

На правах рукописи

Шарлай Екатерина Валерьевна

**ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ
СИСТЕМЫ МЕДЬ–РАСТВОР ГИДРОКСИДА КАЛИЯ
В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 295...320 К**

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Челябинск
2008

Диссертация выполнена на кафедре «Физическая химия» ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет».

Научный руководитель – профессор, доктор химических наук
Рябухин Александр Григорьевич.

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Авдин Вячеслав Викторович,

доцент, кандидат технических наук
Тюрин Александр Георгиевич.

Ведущая организация – Институт химии твердого тела УрО РАН,
г. Екатеринбург.

Защита состоится 14 января 2009 г., в 14 часов, на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 при Южно-Уральском государственном университете в зале заседаний диссертационных советов, ауд. 1001.

Ваш отзыв в одном экземпляре, подписанный и заверенный печатью, просим выслать по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ, Ученый совет. Тел., факс: (351) 267-91-23.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЮУрГУ.

Автореферат разослан «9» декабря 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук

А.В. Роцин

Общая характеристика работы и ее актуальность. Значительную часть химико-технологических процессов в настоящее время осуществляют в водных растворах. Для обоснования выбора технологических параметров необходимы, в том числе, знания о структуре рабочих растворов. С этой целью, в течение последних лет активно изучается строение растворов, как в объеме жидкости, так и вблизи раздела фаз жидкость/твердое тело (в частности, в двойном электрическом слое) в зависимости от таких факторов как температура, концентрация растворенных веществ, воздействие различных физических полей. Знание этих закономерностей позволяет разрабатывать методы управления технологическими процессами. Однако ни один из существующих в настоящее время методов исследования не дает полной и четкой картины по данной проблеме, поэтому разработка новых методов исследования структуры растворов различных веществ весьма актуальна. В этом отношении высокоинформативны электрохимические методы, изучающие протекание гетерогенных процессов.

Огромную практическую значимость имеют исследования закономерностей анодных процессов в связи со все более возрастающей долей электрохимических технологий в промышленности: гальванотехнике, гидрометаллургии, электрохимической размерной обработке (ЭХРО), изготовлении химических источников тока (ХИТ), конденсаторов и т.д. При этом часто в качестве электродов используют медь. В ряду металлов медь выделяется хорошей коррозионной стойкостью ко многим агрессивным средам, при этом она гораздо дешевле благородных металлов, что обусловило ее широкое применение не только в промышленности, но и в научных, в том числе электрохимических, исследованиях. В методе вольтамперометрии используются медные электроды различных конструкций, наиболее перспективными из которых являются микроэлектроды, характеризующиеся быстрым установлением стационарного двойного электрического слоя, малым омическим вкладом в измеряемые токи и другими преимуществами перед обычными электродами. Кроме того, стремительно развивающиеся микроэлектроника, хемотроника, оптоэлектроника, акустоэлектроника, СВЧ – те научные направления, которые тесным образом связаны с получением, использованием и исследованием тонких металлических деталей (микро- и наноразмеров), обуславливают актуальность задачи изучения особенностей электрохимического поведения подобных объектов.

Поведение меди в кислых электролитах изучено широко и подробно, сведения же по анодному окислению меди в щелочных электролитах малочисленны и противоречивы. Недостаточно работ, освещающих вопрос влияния температуры на параметры окисления меди.

Цель работы состоит в исследовании особенностей анодного окисления меди в щелочном электролите (4 М КОН) в интервале температур (22...48 °С) с малым температурным шагом (1–2 градуса) и в установлении возможности применения метода прямой вольтамперометрии для изучения структурных переходов в водном каркасе электролита при изменении температуры.

Научная новизна. В работе предлагается усовершенствованная методика вольтамперометрических измерений с помощью разработанной кольцевой конструкции микроэлектрода на основе гальванической фольги, с легко обновляемой рабочей поверхностью. Конструкция дает хорошо воспроизводимые данные и проста в изготовлении.

