

$$Cu^{2+}/Cu = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\bar{a}_{Cu^{2+}}}{\bar{a}_{Cu}},$$

где - $E_0 = 0,337B$ - стандартный электродный потенциал; $\bar{a}_{Cu} = 1$ - активность меди; $\bar{a}_{Cu^{2+}}$ - активность ионов меди на поверхности электрода; R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Выполняя при $T = 298K$ линейную аппроксимацию зависимости $\ln \bar{a}_{Cu^{2+}} + (C(\xi;t))$ в окрестности точки $C = 0,8 \text{ кмоль/м}^3$ получаем

$$Cu^{2+}/Cu = g_0 + g_1 C(\xi;t) \quad (6)$$

где - $g_0 = 0,494B$; $g_1 = 2,5 \cdot 10^{-2} B/(\text{кмоль/м}^3)$.

Полученные граничные условия (5), (6) позволяют ставить и решать начально-краевые задачи для концентрационного поля электролита при электрохимическом процессе меднения.

Перечень ссылок

- Феттер К. Электрохимическая кинетика. М., Химия. 1967.
- Антропов Л.И.. Теоретическая электрохимия. М., Высшая школа. 1980.

УДК 621.357.7

ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ ЗАМЕДЛЕННОЙ СТАДИИ КАТОДНОГО ПРОЦЕССА В ЭЛЕКТРОЛИТАХ-КОЛЛОИДАХ ПОТЕНЦИОГАЛЬВАНСТАТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Скрыпкина Е.В., студент; Селиванов В.Н., зав. кафедрой, д.т.н.
(Донской государственный технический университет, г. Ростов, Россия)

Электроосаждение металлов из электролитов-коллоидов позволяет, при прочих равных условиях, существенно повысить предельно допустимые скорости электроосаждения и уменьшить экологическую нагрузку на окружающую среду [1]. Однако механизм процесса электроосаждения в таких электролитах изучен недостаточно. В тоже время знание его природы необходимо для оптимизации условий электролиза и их автоматического регулирования.

Потенциогальваностатический метод [2] позволяет получать и накапливать при заданном потенциале в диффузионном слое электрода электрохимически активные компоненты, а затем хронопотенциометрически исследовать их электрохимическое поведение. При отличающихся потенциалах восстановления электрохимически активных частиц предварительная поляризация электрода позволяет изменять концентрации компонентов в диффузионном слое и обнаружить эти изменения.

Если на электроде протекает только одна реакция, и ее скорость определяется диффузией, то при включении тока концентрация электрохимически активного компонента зависит от времени протекания тока и расстояния до электрода и описывается уравнением Санда. Если перед измерением электрод предварительно катодно поляризовать, то при катодной плотности тока (j) меньшей предельной плотности тока диффузии (j_d) на поверхности металла и достижении стационарных условий поверхностная концентрация C_s будет функцией плотности тока предварительной поляризации

$$C_s = C_o \left(1 - j/j_d \right) \quad (1)$$

Из уравнений Санда и (1) получим:

$$i\tau^{\frac{1}{2}} = \frac{\pi^{1/2} D^{\frac{1}{2}} C_0 \left(1 - \frac{j}{j_d}\right)^{nF}}{2}, \quad (2)$$

где: i – ток; τ – переходное время, с – концентрация в объеме электролита; D – коэффициент диффузии; n – количество электронов участвующих в электродной реакции; F – постоянная Фарадея.

Из уравнения (2) следует, что величина $i\tau^{\frac{1}{2}}$ для выбранных условий линейно уменьшается пропорционально току предварительной поляризации. При наличии в диффузионном слое электрода положительно заряженных коллоидных частиц, способных перемешивать

приэлектродный слой, зависимость $i\tau^{\frac{1}{2}}_{ion} - \left(1 - \frac{j}{j_d}\right)$ будет непрямолинейной. При прочих равных условиях, из-за перемешивания диффузионного слоя коллоидами или вследствие

явлений электроосмоса величины $i\tau^{\frac{1}{2}}_{ion}$ будут больше, чем в отсутствие коллоидов. Принципиальная электрическая схема для реализации потенциохронопотенциометрического метода приведена в [1].

Проверку соотношения (2) проводили в цинклатном электролите без добавок ПАВ. Замедленной стадией при восстановлении ионов $[Zn(OH)_4]^{2-}$ до металла является диффузия. Из

зависимостей плотность тока (j) – потенциал (E) и $i\tau^{\frac{1}{2}}_{ion} - \left(1 - \frac{j}{j_d}\right)$ следует, что соотношение (2) выполняется.

При выдержке серебряного электрода при равновесном потенциале в электролите-коллоиде и последующем включении тока на хронопотенциограмме наблюдается две задержки потенциала, а в электролите, содержащем ионы серебра – одна. Сопоставление кривых позволяет сделать вывод, что первая задержка обусловлена восстановлением ионов серебра, а вторая – коллоидных частиц.

