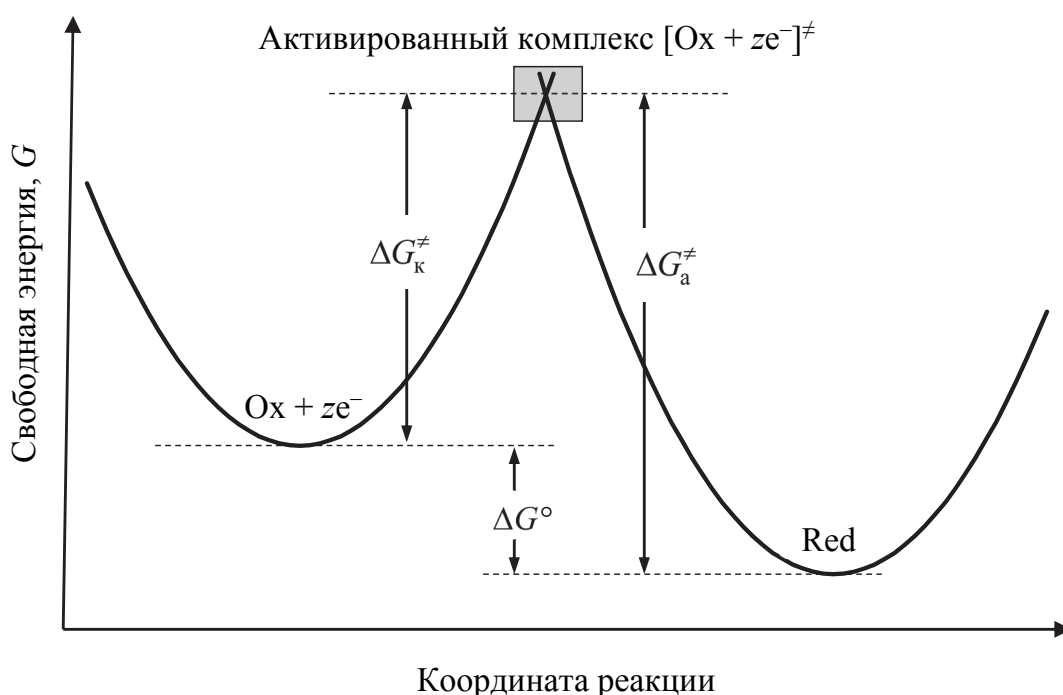


Рис. 2. Энергетическая диаграмма для реакции (1)

Особенность электрохимического процесса — зависимость скорости от потенциала электрода. Изменения потенциала электрода ΔE изменяют энергетическое состояние электронов в электроде в соответствии с выражением

$$\Delta G = -zF\Delta E. \quad (7)$$

С увеличением потенциала электрода ($\Delta E > 0$) свободная энергия электронов понизится ($\Delta G < 0$).

Для количественного описания влияния потенциала электрода на скорость электрохимического процесса (1) вначале нужно выбрать точку отсчета потенциала, поскольку реально может быть определена только разность потенциалов. В качестве такой точки

отсчета можно использовать равновесный потенциал системы (1), определяемый уравнением Нернста:

$$E_{\text{равн}} = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}}, \quad (8)$$

где E° – стандартный потенциал системы (1) относительно стандартного водородного электрода.

В состоянии равновесия уровни свободной энергии исходных веществ и продуктов реакции равны. Энергии активации катодного и анодного процессов будут одинаковы и равны $\Delta G_{\text{равн}}^{\ddagger}$ (рис. 3). Отклонения потенциала электрода от равновесного, связанные с протеканием тока, принято называть *перенапряжением* и обозначать

$$\eta = E - E_{\text{равн}}^1. \quad (9)$$

При потенциале E , более анодном, чем равновесный ($\eta > 0$), уровень свободной энергии реагентов понизится, что отражается смещением параболы для реагентов вниз (рис. 3). При этом энергия активации анодного процесса $\Delta G_{\text{a}}^{\ddagger}$ уменьшится, а катодного $\Delta G_{\text{к}}^{\ddagger}$ – увеличится по сравнению с энергией активации в состоянии равновесия $\Delta G_{\text{равн}}^{\ddagger}$.

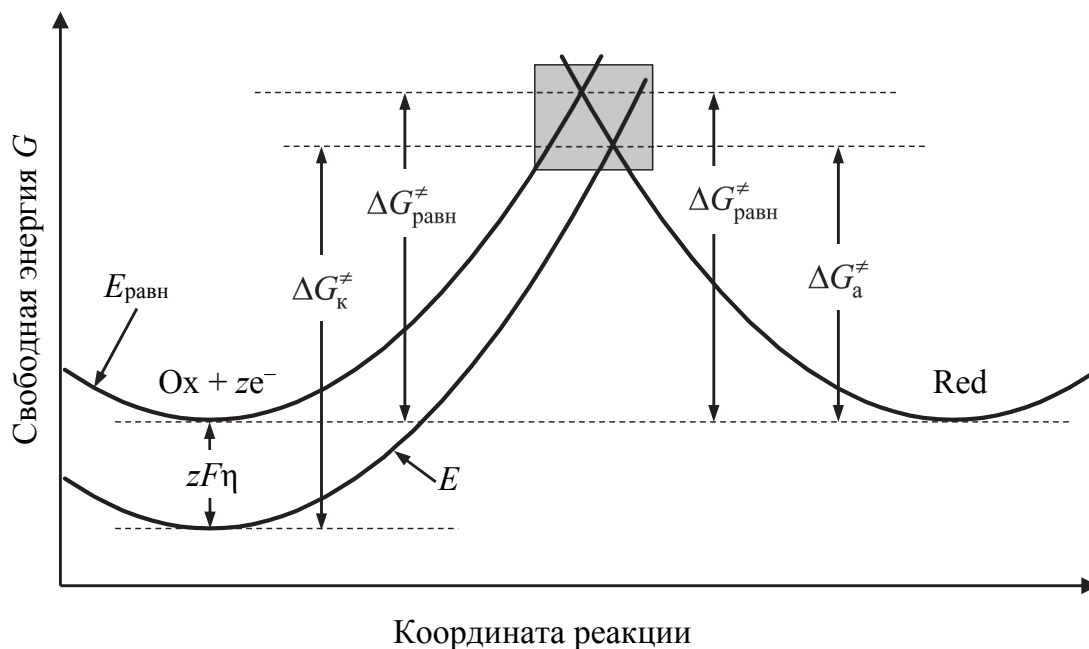


Рис. 3. Влияние потенциала электрода на энергетическую диаграмму реакции

¹ Анодное перенапряжение – положительное, а катодное – отрицательное.

Если рассмотреть с геометрической точки зрения пересечение парабол, соответствующих уровням энергии реагентов и продуктов реакции, при потенциалах $E_{\text{равн}}$ и E (рис. 4), то можно отметить, что уменьшение энергии активации анодного процесса и возрастание энергии активации катодного процесса в сумме равны изменению свободной энергии процесса, вызванного изменением потенциала. Другими словами, изменения энергии активации катодного и анодного процессов в результате изменения потенциала электрода составляют некоторую долю от изменения свободной энергии процесса, вызванного изменением потенциала (7). Причем если для катодного процесса эту долю обозначить α , то для анодного процесса она составит $(1 - \alpha)$ (рис. 4). Величина α называется *коэффициентом переноса* катодного процесса. Для анодного процесса этот коэффициент равен $(1 - \alpha)$. Участки парабол в области их пересечения можно приблизительно считать линейными. В этом случае коэффициент переноса α не зависит от потенциала.

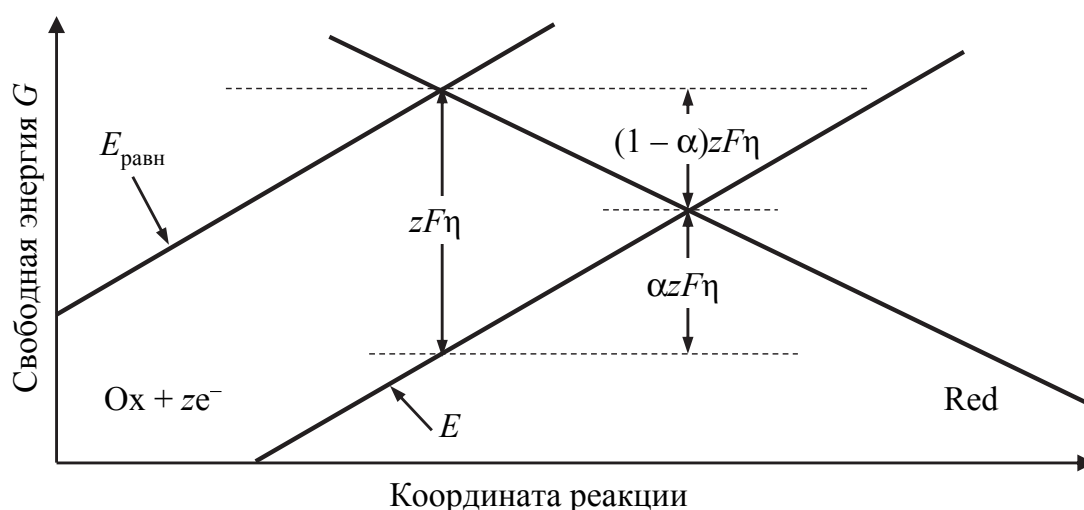


Рис. 4. Связь изменения энергии Гиббса и энергии активации реакции

Впервые на линейную зависимость изменения энергии активации от изменения свободной энергии в ряду однотипных реакций кислотно-основного катализа указал в 1924 г. Бренстед. Применимость правила Бренстеда к электродным реакциям была показана А. Н. Фрумкиным на примере реакции катодного восстановления ионов гидроксония.

Таким образом, при смещении потенциала электрода от $E_{\text{равн}}$ до E энергия активации катодного процесса увеличится:

$$\Delta G_{\text{к}}^{\neq} = \Delta G_{\text{равн}}^{\neq} + \alpha z F \eta, \quad (10)$$

а анодного процесса уменьшится:

$$\Delta G_{\text{а}}^{\neq} = \Delta G_{\text{равн}}^{\neq} - (1 - \alpha) z F \eta. \quad (11)$$

Тогда константы скорости анодного и катодного процессов можно выразить через энергии активации следующим образом:

$$k_{\text{а}} = A_{\text{а}} e^{-\frac{\Delta G_{\text{равн}}^{\neq} - (1 - \alpha) z F \eta}{RT}} = A_{\text{а}} e^{-\frac{\Delta G_{\text{равн}}^{\neq}}{RT}} e^{\frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT}} = k_{\text{а}}^{\text{равн}} e^{\frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT}}; \quad (12)$$

$$k_{\text{к}} = A_{\text{к}} e^{-\frac{\Delta G_{\text{равн}}^{\neq} + \alpha z F \eta}{RT}} = A_{\text{к}} e^{-\frac{\Delta G_{\text{равн}}^{\neq}}{RT}} e^{-\frac{\alpha z F \eta}{RT}} = k_{\text{к}}^{\text{равн}} e^{-\frac{\alpha z F \eta}{RT}}, \quad (13)$$

$k_{\text{а}}^{\text{равн}}, k_{\text{к}}^{\text{равн}}$ – константа скорости, соответственно, анодного и катодного процессов при $E = E_{\text{равн}}$.

На основании уравнений (4), (12) и (13) получается выражение для плотности тока в зависимости от перенапряжения:

$$i = zF \left[C_{\text{Red}} k_{\text{а}}^{\text{равн}} e^{\frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT}} - C_{\text{Ox}} k_{\text{к}}^{\text{равн}} e^{-\frac{\alpha z F \eta}{RT}} \right]. \quad (14)$$

В состоянии равновесия ($\eta = 0$) плотность тока равна нулю, но при этом плотности катодного и анодного токов не равны нулю, а одинаковы по абсолютному значению. Эту плотность тока называют плотностью тока обмена процесса (1). Согласно уравнению (14), плотность тока обмена дается выражениями:

$$i_0 = zF C_{\text{Red}} k_{\text{а}}^{\text{равн}}; \quad i_0 = zF C_{\text{Ox}} k_{\text{к}}^{\text{равн}}. \quad (15)$$

Подстановка этих выражений в уравнение (14) дает основное уравнение электрохимической кинетики, известное как *уравнение Батлера – Фольмера*:

$$i = i_0 \left(e^{\frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha z F \eta}{RT}} \right). \quad (16)$$

Плотность тока обмена характеризует обратимость электрохимического процесса. Чем выше i_0 , тем быстрее протекают прямой и обратный процессы и быстрее устанавливается равновесие. Плотность тока обмена зависит от концентраций реагирующих частиц, как можно видеть из выражений (15). Для характеристики скорости

реакции желательно использовать параметр, не зависящий от концентраций реагирующих веществ. Обычно в качестве такого параметра используют константу скорости, но в случае электрохимической реакции константа скорости зависит от потенциала электрода. Константы скорости $k_a^{\text{равн}}$ и $k_k^{\text{равн}}$, входящие в уравнения (12)–(15), определяются равновесным потенциалом, который в свою очередь опять же зависит от концентраций реагирующих веществ согласно уравнению Нернста. В электрохимической кинетике для характеристики скорости электрохимического процесса используют так называемую *измеряемую* или *кажущуюся константу скорости реакции*, $k_s^{\text{изм}}$:

$$k_s^{\text{изм}} = \left(k_k^{\text{равн}}\right)^{1-\alpha} \left(k_a^{\text{равн}}\right)^{\alpha}. \quad (17)$$

Эта величина не зависит ни от концентраций реагирующих частиц, ни от потенциала электрода. Она представляет собой среднее геометрическое взвешенное от констант скорости катодного и анодного процессов с весами, равными коэффициентам переноса. Плотность тока обмена обычно выражают следующей формулой:

$$i_0 = zFk_s^{\text{изм}} (C_{\text{Ox}})^{1-\alpha} (C_{\text{Red}})^{\alpha}. \quad (18)$$

Катодный и анодный токи из уравнения Батлера – Фольмера можно выразить следующими уравнениями:

$$i_a = i_0 e^{\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}}; \quad (19)$$

$$i_k = -i_0 e^{-\frac{\alpha zF\eta}{RT}}. \quad (20)$$

Отношение скоростей анодного и катодного процессов определяется величиной

$$\frac{i_a}{|i_k|} = e^{\frac{zF\eta}{RT}} = 10^{\frac{zF\eta}{2,3RT}} = 10^{\frac{z\eta}{0,059}}. \quad (21)$$

Если $\eta > 0,059 / z$ В, то $i_a / |i_k| > 10$, т. е. скорость анодного процесса в 10 раз выше скорости катодного процесса. При $\eta < -0,059 / z$ $i_a / |i_k| < 0,1$ и, значит, скорость катодного процесса намного выше скорости анодного процесса. При этих условиях в уравнении Батлера – Фольмера (16) можно пренебречь одним из слагаемых.

При катодных перенапряжениях $\eta < -0,1 / z$ В величина анодного тока будет составлять примерно 1% от величины катодного тока, тогда в уравнении (16) можно пренебречь первым слагаемым для анодного тока и уравнение зависимости плотности тока от перенапряжения будет иметь вид

$$i \approx -i_0 e^{-\frac{\alpha z F \eta}{RT}}. \quad (22)$$

Если прологарифмировать полученное выражение, получим

$$\lg|i| \approx \lg i_0 - \frac{\alpha z F \eta}{RT} \lg e.$$

Если последнее выражение представить в виде зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока, то получим следующую зависимость:

$$\eta \approx \frac{RT}{\alpha z F \lg e} (\lg i_0 - \lg|i|) = a - b \lg|i|, \quad (23)$$

где коэффициенты a и b выражаются так:

$$a = \frac{2,3RT}{\alpha z F} \lg i_0; \quad b = \frac{2,3RT}{\alpha z F}. \quad (24)$$

Линейная зависимость между перенапряжением и логарифмом плотности тока, описываемая уравнением (23), называется уравнением Тафеля, который впервые (1905 г.) установил указанную зависимость, изучая процесс катодного процесса выделения водорода на металлах группы платины. Коэффициенты a и b в уравнениях (23) и (24) называют коэффициентами Тафеля.

Уравнение Тафеля справедливо и для анодных процессов. Действительно, при анодных перенапряжениях $\eta > 0,1 / z$ В величина катодного тока будет составлять менее 1% от анодного тока. Тогда в уравнении (16) можно пренебречь вторым слагаемым и зависимость тока от перенапряжения будет иметь вид

$$i \approx i_0 e^{\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}}. \quad (25)$$

В полулогарифмических координатах $\eta - \lg i$ это уравнение будет выглядеть так:

$$\eta \approx \frac{RT}{(1-\alpha)zF \lg e} (-\lg i_0 + \lg i) = a + b \lg i, \quad (26)$$

где тафелевские коэффициенты имеют следующие выражения:

$$a = -\frac{2,3RT}{(1-\alpha)zF} \lg i_0; \quad b = \frac{2,3RT}{(1-\alpha)zF}. \quad (27)$$

Уравнения (23) и (24) используются для описания катодных процессов, а уравнения (26) и (27) – для анодных. В последнем случае в выражениях для коэффициентов Тафеля (27) вместо коэффициента переноса катодного процесса α используют коэффициент переноса анодного процесса β , который равен

$$\beta = 1 - \alpha. \quad (28)$$

Тогда коэффициенты Тафеля для анодных процессов будут выражаться следующим образом:

$$a = -\frac{2,3RT}{\beta zF} \lg i_0; \quad b = \frac{2,3RT}{\beta zF}.$$

Формы поляризационных кривых, описываемых уравнением Батлера – Фольмера (16) и его вариантами в виде уравнений Тафеля для катодного процесса (23) и для анодного процесса (26), представлены на рис. 5.

Из определенных экспериментально значений b можно рассчитать величину коэффициента переноса α или β , а из констант a – плотность тока обмена i_0 .

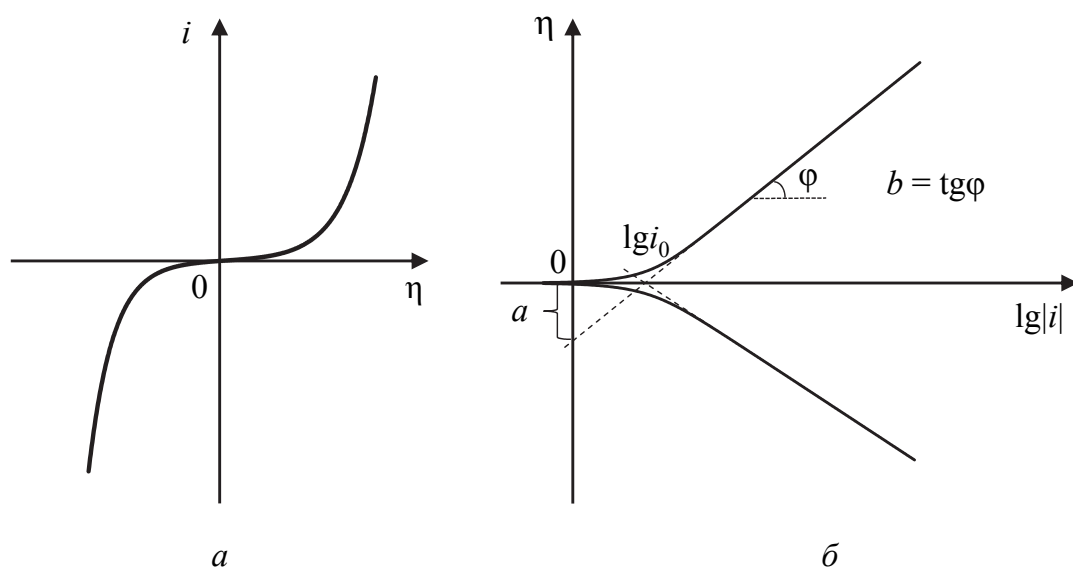


Рис. 5. Форма поляризационных кривых для процессов с замедленной стадией разряда – ионизации в обычных (а) и в полулогарифмических координатах (б)

При небольших значениях перенапряжения η , составляющих несколько милливольт, уравнение (16) существенно упрощается. Если выражение (16) представить как функцию от перенапряжения η , то при ее разложении в ряд Тейлора относительно $\eta = 0$ и пренебрежении членами второго порядка малости получим линейную зависимость между плотностью тока и перенапряжением:

$$i \approx i_0 \frac{zF}{RT} \eta. \quad (29)$$

Это выражение по форме напоминает закон Ома:

$$i = \frac{\eta}{R_{ct}},$$

где R_{ct} , Ом, – *сопротивление стадии разряда-ионизации*, или *сопротивление переноса заряда*, которое выражается формулой

$$R_{ct} = \frac{RT}{zFi_0}. \quad (30)$$

Сопротивление переноса заряда непосредственно может быть измерено при использовании импедансного метода исследования, который отличается во многих случаях большей точностью, чем другие методы изучения электрохимической кинетики. Зная R_{ct} , можно определить плотность тока обмена i_0 . А для расчета коэффициента переноса используют уравнение (18), проводя измерения при разных концентрациях окисленной или восстановленной формы.

2.2. Лимитирующая стадия массопереноса

Кинетические закономерности стадии массопереноса рассмотрим на примере реакции, записанной в общем виде (1). Если при прохождении поляризующего тока нарушается не только равновесие электрохимической стадии, но и баланс процессов массопереноса частиц Ох и Red между объемом раствора и приэлектродным слоем, то концентрации окисленной и восстановленной форм у поверхности электрода (C_{Ox}^s и C_{Red}^s соответственно) будут отличаться от их значений в объеме раствора (C_{Ox} и C_{Red} соответственно). В этом случае основное уравнение электрохимической кинетики (16) может быть записано так:

$$i = i_0 \left(\frac{C_{Red}^s}{C_{Red}} e^{\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}} - \frac{C_{Ox}^s}{C_{Ox}} e^{-\frac{\alpha zF\eta}{RT}} \right). \quad (31)$$

При наличии диффузионных ограничений, обусловленных диффузией реагирующих частиц, концентрации C_{Ox}^s и C_{Red}^s зависят от плотности поляризующего тока и гидродинамических условий. Чем интенсивнее перемешивается раствор, тем меньше различаются концентрации в приэлектродном слое и в объеме раствора.

Количественная взаимосвязь между концентрацией реагирующих частиц у поверхности электрода и плотностью поляризующего тока была впервые рассмотрена Нернстом (1904 г.). Он предполагал, что при движении жидкости относительно электрода у поверхности последнего сохраняется неподвижным некоторый слой жидкости толщиной δ . Нернст считал, что в пределах этого слоя, называемого диффузионным слоем, концентрация реагирующего на электроде вещества изменяется линейно с изменением расстояния от поверхности электрода. Скорость катодного процесса восстановления формы Ox , контролируемого диффузией этой формы к поверхности электрода, при рассматриваемых условиях можно выразить с помощью первого закона Фика как поток диффузии реагирующих частиц, прямо пропорциональный градиенту концентрации:

$$i = -zFD_{Ox} \left(\frac{\partial C_{Ox}}{\partial x} \right)_{x=0} = -zFD_{Ox} \frac{C_{Ox} - C_{Ox}^s}{\delta}. \quad (32)$$

Здесь используется модель полубесконечной одномерной диффузии: изменение концентрации реагирующих частиц происходит только вдоль одной координаты x , перпендикулярной поверхности бесконечно большого плоского электрода; начало координат находится у поверхности; координата x направлена вглубь раствора. Поток диффузии окисленной формы к поверхности электрода должен быть равен потоку диффузии восстановленной формы от поверхности электрода, что можно выразить уравнением, аналогичным (32):

$$i = zFD_{Red} \left(\frac{\partial C_{Red}}{\partial x} \right)_{x=0} = zFD_{Red} \frac{C_{Red} - C_{Red}^s}{\delta}. \quad (33)$$

Знаки в уравнениях (32) и (33) выбраны так, чтобы катодный ток был отрицательным. Действительно, при катодной поляризации и протекании реакции (1) слева направо поток диффузии Ox направлен к поверхности электрода, концентрация Ox у поверхности меньше объемной ($C_{Ox}^s < C_{Ox}$), градиент концентрации Ox

по координате x больше нуля и в уравнении (32) ток имеет знак минус. В этих же условиях протекания реакции (1) слева направо поток диффузии восстановленной формы будет направлен от поверхности электрода ($C_{\text{Red}}^s > C_{\text{Red}}$) и правая часть равенства (33) будет отрицательной.

По теории Нернста при постоянном режиме перемешивания жидкости δ – величина постоянная, не зависящая от плотности тока. Согласно уравнению (32), возрастание плотности катодного тока при $\delta = \text{const}$ происходит вследствие уменьшения концентрации Ox у поверхности и при $C_{\text{Ox}}^s = 0$ достигается плотность предельного диффузионного катодного тока $i_{d,k}$, величина которой определяется уравнением

$$i_{d,k} = -\frac{zFD_{\text{Ox}}C_{\text{Ox}}}{\delta}. \quad (34)$$

Разделив уравнение (32) на (34), получаем

$$\frac{i}{i_{d,k}} = 1 - \frac{C_{\text{Ox}}^s}{C_{\text{Ox}}}, \quad (35)$$

или

$$C_{\text{Ox}}^s = C_{\text{Ox}} \left(1 - \frac{i}{i_{d,k}} \right). \quad (36)$$

Уравнения (32) и (33) справедливы как при катодных, так и при анодных токах. В случае анодного тока $C_{\text{Ox}}^s > C_{\text{Ox}}$ и $C_{\text{Red}}^s < C_{\text{Red}}$. Как следует из уравнения (33), возрастание плотности анодного тока, возникающего в результате окисления Red , возможно до тех пор, пока величина C_{Red}^s не станет равной нулю. При условии $C_{\text{Red}}^s = 0$ достигается плотность предельного диффузионного анодного тока $i_{d,a}$, величина которой определяется уравнением

$$i_{d,a} = \frac{zFD_{\text{Red}}C_{\text{Red}}}{\delta}. \quad (37)$$

Из уравнений (33) и (37) получаем

$$C_{\text{Red}}^s = C_{\text{Red}} \left(1 - \frac{i}{i_{d,a}} \right). \quad (38)$$

При использовании указанных уравнений необходимо учитывать, что плотность предельного диффузионного катодного тока – величина отрицательная, а плотность анодного предельно диффузионного тока – положительная. Прямо пропорциональная зависимость предельного тока от концентрации реагирующих частиц в объеме раствора наблюдается при неизменности гидродинамических условий, обеспечивающих постоянство δ . Толщина диффузионного слоя δ , рассчитанная с помощью уравнений (34) и (37) по определенным экспериментальным значениям плотности предельных диффузионных токов, имеет порядок 10^{-6} – 10^{-4} м (при обычно применяемых гидродинамических условиях).

Подставив выражения для концентраций у поверхности Ох (36) и Red (38) через предельные токи в уравнение (31), получим уравнение, связывающее плотность тока и перенапряжение для случая, когда скорость процесса может ограничиваться массопереносом:

$$i = i_0 \left(\left(1 - \frac{i}{i_{d,a}} \right) e^{\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}} - \left(1 - \frac{i}{i_{d,k}} \right) e^{\frac{\alpha zF\eta}{RT}} \right). \quad (39)$$

Перенапряжение η , входящее в уравнения (16) и (39), имеет разный физический смысл в зависимости от лимитирующей стадии процесса. В уравнении (16), справедливом при медленном протекании одной электрохимической стадии, величина η определяется параметрами электрохимической кинетики (i_0 и α) и может быть названа перенапряжением электрохимической реакции.

В уравнении (39), которое справедливо при медленном протекании электрохимической стадии и диффузии, величина η определяется параметрами как электрохимической, так и диффузионной кинетики. В этом случае величину η целесообразно назвать перенапряжением электродного процесса, поскольку электродный процесс наряду с электрохимической стадией включает процессы диффузии окисленной и восстановленной форм. Термин перенапряжение электродной реакции целесообразно использовать в случае медленного протекания электродной реакции, которая может включать как электрохимические, так и химические стадии.