Установлено, что анодный процесс при потенциале максимального тока вольтамперограмм контролируется диффузионно-кинетически. Образующиеся фазы имеют фазовую природу во всем изученном интервале температур, кроме 30, 33...37, 40...43, 45 °С, где образуется адсорбционный осадок.

Получены экстремальные температурные зависимости электрохимических характеристик окисления меди (сила тока, потенциал, количество электричества). На основе обнаруженных специфических температурных зависимостей показана возможность применения метода прямой вольтамперометрии на микроэлектроде (по координатам максимума вольтамперограмм) для индикации структурных переходов в растворе.

Практическая значимость работы. Разработанный кольцевой электрод может быть использован в качестве индикаторного для электроанализа, в том числе, промышленного анализа гальванических ванн на содержание основного компонента, а также для изучения различных электрохимических процессов потенциодинамическим методом.

Выявленные экстремальные температурные зависимости могут быть использованы для подбора внешних условий с целью интенсификации либо подавления электрохимических процессов, протекающих в системе.

Публикации и апробация работы. Основные результаты, полученные в диссертационной работе, опубликованы в 14 статьях (в том числе, одна в издании, рекомендованном ВАК) и тезисах докладов. Материалы диссертации доложены и обсуждены на следующих научно-технических конференциях и семинарах: Студенческой внутривузовской научной конференции КГУ, Курган, 2003 г.; XIV Российской студенческой научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 2004 г.; II Международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности», Санкт-Петербург, 2006 г.; VIII и IX Российских семинарах «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов», Курган, 2006, 2008 гг.; XVI Международной конференции по химической термодинамике в России, Суздаль, 2007 г.; X Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (ФХП-10), Кемерово, 2007 г.; XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Москва, 2007 г.; Всероссийской научно-практической конференции «Молодежная наука и инновации», Челябинск, 2008 г.; III Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения), Иваново, 2008 г.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы из 171 наименования. Работа содержит 119 страниц, в том числе 40 рисунков и 10 таблиц.

Основное содержание работы. Во *введении* обосновывается актуальность разработки новых методов исследования структуры растворов, а также исследований электрохимического поведения меди в щелочных средах, в частности, в условиях рабочей микроповерхности.

В *первой главе* приведен литературный обзор.

Литературный анализ показал ограниченность и неполноту сведений по электрохимическому поведению меди в щелочных электролитах. В основном изучено окисление-восстановление меди в сернокислотных электролитах. Совершенно не изучено поведение металлов в условиях рабочих поверхностей микронных размеров, когда могут проявляться «размерные эффекты».

Для электрохимических исследований актуальна проблема выбора индикаторного электрода, который был бы устойчив в наиболее часто применяющихся электролитах и давал бы легко интерпретируемые данные с высокой воспроизводимостью.

Различные модификации вольтамперометрии, базируются на получении сведений о процессах непосредственно на границе раздела фаз и характеризуются простотой и высокой чувствительностью. Большой информативностью обладает потенциодинамический метод с широким диапазоном изменения скорости развертки потенциала.

Вторая глава посвящена разработке на основе гальванической фольги кольцевой конструкции микроэлектрода, сочетающей преимущества макро- и ультрамикроэлектродов. В данной главе также описана методика проведения эксперимента по изучению электрохимического поведения медного микроэлектрода в концентрированном щелочном электролите.

При конструировании твердых электродов для вольтамперометрических исследований необходимо учитывать, что для получения воспроизводимых результатов при применении таких электродов следует обеспечивать обновление рабочей поверхности перед каждым циклом измерений. Желательно также добиться постоянства толщины диффузионного слоя во времени и равнодоступности всех участков поверхности электрода в диффузионном отношении. С использованием металлической фольги микронной толщины, возможно разрешить перечисленные трудности одновременно при изготовлении микроэлектрода.