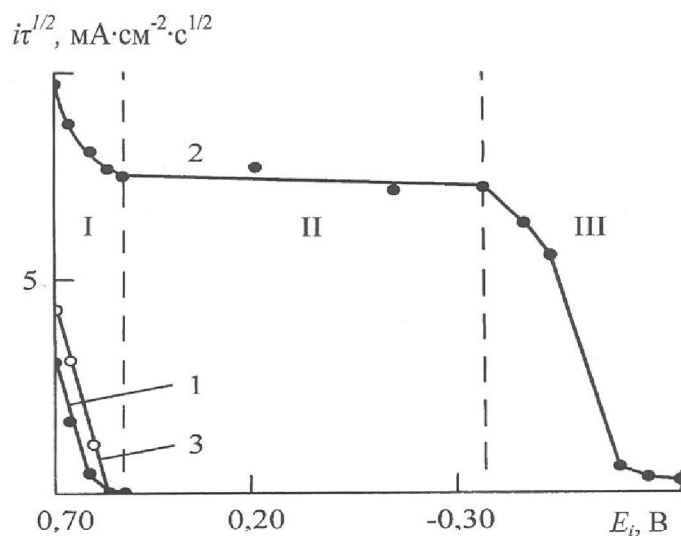


Рисунок 1 – Зависимости $i\tau^{\frac{1}{2}} - E_i$ для процессов восстановления ионов серебра (1) и коллоидов хлорида серебра (2) из электролита коллоида (1) и ионов серебра (3) из электролита (2). Плотность тока импульса $0,03 \text{ A/cm}^2$. Составы электролитов, моль/л: 1 – $\text{AgF} - 0,009 + \text{AgCl}_{col} - 0,001 + \text{NaF} - 0,001$; 2 – $\text{AgF} - 0,009 + \text{NaF} - 0,001$

Для интерпретации результатов измерений сопоставляли графические зависимости $i\tau^{\frac{1}{2}} - E_i$ (рисунок 1). На кривой $i\tau^{\frac{1}{2}} - E_i$, полученной в электролите-коллоиде, можно условно выделить три участка. При предварительной поляризации электрода в области потенциалов от равновесного до потенциала, когда достигнута предельная плотность тока восстановления ионов серебра (участок I), а затем при включении тока реализуются процессы восстановления ионов серебра (кривая 1) и коллоидных частиц (кривая 2).

В отсутствие поляризации величины $i\tau_{Ag^+}^{\frac{1}{2}}$ и $i\tau_{col}^{\frac{1}{2}}$ наибольшие и уменьшаются с увеличением

величины предварительной поляризации электрода. Уменьшение $i\tau_{Ag^+}^{\frac{1}{2}}$ обусловлено снижением концентрации ионов серебра в диффузионном слое вследствие протекания тока предварительной поляризации. Аналогичными причинами можно объяснить и уменьшение

величины $i\tau_{col}^{\frac{1}{2}}$ из-за снижения концентрации ионов серебра, формирующих диффузную часть ДЭС частиц, что снижает величину положительного электрокинетического потенциала коллоидов. В области потенциалов предварительной поляризации от равновесного до потенциала, при котором достигнута предельная плотность тока диффузии ионов серебра, с ростом плотности тока увеличивается омическое падение напряжения в диффузионном слое. Так как потенциал восстановления коллоидов еще не достигнут, их концентрация в диффузионном слое будет возрастать из-за увеличения скорости электрофореза. Поэтому, вследствие перемешивания диффузионного слоя коллоидами должна увеличиваться и предельная

скорость транспортировки ионов. Однако если сопоставить зависимости $i\tau^{\frac{1}{2}} - E_i$, полученные в электролите-коллоиде (кривая 1) и в электролите, содержащем только ионы серебра (кривая 3), то их отличия незначительны. Это указывает на независимость скорости транспортировки ионов серебра от концентрации коллоидов в диффузионном слое электрода. Поэтому перемешивание диффузионного слоя движущимися коллоидами в данной системе не реализуется. Причем при

одинаковых потенциалах предварительной поляризации меньшие величины $i\tau_{Ag^+}^{\frac{1}{2}}$ наблюдаются при восстановлении ионов серебра из электролита-коллоида. В области потенциалов предварительной поляризации, соответствующих участку II, когда достигнута предельная плотность тока по ионам серебра, их концентрация в диффузионном слое не зависит от E_i . Поэтому электрокинетический потенциал коллоидов постоянен, неизменна и величина

$i\tau_{col}^{\frac{1}{2}}$. Уменьшение $i\tau_{col}^{\frac{1}{2}}$ при потенциалах E_i отрицательнее -0,3 В (участок III) можно объяснить снижением величины электрокинетического потенциала коллоидов хлорида серебра из-за связывания свободных ионов серебра в диффузионном слое электрода, образующимися при поляризации электрода в результате реакции с ионами хлора.

Следовательно, аномально высокие предельные плотности тока в электролите, содержащем коллоидные частицы, обусловлены их электрофоретическим переносом.

Перечень ссылок

1. Селиванов В.Н. Электроосаждение металлов из малоconцентрированных электролитов-коллоидов / Юж.-Рос. гос. техн. ун-т. – Новочеркасск: ЮРГТУ, 2001. – 85 с.
2. Попова Т.И., Симонова Н.А. Исследование состава пассивирующих слоев на металлах потенциогальваностатическим методом. // Новые методы исследования коррозии металлов: Сб. науч. тр. – М.: Наука, 1973. – С. 88–92.