Если плотности тока i очень малы по сравнению с предельными токами $i_{d,k}$ и $i_{d,a}$, но соизмеримы с плотностью тока обмена или больше ее, то предэкспоненциальными множителями в уравнении (39) можно пренебречь и оно превращается в уравнение (16).

В случае быстрых реакций с большой плотностью тока обмена, у которых соотношение $|i| \ll i_0$ сохраняется при значениях $|i|$, соизмеримых с $i_{d,к}$ и $i_{d,а}$, будут иметь место лишь диффузионные ограничения электродного процесса. Разделив в этом случае правую и левую части уравнения (39) на i_0 и пренебрегая небольшой величиной i / i_0 , получаем

$$\left(1 - \frac{i}{i_{d,а}}\right) e^{\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}} = \left(1 - \frac{i}{i_{d,к}}\right) e^{-\frac{\alpha zF\eta}{RT}}, \quad (40)$$

откуда

$$\eta = \frac{RT}{zF} \ln \frac{1 - (i / i_{d,к})}{1 - (i / i_{d,а})} \quad (41)$$

Уравнение (41) описывает зависимость перенапряжения электродной реакции, обусловленное изменением концентраций окисленной и восстановленной форм у поверхности электрода, от плотности тока. Оно не включает параметры электрохимической кинетики, так как при рассматриваемых чисто диффузионных ограничениях равновесие электрохимической стадии не нарушается, но включает параметры диффузионного переноса, которые входят в выражения для предельных токов (34) и (37). Поляризационная кривая, описываемая уравнением (41), имеет форму волны (рис. 6).

Если перенапряжение электродного процесса определяется медленным протеканием как электрохимической стадии, так и диффузии окисленной и восстановленной форм, то для расчета плотности тока обмена и коэффициента переноса по уравнению (39) необходимо знать плотности предельных диффузионных токов. Их определяют экспериментальным путем, достигая таких значений потенциала, при которых увеличение $|\eta|$ не сказывается на величине плотности поляризующего тока. Однако непосредственное определение предельных диффузионных токов не всегда возможно, в связи с тем, что при больших $|\eta|$ наряду с исследуемой электродной реакцией часто начинают протекать побочные электродные реакции. Кроме того, предельные токи, величина которых не зависит от потенциала электрода, могут определяться медленным протеканием не только диффузии, но и химических стадий. Поэтому количественные исследования кинетики электродных процессов, ограниченных

диффузией, следует проводить в таких условиях, при которых плотность предельного диффузионного тока и ее зависимость от условий электролиза можно рассчитать. Такие условия обеспечивают ртутный капаящий электрод и вращающийся дисковый электрод.

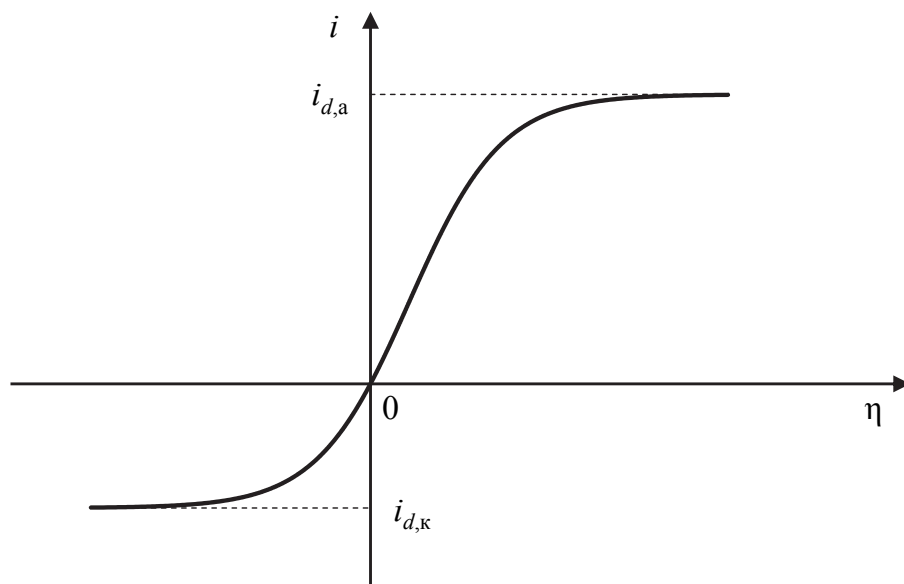


Рис. 6. Форма поляризационной кривой процесса с лимитирующей стадией массопереноса

В случае больших отрицательных значений η (можно пренебречь скоростью анодного процесса) уравнение (39) принимает вид

$$i = -i_0 \left(1 - \frac{i}{i_{d,к}} \right) e^{-\frac{\alpha z F \eta}{RT}}, \quad (42)$$

откуда

$$\eta = \frac{2,3RT}{\alpha z F} \lg i_0 - \frac{2,3RT}{\alpha z F} \lg \frac{|i|}{1 - (i / i_{d,к})}. \quad (43)$$

Уравнение (43) отличается от классического уравнения Тафеля (23) множителем $1 - (i/i_{d,к})$, учитывающим диффузионные ограничения.

Точно так же для больших положительных значений η , когда скорость анодного процесса намного превосходит скорость катодного процесса, из уравнения (39) получаем

$$\eta = -\frac{2,3RT}{\beta z F} \lg i_0 + \frac{2,3RT}{\beta z F} \lg \frac{i}{1 - (i / i_{d,a})}. \quad (44)$$

Уравнения (43) и (44) удобны для проверки соответствия экспериментальных вольтамперных кривых, полученных при больших η , уравнениям теории замедленного разряда, учитывающим диффузионные ограничения.

При небольших значениях η , составляющих несколько милливольт, уравнение (39) можно привести к виду

$$\begin{aligned} i &\approx i_0 \left[\left(1 - \frac{i}{i_{d,a}} \right) \left(1 + \frac{\beta z F \eta}{RT} \right) - \left(1 - \frac{i}{i_{d,\kappa}} \right) \left(1 - \frac{\alpha z F \eta}{RT} \right) \right] = \\ &= i_0 \left[\frac{i}{i_{d,\kappa}} - \frac{i}{i_{d,a}} + \frac{z F \eta}{RT} - \frac{i}{i_{d,a}} \cdot \frac{\beta z F \eta}{RT} + \frac{i}{i_{d,\kappa}} \cdot \frac{\alpha z F \eta}{RT} \right]. \end{aligned} \quad (45)$$

При малых значениях η имеем $|i| \ll i_{d,\kappa}$, $|i| \ll i_{d,a}$ и $\eta \ll RT / zF$, в связи с чем двумя последними слагаемыми в правой части уравнения (45) можно пренебречь, и тогда

$$\eta \approx \frac{RT}{zF} \left[\frac{1}{i_0} + \frac{1}{i_{d,a}} - \frac{1}{i_{d,\kappa}} \right] \cdot i. \quad (46)$$

Последнее уравнение имеет вид закона Ома:

$$\eta \approx R_p \cdot i, \quad (47)$$

где R_p – поляризационное сопротивление. Поляризационное сопротивление складывается из сопротивления переноса заряда R_{ct} и диффузионного сопротивления R_d :

$$R_p = \frac{RT}{zF} \left[\frac{1}{i_0} + \frac{1}{i_{d,a}} - \frac{1}{i_{d,\kappa}} \right] = \underbrace{\frac{RT}{zF i_0}}_{R_{ct}} + \underbrace{\frac{RT}{zF} \left[\frac{1}{i_{d,a}} - \frac{1}{i_{d,\kappa}} \right]}_{R_d}. \quad (48)$$

Для экспериментального определения R_p , R_{ct} и R_d используют релаксационные методы, основанные на незначительном выведении системы из состояния равновесия и измерении отклика системы во времени.

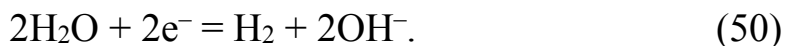
Для определения параметров быстрых реакций требуется проводить измерения отклика в течение очень короткого промежутка времени (примерно 1 мкс).

2.3. Реакция катодного выделения водорода

Уравнение реакции выделения водорода (РВВ) можно представить для кислой среды:



и для щелочной среды:



Катодное выделение водорода с заметной скоростью из растворов электролитов на металлических электродах протекает при потенциалах более низких, чем потенциал обратимого водородного электрода в том же растворе. Поскольку при протекании катодной реакции образования водорода (реакции электровосстановления) потенциал электрода принимает меньшее значение, чем в равновесных условиях, то значение катодного водородного перенапряжения всегда величина отрицательная ($\eta < 0$).

Величина перенапряжения зависит от материала электрода, температуры и состава раствора, плотности проходящего через электрод тока (поляризующего тока). Она колеблется от значений, исчисляющихся несколькими десятками милливольт для металлов платиновой группы, до значений, достигающих 1,0–1,5 В для ртути и свинца.

При больших отклонениях от состояния равновесия ($|i_k| \gg i_0$) в концентрированных растворах и в отсутствие специфической адсорбции ионов и молекул зависимость перенапряжения от плотности тока выражается уравнением Тафеля (23). Коэффициент a уравнения Тафеля зависит от материала электрода, состава раствора. Коэффициент b практически не зависит от состава раствора и природы электрода, но зависит от состояния поверхности электрода и природы замедленной стадии.

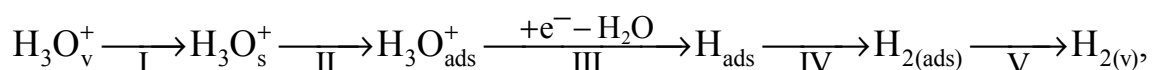
Константы a и b для РВВ, которые приводятся в справочной и учебной литературе, обычно представлены для единиц измерения плотности тока в амперах на квадратный сантиметр (А/см^2), а перенапряжения – в вольтах (В). Константа a представляет собой перенапряжение выделения водорода при плотности тока 1 А/см^2 , константа b дает изменение перенапряжения при десятикратном изменении плотности тока.

Уравнение Тафеля достаточно точно соблюдается для средних и высоких значений перенапряжений. При плотностях тока, близких

по значению к плотности тока обмена, величина перенапряжения близка к нулю и прямо пропорциональна плотности тока (29).

Кинетические параметры РВВ (плотность тока обмена i_0 и коэффициент переноса α) можно определить из тафелевских коэффициентов a и b с использованием уравнений (24). Тафелевские коэффициенты a и b определяют из поляризационных кривых, представленных в полулогарифмических координатах (рис. 5, б).

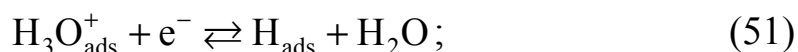
Процесс восстановления ионов гидроксония можно в самом общем виде представить следующими 5 стадиями:



где I – стадия доставки иона гидроксония из объема раствора на внешнюю границу двойного электрического слоя; II – стадия адсорбции иона гидроксония; III – стадия разряда – ионизации, заключающаяся в переносе заряда (электрона) с металла на ион гидроксония с одновременным разрушением гидратной оболочки; IV – стадия образования молекулы водорода из адсорбированных атомов; V – стадия десорбции молекул водорода с поверхности электрода с образованием газообразного водорода. Стадии массопереноса катионов гидроксония (I), их адсорбции (II) и десорбции молекулярного водорода (V) обычно не рассматривают при описании кинетики РВВ. Считается что они протекают достаточно быстро, а лимитирующими стадиями РВВ являются стадии III и IV химических и электрохимических превращений с участием адсорбированных катионов гидроксония, атомов и молекул водорода.

Превращение катионов гидроксония в молекулярный водород происходит через образование адсорбированного атомарного водорода H_{ads} . В процессе должны участвовать как минимум две элементарные стадии: одна стадия – образование адсорбированного атомарного водорода, другая – его удаление с поверхности с образованием молекулярного водорода. На самом деле превращение катионов гидроксония в молекулярный водород может происходить через три последовательно-параллельные элементарные стадии, которые получили названия по фамилиям исследователей, впервые изучавших их:

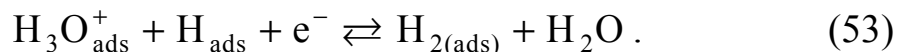
– стадия *электрохимической адсорбции* атомарного водорода (стадия *Фольмера*):



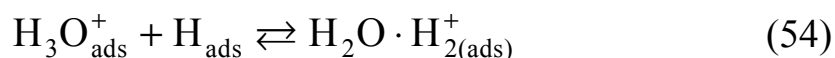
– стадия *рекомбинации* (или *каталитической рекомбинации*) адсорбированных атомов водорода (стадия *Тафеля*):



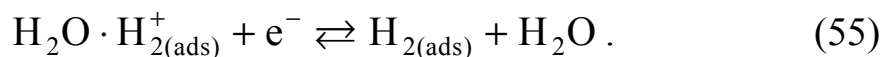
– стадия *электрохимической десорбции* атомарного водорода (стадия *Гейровского*):



Рассмотренные выше стадии не всегда можно считать элементарными. Так, Гориучи рассматривал стадию электрохимической десорбции (53), состоящей из двух элементарных стадий: образования адсорбированного гидратированного молекулярного иона водорода



и его разряда



Если лимитирующей стадией РВВ является реакция Фольмера или реакция Гейровского, то, принимая во внимание, что коэффициент переноса для этих реакций $\alpha \approx 0,5$, значение тафелевского наклона (b) должно быть близко к 0,12.

$$b = \frac{2,3RT}{\alpha F} = \frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298}{0,5 \cdot 96500} \approx 0,12. \quad (56)$$

Значения наклона 0,12 наиболее часто встречались для различных металлов и электролитов.

Если лимитирующей стадией РВВ является рекомбинация адсорбированных атомов водорода (52), то зависимость перенапряжения от плотности тока будет иметь вид

$$\eta = -\frac{RT}{2F} \ln \left(1 + \frac{|i|}{i_0} \right). \quad (57)$$

Вывод этого уравнения можно найти, например, в учебнике Л. И. Антропова «Теоретическая электрохимия». При значительных отклонениях от равновесия $|i| \gg i_0$ последнее уравнение превращается в уравнение Тафеля:

$$\eta \approx -\frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{|i|}{i_0} \right) = \frac{2,3RT}{2F} \lg i_0 - \frac{2,3RT}{2F} \lg |i|, \quad (58)$$

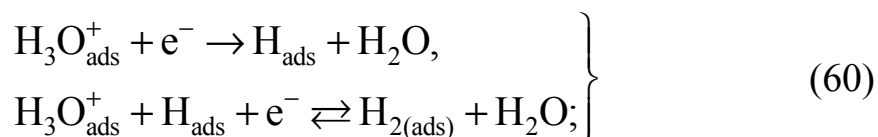
в котором коэффициенты a и b будут иметь следующие выражения:

$$a = \frac{2,3RT}{2F} \lg i_0; \quad b = \frac{2,3RT}{2F}. \quad (59)$$

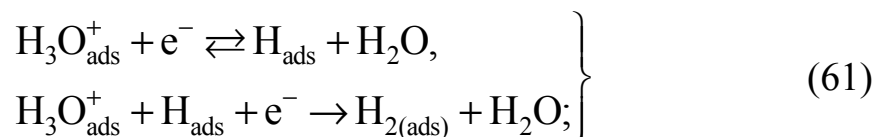
Значения наклона b тафелевских зависимостей в этом случае должны составлять 0,0295 при стандартной температуре. Такие значения наблюдались, например, для платины в кислых растворах.

В целом механизм РВВ на разных металлах и в различных диапазонах перенапряжений может быть различным. Считается, что он во многом зависит от величины энергии связи адсорбированных атомов водорода с металлом. Если рассматривать протекание РВВ только через две последовательные стадии, на первой из которых образуются адсорбированные атомы водорода, а на последующей – удаляются, то, в зависимости от лимитирующей стадии процесса, можно выделить пять различных механизмов:

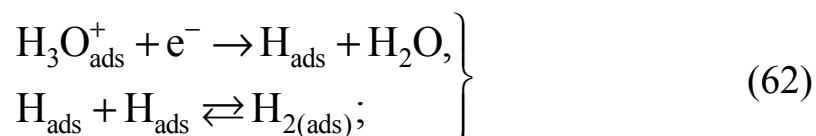
1) механизм Фольмера – Гейровского с лимитирующей стадией Фольмера (наиболее вероятен для Pb, Tl, Hg, Cd, In, Sn, Zn, Bi, Ga, Ag, Au, Cu и не исключается для Fe, Co, Ni):



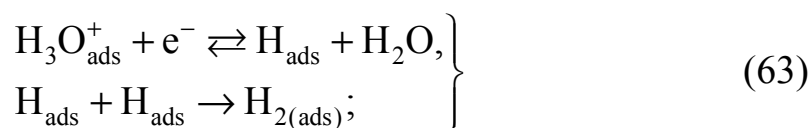
2) механизм Фольмера – Гейровского с лимитирующей стадией Гейровского (также называют механизмом Гейровского – Гориучи; возможен на W, Mo, Nb и Ta);



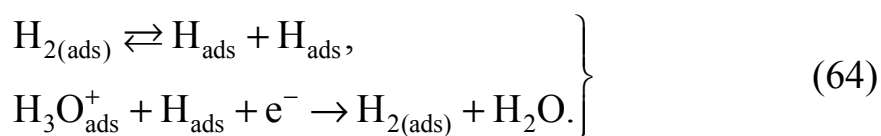
3) механизм Фольмера – Тафеля с лимитирующей стадией Фольмера (предполагается возможным для Pd, Fe, Ni в определенных диапазонах перенапряжений):



4) механизм Фольмера – Тафеля с лимитирующей стадией Тафеля (называют также механизмом Тафеля – Гориучи; наиболее изучен для анодно-активированной Pt):



5) механизм Тафеля – Гейровского с лимитирующей стадией Гейровского (называют также адсорбционно-электрохимическим механизмом; возможен для ряда металлов с высокой энергией связи металл – водород в некотором интервале перенапряжений):



На многих металлах РВВ может протекать с участием всех элементарных стадий (51)–(53) со сравнимыми скоростями, так что нельзя выделить лимитирующую стадию.



Лабораторная работа № 1

ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКИЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ КРИВЫЕ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Цель работы – изучение влияния плотности тока (материала электрода, концентрации электролита) на катодное перенапряжение РВВ. Определение кинетических параметров РВВ².

Оборудование: потенциостат, трехэлектродная электрохимическая ячейка, рабочие электроды, хлоридсеребряный электрод сравнения, вспомогательный электрод.

Работа может выполняться в нескольких вариантах. Вариант работы и конкретные задания: материалы электродов, составы растворов выдает преподаватель перед началом работы.

Вариант 1. Изучение влияния материала катода (платина, графит, никель, свинец, медь, сталь) на кинетические параметры и перенапряжение РВВ в 1,0 н. растворе H₂SO₄ или NaOH (KOH).

² Цель работы выбирается в зависимости от варианта и задания, выдаваемого преподавателем.

Вариант 2. Изучение влияния концентрации электролита на перенапряжение выделения водорода.

Вариант 3. Изучение влияния состава электролита на перенапряжение выделения водорода.

Порядок выполнения работы

Соответствующие варианту рабочие электроды (кроме платинового) необходимо зачистить наждачной бумагой. Затем их следует обезжирить в растворе обезжиривания в течение 5–10 мин и тщательно промыть горячей водой, затем проточной водопроводной водой и ополоснуть дистиллированной водой. Далее электроды нужно активировать в растворе активации, промыть проточной водопроводной водой и дистиллированной водой.

Рабочая поверхность электрода должна быть по возможности плоской. Нерабочую часть поверхности электрода нужно изолировать нитролаком и дождаться его высыхания. Платиновый электрод в виде проволоки или шарика запаян в стеклянный держатель и его не требуется изолировать. Части поверхности рабочего электрода необходимо измерить с помощью линейки и записать в журнал. Затем в соответствии с формой электрода нужно рассчитать площадь поверхности рабочего электрода для определения плотностей тока или выбора рабочих токов по заданной плотности тока.

После подготовки электроды помещают в электрохимическую ячейку (рис. 7).

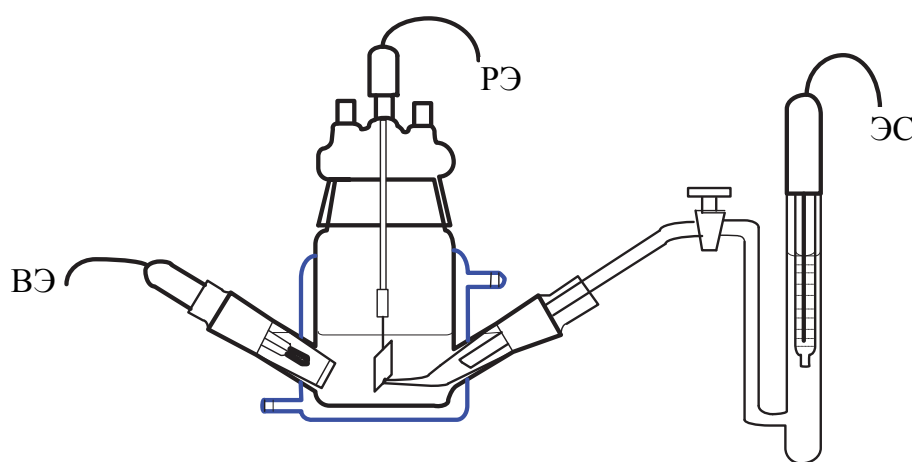


Рис. 7. Электрохимическая ячейка ЯСЭ-2:
РЭ – рабочий электрод; ВЭ – вспомогательный электрод;
ЭС – электрод сравнения

Поверхность рабочего электрода подводят как можно ближе к кончику капилляра Луггина, но не менее одного внешнего диаметра капилляра (примерно 1 мм). Капилляр Луггина соединяют солевым мостиком с хлоридсеребряным электродом сравнения. Ячейку предварительно необходимо промыть рабочим электролитом. В качестве вспомогательного электрода используется платиновый электрод.

После подготовки ячейки и подключения ее к потенциостату необходимо измерить потенциал разомкнутой цепи ($E_{p.c.}$) рабочего электрода по отношению к хлоридсеребряному электроду сравнения и сравнить его с равновесным электродным потенциалом, рассчитанным по уравнению Нернста для РВВ из данного раствора в шкале насыщенного хлоридсеребряного электрода³. Затем нужно провести предварительную катодную поляризацию электрода при плотности тока $0,1 \text{ А/см}^2$ в течение 20 мин для насыщения электролита водородом. После предварительной катодной поляризации снова измеряют $E_{p.c.}$. Все значения потенциалов записывают в лабораторный журнал.

Поляризационные кривые получают гальваностатическим методом. Ток изменяют от малых величин к большим, а затем в обратном направлении. Потенциал поляризуемого электрода устанавливается не сразу, а в течение определенного промежутка времени. Поэтому его рекомендуется измерять спустя 2–3 мин после задания следующей плотности тока. В ходе выполнения лабораторной работы плотность тока следует изменять от 10^{-5} до 10^{-1} А/см^2 для получения 10–12 экспериментальных точек. Перед началом выполнения работы следует составить таблицу плотностей токов (табл. 1), при которых будет измеряться потенциал рабочего электрода. Далее нужно выбрать 10–12 значений плотностей токов из диапазона 10^{-5} – 10^{-1} А/см^2 , которые равномерно распределены по данному диапазону в логарифмической шкале. Т. е. $\lg i$ должен быть равномерно распределен в диапазоне от минус 5 до минус 1. Для выбранных плотностей токов рассчитать токи через площадь поверхности электрода и занести их в таблицу. В таблице оставить место для записи измеряемых значений потенциала рабочего электрода при изменении тока от малых величин к большим и в обратном направлении.

³ Потенциал насыщенного хлоридсеребряного электрода относительно нормального водородного электрода принять равным 0,2 В.

Замерив для каждой плотности тока значения потенциала электрода, вычисляют перенапряжение по формуле (9) и по полученным результатам строят графики зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока. В качестве равновесного потенциала электрода используют рассчитанное по уравнению Нернста в шкале насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения.

Таблица 1

Пример таблицы для записи результатов лабораторной работы № 1

№	$\lg i$	$i, \text{A/cm}^2$	I, A	$E_{\text{пр}}, \text{В}$	$E_{\text{обр}}, \text{В}$	$\eta_{\text{пр}}, \text{В}$	$\eta_{\text{обр}}, \text{В}$
1	-5	10^{-5}					
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮		⋮	
12	-1	10^{-1}					

Коэффициенты уравнения Тафеля a и b определяют из поляризационных кривых (рис. 5, б), для чего желательно использовать метод наименьших квадратов. По найденным значениям коэффициентов a и b рассчитывают коэффициент переноса α и плотность тока обмена i_0 .

При анализе полученных результатов отметить, как отличаются поляризационные кривые РВВ, тафелевские коэффициенты и кинетические параметры РВВ при прямом и обратном ходе регистрации данных. В соответствии с вариантом работы делаются выводы или заключение о зависимости полученных кинетических параметров от состава раствора, либо материала электрода, или условий проведения эксперимента.

Вопросы к лабораторной работе

1. Какие факторы влияют на поляризацию электрода?
2. Ток обмена, коэффициенты переноса, константа скорости электродной реакции.
3. Теории водородного перенапряжения.
4. Уравнение Тафеля. Физический смысл констант уравнения Тафеля.
5. Реакционное перенапряжение при выделении водорода.
6. Влияние состава раствора на перенапряжение выделения водорода.
7. Какие факторы и как влияют на величину a уравнения Тафеля?

8. Как изменяется величина b уравнения Тафеля.
9. Влияние температуры, давления, материала электрода на перенапряжение выделения водорода.
10. В чем сущность механизма Фольмера – Тафеля?
11. В чем сущность механизма Фольмера – Гейровского? Для каких электродных материалов характерен?
12. В чем сущность механизма Тафеля – Гориучи? Для каких электродных материалов характерен?
13. В чем сущность механизма Гейровского – Гориучи? Для каких электродных материалов характерен?
14. Химическое (реакционное) перенапряжение при выделении водорода.
15. Теория замедленной рекомбинации.
16. Влияние теплоты адсорбции водорода на катодном металле на природу водородного перенапряжения.
17. Способы снятия поляризационных кривых.

Хроновольтамперометрия, или *потенциодинамический* метод, или метод вольтамперометрии с *линейной разверткой* потенциала, относится к нестационарным методам исследования и может применяться для установления лимитирующей стадии процесса, обнаружения и количественного определения промежуточных и короткоживущих продуктов электрохимических реакций, исследования параметров быстрых электрохимических стадий, определения емкости ДЭС, расчета коэффициента диффузии электроактивного вещества.

Фактор возбуждения – электродный потенциал E , временная функция фактора возбуждения – линейная:

$$E = E_i - \nu t, \quad (65)$$

где E_i – начальный потенциал электрода, В; ν – скорость развертки потенциала, В/с.

Фиксируемая функция отклика – динамическая зависимость плотности тока на электроде от потенциала (хроновольтамперограмма). При этом ось потенциалов одновременно является и осью времени, поскольку скорость развертки постоянна. Часто вольтамперограммы регистрируются в условиях, когда развертка потенциала идет сначала в одном, а затем в обратном направлении с одинаковой по величине скоростью (например, анодно-катодная развертка). Такую разновидность метода с линейной разверткой потенциала называют циклической вольтамперометрией.

Виды развертки потенциала и получающиеся формы вольтамперограмм для обратимых электрохимических реакций изображены на рис. 8. Можно выделить одиночную (рис. 8, *а*), треугольную (рис. 8, *б*) и циклическую (рис. 8, *в*) развертки потенциала. В данном методе исследования необходимо составить *программу поляризации* – зависимость потенциала от времени. Для этого необходимо задавать скорость развертки потенциала (ν), минимальное ($E_{\min}$), максимальное ($E_{\max}$) и начальное (E_i) значения потенциала электрода. В качестве начального значения потенциала при использовании циклической и треугольной развертки обычно задается

стационарный потенциал электрода, а при одиночной развертке – либо $E_{\min}$, либо $E_{\max}$. Кроме того, в программном обеспечении для конкретного потенциостата при использовании циклической развертки потенциала требуется указать направление развертки от начального потенциала: в катодную или анодную область, число циклов и конечное значение потенциала, при котором заканчивается программа поляризации. Современные потенциостаты известных фирм имеют программное обеспечение, позволяющее детально составлять программы поляризации.