При микрометровых толщинах фольги линейный размер электрода в поперечном направлении сопоставим с толщиной диффузионного слоя в околоэлектродном пространстве. Такой электрод приобретает свойства микроэлектрода и, соответственно, сохраняет постоянство толщины диффузионного слоя во времени. Величину получаемого аналитического сигнала при этом можно повысить, увеличивая рабочую поверхность электрода, а, следовательно, длину фольги. Очевидным выходом явилось сворачивание фольги в трубку и вмонти-

рование ее в слой диэлектрика. Прямой срез торца стержня с металлическим кольцом при этом служит рабочей поверхностью (рис. 1).

Проводящей металлической основой являлись прямоугольные полоски (16 мм × 75 мм) фольги толщиной 10 мкм. Из подготовленной фольги изготавливали трубки склеиванием эпоксидным клеем с использованием стеклянной формы.

Готовую трубку погружали в эпоксидную композицию в несколько этапов под разряжением, затем переносили в полиэтиленовую форму. После отверждения изолирующей матрицы торец электрода шлифовали до металлического кольца, а токоподвод обрабатывали оловом.

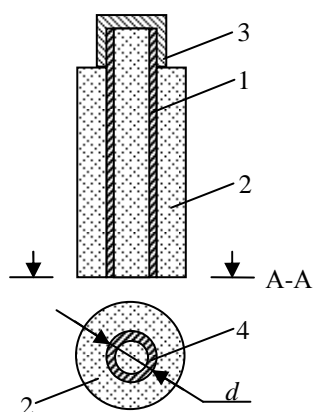


Рис. 1. Схема разработанной кольцевой конструкции микроэлектрода на основе гальванической фольги в разрезе:
1 – металлическая трубка;
2 – эпоксидная композиция;
3 – токоподвод;
4 – рабочая поверхность

Апробация разработанной кольцевой конструкции микроэлектрода проводилась совместно с испытаниями макроэлектродов из медной проволоки диаметром 0,6 и 2 мм, вмонтированной в аналогичную матрицу из эпоксидного клея. Рабочей поверхностью являлся диск на торце проволоки. При реализации такого сравнительного подхода наиболее ярко выявились различия в поведении предлагаемых микроэлектродов и обычных твердых электродов.

Наилучшие по воспроизводимости данные давал микроэлектрод с рабочей поверхностью, обработанной шлифованием грубой и тонкой наждачной бумагой, промытой, просушенной и отполированной на куске мягкой драповой материи.

Оценку пригодности изготовленных и исследуемых электродов на основе медной гальванической фольги проводили путем анализа вольтамперограмм, полученных в потенциодинамических условиях при линейной развертке потенциала в трех модельных электролитах. Поддержание потенциала рабочего электрода на заданном уровне и его развертку осуществляли с помощью потенциостата П-5848 или П-5827 М. Для записи вольтамперограмм использовали двухкоординатный электронный самописец типа ПДП-4. применяли стандартную трехэлектродную ячейку с графитовым стержнем в качестве вспомогательного электрода и насыщенным хлоридсеребряным электродом сравнения. Снятие вольтамперограмм проводилось при комнатной температуре (23±2) °С.

В модельных электролитах (0,1 М CdSO₄ + 0,5 М HCl + 0,5 М KCl; 0,1 М CuSO₄ + 0,25 М H₂SO₄ + 0,25 М K₂SO₄) полученные серии вольтамперограмм, снятые на микроэлектроде, показали соответствие последнему требованиям к обычным ультрамикроэлектродам (рис. 2). Кривые S-образны даже при высоких скоростях развертки потенциала, без бросковых токов, присущих твердым электродам с большой инерционностью двойного слоя.

Воспроизводимость по предельной плотности тока зависит от природы электролита. Например, для электролита кадмирования она составила не более

2,2% по коэффициенту вариации. Вольтамперограммы, полученными в сходных условиях для дискового медного электрода ($d=2$ мм) показывают (рис. 3), что при всех скоростях линейной развертки потенциала наблюдается бросковый ток.

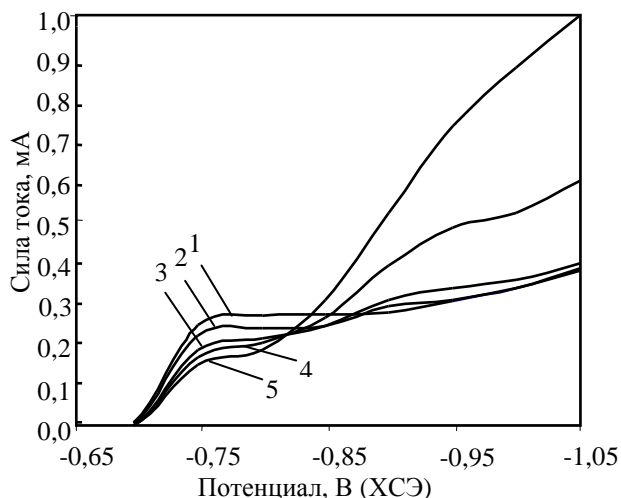


Рис. 2. Катодные вольтамперограммы, снятые в электролите 0,1 М CdSO_4 + 0,5 М HCl + 0,5 М KCl (толщина стенки кольца равна 10 мкм) на кольцевом медном микроэлектроде с обновлением рабочей поверхности при различных V_p (1 – 80 мВ/с, 2 – 40 мВ/с, 3 – 20 мВ/с, 4 – 10 мВ/с, 5 – 5 мВ/с)

менения разработанной конструкции в дальнейших экспериментах.

Для исследования электрохимического поведения меди в щелочи применялась трехэлектродная ячейка, описанная выше. При снятии I, φ -кривых температура поддерживалась с помощью жидкостного циркуляционного термоста-

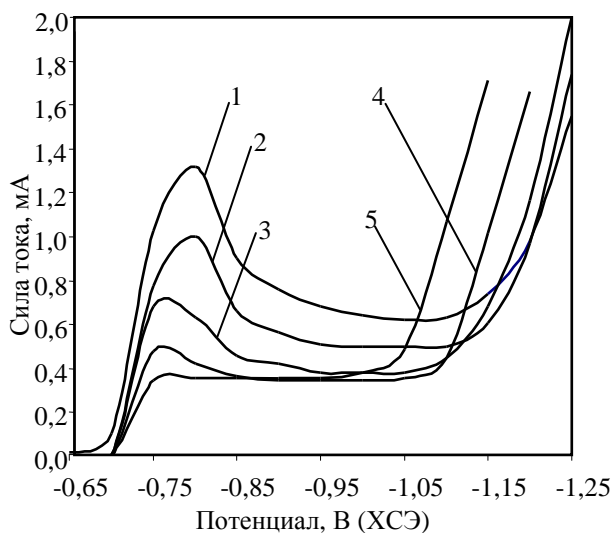


Рис. 3. Вольтамперограммы, снятые в электролите 0,1 М CdSO_4 + 0,5 М HCl + 0,5 М KCl на медном дисковом микроэлектроде ($d=2$ мм) с обновлением рабочей поверхности при различных V_p (1 – 80 мВ/с, 2 – 40 мВ/с, 3 – 20 мВ/с, 4 – 10 мВ/с, 5 – 5 мВ/с)

Проверка возможности применения разработанной конструкции микроэлектрода в электроанализе на примере промышленного электролита кадмирования (60–65 г/л CdSO_4 + 30–35 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 25–30 г/л $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ + 0,5–0,7 г/л желатин, $\text{pH} = 3,5 \dots 5,5$) выявила линейную концентрационную зависимость предельного тока вольтамперограмм в интервале концентраций 10...100 г/л сульфата кадмия (коэффициент вариации на участке 20...100 г/л CuSO_4 не превышает 5,11 %), что позволяет рекомендовать кольцевой микроэлектрод также и для аналитических целей. Полученные результаты апробации обусловили правомерность применения

разработанной конструкции в дальнейших экспериментах. Для исследования электрохимического поведения меди в щелочи применялась трехэлектродная ячейка, описанная выше. При снятии I, φ -кривых температура поддерживалась с помощью жидкостного циркуляционного термоста-та УН8 и дополнительно контролировалась термометром с точностью $\pm 0,1$ °С. Потенциодинамический режим обеспечивался потенциостатом ПИ-50-1 (погрешность регулирования потенциала $\pm 0,5$ мВ) и программатором ПР-8. Вольтамперограммы регистрировались двухкоординатным самописцем ЛКД4-003. Изученный интервал температур: 22...48 °С с шагом в 1–2 градуса. Деаэрирование перед опытом не производилось.