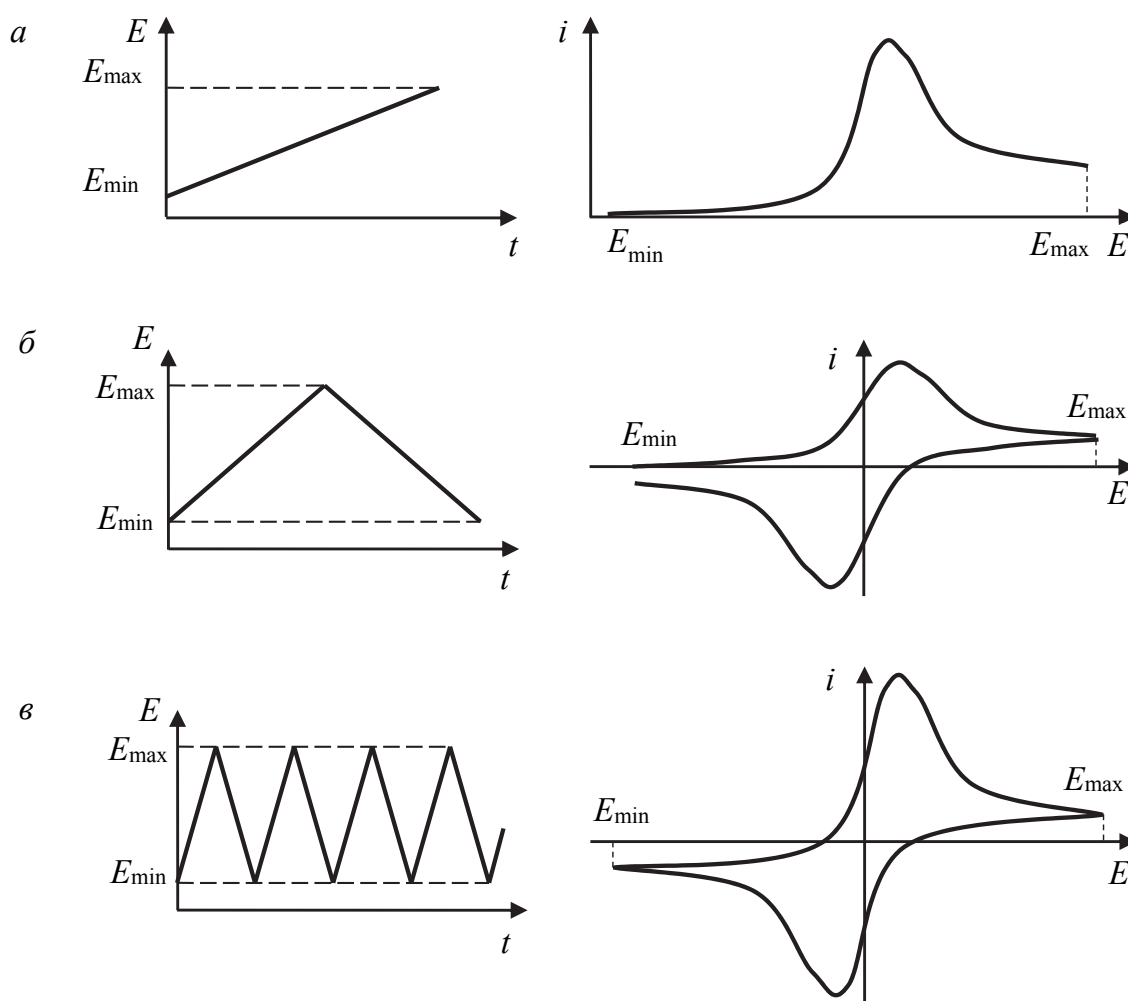


Рис. 8. Виды развертки потенциала и соответствующие им формы вольтамперограмм для обратимых электрохимических реакций:
 a – одиночная; b – треугольная; c – циклическая развертка

В данном методе исследования электрохимических систем дополнительным фактором воздействия на электрохимическую систему является скорость развертки потенциала.

Для обратимого электродного процесса на зависимости тока от потенциала появляется максимум тока. Потенциал и ток максимума являются характеристическими величинами в методе хроновольтамперометрии.

Измеряемый ток в хроновольтамперометрии прямо пропорционален емкости электрода C и скорости развертки потенциала:

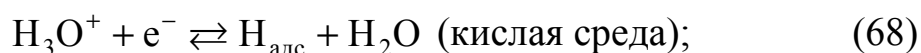
$$I = C \frac{dE}{dt} = C\nu. \quad (66)$$

В частности, для идеально-поляризуемого электрода, где единственным процессом при пропускании тока является заряджение двойного слоя, на хроновольтамперограмме будет регистрироваться не зависящий от потенциала ток заряджения двойного электрического слоя I_{dl} , из которого можно определить емкость двойного электрического слоя:

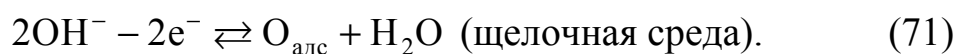
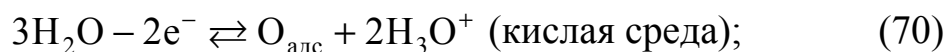
$$C_{dl} = \frac{I_{dl}}{\nu}. \quad (67)$$

3.1. Адсорбционные явления на металлах платиновой группы

Кривые заряджения платины. Электроды из металлов группы платины не являются идеально поляризуемыми, так как на границе их с водными растворами электролитов могут протекать электрохимические реакции адсорбции/десорбции атомарного водорода:



и атомарного кислорода:



Однако в определенных условиях состояние поверхности электродов полностью определяется сообщенным электроду количеством электричества. Поэтому платиновые электроды называют «совершенно поляризуемыми». Условия для снятия кривых заряджения на металлах платиновой группы (чтобы электроды были совершенно

поляризуемыми): 1) равновесие реакций адсорбции водорода и кислорода, а также ионов из раствора должно полностью устанавливаться; 2) количество растворенных молекулярных водорода и кислорода, взаимодействующих с поверхностью электрода, должно быть пренебрежимо мало по сравнению с количеством адсорбированного водорода.

Кривой заряжения называется зависимость потенциала электрода E от количества электричества ΔQ , сообщенного электроду. Характерный вид кривой заряжения платинового электрода представлен на рис. 9. Потенциалы на данном рисунке и ниже приведены относительно обратимого водородного электрода E_r в рабочем растворе. На кривых можно различить три области. Область от 0 до примерно 0,4 В характеризуется высокой емкостью (малый наклон кривой). В этой области подводимый к электроду заряд затрачивается в основном на десорбцию атомов водорода. Поэтому данная область названа водородной. В области от 0,4 до 0,9 В емкость гораздо ниже (большой наклон кривой). Здесь подводимое к электроду количество электричества затрачивается на заряднение двойного слоя. Поэтому область II называют двойнослойной. В области потенциалов, больших 0,9 В, наклон кривой заряжения опять уменьшается, что означает увеличение емкости. В данной области начинает протекать реакция адсорбции кислорода, поэтому она называется кислородной. Изменение направления тока в кислородной области приводит к возникновению гистерезиса, который указывает на необратимый характер адсорбции кислорода.

Заряд, сообщенный электроду в водородной области, затрачивается на изменение поверхностной концентрации атомарного водорода и заряднение двойного слоя. Однако последняя составляющая обычно невелика:

$$\Delta Q = -\Delta A_H SF + \Delta q S \approx -\Delta A_H SF, \quad (72)$$

где ΔQ – заряд, сообщенный электроду в водородной области, Кл; ΔA_H – изменение концентрации адсорбированного водорода, моль/см²; S – истинная площадь поверхности электрода, см²; Δq – изменение свободного заряда поверхности, Кл/см².

Ход кривой заряжения в водородной области в первом приближении можно считать линейным:

$$\Delta Q = kE_r. \quad (73)$$

Согласно уравнению Нернста, потенциал электрода относительно обратимого водородного электрода в том же растворе зависит от давления водорода:

$$E_r = -0,029 \lg p_{H_2} . \quad (74)$$

Поскольку заряд в водородной области пропорционален количеству адсорбированного водорода, то при подстановке выражений (72) и (74) в уравнение (73) получим

$$-\Delta A_H SF \approx -k \cdot 0,029 \lg p_{H_2} . \quad (75)$$

Из последнего соотношения следует, что количество адсорбированного водорода прямо пропорционально логарифму от давления водорода:

$$A_H \approx a + b \lg p_{H_2} . \quad (76)$$

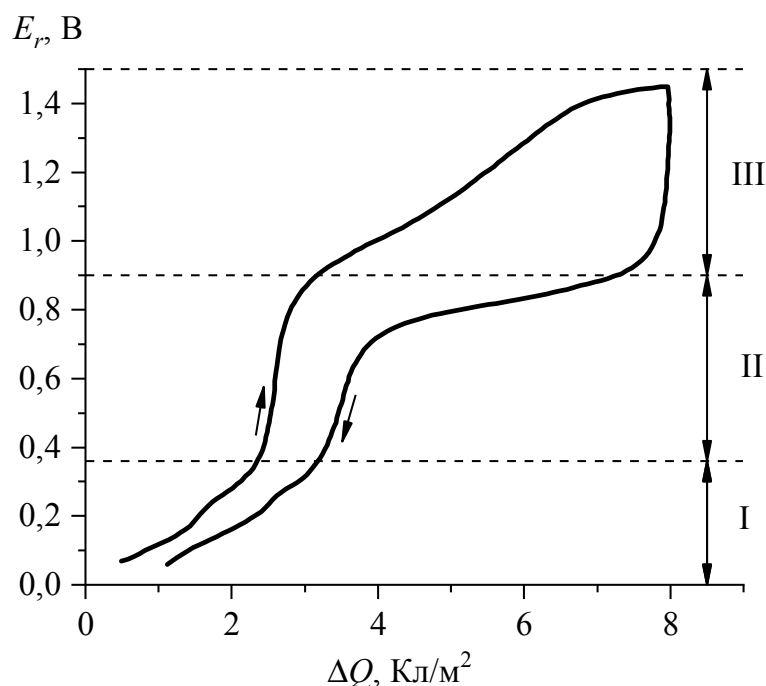


Рис. 9. Кривая заряжения платины в 0,5 М H_2SO_4 :
I – водородная область; II – область двойного слоя;
III – кислородная область

Это означает, что адсорбция водорода на платине приблизительно описывается логарифмической изотермой. Такая изотерма была выведена теоретически М. И. Темкиным на основе представления

о линейном убывании энергии адсорбции со степенью заполнения поверхности:

$$\theta = \text{const} + \frac{2,303}{f} \lg p_{\text{H}_2}, \quad (77)$$

где θ – степень заполнения поверхности адсорбированным атомарным водородом; f – фактор энергетической неоднородности поверхности. Фактор неоднородности определяется разностью между наибольшей и наименьшей энергией адсорбции водорода на поверхности:

$$f = \frac{\Delta G_{\text{ads}}^{\text{max}} - \Delta G_{\text{ads}}^{\text{min}}}{RT}. \quad (78)$$

Принимая во внимание уравнения (72) и (74), можно из кривой заряжения на водородном участке I (рис. 9) получить зависимость количества адсорбированного атомарного водорода от давления H_2 , т. е. изотерму адсорбции водорода. Для расчета степени заполнения поверхности адсорбированными атомами водорода необходимо дополнительно предположить, что при потенциалах двойнослойной области II (рис. 9) адсорбированный водород отсутствует ($\theta = 0$), а максимальная степень заполнения, соответствующая монослою адсорбированного водорода ($\theta = 1$), достигается при равновесном потенциале $E_r = 0$.

Количество электричества, затраченное на десорбцию водорода ΔQ_{H}^0 , можно определить из кривой заряжения (прямой ход, рис. 9) как абсциссу точки пересечения водородного и двойнослойного участков. Тогда степень заполнения поверхности адсорбированным водородом при данном потенциале электрода E_r может быть выражена как

$$\theta = 1 - \frac{\Delta Q_{\text{H}}}{\Delta Q_{\text{H}}^0}, \quad (79)$$

где ΔQ_{H} – заряд, затраченный на десорбцию атомарного водорода при потенциале E_r , Кл. Этот заряд определяется из кривой заряжения (рис. 9). Действительно, в соответствии с уравнением (79) при $E_r = 0$ $\Delta Q_{\text{H}} = 0$ и $\theta = 1$, а при потенциале перехода от водородного участка к двойнослойному $\Delta Q_{\text{H}} = \Delta Q_{\text{H}}^0$ и $\theta = 0$.

Зная величину ΔQ_{H}^0 , можно рассчитать химическое количество адсорбированного водорода:

$$n(\text{H}_{\text{ads}}) = \frac{\Delta Q_{\text{H}}^0}{F}. \quad (80)$$

Известно, что на каждом квадратном сантиметре поверхности поликристаллической платины находится $\sim 1,31 \cdot 10^{15}$ атомов платины. Таким образом, при известном ΔQ_{H}^0 можно определить истинную площадь поверхности платинового электрода:

$$S_{\text{ист}} = \frac{\Delta Q_{\text{H}}^0}{q_e \cdot 1,31 \cdot 10^{15}} = \frac{\Delta Q_{\text{H}}^0}{\Delta Q_{\text{H(Pt)}}^0}, \quad (81)$$

где q_e – заряд электрона, $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл; $\Delta Q_{\text{H(Pt)}}^0$ – количество электричества, затраченное на десорбцию монослоя водорода на 1 см^2 истинной поверхности поликристаллической платины. Последнее число

$$\Delta Q_{\text{H(Pt)}}^0 = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1,31 \cdot 10^{15} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ Кл/см}^2 = 210 \text{ мкКл/см}^2.$$

Зная истинную площадь поверхности электрода, можно рассчитать фактор шероховатости:

$$f_{\text{ш}} = \frac{S_{\text{ист}}}{S_{\text{г}}}, \quad (82)$$

где $S_{\text{г}}$ – геометрическая (видимая) площадь поверхности электрода.

Вольтамперограммы платинового электрода. В последнее время метод кривых заряжения потерял свое значение. Вместо него используют более чувствительный и удобный для интерпретации потенциодинамический метод, или метод линейной вольтамперометрии.

Потенциодинамические кривые эквивалентны дифференциалу кривых заряжения. Любой дифференциальный метод измерения является более чувствительным. Повышая скорость развертки, можно повысить чувствительность определения емкости.

Рассмотрим потенциодинамическую кривую платинового электрода в растворе серной кислоты (рис. 10). Условия снятия потенциодинамической кривой такие же, как и кривых заряжения. Но поскольку измерения проводятся в потенциостатических условиях, необходимо учитывать возможность искажения кривой вследствие омического падения потенциала между кончиком капилляра Луггина и рабочим электродом. Кончик капилляра должен быть максимально приближен к поверхности электрода, и желательно использовать малые токи.

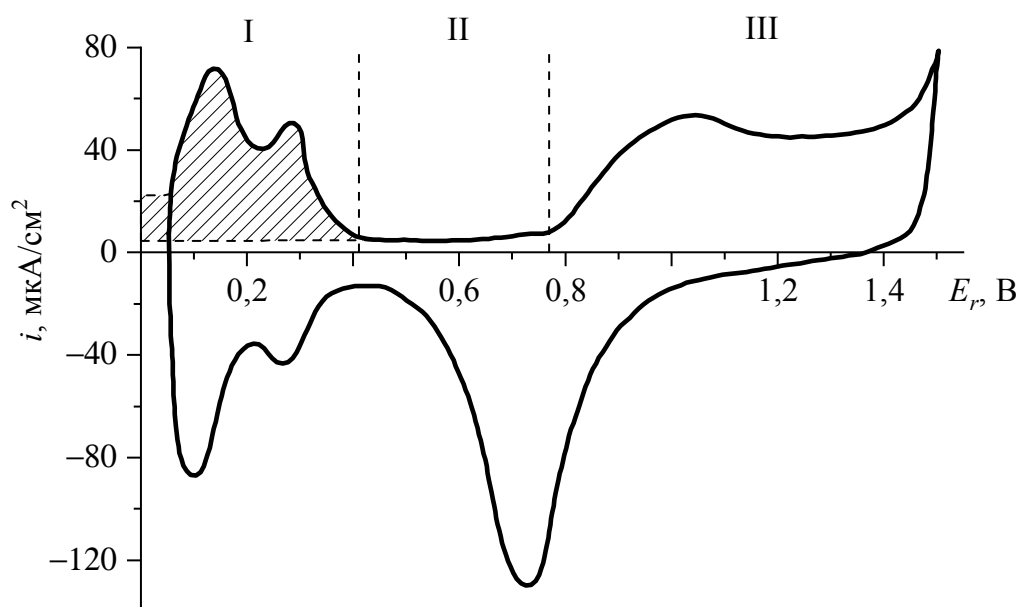


Рис. 10. Циклическая вольтамперограмма поликристаллического платинового электрода в 0,5 М растворе H_2SO_4 при 50 мВ/с

Сопоставляя данную кривую с кривой заряжения, отмечаем значительно более четко те же три участка: I – водородная область; II – двойнослойная область; III – кислородная область. На анодной кривой видны два пика окисления адсорбированного водорода (до потенциалов 0,4 В). В двойнослойной области анодной кривой (0,4–0,8 В) ток мал, не зависит от потенциала и затрачивается на заряджение двойного электрического слоя. Возрастание тока на анодной кривой при потенциалах больших 0,8 В, связано с адсорбцией кислорода. Дальнейшее возрастание тока при потенциалах, больших 1,45 В, отвечает процессу выделения молекулярного кислорода. На катодной кривой наблюдаются четкий максимум восстановления адсорбированного кислорода, слабо выраженная двойнослойная область и максимумы адсорбции водорода.

Здесь четко видно, что водородный участок имеет сложное строение: состоит из двух максимумов. Причем важно отметить, что катодные и анодные участки кривых в водородной области практически симметричны, что указывает на обратимый характер адсорбции водорода. Максимумы при менее анодном потенциале называют максимумами слабо связанного водорода, а более анодные максимумы соответствуют более прочно связанному водороду.

Максимумы адсорбции и десорбции кислорода сильно различаются как по положению на оси потенциалов, так и по форме, что указывает на необратимый характер адсорбции кислорода.

Интегрированием анодной и катодной ветви потенциодинамической кривой можно получить кривую заряжения при прямом и обратном ходе соответственно (рис. 9). При этом количество электричества, сообщенное электроду при данном потенциале электрода E_r :

$$\Delta Q = \frac{A}{v}, \quad (83)$$

где A – площадь под участком потенциодинамической кривой, расположенным левее данного значения потенциала E_r , А·В.

Для расчета величины ΔQ_H^0 , исходя из анодной потенциодинамической кривой, необходимо вычислить площадь под водородным участком кривой. Однако требуется введение поправки на заряжение двойного электрического слоя и на экстраполяцию начального участка кривой заряжения до $E_r = 0$ В. Поправку на заряжение двойного слоя можно сделать, ограничив снизу площадь горизонтальной прямой с током, равным току в двойнослойной области. Линейная экстраполяция начального участка кривой заряжения на $E_r = 0$ В соответствует учету площади заштрихованного участка на рис. 10, расположенного левее $E_r = 0,05$ В. Такая экстраполяция может быть легко осуществлена при выполнении процедуры численного интегрирования потенциодинамической кривой в рассматриваемом ниже примере.



Лабораторная работа № 2 ЦИКЛИЧЕСКИЕ ВОЛЬТАМПЕРОГРАММЫ ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА. ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ ВОДОРОДА

Цель работы – изучение метода вольтамперометрии и его применения для исследования адсорбции водорода на платине.

Оборудование: потенциостат, трехэлектродная электрохимическая ячейка, рабочие платиновый электрод, хлоридсеребряный электрод сравнения, вспомогательный платиновый электрод.

Работа может выполняться с разными рабочими растворами. Состав раствора выдает преподаватель перед началом работы.

Циклические вольтамперограммы снимают при скоростях развертки потенциала 20, 50, 100 и 200 мВ/с в диапазоне потенциалов от 0–0,05 до 1,40 В относительно н. в. э.

Порядок выполнения работы

1. Приготовить рабочий раствор 100 мл. Расчеты и состав раствора записать в журнал.

2. Взять у лаборанта рабочий и вспомогательный платиновый электрод и определить площадь рабочего электрода (S). Записать в журнал, что собой представляет рабочий и вспомогательный электрод (форма, эскиз). Рассчитать и записать в журнал площадь рабочего электрода и расчеты.

3. Ячейку промыть специальным раствором (концентрированная серная кислота с перекисью водорода) для удаления органических примесей. Раствор для промывки вылить обратно в сосуд. Затем ячейку тщательно промыть проточной водопроводной водой и ополоснуть дистиллированной водой.

4. Собрать ячейку. Платиновый рабочий электрод разместить на расстоянии примерно 1 мм от кончика капилляра Луггина. Вспомогательный электрод закрепить в ячейке, при необходимости использовать штатив и держатели. Электрод сравнения подключить через капилляр Луггина.

5. Залить в ячейку 60–80 мл рабочего раствора. Подключить выводы потенциостата IPC Pro MF к соответствующим выводам электродов в ячейке. Проверить, чтобы все электроды были погружены в раствор и все контакты рабочего электрода, вспомогательного электрода и электрода сравнения были надежно подключены к соответствующим выводам потенциостата.

6. После проверки схемы преподавателем включить потенциостат и компьютер в сеть. На компьютере запустить программу IPC2000. Проверить связь прибора с компьютером.

7. Открыть в программе **Панель управления**. В верхней части основного окна программы будут отображаться на черном фоне время, ток и потенциал. При отключенной ячейке ток должен быть равен 0. Определить стационарный потенциал рабочего электрода при отключенной ячейке и записать его значение в журнал.

8. Провести активацию-очистку рабочего платинового электрода пропусканием поочередно катодного и анодного тока плотностью 10 мА/см^2 в течение примерно 10 мин по следующей программе:

+10 мА/см² – 1 с;

–10 мА/см² – 1 с;

300 циклов.

Для этого закрыть окно **Панель управления**. Открыть окно **Программатор**. Включить «**Шаг 1**» – установить соответствующий флажок. Все остальные шаги должны быть отключены – флажки для остальных шагов снять. Задать режим «гальваностат» – кнопка $P(G)$, P – потенциостат, G – гальваностат. Задать ступенчатое изменение управляющего сигнала – кнопка-переключатель, изображающая ступеньку или «горку» из прямых, ступенька – ступенчатое изменение управляющего сигнала, «горка» – линейное изменение управляющего сигнала. В окне слева **I0** (начальный ток) задать 0. Для первого шага в окне **I1** задать величину тока, равную произведению плотности тока (10 мА/см^2) на площадь (S) со знаком «+», а в окне **I2** – такое же значение тока со знаком «-». В окнах **t1** и **t2** установите время 1 с. В окне **N** (число повторений программы) установите 300. В окне слева **N повторений** или **Число циклов** установите 1. В окне **dT, ms** установите 200. Выбрать тип графика **E-t**. В выпадающем списке диапазонов тока выберите наименьший диапазон тока, в который входит тот ток, который был введен в окно **T1**. Нажать кнопку *Применить*. Сохранить созданную программу в свою папку. Запустить программу, нажав кнопку с красной стрелкой и ждать примерно 10 мин.

9. Снять поляризационную кривую при скорости развертки потенциала 200 мВ/с в диапазоне потенциалов от минус 200 мВ до плюс 1200 мВ.

Для этого откройте окно **Программатор**. Выберите «**Шаг 1**». Выберите режим потенциостат – кнопка **P**. Выберите режим линейной развертки – кнопка показывает изображение «горки». В окне **E1** задайте минус 200, в окне **E2** – плюс 1200. В окне **v1** задайте минус 200 мВ/с, а в окне **v2** – плюс 200 мВ/с. В окне **dT** введите 25 мс, в окне **N** – 3 цикла, в окне **N повторений** – 1. В окне **E0** введите **текущее значение потенциала** электрода, для чего поместите курсор в окно **E0** и нажмите клавишу «Ctrl» на клавиатуре. Выберите тип графика **I-E**. В выпадающем списке диапазонов тока выберите диапазон тока 100 мкА. Нажмите кнопку *Применить*. Сохраните созданную программу в свою папку. Запустите программу, нажав кнопку с красной стрелкой. Если программа не запустится по причине перегрузки, зайдите в программатор и в окне **E0** при помощи клавиши «Ctrl» введите текущее значение потенциала электрода. Сохраните программу снова и запустите. После окончания выполнения

программы сохраните полученную поляризационную кривую для электрода в своей папке, отметив, что название файла соответствует скорости развертки 200 мВ/с.

10. Снять поляризационную кривую при скорости развертки потенциала 100 мВ/с в диапазоне потенциалов от минус 200 мВ до плюс 1200 мВ.

Для этого используйте ту же последовательность действий, что и в п. 9, за исключением: в окне **v1** задаем минус 100 мВ/с, а в окне **v2** – плюс 100 мВ/с.

11. Снять поляризационную кривую при скорости развертки потенциала 50 мВ/с в диапазоне потенциалов от минус 200 мВ до плюс 1200 мВ.

Для этого используйте ту же последовательность действий, что и в п. 9, за исключением: в окне **v1** задаем минус 50 мВ/с, а в окне **v2** – плюс 50 мВ/с, в окне **dT** вводим 50 мс.

12. Снять поляризационную кривую при скорости развертки потенциала 20 мВ/с в диапазоне потенциалов от минус 200 мВ до плюс 1200 мВ.

Для этого используйте ту же последовательность действий, что и в п. 9, за исключением: в окне **v1** задаем минус 20 мВ/с, а в окне **v2** – плюс 20 мВ/с, в окне **dT** вводим 100 мс.

13. Провести обработку полученных кривых.

На полученных циклических вольтамперограммах выделите водородную, двойнослойную, кислородную области. Из двойнослойного участка определите ток заряжения двойного слоя и емкость двойного электрического слоя C_d по уравнению (67). Из водородного участка анодной ветви вольтамперограммы рассчитайте количество электричества, затраченного на десорбцию водорода ΔQ_H^0 , истинную площадь поверхности платины, количество десорбированного водорода $n(N_{\text{дес}})$ и фактор шероховатости $f_{\text{ш}}$ поверхности. Постройте изотерму адсорбции водорода и определите фактор неоднородности f_n поверхности платины. Количество электричества, затраченное на десорбцию водорода Q , определите по площади под пиком тока, соответствующим десорбции водорода на циклической вольтамперограмме. Для расчета количества электричества используйте метод численного интегрирования (например, метод трапеций). Расчеты можно проводить в программе Microsoft Excel. Примеры расчетов даны ниже.

Проанализируйте зависимости рассчитанных величин от скорости развертки потенциала.

В отчете приведите:

- исходные поляризационные кривые;
- водородные участки поляризационных кривых, по которым проводился расчет;
- промежуточные графики, необходимые для расчета количества электричества, затраченного на десорбцию водорода;
- изотермы адсорбции;
- формулы и используемые методы расчета;
- результаты расчетов в виде таблиц и графиков их зависимости от скорости развертки.

Пример расчетов,

проводимых по водородному участку анодной ветви

поляризационной кривой, соответствующему десорбции водорода

В табл. 2 представлены численные значения тока и потенциала водородного участка анодной ветви потенциодинамической кривой поликристаллического платинового электрода (рис. 10) с геометрической площадью поверхности $0,8 \text{ см}^2$ в растворе $0,5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ при скорости развертки потенциала 50 мВ/с . Используя эти данные, нужно определить количество электричества, затраченного на десорбцию атомарного водорода, химическое количество адсорбированного водорода, истинную площадь и фактор шероховатости поверхности электрода, а также построить изотерму адсорбции водорода ($\theta - \lg p_{\text{H}_2}$) и рассчитать фактор энергетической неоднородности поверхности электрода.

Таблица 2

**Значения потенциала и тока водородного участка анодной ветви
потенциодинамической кривой поликристаллической платины**

$E_r, \text{ В}$	$I, \text{ мкА}$	$E_r, \text{ В}$	$I, \text{ мкА}$	$E_r, \text{ В}$	$I, \text{ мкА}$
0,06	28,4	0,22	40,6	0,38	10,1
0,08	45,5	0,24	41,2	0,40	7,0
0,10	57,3	0,26	46,1	0,42	5,6
0,12	67,8	0,28	50,7	0,44	5,1
0,14	71,6	0,30	47,6	0,46	4,9
0,16	67,3	0,32	28,4	0,48	4,9
0,18	52,8	0,34	20,0	0,50	4,9
0,20	44,0	0,36	14,0		

Для расчета количества электричества, затраченного на десорбцию водорода, нужно рассчитать площадь под водородным участком анодной ветви вольтамперограммы согласно уравнению (83). Для нахождения площади под поляризационной кривой проведем численное интегрирование участка кривой методом трапеций. Площадь под кривой приблизительно равна сумме площадей трапеций, ограниченных соседними измеренными значениями токов и потенциалов. Значения токов представляют собой основания трапеции, а разность потенциалов – высоту трапеции. Процедуру расчета представим в табличном виде (табл. 3). Также в табл. 3 приведем расчет данных, необходимых для построения изотермы адсорбции водорода (значения степени заполнения поверхности адсорбированным водородом и десятичного логарифма от давления водорода).

Для расчета величины ΔQ_N^0 необходимо использовать первых пять граф табл. 3: E_r , I , I_Φ , ΔQ_i , ΔQ_N . При интегрировании кривой необходимо сделать поправку на заряджение двойного слоя. Для этого в табл. 3 присутствует графа I_Φ – фарадеевский ток, затрачиваемый на процесс десорбции водорода. Значения фарадеевского тока находятся вычитанием из тока общего, тока заряджения двойного электрического слоя (в соответствии с рис. 10):

$$I_\Phi = I - I_{\text{дэс}}, \quad (84)$$

где $I_{\text{дэс}}$ – ток заряджения двойного электрического слоя. Этот ток равен току в двойнослойной области анодной потенциодинамической кривой. Двойнослойная область находится в диапазоне E_r от ~0,4 до 0,8 В. Согласно исходным данным задачи (графы E_r и I в табл. 3), при $E_r > 0,4$ В ток постепенно уменьшается до постоянного значения 4,9 мкА. Это значение можно взять в качестве тока заряджения двойного слоя:

$$I_{\text{дэс}} = 4,9 \text{ мкА}.$$

Интегрирование кривой необходимо проводить по величине I_Φ . Графы ΔQ_i и ΔQ_N в табл. 3 используются для проведения численного интегрирования методом трапеций. Значение ΔQ_i представляет собой выраженную в электрических единицах площадь под участком потенциодинамической кривой, ограниченным двумя соседними значениями E_r , расположенными в строках

с индексами $i-1$ и i . Для расчета ΔQ_i использована формула метода трапеций:

$$\Delta Q_i = \frac{(I_{\Phi})_i + (I_{\Phi})_{i-1}}{2\nu} [(E_r)_i - (E_r)_{i-1}], \quad (85)$$

где ν – скорость развертки потенциала, равная, согласно условию, 0,05 В/с.

Таблица 3

Расчетная таблица численного интегрирования и данных, необходимых для построения изотермы адсорбции водорода

E_r , В	I , мкА	I_{Φ} , мкА	ΔQ_i , мкКл	ΔQ_H , мкКл	θ	$\lg p_{H_2}$
0,00	—	—	0,00	0,00	1,00	0,00
0,02	—	—	12,82	12,82	0,96	–0,69
0,04	—	—	12,82	25,64	0,91	–1,38
0,06	28,4	23,5	12,82	38,46	0,87	–2,07
0,08	45,5	40,6	12,82	51,28	0,83	–2,76
0,10	57,3	52,4	18,60	69,88	0,76	–3,45
0,12	67,8	62,9	23,06	92,94	0,68	–4,14
0,14	71,6	66,7	25,92	118,86	0,60	–4,83
0,16	67,3	62,4	25,82	144,68	0,51	–5,52
0,18	52,8	47,9	22,06	166,74	0,43	–6,21
0,20	44,0	39,1	17,40	184,14	0,38	–6,90
0,22	40,6	35,7	14,96	199,10	0,33	–7,59
0,24	41,2	36,3	14,40	213,50	0,28	–8,28
0,26	46,1	41,2	15,50	229,00	0,22	–8,97
0,28	50,7	45,8	17,40	246,40	0,16	–9,66
0,30	47,6	42,7	17,70	264,10	0,10	–10,34
0,32	28,4	23,5	13,24	277,34	0,06	–11,03
0,34	20,0	15,1	7,72	285,06	0,03	–11,72
0,36	14,0	9,1	4,84	289,90	0,02	–12,41
0,38	10,1	5,2	2,86	292,76	0,01	–13,10
0,40	7,0	2,1	1,46	294,22	0,00	–13,79
0,42	5,6	0,7	0,56	294,78	0,00	–14,48
0,44	5,1	0,2	0,18	294,96	0,00	–15,17
0,46	4,9	0,0	0,04	295,00	0,00	–15,86
0,48	4,9	0,0	0,00	295,00	0,00	–16,55
0,50	4,9	0,0	0,00	295,00	0,00	–17,24

При интегрировании потенциодинамической кривой для расчета величины ΔQ_H^0 необходимо провести линейную экстраполяцию начального участка кривой заряжения на $E_r = 0$ В. Для этого в начало табл. 3 добавлены три строчки со значениями E_r , равномерно снижающимися с шагом 0,02 В до 0 В. По формуле трапеций можно рассчитать значения ΔQ_i , начиная только с 5-й строки в табл. 3. Линейная экстраполяция означает, что величины приращений заряда через равные интервалы E_r должны быть одинаковы. Поэтому значения ΔQ_i в строках 4–2 были приравнены к значению в 5-й строке, равному 12,82 мкКл.

ΔQ_H представляет собой заряд, затраченный на десорбцию атомарного водорода при данном потенциале электрода E_r . Значение ΔQ_H в каждой n -й строке табл. 3 вычисляется как сумма значений ΔQ_i в строках от первой до n -й включительно:

$$(\Delta Q_H)_n = \sum_{j=1}^n \Delta Q_j. \quad (86)$$

Тогда величина ΔQ_H^0 будет равна значению ΔQ_H в последней строке табл. 3. В нашем случае

$$\Delta Q_H^0 = 295 \text{ мкКл.}$$

Теперь можно рассчитать истинную площадь поверхности электрода по формуле (81):

$$S = \frac{295}{210} = 1,40 \text{ см}^2.$$

Поскольку геометрическая площадь поверхности электрода равна 0,8 см², то фактор шероховатости

$$f_{\text{ш}} = \frac{1,40}{0,8} = 1,75.$$

Для построения изотермы адсорбции водорода в расчетную таблицу необходимо добавить две графы: степень заполнения поверхности электрода атомарным водородом θ и десятичный логарифм от давления водорода $\lg p_{\text{H}_2}$. Значения θ рассчитываются по формуле (79), а $\lg p_{\text{H}_2}$ можно выразить из формулы (74) через соответствующие значения E_r :

$$\lg p_{\text{H}_2} = -\frac{E_r}{0,029}. \quad (87)$$

График изотермы адсорбции будет иметь вид, изображенный на рис. 11. Этот график можно представить либо на «миллиметровке», либо в виде компьютерной распечатки.

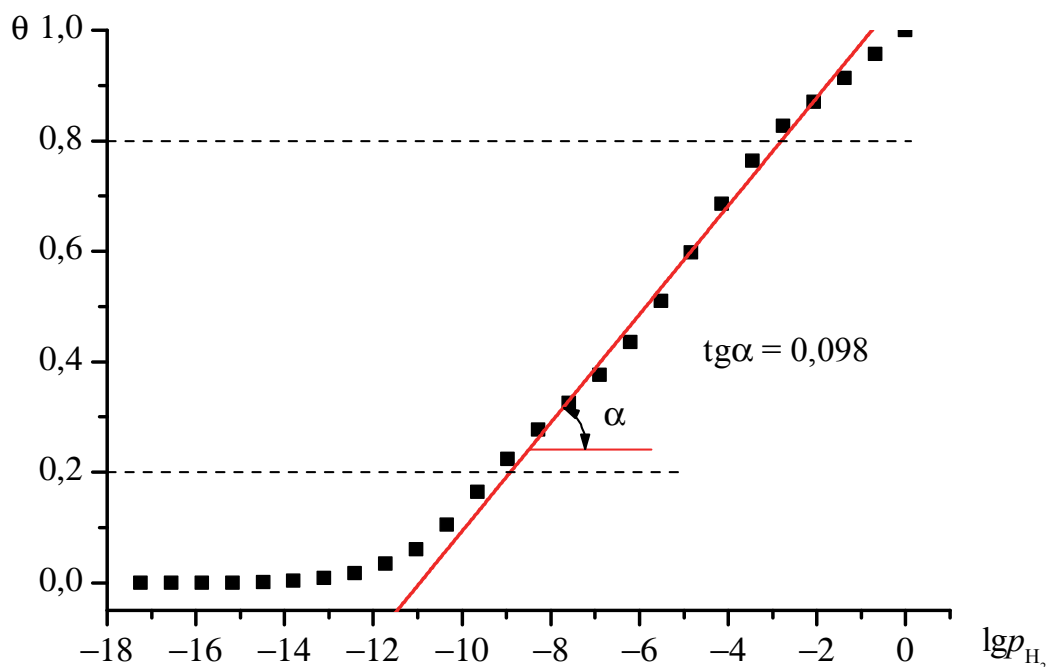


Рис. 11. Изотерма адсорбции атомарного водорода на платиновом электроде

Аппроксимацией этой изотермы прямой линией в интервале степеней заполнения от 0,2 до 0,8 можно рассчитать фактор энергетической неоднородности в соответствии с уравнением (77). Линейную аппроксимацию желательно провести по методу наименьших квадратов, используя какую-нибудь компьютерную программу, например «Microsoft Excel». На рис. 11 представлена такая прямая линия, полученная с помощью компьютерной программы «Origin». Тангенс угла наклона этой прямой равен 0,098. Тогда фактор энергетической неоднородности, согласно уравнению (77),

$$f = \frac{2,303}{0,098} = 23,5.$$

При использовании «миллиметровки» необходимо вблизи точек из диапазона θ от 0,2 до 0,8 провести прямую линию так, чтобы она проходила как можно ближе к этим точкам. Тангенс угла наклона этой прямой можно рассчитать, построив прямоугольный треугольник с гипотенузой, лежащей на данной прямой.

Вопросы к лабораторной работе

1. Общая характеристика метода хроновольтамперометрии.
2. Идеально и совершенно поляризуемые электроды.
3. Интегральная и дифференциальная емкость электрода. Поляризационная емкость.
4. Интегральная кривая заряжения платинового электрода. Характеристические участки.
5. Дифференциальная кривая заряжения (циклическая вольтамперограмма) платинового электрода. Характеристические участки.
6. Расчет фактора шероховатости поверхности платинового электрода.
7. Влияние pH раствора на кривые заряжения платинового электрода.
8. Расчет фактора энергетической неоднородности поверхности платины.
9. Логарифмическая изотерма адсорбции водорода.

3.2. Адсорбция ионов металла при потенциалах «недонапряжения»

Потенциодинамический метод имеет определенное преимущество в информативности перед методом кривых заряжения, как и любой метод определения производной искомой функции перед интегральным методом. Это особенно проявляется при изучении образования адсорбированных атомов – адатомов, возникающих из ионов раствора при их адсорбции на поверхности электродов до того, как оказывается термодинамически возможным образование соответствующей фазы («дофазовое» выделение вещества). Фактически рассмотренную выше адсорбцию водорода и кислорода на платине можно трактовать как процесс образования адатомов, так как образование $H_{адс}$ из ионов H_3O^+ происходит значительно раньше (на 0,35–0,40 В), чем начинается выделение молекулярного водорода, а адсорбированные атомы кислорода образуются за счет разряда молекул воды или ионов OH^- при потенциалах, лежащих отрицательнее обратимого кислородного на 0,5–0,6 В. Образование адатомных слоев (или субмонослоев) до достижения равновесных потенциалов соответствующих систем описано в настоящее время при адсорбции большого числа катионов (Cu^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} ,

Tl^+ и других на поверхности Pt, Rh, Pd, Au и иных металлов. Причина этого явления состоит в том, что энергия связи между металлом-субстратом и атомом-адсорбатом оказывается значительно больше, чем энергия связи между атомами в фазе адсорбата.

Так, например, электрохимическая адсорбция ионов меди при потенциалах «недонапряжения» может быть выражена реакцией



На вольтамперограммах процессы адсорбции и десорбции меди проявляются в виде, соответственно, катодных и анодных максимумов тока в области потенциалов, положительнее равновесного потенциала медного электрода в данном растворе, т. е. при потенциалах «недонапряжения» для реакции катодного восстановления ионов меди.

Типичная потенциодинамическая кривая в присутствии адатомов меди в сравнении с фоновой кривой представлена на рис. 12 (кривая 2). Десорбция адатомов меди характеризуется тремя пиками, причем средний из них имеет перегиб (пологое плечо) на восходящей ветви. Уменьшая исходный потенциал E , можно наблюдать появление максимума, связанного с десорбцией фазового осадка меди, который располагается перед максимумами десорбции адатомов. Этот максимум растет по мере осаждения фазы меди (например, при задержке потенциала в течение некоторого времени при $E < 0,30$ В), тогда как максимумы десорбции адатомов при этом не изменяются.

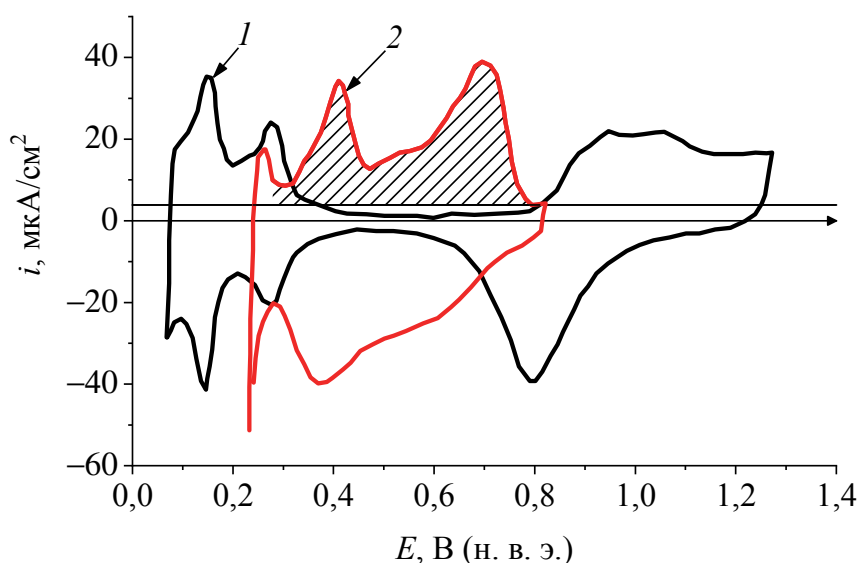


Рис. 12. Потенциодинамические кривые Pt электрода в 0,5 М H_2SO_4 (1) и в присутствии 10^{-3} М $CuSO_4$ (2)

Очень сложная форма кривой десорбции адатомов меди свидетельствует как о наличии на поверхности различных дискретных типов адсорбционных центров, отличающихся энергией связи $Pt - Cu_{адс}$, так и о возможном образовании, по крайней мере на некоторых местах, второго слоя адатомов меди, поведение которого, как и первого слоя, отличается от поведения фазы меди.

По пикам десорбции меди можно оценить истинную площадь поверхности платинового электрода и фактор шероховатости. Для этого необходимо рассчитать площадь под пиками A (заштрихованный участок на рис. 12), затем по формуле (83) определить количество электричества, затраченное на десорбцию ионов меди ΔQ_{Cu} . Расчеты можно проводить методом трапеций аналогично примеру, приведенному в лабораторной работе № 2.

При расчете истинной поверхности платины в предположении монослойной адсорбции атомов Cu нужно учесть, что на десорбцию одного атома меди приходится два электрона в соответствии с уравнением (88). Поэтому формула для расчета истинной поверхности, аналогичная формуле (81), будет выглядеть так:

$$S_{ист} = \frac{\Delta Q_{Cu}}{2q_e \cdot 1,31 \cdot 10^{15}} = \frac{\Delta Q_{Cu}}{\Delta Q_{Cu(Pt)}^0}, \quad (89)$$

где $\Delta Q_{Cu(Pt)}^0$ – количество электричества, затраченное на десорбцию монослоя водорода на 1 см^2 истинной поверхности поликристаллической платины. Последнее число

$$\Delta Q_{Cu(Pt)}^0 = 2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1,31 \cdot 10^{15} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ Кл/см}^2 = 420 \text{ мкКл/см}^2.$$



Лабораторная работа № 3 ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ АДАТОМОВ МЕДИ НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Цель работы – изучение метода вольтамперометрии и его применения для исследования адсорбции меди на платине и определения истинной поверхности платинового электрода по адсорбции меди и водорода.

Оборудование: потенциостат, трехэлектродная электрохимическая ячейка, рабочие платиновый электрод, хлоридсеребряный электрод сравнения, вспомогательный платиновый электрод.

Работа может выполняться с разными рабочими растворами. Состав раствора и концентрацию ионов меди в растворе выдает преподаватель перед началом работы.

Циклические вольтамперограммы снимают при скоростях развертки потенциала 100 и 200 мВ/с. Для каждой скорости развертки получают циклические вольтамперограммы в двух растворах: в растворе без ионов Cu^{2+} и в присутствии ионов Cu^{2+} . Для растворов без ионов меди необходимо получить вольтамперограмму, содержащую пики адсорбции (десорбции) водорода и кислорода, поэтому используют диапазон потенциалов от 0–0,05 до 1,40 В относительно н. в. э. Для растворов в присутствии ионов меди при получении вольтамперограмм необходимо избежать осаждения «фазового» осадка меди, поэтому катодная граница диапазона циклирования потенциала не должна быть меньше равновесного потенциала меди в данном растворе. Величину этого потенциала можно приблизительно рассчитать по уравнению Нернста, используя концентрацию ионов меди в растворе, которую задает преподаватель. Обычно диапазон потенциалов для снятия вольтамперограмм в растворе в присутствии ионов меди составляет от 0,2–0,3 до 1,4 В (н. в. э.).

Получение вольтамперограмм производится следующим образом. Вначале снимают циклическую вольтамперограмму в рабочем растворе без ионов меди в диапазоне потенциалов от 0–0,05 до 1,40 В (н. в. э.), затем в раствор в ячейке добавляют небольшой объем (не более 1 мл) концентрированного раствора, рассчитанный таким образом, чтобы в рабочем растворе создать заданную концентрацию ионов меди.

Порядок выполнения работы

1. Приготовить рабочий раствор 100 мл и раствор сульфата меди с концентрацией 0,1 моль/л объемом 50 мл. Расчеты и состав растворов записать в журнал.

Провести расчет объема 0,1 М раствора CuSO_4 , который необходимо добавить к рабочему раствору в ячейке (~60–80 мл), чтобы получить заданную концентрацию сульфата меди в ячейке. Допустим, в ячейке должна быть концентрация CuSO_4 0,01 моль/л. Расчет необходимого объема 0,1 М раствора CuSO_4 :

$$\frac{0,01 \cdot 60 (80)}{0,1} = 6 (8) \text{ мл.}$$

2. Взять у лаборанта рабочий и вспомогательный платиновые электроды и определить площадь рабочего электрода (S). Записать в журнал, что собой представляют рабочий и вспомогательный электроды (форма, эскиз). Измерить размеры рабочего электрода и рассчитать геометрическую (видимую) площадь его поверхности. Записать в журнал расчеты и площадь.

3. Ячейку промыть специальным раствором (концентрированной серной кислотой с перекисью водорода) для удаления органических примесей. Раствор для промывки вылить обратно в сосуд. Затем ячейку тщательно промыть проточной водопроводной водой и ополоснуть дистиллированной водой.

4. Собрать ячейку. Платиновый рабочий электрод разместить на расстоянии примерно 1 мм от кончика капилляра Луггина. Вспомогательный электрод закрепить прочно в ячейке. Присоединить электрод сравнения через капилляр Луггина.

5. Залить в ячейку дистиллированную воду так, чтобы все электроды были в нее погружены. Слить дистиллированную воду в мерный цилиндр и записать объем воды. Это будет объем раствора в ячейке $V_{\text{яч}}$, который нужно знать для расчета количества добавляемого раствора с ионами Cu^{2+} .

6. Залить в ячейку измеренный объем $V_{\text{яч}}$ рабочего раствора. Подключить выводы потенциостата IPC Pro MF к соответствующим выводам электродов в ячейке. Проверить, чтобы все контакты рабочего электрода, вспомогательного электрода и электрода сравнения были надежно подключены к соответствующим выводам потенциостата.

7. После проверки схемы преподавателем включить потенциостат и компьютер. На компьютере запустить программу IPC2000. Проверить связь прибора с компьютером.

8. Открыть в программе окно **Панель управления**. В верхней части основного окна программы будут отображаться на черном фоне время, ток и потенциал. При отключенной ячейке ток должен быть равен 0. Определить стационарный потенциал рабочего электрода при отключенной ячейке и записать его значение в тетрадь.

9. Провести активацию-очистку рабочего платинового электрода пропусканием поочередно катодного и анодного тока плотностью 10 мА/см^2 в течение примерно 10 мин по следующей программе:

+10 мА/см² – 1 с;

–10 мА/см² – 1 с;

300 циклов.

Для этого закрыть окно **Панель управления**. Открыть окно **Программатор**. Включить «**Шаг 1**» – установить соответствующий флажок. Все остальные шаги должны быть отключены – флажки для остальных шагов снять. Задать режим «гальваностат» – кнопка **P(G)**, **P** – потенциостат, **G** – гальваностат. Задать ступенчатое изменение управляющего сигнала – кнопка-переключатель, изображающая ступеньку или «горку» из прямых, ступенька – ступенчатое изменение управляющего сигнала, «горка» – линейное изменение управляющего сигнала. В окне слева **I0** (начальный ток) задать 0. Для первого шага в окне **I1** задать величину тока, равную произведению плотности тока (10 мА/см^2) на площадь (**S**) со знаком «+», а в окне **I2** – такое же значение тока со знаком «-». В окнах **t1** и **t2** установите время 1 с. В окне **N** (число повторений программы) установите 300. В окне слева **N повторений** или **Число циклов** установите 1. В окне **dT, ms** установите 200. Выберите тип графика **E-t**. В выпадающем списке диапазонов тока выберите наименьший диапазон тока, в который входит тот ток, который был введен в окно **T1**. Нажать кнопку *Применить*. Сохранить созданную программу в свою папку. Запустить программу, нажав кнопку с красной стрелкой, и ждать примерно 10 мин.

10. Снять поляризационную кривую при скорости развертки потенциала 100 мВ/с в диапазоне потенциалов от «минус» 200 мВ до «плюс» 1200 мВ.

Для этого открываем окно **Программатор**. Выбираем «**Шаг 1**». Выбираем режим «потенциостат» – кнопка **P**. Выбираем режим линейной развертки – кнопка показывает изображение «горки». В окне **E1** задаем минус 200, в окне **E2** – плюс 1200. В окне **v1** задаем минус 100 мВ/с, а в окне **v2** – плюс 100 мВ/с. В окне **dT** вводим 25 мс, в окне **N** – 3 цикла, в окне **N повторений** – 1. В окне **E0** вводим **текущее значение потенциала** электрода, для чего помещаем курсор в окно **E0** и **нажимаем клавишу «Ctrl»** на клавиатуре. Выбираем тип графика **I-E**. В выпадающем списке диапазонов тока выбираем диапазон тока 100 мкА. Нажимаем кнопку *Применить*. Сохраните созданную программу в свою папку. Запустите программу, нажав кнопку с красной стрелкой. Если программа не запустится по причине перегрузки, зайдите в программатор и в окне **E0** при помощи клавиши «Ctrl» введите текущее значение потенциала электрода. Сохраните программу снова и запустите. После окончания выполнения программы сохраните полученную поляризационную кривую для электрода в своей папке отметив, что название файла соответствует скорости развертки 100 мВ/с.

11. С помощью пипетки внести в раствор в ячейке рассчитанный объем 0,1 М раствора CuSO_4 .

12. Снять поляризационную кривую при скорости развертки потенциала 100 мВ/с в диапазоне потенциалов от плюс 100 мВ до плюс 1200 мВ.

Для этого используйте ту же последовательность действий, что и в п. 9, за исключением: в окне **Е1** задаем плюс 100 мВ. Проследите, чтобы значение в окне **Е0** было между значениями в окнах **Е1** и **Е2**. Иначе программа не создастся.

13. Повторить получение вольтамперограммы при скорости развертки потенциала 200 мВ/с по пунктам 6–12 с новой порцией рабочего раствора, предварительно тщательно промыв ячейку водопроводной водой и ополоснув дистиллированной водой.

13. Провести обработку полученных кривых.

Вычисляют и сопоставляют площадь под водородным участком потенциодинамической кривой и площадь, соответствующую десорбции адатомов меди (заштрихована на рис. 12). Учитывая, что при десорбции адатомов меди освобождаются два электрона, отношение этих площадей можно использовать как меру степени заполнения поверхности медью.

Расчеты можно проводить в соответствии с примером, приведенным в лабораторной работе № 2, только в области потенциалов пиков десорбции меди. В качестве $I_{\text{дэс}}$ нужно использовать фоновый ток, который равен наименьшему току после пика десорбции меди на анодной ветви кривой (рис. 12). Для расчетов нужно использовать только графы $I_{\text{ф}}$ и ΔQ_i (табл. 3). Количество электричества, затраченное на десорбцию меди, можно приближенно определить без использования экстраполяции, просто просуммировав все ΔQ_i :

$$\Delta Q_{\text{Cu}} = \sum_{i=1}^n (\Delta Q_i). \quad (90)$$

Вопросы к лабораторной работе

1. Общая характеристика потенциодинамического метода.
2. Идеально и совершенно поляризуемые электроды.
3. Образование адатомов.
4. Определение меры степени заполнения поверхности электрода медью.
5. Определение истинной поверхности электрода.

3.3. Поверхностные явления пассивации металлов

Пассивацией называется прекращение или резкое снижение скорости термодинамически вероятного в данных условиях процесса растворения металла. Электродный потенциал запассивированного металла имеет более высокое значение по сравнению с потенциалом незапассивированного металла.

Рассмотрим более подробно механизм пассивации. В настоящее время сформированы две основные, дополняющие друг друга теории пассивного состояния – *адсорбционная* и *пленочная*.

Согласно пленочной теории, развитой в работах А. В. Кистяковского, Н. А. Изгарышева, Г. В. Акимова, Ю. Р. Эванса, К. Феттера, пассивность металла обусловлена наличием на его поверхности тонкой, беспористой и электропроводной пленки оксида, которая изолирует металл от агрессивной среды. Защитную пленку могут образовывать не только оксиды, но и нерастворимые соли в растворах, содержащих соответствующие анионы. Например, на поверхности свинца в присутствии сульфат-ионов может образоваться пленка $PbSO_4$. В пассивном состоянии физико-химические свойства металла по отношению к коррозионной среде определяются свойствами этой защитной пленки. На существование оксидных пленок, представляющих отдельную фазу на поверхности металла, указывают следующие факты:

- пленка обнаруживается визуально или с помощью электронно-графических, кулонометрических и других методов исследования⁴;

- зависимость потенциала пассивации от pH электролита для некоторых металлов такая же, как и для оксидов этих металлов.