Электролит (KOH , $C_m = 4$ моль/л) готовился из реактива фирмы LACHEMA (Чехословакия) марки ч.д.а. (содержание основного вещества: 85 %) на дистиллированной воде. KOH хранился в пластико-

вой посуде с плотно прикрывавшейся крышкой. Концентрация основного вещества проверялась каждые две недели объемным титрованием соляной кислотой ($C_m=0,4$ моль/л), готовившейся из фиксаля, с применением индикаторов фенолфталеина (оттитровка $\text{KOH}+\text{K}_2\text{CO}_3$) и метилового-оранжевого (K_2CO_3). Средняя концентрация готового реактива за время проведения исследований была равна $4,01\pm 0,02$ моль/л. Воспроизводимость данных по анодной максимальной силе тока составила в среднем около 5%, но не более 7%.

В *третьей главе* изложены результаты экспериментальных исследований поведения кольцевого медного микроэлектрода в щелочном электролите и их обсуждение. На рис. 4 представлен общий вид кривой, снятой в 4 М КОН на кольцевом медном микроэлектроде в интервале потенциалов от выделения кислорода до выделения водорода (путь развертки потенциала: $\varphi_{cm} \rightarrow$ анодная область \rightarrow катодная область $\rightarrow \varphi_{cm}$). Анодный пик *A* и катодный *B* примерно одинаковы по высоте с небольшим преобладанием анодного пика, что может сви-

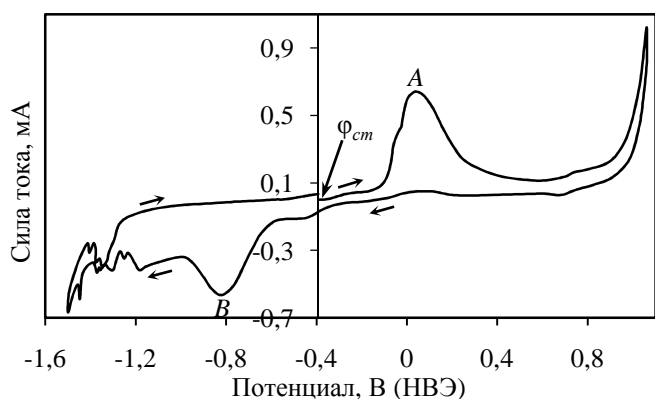


Рис. 4. Вольтамперограмма, снятая на кольцевом медном микроэлектроде в 4 М КОН в области потенциалов от выделения кислорода до выделения водорода ($t=20$ °С, $V_p=0,05$ В/с)

детельствовать о химическом распаде (растворении) продуктов окисления в прилегающем слое электролита.

Максимумы с увеличением скорости развертки потенциала раздвигаются по оси потенциалов дальше друг от друга (увеличивается степень необратимости процесса), максимальные токи закономерно увеличиваются, изменяется форма кривой.

Область вольтамперограммы, соответствующая основному окислению меди со всеми особенностями выделения на рис. 5. Кривые при средних скоростях развертки потенциала (0,005... 0,02 В/с) представляют собой три четко выраженных перекрывающихся пика. Кроме того, в области потенциалов $-0,35...-0,2$ В (НВЭ) регистрируется слабо