Адсорбционная теория предполагает более тонкий электрохимический механизм пассивации: адсорбция кислорода или гидроксид-ионов или других ионов ведет либо к перестройке скачка потенциала в двойном слое, затрудняющего протекание анодного процесса, либо к блокировке активных участков поверхности. Хемосорбированный слой кислорода вытесняет с поверхности молекулы воды, что

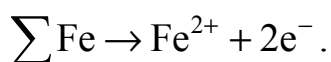
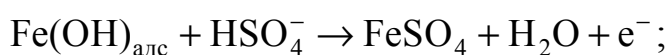
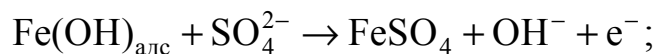
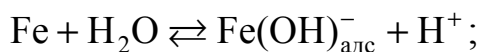
⁴ Толщина пассивирующего слоя оксида на железе обычно равна 2–10 нм, на никеле в кислом сульфатном растворе – 5–8 нм, на таких металлах, как Al, Nb, Ti, Ta, – до 500 нм; толщина слоев оксидов с более высокой электропроводностью, например PbO_2 , может составлять порядка 1 мкм.

затрудняет гидратацию ионов металла и, таким образом, снижает скорость его растворения. Адсорбционная теория была сформулирована в трудах А. Н. Фрумкина, Б. В. Эршлера, Б. Н. Кабанова, Я. М. Колотыркина, Г. Улига. Адсорбционная теория используется для объяснения пассивности никеля, хрома, нержавеющей сталей и подтверждается следующими фактами:

– для пассивирования необходимо очень малое количество кислорода, недостаточное для образования даже мономолекулярного слоя хемосорбированного кислорода;

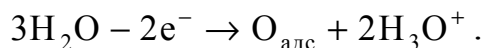
– образование пассивных пленок не наблюдается визуально и даже методом дифракции электронов.

Если ограничиться адсорбцией кислорода воды как причиной пассивности, то торможение анодного растворения металла происходит после образования адсорбированного гидроксокомплекса даже в сильноокислой среде при $\text{pH} \ll 7$. Например, механизм растворения железа в серной кислоте (кинетическая схема Колотыркина) предполагает образование адсорбированных гидроксокомплексов железа:



В последнее время наблюдается сближение представлений пленочной и адсорбционной теорий. Так, для объяснения пассивности нержавеющей сталей Г. В. Акимов и П. В. Батраков (1956) предложили пленочно-адсорбционный механизм: на поверхности имеется тонкая, плотная и эластичная защитная оксидная пленка, а под пленкой и в порах пленки имеется хемосорбированный кислород. При этом пассивация металла рассматривается как динамический процесс, схожий с электрохимической коррозией. На поверхности образуются микрогальванические элементы: оксидная пленка имеет положительный потенциал (катод), а участки металла в порах

пленки – отрицательный (анод). На анодном участке (в поре) идет активная хемосорбция кислорода, в результате чего поверхность металла в поре пассивируется, потенциал повышается и микрогальванический элемент исчезает. Хемосорбцию кислорода как анодный процесс можно представить следующим уравнением реакции:



Образование и разрушение пор в защитной пленке и, соответственно, микрогальванических элементов происходит непрерывно. Защитная пленка обладает, таким образом, самозалечивающим эффектом.

Типичная анодная потенциостатическая поляризационная кривая пассивирующегося металла представлена на рис. 13. На поляризационной кривой можно выделить четыре области: активная область (I), в которой ток приблизительно экспоненциально растет с потенциалом; область перехода от активного состояния к пассивному (II), характеризующаяся резким уменьшением анодного тока на несколько порядков; область пассивации (III), в которой ток практически не зависит от потенциала; область анодного выделения кислорода (IV), или перепассивации (транспассивности), определяющаяся возрастанием тока с потенциалом.

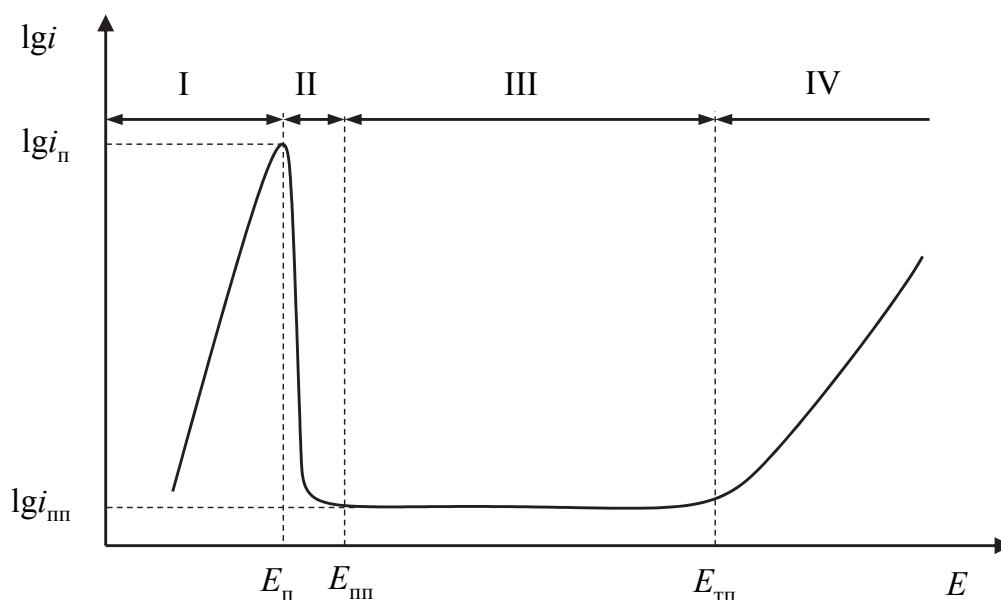
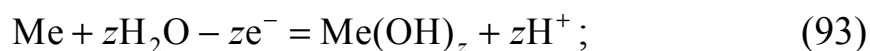
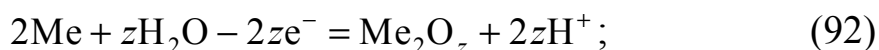


Рис. 13. Типичная анодная потенциостатическая поляризационная кривая пассивирующегося металла

При небольших отклонениях потенциала электрода от стационарного в анодную область наблюдается обычный экспоненциальный рост тока, соответствующий наиболее вероятному процессу ионизации металла (область I):

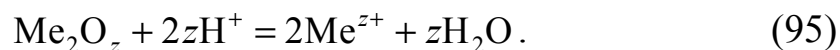


При более глубокой анодной поляризации рост тока замедляется (область II), свидетельствуя об изменении состояния поверхности и возникновении препятствий растворению металла. В этом интервале потенциалов формируются оксидные, гидроксидные или солевые пленки, блокирующие поверхность или ее активные центры (формируется пористый резистивный слой). Реакции, приводящие к образованию оксидных, гидроксидных или солевых пленок, можно в общем виде представить следующими схемами:



Так как электрохимическая активность поверхности уменьшается, происходит резкое, на несколько порядков, снижение тока растворения – **пассивация** поверхности. Значения потенциала и тока максимума кривой называются потенциалом ($E_{\text{п}}$) и током ($i_{\text{п}}$) пассивации. Другое название потенциала пассивации – Фладе-потенциал.

Пассивное состояние характеризуется постоянным током и сохраняется в некотором интервале потенциалов – в области пассивации (область III на рис. 13). Потенциал и ток начала пассивной области – потенциал ($E_{\text{пп}}$) и ток ($i_{\text{пп}}$) полной пассивации. Если причина пассивации – беспористая пленка, обладающая высокой ионной проводимостью, то и в пассивном состоянии продолжается электрохимический процесс окисления металла (идет процесс анодирования). Параллельно могут происходить химические реакции разрушения пассивных пленок в контакте с электролитом (депассивация), например:



Возрастание токов при значительных анодных потенциалах (больших, чем $E_{\text{пп}}$, область IV на рис. 13) может происходить

по разным причинам. **Перепассивация** – растворение металла с образованием более высоких, чем на первом участке, степеней окисления. Если для металла перепассивация не характерна, а пассивный слой обладает хорошей электронной проводимостью, то по достижении соответствующего равновесного потенциала на поверхности пассивного слоя начинается окисление компонентов электролита (например, выделение кислорода) и, соответственно, рост тока.

Если в электролите присутствуют ионы-активаторы (например, Cl^- , F^-), то область пассивности будет уменьшаться вплоть до полного отсутствия. Нарушение пассивного состояния ионами-активаторами происходит при потенциале пробоя. Растворение металла в местах нарушения сплошности пассивной пленки формирует разновидность коррозионного рельефа – питтинг (глубокие локальные разрушения), поэтому потенциал пробоя еще называют потенциалом питтингообразования.

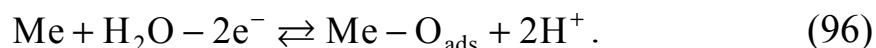
Анодные процессы на поверхности пассивирующихся металлов чрезвычайно сложны и многообразны. Механизм пассивации и природа пленок определяются не только природой металла и количественным и качественным составом электролита, но и огромным числом трудно учитываемых факторов: степенью аэрации раствора, наличием неконтролируемых примесей как в электролите, так и в самом металле, шероховатостью поверхности, температурой и др. В каждом конкретном случае проводится комплекс исследований, позволяющий оценить кинетические и термодинамические параметры процесса пассивации.

Богатыми возможностями в этом отношении обладает *потенциодинамический метод* (хроновольтамперометрия с треугольной или циклической разверткой потенциала).

Сложность (многостадийность) процесса пассивации приводит к появлению нескольких экстремумов тока, каждый из которых характеризует кинетическую возможность стадии. Сравнивая величину потенциала начала подъема тока с равновесными потенциалами процессов, возможных в данной системе, можно высказывать предположения о природе пассивирующих соединений.

В большинстве случаев электрохимические пассивационные явления носят явно выраженный необратимый характер; в ходе катодной (обратной) развертки потенциалов тока восстановления не фиксируются (рис. 14). Более того, на катодной ветви кривой

в области потенциалов максимума часто наблюдается резкий всплеск анодного тока (рис. 14), который можно связать с реактивацией поверхности и протеканием реакции ионизации металла (91). Это может указывать на адсорбционный механизм пассивации поверхности (или активных центров) адсорбированным кислородом:



В области потенциалов II происходит адсорбция кислорода на активных центрах ионизации металла на поверхности, в результате чего они блокируются и происходит пассивация. При последующем смещении потенциала в катодную сторону по достижении некоторого потенциала, происходит десорбция кислорода по реакции (96), протекающей справа налево, активные центры ионизации разблокируются и происходит реактивация поверхности.

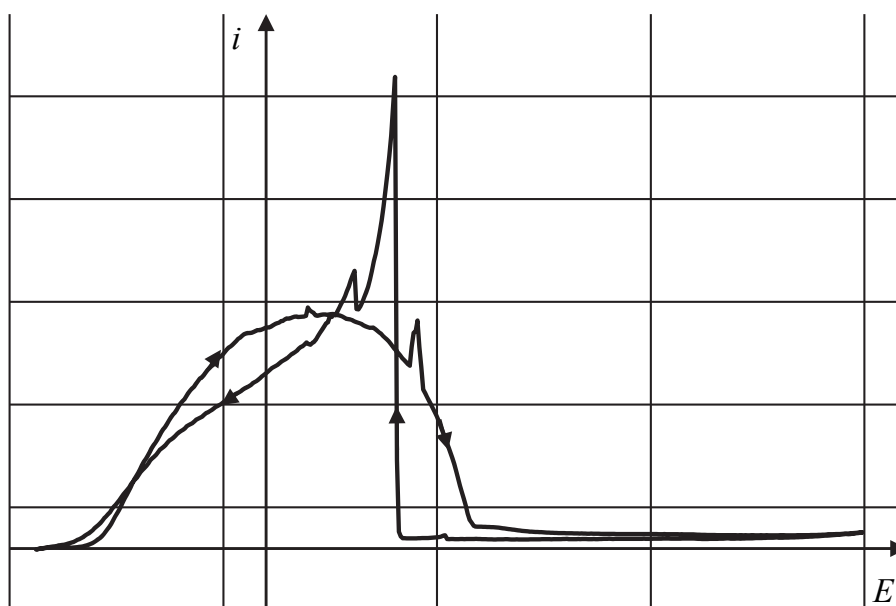


Рис. 14. Поляризационная кривая пассивирующегося металла с реактивацией поверхности

В целом обработка потенциодинамических кривых предполагает следующее:

– определение плотности тока ($i_{\text{п}}$) и потенциала ($E_{\text{п}}$) пассивации в анодном и катодном (при наличии) максимуме тока;

– определение плотностей токов и потенциалов полной пассивации ($i_{\text{пн}}$ и $E_{\text{пн}}$);

– расчет количества электричества (Q), затраченного на процесс растворения металла по площади под анодным и катодным (при наличии) максимумом тока.

Все эти показатели зависят от скорости развертки электродного потенциала v .



Лабораторная работа № 4

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПАССИВАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ МЕТОДОМ ХРОНОВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Цель работы – изучение метода вольтамперометрии и его применения для исследования поверхностных пассивационных явлений металлов.

Оборудование: потенциостат, трехэлектродная электрохимическая ячейка, рабочий электрод, хлоридсеребряный электрод сравнения, вспомогательный платиновый электрод.

Работа может выполняться с разными рабочими растворами и разными материалами рабочих электродов. Состав раствора и материал рабочего электрода выдает преподаватель перед началом работы.

Предполагается получение нескольких потенциодинамических кривых, отличающихся либо вследствие различий в условиях пассивации (состав, температура, рН электролита), либо вследствие различий в условиях получения кривых (скорость развертки, диапазон потенциалов снятия кривых).

Исследование пассивационных явлений проводится на плоских или цилиндрических электродах. Рабочая площадь поверхности электрода зависит от склонности металла к пассивации, так как допустимые токовые нагрузки в используемом комплексе оборудования не превышают 1 А и, как правило, составляют 0,5–1,0 см². Если в ходе предварительного опыта станет ясно, что токи активного растворения превышают допустимую величину, рабочую поверхность электрода следует уменьшить.

Линейные вольтамперограммы снимают при скоростях развертки потенциала 5, 10 и 50 мВ/с.

Порядок выполнения работы

1. Получив задание от преподавателя, записать его в лабораторный журнал. Затем найти или приготовить рабочий раствор. Для опытов нужно не менее 250 мл раствора. Если нужно готовить раствор, расчеты записывают в лабораторном журнале.

2. Далее подготовить рабочий электрод. При отсутствии электрода нужного размера вырезать его ножницами по металлу из куска жести или фольги в форме флажка (рис. 1) так, чтобы поверхность одной стороны рабочего электрода составляла $\sim 0,5 \text{ см}^2$. Рабочий электрод обрабатывают наждачной бумагой, обезжиривают, промывают проточной водопроводной, ополаскивают дистиллированной водой и сушат. Затем нерабочую часть поверхности тщательно изолируют нитролаком и ждут полного высыхания лака. Рабочая площадь поверхности электрода должна составлять около $0,5 \text{ см}^2$. Размеры рабочей поверхности измеряют линейкой и рассчитывают площадь поверхности. Форму, размеры и площадь рабочего электрода записывают в журнал.

3. Ячейку тщательно промыть водопроводной проточной водой, ополоскать дистиллированной водой и прочно закрепить в штативе. Поверхность рабочего раствора активизируют в растворе серной кислоты и промывают. Вспомогательный электрод обезжиривают и промывают. Рабочий и вспомогательный электроды помещают в ячейку и с помощью штатива и держателей прочно закрепляют. Присоединяют электрод сравнения через капилляр Лuggина. В ячейку заливают 60–80 мл рабочего раствора так, чтобы все электроды были погружены в раствор, а раствор не касался держателей.

4. Работа с потенциостатом Пи-50-Pro.

4.1. Подключают электроды к потенциостату и включают потенциостат и компьютер. После проверки собранной схемы преподавателем или лаборантом запускают на компьютере программу **PS_Pack_2** или **Pi-50-Pro**.

4.2. Проверяют связь прибора с компьютером. Для этого необходимо нажать кнопку **Подключиться к потенциостату** и далее кнопку Вкл. **Мониторинг** для проверки стабильности потенциала. Если потенциал нестабилен, следует проверить цепь электрода сравнения.

4.3. После этого повторно при нажатой кнопке Вкл. **Мониторинг** регистрируют и записывают в журнал потенциал разомкнутой цепи $E_{p.ц.}$

4.4. Настраивают рабочий режим программы. В основном окне выбирают значок **«Циклическая развертка с треугольной разверткой»**. В этом режиме в окне **Основное** выбираем режим работы потенциостата.

Затем задаем стартовый потенциал E_n , равный потенциалу $E_{p.c}$ с точностью 50 мВ. Например, если $E_{p.c} = -0,418$ В, задаем потенциал $E_n = -0,400$ В, а если $E_{p.c} = -0,428$ В, задаем $E_n = -0,450$ В. Далее устанавливаем пределы развертки потенциала (минимальный E_{min} и максимальный E_{max}). Задаем

$$E_{min} = E_n - 50 \text{ мВ}, \text{ а } E_{max} = E_n + 1500 \text{ мВ}.$$

Далее устанавливаем скорость развертки потенциала. Затем выбираем направление развертки в анодную сторону от стартового потенциала (значок +). После этого вводим количество выполненных целых циклов развертки, равное 1. В лабораторный журнал записываем параметры снятия вольтамперограмм: E_n , E_{min} , E_{max} , скорость развертки и число циклов.

После редактирования всех необходимых параметров режима нужно нажать кнопку *Применить*, чтобы программа произвела проверку и сохранила все введенные параметры. Только после этого измененные параметры вступят в силу. Настройки каждого рабочего режима могут быть сохранены в свой файл и открыты в дальнейшем. С помощью вкладки **Управление** имеется возможность управлять параметрами эксперимента во время его выполнения. В ней можно изменять параметры эксперимента во время его выполнения. Так, например, можно менять скорость развертки, диапазоны тока, пределы развертки, остановить на время развертку, а затем запустить ее снова. Можно мгновенно перейти к другому значению потенциала (тока) и продолжить развертку (или сделать это в состоянии паузы развертки).

4.5. Окно **Циклическая развертка** сворачивают и в основном окне нажимают *Запуск*. Ожидают выполнения программы. Вызвав окно **Диаграмма**, можно увидеть графическое отображение данных. Здесь же задаются основные параметры диаграммы (ее тип – оси, номера отображаемых цикла и шага, границы осей, настройки маркеров диаграммы и др.). Необходимо установить тип осей Е-І. Если нужно прервать выполнение программы (к примеру, достигнуто необходимое значение тока или ток вышел на ожидаемую предельную площадку), в основном окне нажимают *Закончить*.

4.6. Полученные в результате опыта данные сохраняют в формате .txt, указывая в файле материал рабочего электрода, скорость развертки и состав раствора. После чего полученные данные экспортируются в excel или другой редактор. Для экспорта файла в Excel необходимо выбрать вкладку **Данные**, указать путь к файлу и последовательно пройти 3 шага. Указать следующие параметры: 1-й шаг – **С разделителями**, 2-й шаг – **Пробел**, 3-й шаг – **Общий** (во вкладке подробнее на 3-м шаге следует убедиться в том, что стоит запятая в качестве разделителя, иначе в excel экспортируются значения с точками).

5. Убедившись, что после выполнения программы ячейка отключена, разобрать ее и вымыть. Раствор выливают в специальную емкость для отработанных растворов. Промывают рабочий и вспомогательный электроды. Затем повторяют опыт по пунктам 3–4 при другой скорости развертки. Рабочий электрод при этом активируют, как в п. 3, а вспомогательный только промывают.

6. После проведения опытов отключить потенциостат от сети, разобрать ячейку и вымыть все части ячейки и электроды водопроводной, а затем ополоснуть дистиллированной водой.

7. Провести обработку полученных кривых. Обработка результатов работы предполагает определение параметров точки пассивации (потенциала, плотности тока); построение зависимостей этих величин от скорости развертки потенциала и их анализ; расчет количества и толщины растворившегося металла по току под максимумом активного растворения.

В отчете приводят возможные электродные превращения в исследуемой системе с указанием справочных данных по потенциалам их реализации. Также в отчете приводят поляризационные кривые, на которых отмечают участки I–IV (рис. 13).

Суммарное количество электричества, поглощенное электродом при поляризации до состояния полной пассивации, позволяет рассчитать глубину окисления металла, или толщину слоя металла, перешедшего в окисленную форму (пассивный слой и катионы металла в электролите). Количество электричества, затраченное на процесс ионизации металла Q_{Me} , рассчитывают таким же образом, как и в лабораторной работе № 2, используя метод трапеций. Расчет проводят в области потенциалов максимума активного растворения металла, в качестве $I_{дэс}$ используют фоновый ток, равный току в области пассивации.

Далее рассчитывают химическое количество растворившегося металла:

$$n(\text{Me}) = \frac{Q_{\text{Me}}}{zF}, \quad (97)$$

и толщину растворившегося слоя металла:

$$\delta = \frac{q_{\text{Me}} \cdot Q_{\text{Me}}}{S \cdot \rho_{\text{Me}}}, \quad (98)$$

где q_{Me} – электрохимический эквивалент металла, г/Кл; S – площадь поверхности электрода, см²; ρ_{Me} – плотность металла, г/см³.

Рассчитанные значения нужно представить в виде таблицы в зависимости от скорости развертки. Проанализировать полученные зависимости.

Вопросы к лабораторной работе

1. Характеристика циклического потенциодинамического метода.
2. Теории пассивного состояния.
3. Природа участков, характеристические точки анодной поляризационной кривой пассивирующегося металла.
4. Причины зависимости положения характеристических точек потенциодинамической кривой от скорости развертки потенциала.
5. Механизмы роста оксидных пленок на пассивирующихся металлах.

4 ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Хронопотенциометрия относится к гальваностатическим методам исследования электрохимических систем и может применяться для определения кинетических параметров электрохимических реакций, коэффициентов диффузии электроактивных веществ, а также в аналитических целях.

Фактор возбуждения – плотность тока i , временная функция фактора возбуждения – прямоугольный импульс продолжительностью τ (рис. 15, б). Фиксируемая функция отклика – зависимость потенциала от времени в процессе поляризации (хронопотенциограмма). Общий вид зависимости $E - t$ изображен на рис. 15, а.

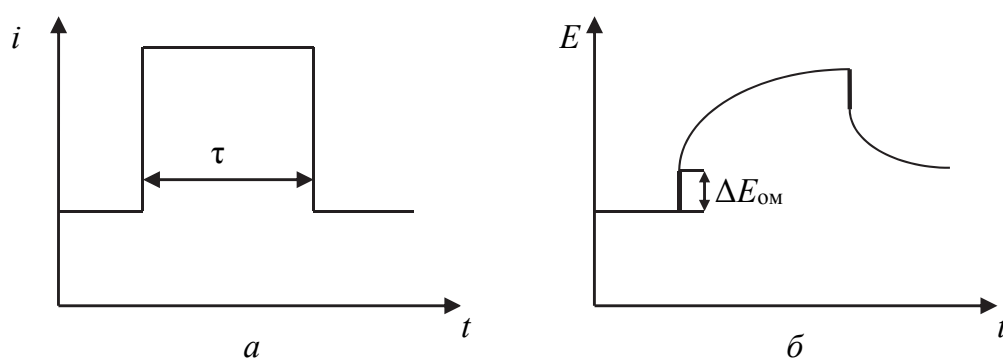


Рис. 15. Общий вид зависимостей плотности тока (а) и потенциала электрода (б) от времени в методе хронопотенциометрии

При включении поляризующего тока в величину измеряемого электродного потенциала моментально включаются омические падения напряжения IR . Сопротивление можно рассчитать, определив величину $\Delta E_{\text{ом}}$ в момент начала импульса по графику зависимости потенциала электрода от времени (рис. 15, б).

Повышение потенциала электрода, связанное с зарядением двойного электрического слоя и установлением стационарного фарадеевского процесса, не происходит мгновенно. Математическое описание функциональной зависимости $E = f(t)$ зависит от механизма электродного процесса и состояния поверхности электрода.

Рассмотрим протекание на поверхности электрода некоторой электрохимической реакции, записанной в общем виде (1), в которой участвуют находящиеся в растворе вещества Ox и Red , в присутствии избытка фонового электролита. Присутствие фонового электролита обеспечивает постоянство ионной силы и высокую электропроводность раствора и позволяет пренебречь изменением потенциала на диффузной части двойного электрического слоя.

Рассмотрим протекание реакции (1) слева направо в условиях лимитирующей стадии массопереноса. Для процессов, контролируемых диффузией, в условиях обратимого протекания электрохимической стадии изменение потенциала электрода происходит в соответствии с уравнением Нернста вследствие обеднения приэлектродного слоя электролита электроактивными частицами Ox и обогащения частицами Red . Для описания процессов массопереноса используем модель полубесконечной одномерной диффузии.

Распределение концентраций реагирующих частиц у поверхности электрода можно получить решением дифференциального уравнения второго закона Фика, описывающего нестационарную диффузию. В условиях хронопотенциометрии плотность тока является величиной постоянной и заданной. При лимитирующей стадии диффузионного массопереноса ток является потоком диффузии реагирующих частиц, пропорциональным градиенту концентрации, как можно видеть из уравнений (32) и (33). С математической точки зрения постоянство плотности тока i означает постоянство градиента концентраций реагирующих частиц у поверхности электрода, что накладывает граничные условия второго рода для решения дифференциального уравнения диффузии:

$$\left(\frac{\partial C_{Ox}}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{i}{zFD} \text{ и } \left(\frac{\partial C_{Red}}{\partial x} \right)_{x=0} = -\frac{i}{zFD}. \quad (99)$$

При данных граничных условиях в модели полубесконечной одномерной диффузии получаются следующие зависимости для концентрации Ox и Red у поверхности электрода от времени:

$$C_{Ox}^s = C_{Ox} - \frac{2i}{zF} \sqrt{\frac{t}{\pi D_{Ox}}}; \quad (100)$$

$$C_{\text{Red}}^s = C_{\text{Red}} + \frac{2i}{zF} \sqrt{\frac{t}{\pi D_{\text{Red}}}}, \quad (101)$$

где C_{Ox} , C_{Red} – концентрации частиц Ox и Red в объеме раствора, моль/м³; i – плотность тока, А/м²; D_{Ox} , D_{Red} – коэффициент диффузии частиц Ox и Red, м²·с⁻¹; t – время, прошедшее с момента включения тока, с. Согласно уравнению (100), концентрация частиц Ox у поверхности уменьшается со временем и через некоторое время τ уменьшится до нуля. При этом потенциал электрода, в соответствии с уравнением Нернста, начнет резко смещаться в сторону отрицательных значений, что иллюстрируется рис. 16. По достижении равновесного потенциала некоей другой электродной реакции E_x (например, разложения растворителя) скорость уменьшения потенциала вновь снижается (область II, рис. 16).

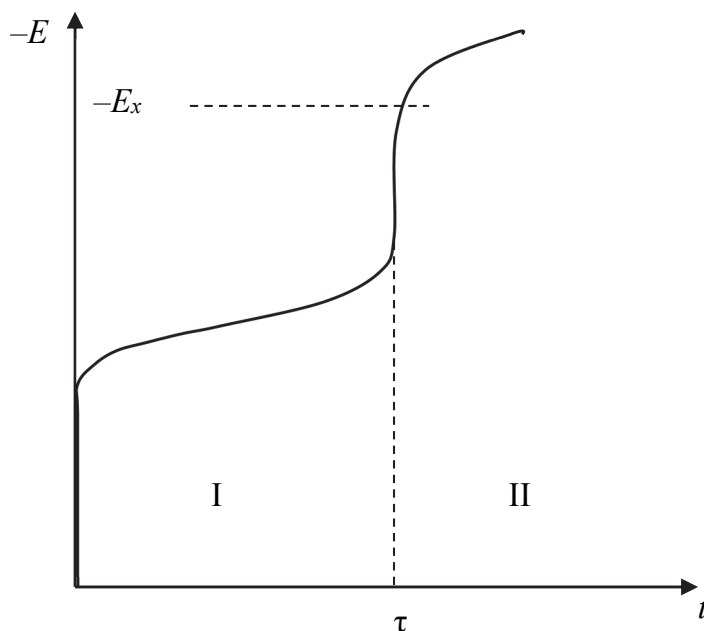


Рис. 16. Общий вид хронопотенциограммы:
 τ – переходное время; область I – возрастание катодной концентрационной поляризации, обусловленное уменьшением поверхностной концентрации частиц Ox до 0;
 область II – область начала протекания другой электродной реакции (например, разложение растворителя)

Время τ , по достижении которого наблюдается переход от одного электродного процесса к другому (или, другими словами, концентрация разряжающихся частиц у поверхности снижается

до нуля) называется *переходным временем*. Его можно достаточно легко идентифицировать экспериментально из хронопотенциограммы по резкому изменению потенциала электрода (рис. 16).

Выражение для переходного времени можно получить из уравнения (100):

$$C_{Ox} - \frac{2i}{zF} \sqrt{\frac{\tau}{\pi D_{Ox}}} = 0. \quad (102)$$

Из последнего уравнения можно получить следующее равенство, известное как *уравнение Санда*:

$$i\sqrt{\tau} = \frac{zFC_{Ox}\sqrt{\pi D_{Ox}}}{2}. \quad (103)$$

Из уравнения (103) следует, что для процесса с лимитирующей стадией диффузионного массопереноса произведение плотности тока на корень квадратный из переходного времени прямо пропорционально концентрации электроактивных частиц. Это равенство лежит в основе использования хронопотенциометрии в электрохимическом анализе. Уравнение (103) при известной концентрации можно использовать для определения коэффициента диффузии.

Определим общий вид катодных хронопотенциограмм для различных электрохимических процессов (в условиях линейной нестационарной диффузии).

Для процессов, скорость которых лимитируется стадией диффузии в условиях обратимого протекания быстрой электрохимической стадии ($D_{Ox} \ll k_s$), изменение потенциала электрода происходит в соответствии с уравнением Нернста вследствие обеднения приэлектродного слоя электролита электроактивными частицами Ox и обогащения частицами Red.

Подставив в уравнение Нернста

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{Ox}^s}{C_{Red}^s} \quad (104)$$

функциональные зависимости поверхностных концентраций веществ от времени (100) и (101), получим зависимость потенциала электрода от времени для катодного процесса восстановления Ox в Red при постоянной плотности тока:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{Ox}} - \frac{2i}{zF} \sqrt{\frac{t}{\pi D_{\text{Ox}}}}}{C_{\text{Red}} + \frac{2i}{zF} \sqrt{\frac{t}{\pi D_{\text{Red}}}}} \quad (105)$$

Если выразить исходную концентрацию C_{Ox} через переходное время по уравнению (102), то при условии, что исходная концентрация восстановителя C_{Red} равна нулю, получим уравнение *катодной хронопотенциограммы для процессов, контролируемых стадией диффузии* (без учета явлений заряжения двойного электрического слоя):

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2zF} \ln \frac{D_{\text{Red}}}{D_{\text{Ox}}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{t}}{\sqrt{t}} \quad (106)$$

При $t = \tau / 4$ последнее слагаемое уравнения (106) станет равным нулю, поэтому если обозначить

$$E_{\tau/4} = E^\circ + \frac{RT}{2zF} \ln \frac{D_{\text{Red}}}{D_{\text{Ox}}}, \quad (107)$$

то уравнение (106) можно записать в следующем виде:

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\sqrt{\frac{\tau}{t}} - 1 \right). \quad (108)$$

Общий вид хронопотенциограммы, описываемой данным уравнением, приведен на рис. 17, кривая 1.

Если активность восстановленной формы принимается равной единице, как в случае, например, осаждения металла, аналогичная подстановка даст выражение

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln C_{\text{Ox}} + \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}} \right). \quad (109)$$

Примерами подобных процессов являются процессы электроосаждения свинца, серебра, кадмия из растворов их простых солей. Выделение водорода на Pb и Cd не происходит вследствие высокого перенапряжения, и изменение потенциала при изменении плотности тока определяется процессами нестационарной диффузии разряжающихся ионов к поверхности электрода.

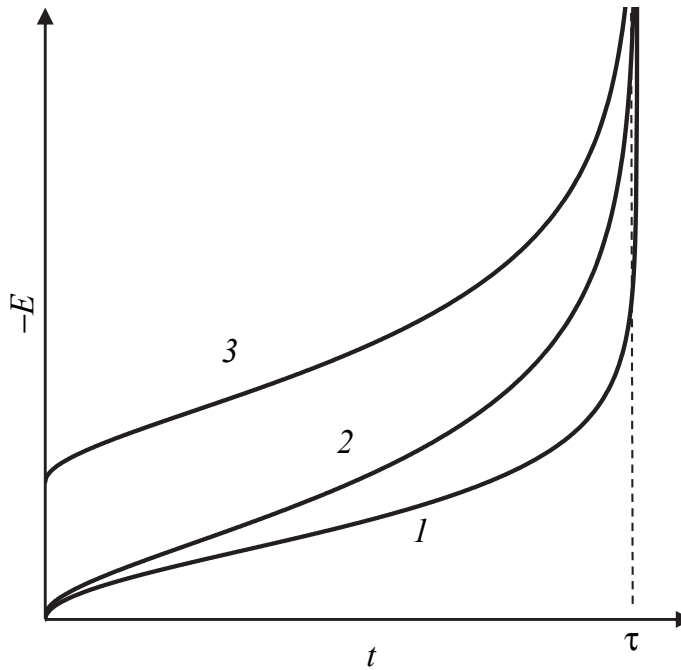


Рис. 17. Вид хронопотенциограмм для различных процессов:
 1 – обратимый процесс; 2 – квазиобратимый процесс;
 3 – необратимый процесс

Для необратимых процессов, скорость которых определяется *электрохимической стадией* ($D_{\text{Ox}} \gg k_s$), взаимосвязь электродного потенциала и плотности поляризующего тока выражается уравнением Батлера – Фольмера. Для катодного процесса в случае больших катодных перенапряжений ($\eta \ll RT/zF$) анодной составляющей уравнения можно пренебречь, тогда

$$i = zFk_s^{\text{изм}} C_{\text{Ox}}^s e^{-\frac{\alpha z F}{RT} \eta}. \quad (110)$$

Прологарифмировав последнее уравнение и выразив поверхностную концентрацию вещества из уравнения (102) через переходное время τ , получим

$$E = E^\circ + \frac{RT}{\alpha z F} \left(\ln \left(2k_s^{\text{изм}} \sqrt{\frac{\tau}{\pi D_{\text{Ox}}}} \right) + \ln \left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}} \right) \right). \quad (111)$$

Из этого выражения видно, что хронопотенциограмма необратимого процесса по сравнению с обратимым наблюдается при более высоких перенапряжениях, рис. 17, кривая 3. Потенциал электрода при включении поляризующего тока изменяется скачком от равновесного

электродного потенциала до величины, равной сумме первых двух слагаемых в формуле (111).

Подставив во второе слагаемое выражение для переходного времени из уравнения Санда (103), получим

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{\alpha z F} \ln \frac{i_0}{i} + \frac{RT}{\alpha z F} \ln \left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}} \right). \quad (112)$$

Согласно этому уравнению, полные катодные хронопотенциогаммы, полученные при необратимом протекании электрохимической реакции, в координатах $E, \ln \left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}} \right)$ должны представлять собой прямые линии, угол наклона которых позволит рассчитать коэффициент переноса электрохимической стадии разряда, а экстраполяция на ось ординат – плотность тока обмена i_0 .

Хронопотенциометрическая кривая для квазиобратимого процесса ($D_{\text{Ox}} \approx k_s$) занимает промежуточное положение между кривыми для обратимой и необратимой реакции (рис. 17, кривая 2), а математическое описание предполагает совместное решение уравнений Батлера – Фольмера и Санда с учетом и катодного, и анодного процессов.

Достоинствами метода являются простота аппаратного обеспечения (стабилизация тока реализуется проще, чем стабилизация электродного потенциала) и несложность теоретических соотношений. Знание теории импульсного гальваностатического метода позволит лучше понимать природу нестационарности потенциалов, возникающей при снятии гальваностатических поляризационных кривых, когда плотность тока на электроде ступенчато повышается.

К *недостаткам метода* можно отнести сложность учета или компенсации процесса заряжения ДЭС в разбавленных электролитах и сложность интерпретации хронопотенциограмм для многостадийных процессов.

Для проведения исследования кинетики электродного процесса нужно подобрать условия гальваностатической поляризации так, чтобы длительность импульса была больше переходного времени исследуемого процесса. Следует также принимать во внимание методические ограничения по длительности непрерывного электролиза: нижний предел ограничен временем заряжения ДЭС (~1 мс) (если исследуется строение ДЭС или диагностируется состояние электродной поверхности, а верхним пределом служит время, при котором начинает сказываться величина конвективного перемешивания раствора, ~100 с).



Лабораторная работа № 5 ЛИМИТИРУЮЩИЕ СТАДИИ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ СВИНЦА

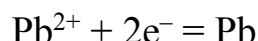
Цель работы – усвоение методики определения кинетических параметров электроосаждения металлов методом хронопотенциометрии и установление особенностей механизмов электрохимических процессов.

Оборудование: потенциостат, трехэлектродная ячейка, рабочий электрод – медь, вспомогательный электрод – свинец, электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный.

Рабочий раствор: 1 М NaNO_3 + x М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, где x может изменяться от 0,001 до 0,010; рН раствора 3–5 (подкисление HNO_3).

Варианты заданий включают в себя варьирование концентрации нитрата свинца и кислотности раствора. Конкретный состав раствора выдает преподаватель перед началом занятия.

В работе необходимо получить семь хронопотенциограмм для процесса катодного восстановления ионов свинца:



при длительностях импульса 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; 5 и 10 с. Для каждой длительности импульса необходимо выбрать рабочий ток таким образом, чтобы за время импульса достичь переходного времени. Рассчитать приблизительно требуемую плотность тока i можно по уравнению Санда (103). Расчеты оформите в виде табл. 4. Примем, что переходное время должно быть примерно на 10% меньше, чем длительность импульса. При расчетах принять коэффициент диффузии равным $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Таблица 4

Расчет плотности тока для снятия хронопотенциограмм

Длительность импульса, с	Переходное время τ , с	Плотность тока i , $\text{А}/\text{см}^2$	Ток I , мА
0,1	0,09		
0,2	0,18		
0,5	0,45		
1	0,9		
2	1,8		
5	4,5		
10	9		

Если при снятии хронопотенциограмм за время импульса переходное время не устанавливается или устанавливается слишком рано (переходное время меньше половины длительности импульса), то рабочие токи нужно подкорректировать. Если переходное время не достигается за время импульса, то рабочий ток немного увеличивают и снова снимают хронопотенциограмму. Если переходное время меньше половины длительности импульса, то рабочий ток немного уменьшают и снова снимают хронопотенциограмму.

Скорость восстановления ионов свинца сильно зависит от состояния поверхности электрода. Поэтому необходимо перед снятием каждой хронопотенциограммы приводить поверхность к одному и тому же состоянию. В данной работе перед снятием каждой хронопотенциограммы на поверхность меди осаждается предварительно свинец при одних и тех же условиях, что обеспечивает получение воспроизводимой поверхности. После каждого опыта свинец легко удаляется с поверхности меди пропусканием анодного тока в гальваностатическом и потенциостатическом режиме.

Методика получения хронопотенциограмм. Вначале на поверхность меди осаждают свинец из рабочего раствора в гальваностатическом режиме в течение ~ 100 с. Для этого используют плотность тока – примерно в 2 раза меньшую, чем плотность предельного диффузионного тока.

После осаждения свинца на поверхность меди необходимо выдержать электрод некоторое время при потенциале разомкнутой цепи или при значении тока 0 для восстановления концентрации ионов свинца в приэлектродной области. Затем задают импульс тока и регистрируют хронопотенциограмму. После регистрации хронопотенциограммы растворяют осажденный свинец с поверхности меди. Для этого задают анодный ток величиной, равной току осаждения свинца в течение половины времени, которое использовалось для осаждения свинца, чтобы не началось растворение меди. Затем оставшийся свинец удаляют с поверхности меди в потенциостатическом режиме при потенциале электрода, достаточном для растворения свинца и недостаточном для начала растворения меди (примерно минус 200 мВ, точнее можно увидеть из циклической вольтамперограммы).

Таким образом, программа получения одной хронопотенциограммы будет состоять из следующих шагов (можно использовать режим «программатор» в потенциостатах ПИ 50 и Р-40):

1-й шаг (осаждение свинца): режим **гальваностат** при катодном токе, равном половине предельного диффузионного тока, **100 с**;

2-й шаг (восстановление концентрации свинца в приэлектродной области): режим **гальваностат** при токе 0 или отключить ячейку, **20 с**;

3-й шаг (запись хронопотенциограммы): режим **гальваностат** при выбранных катодном токе и времени **импульса**;

4-й шаг (растворение осажденного свинца): режим **гальваностат** при анодном токе из 1-го шага, **50 с**;

5-й шаг (растворение свинца): режим **потенциостат** при потенциале полного растворения свинца (из поляризационной кривой, примерно минус 200 мВ), 20 с.

Для определения плотности предельного диффузионного тока снимают циклическую вольтамперограмму (2 цикла) в рабочем растворе в диапазоне потенциалов от потенциала разомкнутой цепи до приблизительно минус 600 мВ (относительно насыщенного х. с. э.) при скорости развертки 10 мВ/с. Катодный ток в области потенциалов от минус 450 до минус 600 мВ и будет представлять собой предельный диффузионный ток.

Порядок выполнения работы

1. Приготовить 50–100 мл рабочего раствора.
2. Подготовить ячейку и электроды. Определить рабочую площадь поверхности электрода.
3. Рассчитать рабочие плотности тока.
4. Подключить потенциостат к ячейке.
5. Снять поляризационную кривую. Определить предельный диффузионный ток восстановления ионов металла и потенциал полного растворения металла с поверхности медного электрода.
6. Снять хронопотенциограммы при различной длительности импульса по методике, указанной выше, с корректировкой при необходимости рабочего тока.
7. Разобрать и промыть ячейку и электроды.

Обработку результатов измерений проводят следующим образом. На хронопотенциограммах выделяют участки, о которых шла речь в теоретической части лабораторной работы. Проводят касательные к участкам, расположенным до переходного времени и после него, экстраполируют их до пересечения. В точке пересечения

отмечают переходное время τ . Затем для каждого значения плотности тока i рассчитывают произведение $i\tau^{1/2}$. Из среднего значения этого произведения рассчитывают с помощью уравнения (103) коэффициент диффузии разряжающихся ионов.

Дальнейшая обработка результатов заключается в построении хронопотенциограмм в координатах $E, \ln\left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}}\right)$, на которых выделяют линейные участки и определяют методом наименьших квадратов (линия тренда в Excel) коэффициенты a и b линейного уравнения

$$E = a + b \ln\left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}}\right). \quad (113)$$

По величине коэффициентов b нужно проверить обратимость процесса при каждой плотности тока. Для обратимого процесса согласно уравнению (109) коэффициент b должен быть равен RT/zF . Если процесс необратим при данной плотности тока, то из коэффициентов a и b рассчитывают кинетические параметры реакции восстановления ионов свинца в соответствии с уравнением хронопотенциограммы необратимого процесса (112). Необходимо рассчитать коэффициент переноса, плотность тока обмена и кажущуюся константу скорости процесса.

Результаты измерений и расчетов представить в отчете в виде таблиц.

Вопросы к лабораторной работе

1. Общая характеристики импульсного гальваностатического метода.
2. Нестационарная диффузия. Уравнение Санда.
3. Переходное время процесса. От каких параметров зависит переходное время процесса?
4. Зависимость потенциала электрода от времени для процессов, скорость которых ограничена диффузией реагентов.
5. Определение дифференциальной емкости электрода, омических падений напряжения в системе.
6. Определение коэффициента диффузии; коэффициента переноса, тока обмена по хронопотенциограммам.

5 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ДИСКОВОГО ЭЛЕКТРОДА

Теории конвективной диффузии. Опыт показывает, что закономерности диффузионной кинетики существенно зависят от свойств раствора (плотности и вязкости). Изменение концентрации электролита у поверхности электрода влечет за собой изменение свойств раствора. Возникающие конвективные потоки вызывают движение жидкости у поверхности электрода, называемое *естественной конвекцией*. Предельный диффузионный ток при этом увеличивается. При *искусственном перемешивании* можно еще больше увеличить скорость подвода реагирующих частиц к поверхности электрода и, тем самым, значительно увеличить предельный диффузионный ток. Если в растворе имеется избыток индифферентного электролита, то миграция ионов подавлена и массоперенос осуществляется путем диффузии и конвекции. Первая теория конвективной диффузии была предложена Нернстом.

Согласно **теории Нернста**, концентрация диффундирующего вещества изменяется линейно внутри полностью неподвижного диффузионного слоя δ от концентрации у поверхности электрода C_s до концентрации в объеме раствора C_v . Распределение скорости движения жидкости u и изменение концентрации реагирующего вещества C вблизи электрода по теории Нернста (x – расстояние от поверхности электрода вглубь раствора) представлено на рис. 18.

Внутри диффузионного слоя скорость движения жидкости $u = 0$, а на границе δ и объема раствора она скачкообразно возрастает до своей предельной величины u_v .

К *недостаткам* теории Нернста относятся следующие:

1. Невозможность теоретического расчета величины δ . Ее определяют из экспериментальных величин предельного тока, « δ » составляет 10^{-2} – 10^{-3} см. Молекула имеет размеры $\sim 10^{-6}$ см. Т. е., по теории Нернста, неподвижен слой в 10^4 молекул, что противоречит электрокинетическим явлениям. В этом – *физическая несостоятельность теории*.

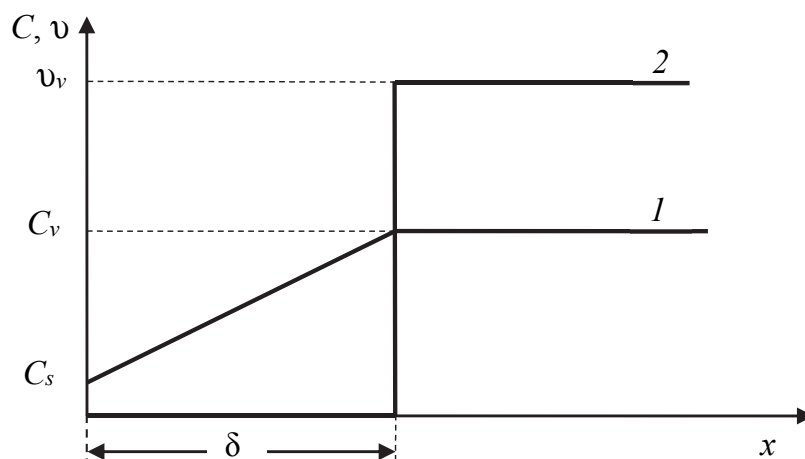


Рис. 18. Изменение концентрации диффундирующего вещества в соответствии с теорией Нернста

2. Установлено, что толщина диффузионного слоя является функцией природы диффундирующего вещества, что противоречит теории Нернста.

Теория Прандтля – Левича. Согласно гидродинамической теории Прандтля, скорость движения жидкости у поверхности твердого тела возрастает постепенно от нуля у поверхности тела до постоянного значения в толще жидкости (рис. 19, кривая 2). Этот слой вблизи поверхности называется граничным слоем Прандтля, а его толщина обозначается $\delta_{гр}$. Таким образом, диффузия реагирующих частиц происходит не в неподвижном диффузионном слое, как считал Нернст, а в движущемся слое жидкости.

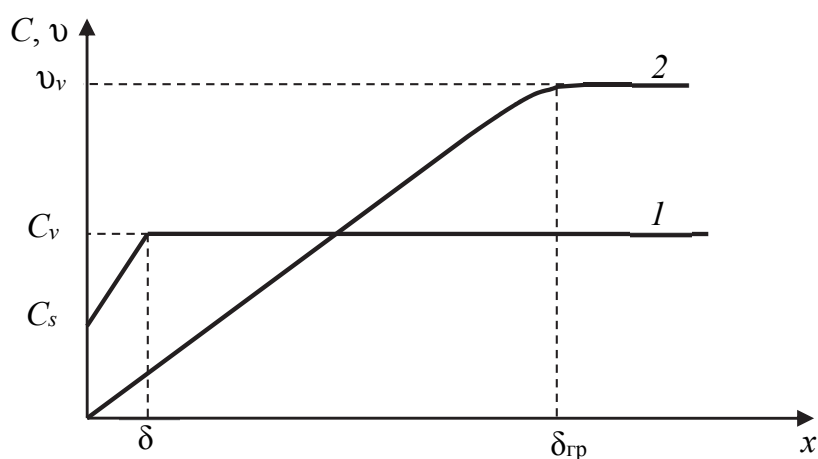


Рис. 19. Схема изменения концентрации вещества (1) и скорости движения жидкости (2) у поверхности электрода

В соответствии с теорией Прандтля – Левича для ламинарного потока $\delta_{\text{гр}}$ зависит от кинематической вязкости раствора, тогда как толщина диффузионного слоя зависит от коэффициента диффузии частиц в растворе. Отношение толщины граничного слоя к толщине диффузионного слоя определяется отношением кинематической вязкости раствора к коэффициенту диффузии частиц:

$$\frac{\delta_{\text{гр}}}{\delta} = \left(\frac{\nu}{D} \right)^{1/3}. \quad (114)$$

Для воды и водных растворов кинематическая вязкость имеет значение порядка 10^{-2} см²/с, а коэффициенты диффузии большинства ионов составляют величину порядка 10^{-5} см²/с. Тогда отношение толщины граничного слоя Прандтля к толщине диффузионного слоя для воды и водных растворов составит:

$$\frac{\delta_{\text{гр}}}{\delta} \approx \left(\frac{10^{-2}}{10^{-5}} \right)^{1/3} = 10. \quad (115)$$

Это означает, что толщина диффузионного слоя равна приблизительно 10% от толщины граничного слоя (рис. 19).

Вращающийся дисковый электрод (ВДЭ). Обычно ВДЭ представляет собой диск из исследуемого материала, укрепленный на вертикальной оси, которая одновременно служит токоотводом. Нерабочая поверхность (ось, боковая и тыльная стороны диска) изолируется, как показано на рис. 20. Рабочей поверхностью электрода является диск. Вращение электрода происходит вокруг оси, проходящей через центр диска. При вращении жидкость от центра диска отбрасывается к его краям и к центру электрода устремляются потоки жидкости из объема раствора. Таким образом, точка набегания струи – центр диска.

Вращающийся дисковый электрод обеспечивает постоянство гидродинамического режима движения жидкости у поверхности электрода, которое определяется только скоростью вращения диска. Толщина граничного слоя Прандтля и толщина диффузионного слоя полностью определяются скоростью вращения дискового электрода. Из гидродинамической теории Прандтля – Левича для ВДЭ следует, что толщина граничного слоя прямо пропорциональна

корню квадратному из отношения вязкости к скорости вращения диска:

$$\delta_{\text{гр}} \approx \sqrt{\frac{\nu}{\omega}}, \quad (116)$$

где ν – вязкость раствора, $\text{м}^2/\text{с}$; ω – угловая скорость вращения дискового электрода, $\text{рад}/\text{с}$. Угловая скорость вращения связана с частотой вращения формулой

$$\omega = 2\pi f, \quad (117)$$

где f – частота вращения дискового электрода, $\text{об}/\text{с}$.

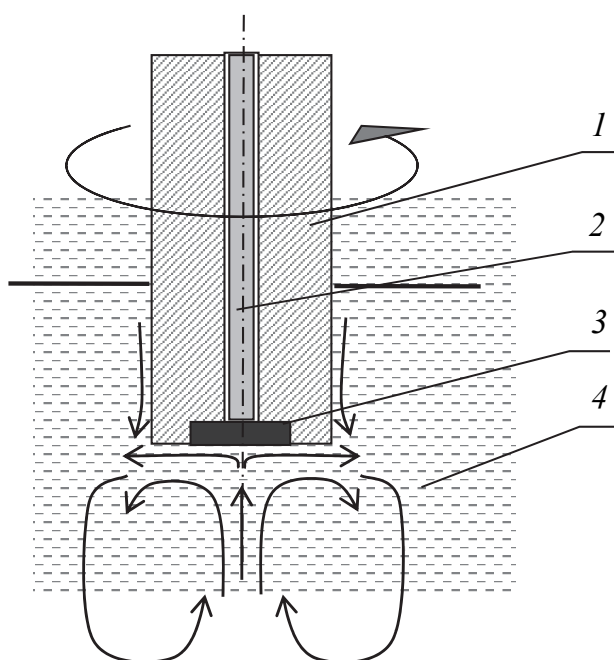


Рис. 20. Вращающийся дисковый электрод:
1 – изолирующая рубашка (тефлон); 2 – токоотвод
и ось вращения; 3 – материал электрода; 4 – электролит

Приняв во внимание уравнения (114) и (116), выражение для толщины диффузионного слоя запишем в следующем виде:

$$\delta = 1,61 \nu^{\frac{1}{6}} D^{\frac{1}{3}} \omega^{-\frac{1}{2}}, \quad (118)$$

где 1,61 – коэффициент пропорциональности. Толщина диффузионного слоя обратно пропорциональна корню квадратному из скорости вращения электрода. С увеличением скорости вращения толщина диффузионного слоя уменьшается. Если выражение (118) подставим в уравнение для предельного тока типа (37), то получим

уравнение Левича для плотности предельного диффузионного тока на вращающемся дисковом электроде:

$$i_d = \frac{zFDC}{\delta} = \frac{zFDC}{1,61 \nu^{\frac{1}{6}} D^{\frac{1}{3}} \omega^{\frac{1}{2}}} = 0,62 z F C D D^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}} \omega^{\frac{1}{2}}. \quad (119)$$

Коэффициенты 1,61 и 0,62 соответствуют размерностям плотности тока (А/м²), коэффициента диффузии и кинематической вязкости (м²/с), концентрации вещества (моль/м³), угловой скорости вращения (рад/с).

Вращающийся дисковый электрод применяется для *аналитических* целей: по угловому коэффициенту прямой $i_d - \sqrt{\omega}$ легко определить концентрацию в соответствии с уравнением (119).

Аналогичным образом можно найти *коэффициент диффузии D* электроактивного вещества при известной его концентрации.

Определение *природы замедленной стадии*. Если процесс чисто диффузионный, то зависимость $i_d - \sqrt{\omega}$ линейна и экстраполируется в начало координат (зависимость 1 на рис. 21). При замедленном разряде плотность тока не зависит от скорости вращения (зависимость 2). Если скорости диффузии и разряда соизмеримы (смешанная кинетика), наблюдается нелинейный участок 3 на рис. 21.

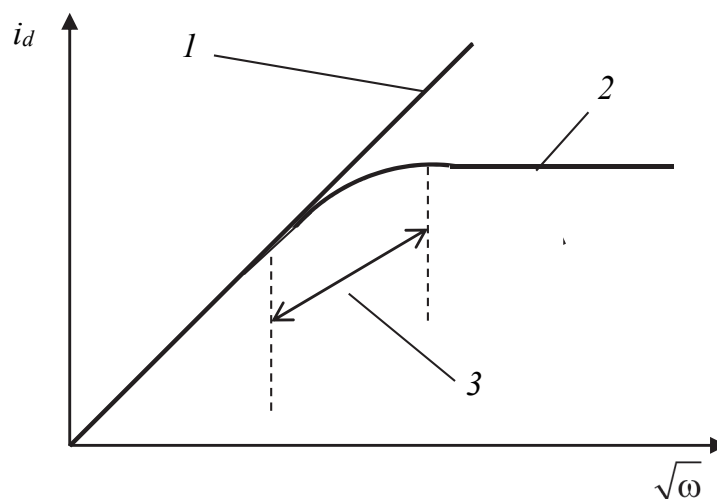


Рис. 21. Зависимость предельного диффузионного тока для вращающегося дискового электрода от $\sqrt{\omega}$

Для определения природы замедленной стадии в выбранном диапазоне потенциалов снимают серию потенциостатических поляризационных кривых при разных скоростях вращения дискового электрода.