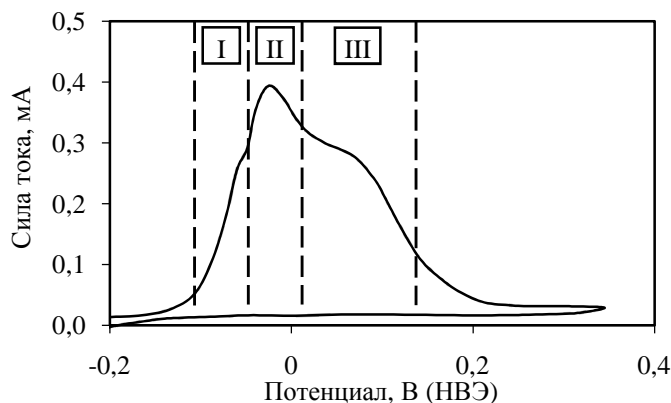
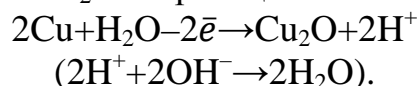
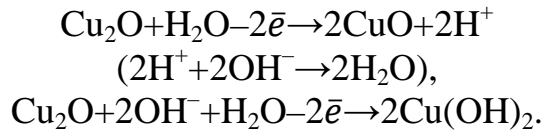


Рис. 5. Поляризационная кривая анодного окисления меди в 4 М КОН на кольцевом микроэлектроде (25 °С; 0,01 В/с)

выраженный пик (см. рис. 4), практически независимый от скорости развертки потенциала, относимый по литературным данным к образованию Cu_2O по реакции:



Потенциалы двух последних пиков (области II, III) по литературным данным соответствуют процессам окисления меди до CuO (основа) и $\text{Cu}(\text{OH})_2$. по реакциям:



Потенциал процесса, соответствующего области III достигается уже после начала пассивации.

Для исследования связи анодных и катодных максимумов с помощью метода циклической вольтамперометрии варьировалась глубина анодной поляризации с последующим катодным восстановлением. Результаты говорят о том что, возможно, появление пика в области I связано с образованием особой фазы, сходной по строению и составу с фазой в области II (CuO), но отличающейся энергетически (менее стабильной, если исходить из смещения соответствующего катодного пика в более положительную область потенциалов). Либо здесь каким-то образом проявляются «размерные эффекты», более точно на данном этапе работы сказать затруднительно. Циклическая вольтамперометрия показала, что все анодные процессы на меди в щелочной среде, кроме соответствующего анодному пику в области 0,7...0,8 В (рис. 4) (образование Cu₂O₃), являются необратимыми, поскольку отвечающие им катодные пики смещены более чем на 0,2 В от потенциала анодного максимума.

Определение лимитирующей стадии процесса при потенциалах вплоть до максимума тремя способами показало, что во всем использованном интервале температур 22...48 °С окисление меди проходит в диффузионно-кинетической

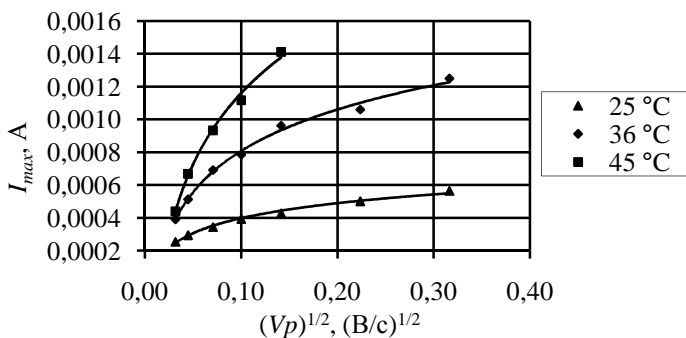


Рис. 6. Зависимость силы тока максимума окисления меди от корня квадратного из скорости развертки при различных температурах

области (рис. 6), так как аппроксимация зависимости силы тока максимума от корня квадратного из скорости развертки логарифмической функцией дала лучшие по коэффициентам корреляции результаты, чем линейная, что соответствует кинетическому (либо смешанному) контролю процесса.