Лабораторная работа № 6

ЗАКОНОМЕРНОСТИ МАССОПЕРЕНОСА В СИСТЕМЕ ФЕРРОЦИАНИД – ФЕРРИЦИАНИД НА ВРАЩАЮЩЕМСЯ ДИСКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Цель работы – изучение особенностей работы вращающегося дискового электрода и его применение для определения коэффициентов диффузии ионов и установления природы замедленной стадии процесса.

Оборудование: потенциостат, трехэлектродная ячейка, модуль вращающегося дискового электрода, дисковый графитовый рабочий электрод, вспомогательный платиновый электрод, насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения.

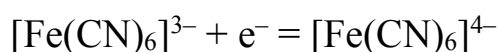
Рабочий раствор: 1 М KCl + x М $K_3[Fe(CN)_6]$. Работу можно выполнять в двух основных вариантах.

Вариант 1. Исследование зависимости предельного тока от скорости вращения дискового электрода.

Вариант 2. Исследование влияния концентрации восстанавливаемых веществ на предельный диффузионный ток.

Перед началом работы преподаватель задает вариант, конкретные диапазоны скоростей вращения электрода, составы растворов и режимы снятия поляризационных кривых.

В работе необходимо определить предельные токи восстановления ферроцианид-ионов



на вращающемся дисковом электроде при заданных условиях и рассчитать из них толщину диффузионного слоя и коэффициент диффузии ферроцианид-ионов. Предельные токи определяют из поляризационных кривых, которые должны иметь форму волны (рис. 6).

Порядок выполнения работы

1. Выкрутить вращающийся дисковый электрод из электрохимического модуля, измерить диаметр дискового электрода и рассчитать его площадь поверхности. Записать размеры и площадь в журнал.

2. Подготовить вращающийся дисковый электрод: осторожно «зачистить» поверхность дискового электрода на мокрой фильтровальной

бумаге на стекле; промыть дистиллированной водой и промокнуть фильтровальной бумагой.

3. Приготовить фоновый раствор (1 М КСl). Объем фонового раствора в ячейке – 15 мл. Можно приготовить 50 мл фонового раствора.

4. Рабочий раствор будет готовиться прямо в электрохимической ячейке добавлением к фоновому раствору небольшого объема концентрированного раствора $K_3[Fe(CN)_6]$. Раствор электроактивного вещества нужно добавлять в ячейку пипеткой. Максимальный объем добавляемого раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ не должен превышать 1 мл. Согласно заданным составам растворов рассчитайте какой должна быть концентрация $K_3[Fe(CN)_6]$ в концентрированном растворе, чтобы после добавления 1 мл его в ячейке был раствор с максимальной заданной концентрацией электроактивного вещества.

Пример. согласно заданию нужно получить данные при концентрациях электроактивного вещества от $2 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л и всего должно быть 5 концентраций. Вначале заливаем в ячейку 15 мл фонового раствора и получаем поляризационную кривую в фоновом растворе. Затем мерной пипеткой на 1 мл добавляем в ячейку 0,1 мл **исходного раствора электроактивного вещества** с такой концентрацией, чтобы после добавления в ячейке концентрация электроактивного вещества составляла $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, и получаем данные в этом растворе. Далее последовательно добавляем в ячейку пипеткой небольшие порции раствора и получаем данные при других, больших концентрациях. Последняя добавляемая порция раствора должна дать в сумме 1 мл добавленного раствора, тогда мы получим максимальную заданную концентрацию электроактивного вещества в ячейке $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Объемом добавляемого раствора в ячейку при расчете концентрации исходного раствора электроактивного вещества пренебрегаем. Концентрация **исходного раствора электроактивного вещества** (x) может быть рассчитана так:

$$15 \text{ мл} \cdot 2 \cdot 10^{-3} = 1 \text{ мл} \cdot x \Rightarrow x = 30 \cdot 10^{-3} = 0,03 \text{ моль/л.}$$

5. Собрать ячейку и подключить электроды потенциостата IPC Pro к электродам ячейки. После проверки собранной установки преподавателем включить компьютер, затем потенциостат. Во время работы не прикасаться к выходным клеммам потенциостата.

6. Запустить программу для работы с потенциостатом **IPC2000**. Установить на электрохимическом модуле заданную скорость вращения электрода, измерить потенциал разомкнутой цепи $E_{p.c}$ и записать в журнал.

7. Снять линейную вольтамперограмму в фоновом растворе при скорости развертки 5–10 мВ/с в режиме **управления**, чтобы определить катодный предел поляризации. Катодный предел не должен достигать потенциала начала выделения водорода (резкий рост катодного тока). В растворе 1 М КСl этот предел должен быть около минус 400 мВ (х. с. э). Запишите в журнал выбранный катодный предел E_{min} . Анодный предел выберите на 100 мВ больше $E_{p.c}$ с точностью ± 100 мВ. Также запишите в журнал выбранный анодный предел E_{max} . В присутствии электроактивного вещества $E_{p.c}$ изменится, и анодный предел нужно будет изменять для каждого раствора.

8. Снять циклические вольтамперограммы при заданной скорости развертки потенциала ψ в выбранном диапазоне потенциалов, а также при заданных скоростях вращения электрода и при заданных составах раствора, для чего составить программу поляризации рабочего электрода в режиме **«программатор»**.

9. Составить программу поляризации рабочего электрода в режиме **«программатор»**. Для этого открываете окно **Программатор**. Выбираете **«Шаг 1»**. Выбираете режим потенциостат – кнопка **P**. Выбираете режим линейной развертки – кнопка показывает изображение «горки». В окне **E1** задаете минимальное значение диапазона потенциалов, в окне **E2** – максимальное. В окне **v1** задаете минус ψ (заданная скорость развертки потенциала), а в окне **v2** – плюс ψ . В окне **dT** вводите 100 мс, в окне **N** – 2 цикла, в окне **N повторений** – 1. В окне **E0** вводите **значение потенциала разомкнутой цепи электрода (стационарный потенциал)**, для чего помещаете курсор в окно **E0** и **нажимаете клавишу Ctrl** на клавиатуре. Если потенциал разомкнутой цепи больше анодного предела поляризации, устанавливаете новый анодный предел в окне **E2** на 100 мВ больше стационарного потенциала с точностью ± 100 мВ. Выбрать тип графика I-E. В выпадающем списке диапазонов тока выберите диапазон тока 100 мкА. Нажмите кнопку **Применить**. Сохраните созданную программу в свою папку. Запустите программу, нажав кнопку с красной стрелкой. Если программа не запустится по причине перегрузки, зайдите в программатор

и в окне **Е0** при помощи клавиши **Ctrl** введите текущее значение потенциала электрода. Сохраните программу снова и запустите. После окончания выполнения программы сохраните полученную поляризационную кривую для электрода в своей папке, отметив, что название файла соответствует скорости развертки заданным условиям проведения опыта (скорость вращения электрода и состав раствора).

10. Отключить потенциостат от сети, разобрать ячейку и вымыть все части ячейки и электроды водопроводной, а затем дистиллированной водой.

Обработка результатов работы. Обработка результатов работы в обоих вариантах предполагает определение предельных токов из полученных в опытах поляризационных кривых. На поляризационных кривых при катодной поляризации должен появиться участок, на котором ток не зависит от потенциала (рис. 6). Это и будет предельный катодный ток. В потенциодинамическом режиме с циклической разверткой потенциала будут получены две поляризационные кривые. Одна – при катодной развертке, другая – при анодной. Если участки для предельного тока будут отличаться на этих кривых, то предельный диффузионный ток определяется как среднее арифметическое предельных токов на катодной и анодной ветвях поляризационных кривых.

Если на поляризационной кривой участок, соответствующий предельному току, не строго горизонтальный, а наклонный, то предельный ток определяют в середине прямолинейного наклонного участка. При этом для всех поляризационных кривых измерения предельного тока следует производить одинаковым образом.

Вариант 1. Из уравнения Левича (119) рассчитывают коэффициенты диффузии ферроцианид-ионов для каждой из скоростей вращения электрода. Кинематическую вязкость раствора нужно принять равной $10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$. Находят среднее значение коэффициента диффузии. Далее по уравнению (118) рассчитывают толщину диффузионного слоя для каждой скорости вращения электрода. Результаты заносят в табл. 5. Делают вывод о влиянии скорости вращения электрода на толщину диффузионного слоя.

Строят график зависимости $i_d - \omega^{1/2}$, рассчитывают коэффициент корреляции прямолинейной зависимости и делают вывод о природе лимитирующей стадии электродного процесса.

Таблица 5

Результаты изучения зависимости предельного тока от скорости вращения

f , об/мин	ω , рад/с	i_d , А/м ²	D , м ² /с	δ , м

Вариант 2. Из уравнения Левича (119) рассчитать коэффициенты диффузии ферроцианид-ионов для каждой концентрации раствора. При расчетах кинематическую вязкость раствора принять равной 10^{-2} см²/с. По формуле (118) рассчитать толщину диффузионного слоя. Сделать выводы о влиянии концентрации ферроцианид-ионов на толщину диффузионного слоя. Результаты занести в табл. 6.

Таблица 6

Результаты изучения зависимости предельного тока от концентрации

C , моль/м ³	i_d , А/м ²	D , м ² /с	δ , м

Вопросы к лабораторной работе

1. Механизмы массопереноса.
2. Теория конвективной диффузии Нернста. Достоинства и недостатки теории.
3. Теория Прандтля – Левича на неподвижном электроде. Граничный слой. Определение D и δ . Неравнодоступность электрода.
4. Закономерности диффузионной кинетики на вращающемся дисковом электроде. Определение D и δ .
5. Применение вращающегося электрода.
6. Схема вращающегося дискового электрода. Поляризующий и измерительный контуры.

Электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) – мощный метод для исследования электрохимических систем. В одном опыте исследуется отклик системы в широком диапазоне частот от 10^6 Гц до 10^{-2} Гц.

Этот метод широко применяется для изучения покрытий, химических источников тока, явлений коррозии, механизмов электрохимических процессов. Установки для измерения электрохимического импеданса используют не только в научных лабораториях, но и в производственных для контроля производимой продукции.

Импедансный метод основан на измерении общего сопротивления электрохимической системы при протекании через нее переменного тока, меняющегося со временем по гармоническому закону:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t), \quad (120)$$

где $I(t)$ – мгновенное значение тока, А; I_0 – амплитуда тока, А; ω – угловая частота, рад/с. Потенциал электрода при этом также будет меняться по гармоническому закону с той же частотой, но, возможно, с фазовым смещением:

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t + \varphi), \quad (121)$$

где $E(t)$ – мгновенное значение потенциала, В; E_0 – амплитуда потенциала, В; φ – сдвиг фазы, рад.

Такое поведение системы возможно, если между током и потенциалом действует линейная зависимость. Вообще на границе раздела электрод – раствор зависимость между током и потенциалом электрода сильно нелинейная. Однако если мы будем рассматривать небольшой диапазон потенциалов (около 5–10 мВ), то внутри этого диапазона зависимость тока от потенциала можно приближенно считать линейной. Это следует также из математических свойств гладких и непрерывных функций, которые можно разложить в ряд Тейлора в окрестности некоторой точки и ограничиться первым членом разложения.

Ток как функцию потенциала можно разложить в ряд Тейлора в окрестности стационарного потенциала $E_{\text{ст}}$:

$$I = \left(\frac{dI}{dE} \right)_{E_{\text{ст}}} (E - E_{\text{ст}}) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 I}{dE^2} \right)_{E_{\text{ст}}} (E - E_{\text{ст}})^2 + \dots \quad (122)$$

Если амплитуда сигнала $(E - E_{\text{ст}})$ мала, то можно ограничиться первым членом ряда и зависимость тока от потенциала может рассматриваться как линейная в данном приближении:

$$I \approx \left(\frac{dI}{dE} \right)_{E_{\text{ст}}} (E - E_{\text{ст}}). \quad (123)$$

Получаемая информация об электрохимической системе будет заключена в производной, которая представляет собой обратную величину к поляризационному сопротивлению:

$$\left(\frac{dI}{dE} \right)_{E_{\text{ст}}} = \frac{1}{R_p}.$$

Поляризационное сопротивление можно связать с параметрами протекающих на электроде процессов. В частности, для электрохимического процесса при стационарном потенциале, равном равновесному потенциалу, выражение для поляризационного сопротивления было выведено ранее (48). Оно включает в себя кинетические параметры и параметры, характеризующие массоперенос. Однако для измерения поляризационного сопротивления воздействие на электрохимическую систему должно осуществляться сигналом малой амплитуды (5–10 мВ и даже менее). А такие малые сигналы очень сложно регистрировать, их величина находится на уровне естественных шумов электрохимической системы. Если же сигнал имеет гармоническую форму (120), то его легче вычленишь из массива зашумленных данных.

Сопротивление электрической цепи при прохождении через нее переменного тока, изменяющегося по гармоническому закону (120), называется импедансом. В электрохимической системе регистрируется отношение переменного потенциала к току, которое также называется *импедансом* системы:

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = \frac{E_0 \sin(\omega t + \varphi)}{I_0 \sin(\omega t)}. \quad (124)$$

Импеданс системы зависит от частоты переменного сигнала ω . Отношение двух гармонических функций является комплексной величиной, которая может быть представлена в двух формах:

– *алгебраической*

$$Z(\omega) = Z'(\omega) - jZ''(\omega), \quad (125)$$

где $Z'(\omega)$ – действительная часть; $Z''(\omega)$ – мнимая часть импеданса; j – мнимая единица;

– *показательной*

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\varphi},$$

где $|Z(\omega)|$ – модуль импеданса; φ – сдвиг фаз.

Можно легко перейти от одной формы к другой. Для перехода от алгебраической формы к показательной можно использовать формулы:

$$|Z|^2 = (Z')^2 + (Z'')^2;$$

$$\tan \varphi = \frac{-Z''}{Z'}.$$

Для обратного перехода от показательной формы к алгебраической используют следующие формулы:

$$Z' = |Z| \cos \varphi;$$

$$Z'' = |Z| \sin \varphi.$$

Электрохимическую систему с точки зрения входных и выходных сигналов (переменного тока и потенциала) можно представить в виде черного ящика (рис. 22), который должен удовлетворять трем основным требованиям для получения корректных значений импеданса, характеризующих систему:

– *линейность* – амплитуда сигнала, возмущающего систему, достаточно мала (5–10 мВ или меньше);

– *стационарность* – результат измерения не зависит от времени;

– *причинность* – сигнал на выходе системы зависит только от входного сигнала.

Импеданс системы зависит от частоты переменного сигнала, которая может варьироваться в широких пределах. Результатом измерения является спектр импеданса системы – значения импеданса

при разных частотах. Графическое представление этого спектра называют *годографом* импеданса. Для графического представления используются разные формы. Больше всего получили применение две формы, которые называются *диаграммой Найквиста* и *диаграммой Боде*.

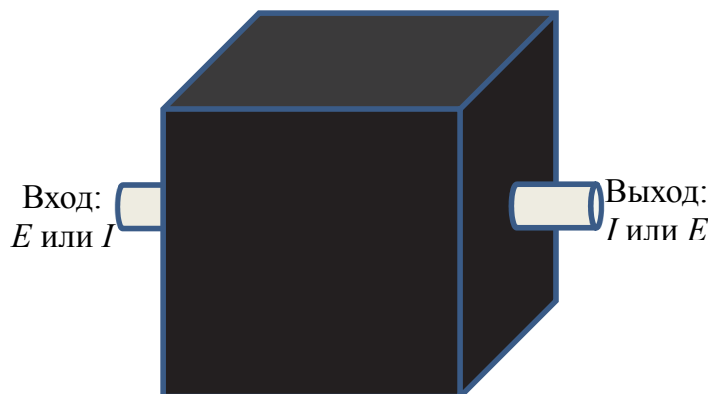


Рис. 22. Электрохимическая система как «черный ящик»

Диаграмма Найквиста: весь спектр импеданса изображают в виде точек на плоскости, в которой по горизонтальной оси откладывается действительная часть импеданса Z' , а по вертикальной – мнимая часть со знаком «минус» ($-Z''$) (рис. 23).

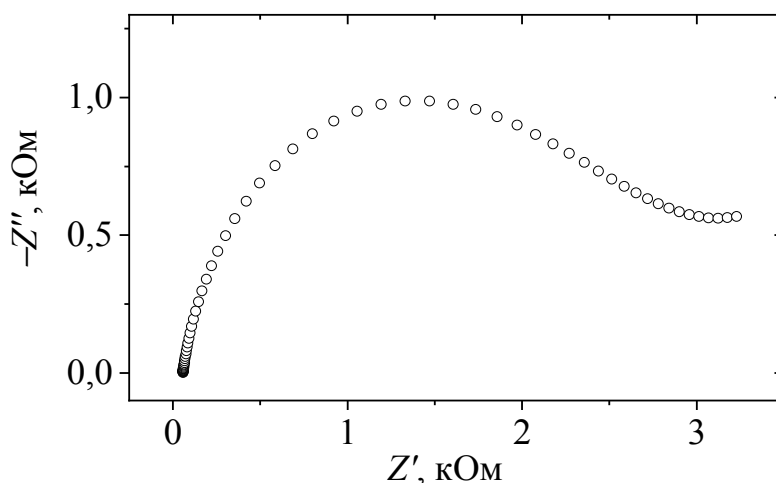


Рис. 23. Пример диаграммы Найквиста

Достоинства диаграмм Найквиста: компактность представления; по форме диаграммы можно качественно охарактеризовать систему (механизм процесса, лимитирующая стадия и т. д.). Основным недостатком диаграмм Найквиста – это отсутствие явной зависимости импеданса от частоты переменного сигнала.

Диаграмма Бode представляет собой два графика зависимости модуля импеданса и угла сдвига фаз от частоты переменного сигнала, показанные на одной диаграмме (рис. 24).

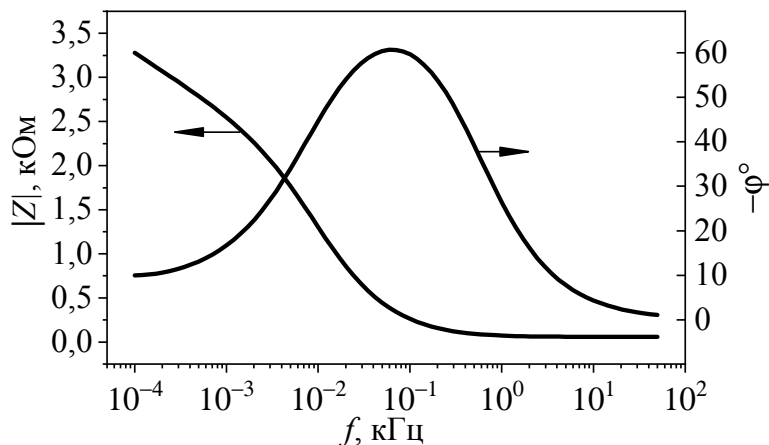


Рис. 24. Пример диаграммы Бode

Представление границы раздела электрод – раствор электролита в условиях протекания тока через эквивалентные электрические схемы – это удобный и наглядный способ для интерпретации спектров импеданса. Рассмотрим схему границы раздела электрод – раствор электролита в общем виде, показанном на рис. 25. Процессы, происходящие при прохождении тока на данной схеме, можно условно разделить на четыре составляющих: движение ионов в объеме электролита; движение ионов в диффузионном слое, где концентрации ионов меняются с расстоянием от поверхности; электрохимический процесс превращения одних частиц в другие, связанный с переносом заряда; процесс зарядки двойного электрического слоя. Если процесс прохождения тока через границу раздела представить в виде электрической схемы, то каждую из указанных выше четырех составляющих можно представить радиотехническим элементом (резистор, конденсатор и т. д.).

Тогда границу раздела, показанную на рис. 25, с указанными выше четырьмя составляющими можно представить эквивалентной электрической схемой, изображенной на рис. 26. На данной схеме элемент R_s представляет собой сопротивление раствора в объеме электролита. Элемент R_{ct} – сопротивление переноса заряда в условиях линейности системы, которое определяется плотностью тока обмена согласно уравнению (30). Конденсатор, обозначенный на

схеме C_{dl} , представляет собой модель двойного электрического слоя, при протекании тока происходит зарядка двойного слоя. Емкость двойного слоя обозначается C_{dl} . Последний элемент схемы не имеет аналогов в электротехнике и представляет собой модель процессов переноса, протекающих в диффузионном слое. Параметр λ , характеризующий этот элемент, определяется коэффициентами диффузии и концентрацией реагирующих частиц и связан с диффузионным сопротивлением, входящим в уравнение (48). Этот элемент называют импедансом Варбурга и обозначают W .

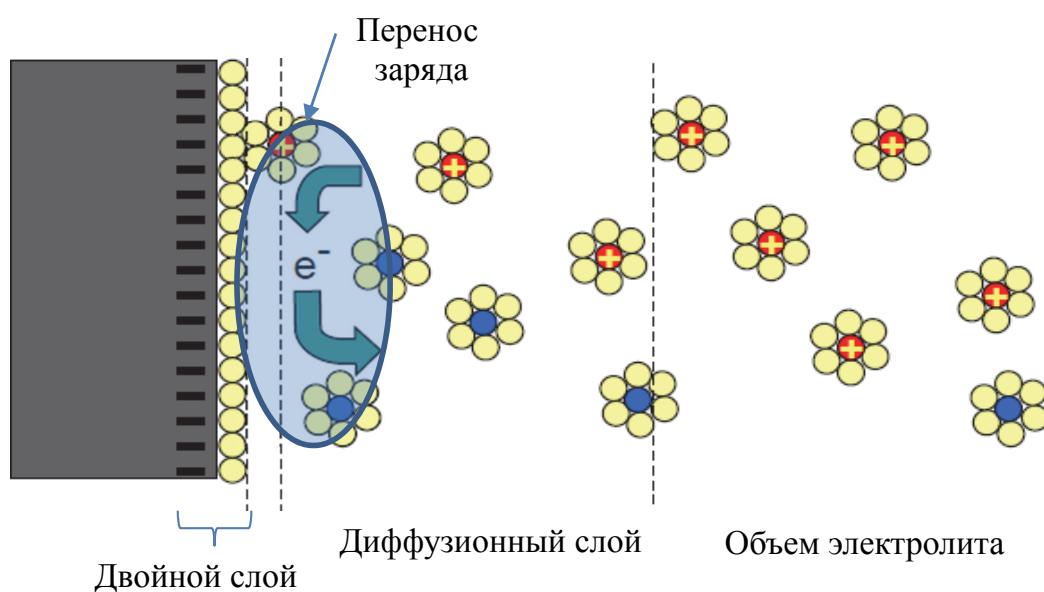


Рис. 25. Схема границы раздела электрод – раствор электролита

Схема на рис. 26 носит название модели Рэндлса – Эршлера, учитывает диффузию и разряд. Она соответствует модели смешанной кинетики, для которой выводилось уравнение поляризационной кривой в разделе 2.

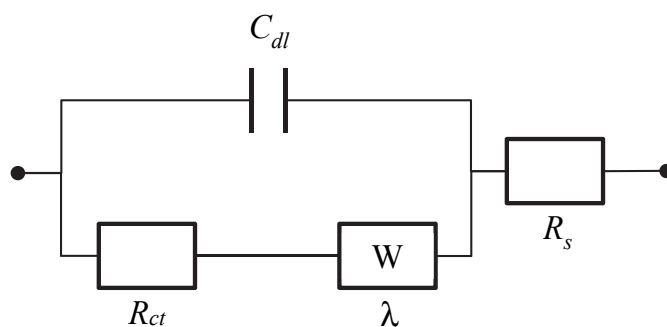


Рис. 26. Модель Рэндлса – Эршлера для границы раздела электрод – раствор

Измерение и обработка импедансов электрических цепей хорошо известны в электротехнике. Импеданс сложной схемы выражается, как и сопротивление, по законам последовательного и параллельного соединения элементов.

Импеданс последовательного соединения элементов равен сумме импедансов каждого элемента. При параллельном соединении элементов сумма обратных импедансов элементов равна обратному импедансу параллельной цепи. Поскольку каждый элемент цепи имеет свою зависимость от частоты переменного сигнала, то обработкой спектров импеданса всей цепи можно определить параметры импедансов каждого элемента цепи. Такая обработка может быть достаточно сложной математически, однако позволит извлечь из одного спектра параметры элементов, которые можно связать со многими физическими параметрами электрохимической системы: плотность тока обмена (i_0), емкость двойного слоя (C_{dl}), сопротивление слоя электролита между кончиком капилляра Луггина и рабочим электродом (R_s). Для определения этих параметров потребовалось бы ставить множество отдельных экспериментов.

В зависимости от характера протекающих процессов могут использоваться различные модели границы раздела – как более простые, так и более сложные. Рассмотрим некоторые модели.

Модель идеально поляризуемого электрода (рис. 27). В данном случае на поверхности электрода при протекании тока происходит только процесс заряжения двойного слоя.

Модель поляризуемого электрода без учета диффузии (рис. 28). Она используется в том случае, если на поверхности электрода кроме заряжения двойного слоя протекает какой-то электрохимический процесс с переносом электрона через границу раздела электрод – электролит, но без ограничений, связанных с массопереносом.

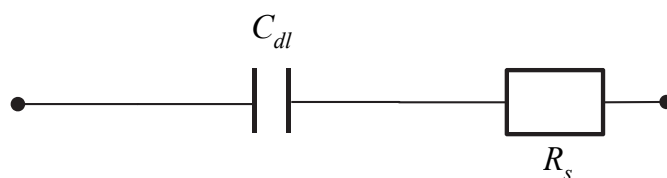


Рис. 27. Модель идеально поляризуемого электрода

Эта модель (рис. 28) соответствует модели электрохимического процесса с лимитирующей стадией разряда.

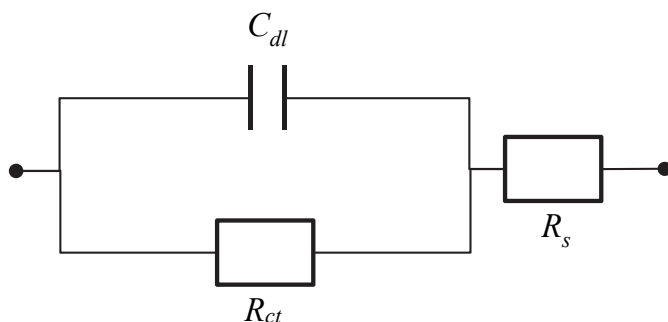


Рис. 28. Модель поляризуемого электрода без учета диффузии

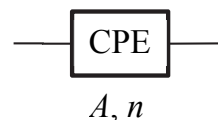


Рис. 29. Обозначение элемента постоянной фазы

Следует также отметить, что при обработке спектров электрохимического импеданса с помощью эквивалентных электрических схем широкое распространение получил элемент, называемый элементом постоянной фазы. На эквивалентных схемах он иногда обозначается так, как показано на рис. 29.

Элемент постоянной фазы, в отличие от рассмотренных выше, имеет два параметра – A и n . В зависимости от значения n он может заменять собой все показанные выше элементы. Так, при $n = 0$ элемент CPE будет представлять собой сопротивление (резистор), при $n = 1$ – емкость (конденсатор), а при $n = 0,5$ – элемент Варбурга. Достоинством элемента постоянной фазы является то, что при небольших отклонениях параметра n от указанных выше чисел (в пределах 0,1–0,2) этот элемент моделирует «неидеальность» реальной электрохимической системы. «Неидеальность» подразумевает отклонение поведения реальной электрохимической системы от поведения, описываемого элементами R , C и W . «Неидеальность» может быть связана с неоднородностью поверхности реального электрода. Например, емкость двойного слоя, константы скорости на разных участках поверхности могут немного отличаться.

В большей степени на вид спектров импеданса оказывает влияние «неидеальность» емкости двойного слоя. Поэтому часто в эквивалентных электрических схемах для обработки спектров импеданса вместо элемента, описывающего «идеальную» емкость, используют элемент постоянной фазы с параметром n , близким к 1 (чаще всего 0,8–1,0). В частности, вместо модели поляризуемого электрода без учета диффузии (рис. 28) используют следующую модель, которая получила аббревиатуру ZARC (рис. 30).

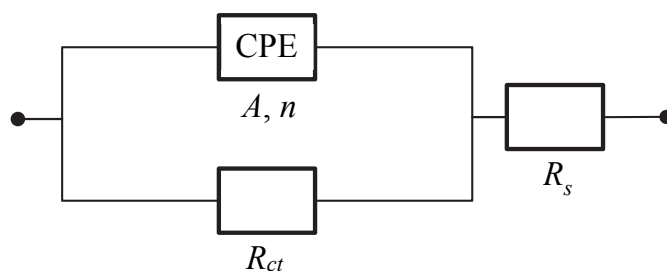


Рис. 30. Модель ZARC – поляризуемый электрод с распределенной емкостью

Диаграммы Найквиста для модели поляризуемого электрода с идеальной емкостью имеют вид идеальной полуокружности (рис. 31, *а*). На практике, однако, часто наблюдалась деформированная полуокружность, преимущественно «приплюснутая», что хорошо описывается элементом CPE с параметром n , немного меньшим единицы.

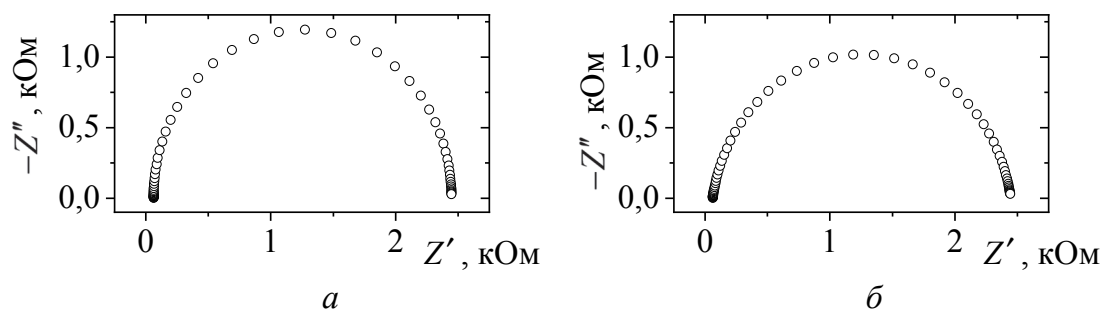


Рис. 31. Диаграммы Найквиста для модели поляризуемого электрода с «идеальной» емкостью (*а*) и для модели ZARC (*б*)

Для определения параметров элементов эквивалентных схем из экспериментальных спектров импеданса используются специальные программы. Работа с данными программами заключается в составлении эквивалентной схемы, которая соответствует предполагаемому механизму процесса, и модели границы раздела электрод – раствор электролита. Далее для каждого элемента нужно ввести приближенные начальные значения параметров элементов и запустить программу подбора (Fitting или Fit в англоязычных программах) оптимальных значений параметров, при которых рассчитанный спектр максимально совпадает с экспериментальным.

Большая часть качественных программ для обработки спектров является или платной, или поставляется в комплекте программ для

работы с приборами в электрохимических исследованиях и возможностью регистрации спектров импеданса ведущими производителями таких приборов.

Среди программ для обработки спектров импеданса можно отметить программное обеспечение Nova для работы с потенциостатами фирмы Autolab, которое содержит программу для обработки спектров импеданса. Также следует отметить бесплатную программу EIS Spectrum Analyser, разработанную сотрудниками БГУ.

Среди условно платных программ для обработки спектров импеданса выделяется программа Zview, однако в бесплатной версии возможности программы ограничены.



Лабораторная работа № 7 **ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ** **РЕДОКС-ПРЕВРАЩЕНИЙ** **В СИСТЕМЕ ФЕРРИЦИАНИД – ФЕРРОЦИАНИД**

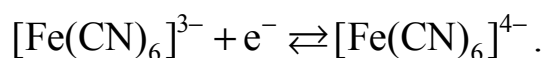
Цель работы – изучение импедансного метода исследования и его применения для определения механизма и кинетических параметров электрохимических процессов.

Оборудование: потенциостат Р-40Х с модулем измерения электрохимического импеданса, трехэлектродная электрохимическая ячейка, рабочий электрод, платиновый вспомогательный электрод, насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения.

Варианты работы предполагают использование разных рабочих электродов и составов растворов. Возможно проведение работы в двух базовых вариантах состава раствора: 1) постоянная концентрация ферроцианида и разные концентрации феррицианида; 2) постоянная концентрация феррицианида и разные концентрации ферроцианида. Перед началом занятий преподаватель указывает базовый вариант работы, составы растворов, материал электрода и условия снятия спектров импеданса. Условия снятия спектров включают в себя режим (гальваностатический или потенциостатический), постоянное значение потенциала или тока, диапазоны частот и амплитуду переменного сигнала.

В работе необходимо получить спектры электрохимического импеданса рабочего электрода в растворах, содержащих ферроцианид

(феррицианид) калия с избытком фонового электролита. Затем в результате обработки спектров определить кинетические параметры исследуемого процесса:



Порядок выполнения работы

1. Подготовить рабочий и вспомогательный электроды. Электроды (кроме платины) зачистить наждачной бумагой, обезжирить, тщательно промыть водопроводной водой и ополоснуть дистиллированной. Платиновый электрод наждачной бумагой не зачищать. Для рабочего электрода измерить площадь рабочей части и записать в журнал.

2. Ячейку и ее части тщательно промыть специальным раствором (раствор не выливать в раковину, а вернуть в емкость, из которой брали), промыть проточной водопроводной водой и ополоснуть дистиллированной.

3. Подготовить рабочие растворы. При необходимости приготовить требуемые растворы. Расчеты, нужные для приготовления растворов, записать в журнал.

4. Собрать ячейку. Ячейка и электроды должны быть прочно закреплены с помощью штатива и держателей. Электрод сравнения подсоединить через капилляр Лuggина.

5. Подключить электроды ячейки к потенциостату. Следить, чтобы все контакты были надежными. После проверки схемы преподавателем, включить потенциостат и компьютер.

5. Запустить программу ES8 для работы с потенциостатом РХ-40 и подключиться к потенциостату (кнопка *Прибор*). Измерить потенциал разомкнутой цепи (кнопка *Мониторинг*) и записать его в журнал. В случае нестабильных показаний проверить надежность контактов и, особенно, солевых мостиков в цепи электрода сравнения.

6. Составить программу для снятия спектров импеданса. В основном окне выбрать тип работы «Единичные режимы». В окне единичных режимов выбрать «Импеданс» и в появившемся окне настроек импеданса ввести условия снятия спектров импеданса. Нажать кнопку *Параметры прибора*, установить заданный преподавателем режим «Потенциостат» или «Гальваностат» и выбрать диапазоны измерения потенциала и тока. Следует выбирать «автоматически»

или тот диапазон, в котором ожидается появление самых больших токов и потенциалов в данной системе. Не следует выбирать максимальный диапазон, это снизит точность регистрируемых данных. Скорость регистрации выбрать «автоматически».

В окне **Постоянно-токовое значение** ввести заданное препо-
давателем значение потенциала или тока, при котором будут
получены спектры импеданса. Если спектры нужно получить при
потенциале разомкнутой цепи (стационарном потенциале), то в
этом окне нужно ввести 0 и установить флаг («птичку») «Отн. ЕРЦ».

Установить стартовую и конечную частоту переменного сиг-
нала в соответствии с заданием. Порядок измерения по частотам
производится от больших к меньшим, поэтому стартовая частота
должна быть большей, а конечная частота меньшей.

В окне **Кол-во частот** нужно ввести число частот, при которых
будет измерен импеданс из установленного диапазона частот.
Обычно число частот устанавливают в диапазоне 35–75. Чем больше
частот, тем больше возможностей будет в обработке данных, одна-
ко при этом увеличится время регистрации и последующего ана-
лиза спектра.

В окне **Амплитуда** нужно ввести амплитуду переменного сиг-
нала в соответствии с заданием. Установить режим работы прибора
«Точность».

После установки программы снятия спектров импеданса ее
можно сохранить. Затем нажать кнопку *Применить* и *Выход*.

7. На панели управления в нижней части основного окна про-
граммы нажать кнопку запуска установленной программы измере-
ния импеданса и далее запустить работу программы. В процессе ра-
боты можно переключить панель отображения тока и потенциала в
режим «АС», нажав соответствующую кнопку. При этом на диа-
грамме станут доступны оси, соответствующие данным импеданса,
и измерительная диаграмма перейдет в режим отображения этих
данных. Можно выбрать различные оси, включая оси, соответству-
ющие диаграммам Найквиста или Боде.

8. После окончания работы программы снятия спектров импе-
данса нужно сохранить данные в формате «edf» в предварительно
подготовленную папку на диске. Название файла должно отражать
состав раствора и материал электрода, для которых получен спектр
импеданса.

9. Затем обработать спектры использованием эквивалентных электрических схем следующих моделей: модель поляризуемого электрода, модель поляризуемого электрода с распределенной емкостью (ZARC), модель Рэндлса – Эршлера и модель с Рэндлса – Эршлера распределенной емкостью. Возможно использование более сложных моделей при неудовлетворительной аппроксимации полученных данных на основе указанных выше моделей.

Для использованных эквивалентных схем выписывают подобранные значения параметров в таблицу для каждого из исследованных растворов. На наиболее адекватных схемах выделяют элемент R_{ct} (сопротивление переноса заряда). Из сопротивления переноса заряда (формула (30)) для процесса восстановления определяют плотности тока обмена i_0 . Из зависимости плотности тока обмена от состава раствора находят измеряемую константу скорости и коэффициент переноса в соответствии с уравнением (18).

Вопросы к лабораторной работе

1. Понятие импеданса, электрохимической импедансной спектроскопии.
2. Требования к объекту исследования в электрохимической импедансной спектроскопии.
3. Способы представления спектров электрохимического импеданса.
4. Понятие об эквивалентной электрической схеме электрохимической системы.
5. Основные виды эквивалентных схем и элементы эквивалентных схем. Импеданс Варбурга.
6. Модель идеально поляризуемого электрода.
7. Модель поляризуемого электрода.
8. Модель Рэндлса – Эршлера.
9. Элемент постоянной фазы.

Электроды сравнения для водных растворов

Водородный электрод

Водородный электрод является самым распространенным электродом сравнения благодаря высокой воспроизводимости значений равновесных потенциалов, легкости изготовления, универсальности применения. Этот электрод можно использовать в большом диапазоне температур, давлений и pH. Он может работать в щелочных растворах до 4 кмоль/м³ концентрации, в растворах серной кислоты до 17 кмоль/м³, в нейтральных растворах применим только в присутствии буфера. Перед употреблением старого или долго проработавшего водородного электрода его следует повторно активировать или платинировать.

Стандартный потенциал водородного электрода при атмосферном давлении принят равным нулю при любой температуре. Воспроизводимость значений потенциала составляет 10 мкВ.

При атмосферном давлении потенциал водородного электрода

$$E = -2,30 \frac{RT}{F} \text{pH}.$$

Поправка, учитывающая истинное давление водорода над раствором, вычисляется по формуле

$$\Delta E = \frac{2,302RT}{F} \lg \frac{98,0655}{P - p},$$

где P – барометрическое давление, кПа; p – суммарное давление насыщенных паров над раствором, кПа.

Численные значения ΔE приведены в табл. П1.

К недостаткам водородного электрода следует отнести высокие требования к чистоте водорода и электролита.

Каломельный электрод

Каломельный электрод состоит из ртути, находящейся в контакте с раствором, содержащим хлор-ионы (например, раствором

хлорида калия, насыщенным каломелью Hg_2Cl_2). Электрохимическая реакция, протекающая на электроде, передается уравнением

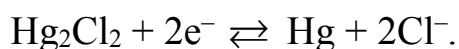


Таблица П1

Численные значения поправок для расчета равновесных потенциалов водородного электрода

$t, ^\circ\text{C}$	Барометрическое давление, кПА				
	104	102	101	99,7	98,4
0	–0,00024	–0,00008	–0,00007	0,00023	0,00039
5	–0,00021	–0,00006	0,00010	0,00026	0,00043
10	–0,00017	–0,00001	0,00015	0,00031	0,00048
15	–0,00012	0,00004	0,00021	0,00038	0,00055
20	–0,00004	0,00012	0,00029	0,00046	0,00064
25	0,00007	0,00024	0,00041	0,00059	0,00076
30	0,00020	0,00038	0,00056	0,00074	0,00092
35	0,00040	0,00058	0,00076	0,00095	0,00113
40	0,00064	0,00082	0,00101	0,00121	0,00141
45	0,00098	0,00115	0,00136	0,00156	0,00176
50	0,00140	0,00160	0,00181	0,00202	0,00223

Стандартный потенциал каломельного электрода составляет 0,2678 В.

Для каломельных электродов в качестве электролита используют в основном растворы хлорида калия различной концентрации. Наиболее часто применяют растворы с концентрацией 0,1 и 1,0 кмоль/м³ или насыщенный раствор. В насыщенном растворе обеспечивается автоматическое поддержание постоянного содержания хлор-ионов, однако такой электрод имеет большой температурный коэффициент, вызванный изменением концентрации насыщенного раствора хлорида калия при изменении температуры. Насыщенный каломельный электрод устойчив и удобен при измерениях с постоянной температурой. При использовании растворов хлорида калия концентрацией 0,1 и 1,0 кмоль/м³ температурный коэффициент имеет более низкое значение, но потенциал менее устойчивый во времени.

Равновесный потенциал каломельного электрода в 0,1 кмоль/м³ растворе хлорида калия зависит от температуры:

$$E = 0,3365 - 6 \cdot 10^{-5} (t - 25).$$

Потенциал нормального каломельного электрода (заполнен раствором хлорида калия в концентрации 1 кмоль/м³) составляет

$$E = 0,2828 - 2,4 \cdot 10^{-4} (t - 25).$$

Потенциал насыщенного каломельного электрода в насыщенном растворе хлорида калия в интервале 0–50°C определяется по следующей формуле:

$$E = 0,2438 - 6,5 \cdot 10^{-4} (t - 25).$$

Значения потенциалов каломельного электрода при различных температурах приведены в табл. П2.

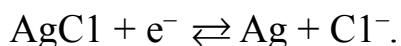
Таблица П2

Изменение потенциалов каломельного электрода в зависимости от температуры и концентрации раствора хлорида калия

<i>t</i> , °C	0,1 М КСl	1,0 М КСl	КСl _{нас}	<i>t</i> , °C	0,1 М КСl	1,0 М КСl	КСl _{нас}
0	0,3380	0,2888	0,2601	30	0,3362	0,2818	0,2412
2	0,3379	0,2886	0,2594	32	0,3361	0,2811	0,2393
4	0,3378	0,2878	0,2575	34	0,3360	0,2806	0,2379
6	0,3376	0,2874	0,2562	36	0,3358	0,2802	0,2366
8	0,3375	0,2869	0,2549	38	0,3357	0,2797	0,2353
10	0,3374	0,2864	0,2536	40	0,3356	0,2792	0,2340
12	0,3373	0,2859	0,2523	42	0,3355	0,2787	0,2327
14	0,3372	0,2854	0,2510	44	0,3354	0,2782	0,2314
16	0,3370	0,2850	0,2497	46	0,3352	0,2778	0,2301
18	0,3369	0,2845	0,2483	48	0,3351	0,2773	0,2288
20	0,3368	0,2840	0,2471	50	0,3350	0,2768	0,2275
22	0,3367	0,2835	0,2458	60	–	–	0,2199
24	0,3366	0,2830	0,2445	70	–	–	0,2124
25	0,3365	0,2828	0,2438	80	–	–	0,2047
26	0,3364	0,2826	0,2431	90	–	–	0,1967
28	0,3363	0,2821	0,2418	100	–	–	0,1885

Хлоридсеребряный электрод

Электрод представляет собой систему Ag – AgCl – Cl[–], с потенциалопределяющей реакцией



Электрод обладает постоянным и хорошо воспроизводимым потенциалом. В качестве электрода сравнения используется в растворах, содержащих ион хлора в водных, неводных и смешанных

растворителях. В области температур 0–95° равновесный потенциал хлоридсеребряного электрода описывается уравнением

$$E = 0,23655 - 4,8564 \cdot 10^{-4} t - 3,4205 \cdot 10^{-6} t^2 + 5,869 \cdot 10^{-9} t^3.$$

Воспроизводимость значений потенциалов составляет $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ В; при низких температурах (10–15°C) может быть достигнута воспроизводимость потенциалов с точностью $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ В.

Значения стандартных потенциалов E° , В, хлоридсеребряного электрода при различных температурах приведены в табл. ПЗ.

Таблица ПЗ

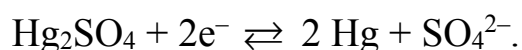
**Равновесный потенциал хлоридсеребряного электрода
в зависимости от температуры**

$t, ^\circ\text{C}$	$E^\circ, \text{В}$	$t, ^\circ\text{C}$	$E^\circ, \text{В}$	$t, ^\circ\text{C}$	$E^\circ, \text{В}$
0	0,23655	40	0,21208	95	0,16511
5	0,23413	45	0,20835	125	0,1330
10	0,23142	50	0,20449	150	0,1032
15	0,22857	55	0,20056	175	0,0708
20	0,22557	60	0,19649	200	0,0348
25	0,22234	70	0,18782	225	–0,0051
30	0,21904	80	0,17873	250	–0,054
35	0,21565	90	0,16952	275	–0,090

Ртутно-сульфатный электрод

Данный электрод применяют как вспомогательный при проведении измерений потенциалов в средах, содержащих сульфат-ионы. При изготовлении электрода на дно стеклянного сосуда помещают ртуть, которую закрывают слоем пасты, состоящей из сульфата ртути (I), растертого с металлической ртутью и раствором серной кислоты. Добавление в пасту ртути в раздробленном состоянии препятствует окислению Hg_2^{2+} в Hg^{2+} . Сосуд заполняют раствором серной кислоты, насыщенной сульфатом ртути. Электрод характеризуется худшей воспроизводимостью потенциала, чем каломельный электрод. В первое время после приготовления электрода его потенциал заметно изменяется. При исследованиях в нейтральных сернокислых растворах вместо раствора серной кислоты в электроде используют раствор сульфата калия.

Электродная реакция выглядит следующим образом:



Температурная зависимость стандартного потенциала электрода (E°) в интервале температур 0–60°C выражается формулой

$$E^\circ = 0,61515 - 8,02 \cdot 10^{-4} (t - 25) - 4 \cdot 10^{-7} (t - 25)^2.$$

Значения стандартного потенциала этого электрода при различных температурах приводятся в табл. П4.

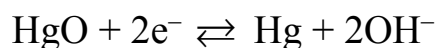
Таблица П4

**Влияние температуры на изменение стандартного потенциала
ртутно-сульфатного электрода**

$t, ^\circ\text{C}$	$E^\circ, \text{В}$	$t, ^\circ\text{C}$	$E^\circ, \text{В}$	$t, ^\circ\text{C}$	$E^\circ, \text{В}$
5	0,63097	25	0,61515	45	0,59900
10	0,62704	30	0,61107	50	0,59487
15	0,62307	35	0,60701	55	0,59051
20	0,61930	40	0,60305	60	0,58055

Оксидно-ртутный электрод

Оксидно-ртутный электрод устроен аналогично каломельному или ртутно-сульфатному с той лишь разницей, что на ртуть наносится слой пасты из оксида ртути (II), а электролитом является гидроксид калия или натрия. Электродная реакция



при стандартных условиях протекает при равновесном потенциале величиной 0,0982 В (в шкале стандартного водородного электрода). Этот электрод используют как вспомогательный при исследованиях в щелочных растворах. Изотермические температурные коэффициенты рассчитываются по следующим формулам:

$$\left(\frac{dE^\circ}{dT} \right)_p = -1,120; \quad \left(\frac{d^2E^\circ}{dT^2} \right)_p = -6,775.$$

Стандартные электродные потенциалы

В табл. П5 представлены значения стандартных электродных потенциалов ряда электродных процессов при температуре 298 К.

Стандартные электродные потенциалы некоторых систем

Элемент	Электродный процесс	E° , В
Алюминий	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,662
Висмут	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Bi}$	0,21
Водород	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ (pH = 0,0)	0,00
	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (pH = 14)	-0,8277
Железо	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,447
	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,037
	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,771
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,358
Иод	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0,5355
	$\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,195
Кадмий	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,403
Кислород	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ (pH = 0)	1,229
	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$ (pH = 14)	0,401
	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0,695
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,776
Кобальт	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,28
Магний	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,36
Марганец	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,185
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2\downarrow + 4\text{OH}^-$	0,595
Медь	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,3419
	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0,153
	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,521
Никель	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,25
Олово	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,1375
	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0,151
Свинец	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,1262
Сера	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	0,142
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	2,01
Серебро	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,7996
Хлор	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1,35827
	$\text{HOCl} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,482
Хром	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,74
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,232
	$\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^- + \text{CrO}_2^-$	-0,13
Цинк	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,7618

ЛИТЕРАТУРА

1. Антропов, Л. И. Теоретическая электрохимия / Л. И. Антропов. – М.: Высшая школа, 1984. – 322 с.
2. Дамаскин, Б. Б. Электрохимия: учеб пособие для хим. фак. ун-тов / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий. – М.: Высшая школа, 1987. – 295 с.
3. Феттер, К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – М.: Химия, 1967. – 856 с.
4. Ротинян, А. Л. Теоретическая электрохимия / А. Л. Ротинян, К. И. Тихонов, И. А. Шошина; под ред. А. Л. Ротиняна. – Л.: Химия, 1981. – 424 с.
5. Сборник задач по теоретической электрохимии / под ред. Н. А. Колпаковой. – М.: Высшая школа, 2003. – 143 с.
6. Скорчеллетти, В. В. Теоретическая электрохимия / В. В. Скорчеллетти. – 3-е изд., стер. – Л.: Химия, 1970. – 608 с.
7. Дамаскин, Б. Б. Введение в электрохимическую кинетику / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий. – М.: Высшая школа, 1975. – 344 с.
8. Методические указания к практическим занятиям по курсу «Кинетика электрохимических реакций и методы исследований. Скачки потенциалов и строение ДЭС» / под ред. С. С. Кругликова. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1987. – 47 с.
9. Городынский, А. В. Вольтамперометрия. Кинетика стационарного электролиза / А. В. Городынский. – Киев: Навукова думка, 1988. – 174 с.
10. Шаталов, А. Я. Введение в электрохимическую термодинамику / А. Я. Шаталов. – М.: Высшая школа, 1984. – 215 с.
11. Кравцов, В. И. Руководство к практическим работам по электрохимии: учеб. пособие / В. И. Кравцов, Б. С. Красилов, Е. Г. Цвентарный. – Л.: Изд-во. Ленингр. ун-та, 1979. – 216 с.
12. Основы теории и практики электрохимической обработки металлов и сплавов / М. В. Щербак [и др.]. – М.: Машиностроение, 1981. – 263 с.
13. Добош, Д. Электрохимические константы / Д. Добош. – М.: Мир, 1882. – 364 с.

14. Справочник по электрохимии / под ред. А. М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
15. Практические работы по физической химии / под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя, А. М. Пономаревой – Л.: Химия, 1982. – 399 с.
16. Методы измерения в электрохимии / под ред. Е. Егера, А. Залкинда. – М.: Мир, 1967. – 586 с.
17. Практикум по физической химии / под ред. В. В. Буданова, Н. К. Воробьева. – 5-е изд., испр. – М.: Химия, 1986. – 352 с.
18. Практикум по электрохимии: учеб. пособие для хим. специальностей вузов / Б. Б. Дамаскин и [др.]; под ред. Б. Б. Дамаскина. – М.: Высшая школа, 1991. – 288 с.
19. Грилихес, С. Я. Электролитические и химические покрытия. Теория и практика / С. Я. Грилихес, К. И. Тихонов. – Л.: Химия, 1990. – 288 с.
20. Гамбург, Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов / Ю. Д. Гамбург. – М.: Янус-К, 1997. – 384 с.
21. Эрдей-Груз, Т. Химические источники тока / Т. Эрдей-Груз. – М.: Мир, 1974. – 305 с.
22. Шульц, М. М. Окислительный потенциал / М. М. Шульц, А. М. Писаревский, И. П. Полозова. – Л.: Химия, 1984. – 160 с.
23. Салихджанова, Р. М-Ф. Полярографы и их эксплуатация в практическом анализе / Р. М-Ф. Салихджанова, Г. И. Гинзбург. – М.: Химия, 1988. – 160 с.
24. Измайлов, И. А. Электрохимия растворов / И. А. Измайлов. – М.: Химия, 1976. – 490 с.
25. Фрумкин, А. Н. Электродные процессы. Избранные труды / А. Н. Фрумкин. – М.: Наука, 1987. – 335 с.
26. Электрохимический импеданс / З. Б. Стойнов [и др.]. – М.: Наука, 1991. – 336 с.
27. Галюс, З. Теоретические основы электрохимического анализа / З. Галюс; пер. с пол. Б. Я. Каплана. – М.: Мир, 1974. – 552 с.
28. Проблемы электрокатализа / под ред. В. С. Богоцкого. – М.: Наука, 1980. – 272 с.
29. Кравцов, В. И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов / В. И. Кравцов. – Л.: Химия, 1985. – 320 с.
30. Плэмбек, Дж. Электрохимические методы анализа. Основы теории и применение / Дж. Плэмбек. – М.: Мир, 1985. – 399 с.

31. Бокрис, Дж. Механизмы электроосаждения металлов / Дж. Бокрис, А. Дамьянович // Современные аспекты электрохимии: сб. науч. тр. – М.: Мир, 1967. – С. 259–387.
32. Плесков, Ю. В. Развитие метода вращающегося дискового электрода / Ю. В. Плесков, В. Ю. Филиновский // Итоги науки и техники. Сер.: Электрохимия. – 1976. – Т. 11. – С. 57–97.
33. Сборник примеров и задач по электрохимии / А. Г. Стромберг [и др.]. – Томск: Изд-во ТГУ, 1962. – 144 с.
34. Сборник задач по теоретической электрохимии: учеб пособие для вузов / под ред. Ф. И. Кукоза. – М.: Высшая школа, 1982. – 160 с.
35. Будников, Г. К. Основы современного электрохимического анализа / Г. К. Будников, В. Н. Майстренко, М. Р. Весялев. – М.: Мир: Бином ЛЗ, 2003. – 592 с.
36. Кришталик, Л. И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта / Л. И. Кришталик. – М.: Наука, 1978. – 311 с.
37. Методическая разработка семинарских занятий по электрохимии / Е. М. Кузнецова [и др.]. – М.: МГУ, 1975. – 137 с.
38. Киселева, Е. В. Сборник примеров и задач по физической химии / Е. В. Киселева, Г. С. Каретников, И. В. Кудряшов. – М.: Высшая школа, 1970. – 493 с.
39. Двойной слой и электродная кинетика / под ред. В. Е. Казаринова. – Л.: Наука, 1981. – 376 с.

Учебное издание

Жарский Иван Михайлович
Черник Александр Александрович
Слесаренко Ольга Александровна
Матыс Владимир Генрихович

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Лабораторный практикум

Редактор *Р. М. Рябая*
Компьютерная верстка *Е. В. Ильченко*
Дизайн обложки *П. П. Падалец*
Корректор *Р. М. Рябая*

Подписано в печать 05.10.2021. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 7,0. Уч.-изд. л. 7,3.
Тираж 50 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Сверлова, 13а, 220006, г. Минск.