С.В. Горбачевым показано, что разнообразные электрохимические реакции удовлетворительно выражаются уравнением, сходным по смыслу с уравнением для скорости химических реакций Аррениуса

$$i = K \cdot \exp(-E_a/RT),$$

где i – плотность тока процесса; K – предэкспоненциальный множитель; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; E_a – эффективная энергия активации. Построив логарифмическую зависимость силы тока (перенапряжения) от обратной абсолютной температуры ($\ln i - 1/T$), можно судить о природе контроля процесса по расчетной величине E_a (табл. 1) (термокинетический метод).

Величина эффективной энергии активации E_a при концентрационной поляризации близка к энергии активации диффузии и энергии активации вязкости

растворителя (14...18 кДж/моль), при химической поляризации E_a электрохимических реакций имеет значения, близкие к обычным значениям энергии активации реакций в растворах (80...125 кДж/моль). Таким образом, полученные значения эффективной энергии активации анодного процесса при перенапряжениях 0,32, 0,38 и 0,40 В (восходящая ветвь вольтамперограммы) также указывают на прохождение его в области смешанной кинетики, причем, с уменьшением развертки потенциала и увеличением перенапряжения вклад диффузионных ограничений увеличивается (15,2 кДж/моль при 0,4 В).

Таблица 1

Эффективная энергия активации реакции окисления меди при перенапряжениях 0,32, 0,38 и 0,40 В (подъем и максимум вольтамперограмм)

V_p , мВ/с	E_a , кДж/моль		
	0,32 В (подъем кривой)	0,38 В	0,40 В (область максимума)
0,100	45,0	38,4	36,2
0,050	45,6	35,7	31,1
0,020	37,7	28,8	15,2

Для применения третьего признака природы поляризации были собраны данные по координатам (перенапряжение, сила тока) девяти точек, расположенных на восходящей ветви анодной кривой. Данные обрабатывались в аррениусовских координатах, после чего были получены зависимости расчетной энергии активации процесса от перенапряжения (рис. 7).

Из рис. 7 видно, что величины E_a (14...46 Дж/моль) говорят о прохождении анодного процесса для малых перенапряжений (0,32...0,39 В) в области смешанной кинетики, при перенапряжениях выше 0,39 В, процесс окисления начинает контролироваться в значительной степени диффузия частиц вглубь раствора. При этом кинетическая составляющая скорости процесса выражается в уменьшении эффективной энергии активации с ростом поляризации – параметра, связанного с энергией электрического поля.

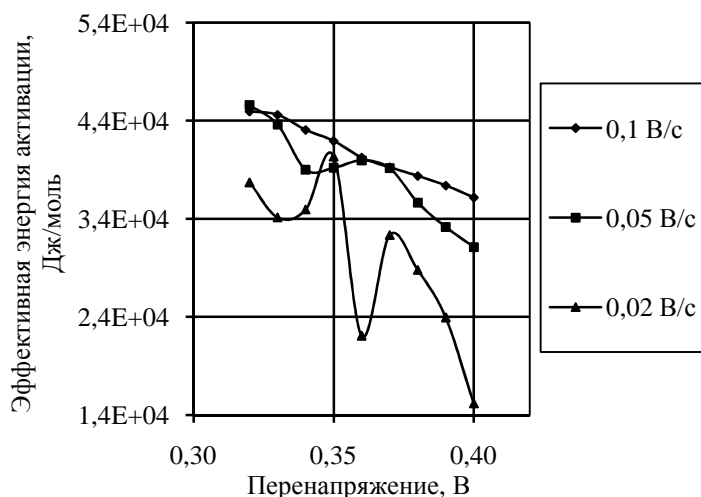


Рис. 7. Зависимость эффективной энергии активации процесса анодного окисления меди в 4 М КОН от перенапряжения

Механизм образования осадка (фазовый, адсорбционный), образующегося на электроде оценивали по зависимостям потенциала максимума вольтамперо-

Для применения третьего признака природы поляризации были собраны данные по координатам (перенапряжение, сила

Данная зависимость практически линейна только при максимальной применяемой скорости развертки потенциала, когда получаемые вольтамперограммы сглажены до одного анодного пика. При меньших скоростях развертки она экстремальна в области 0,34... 0,37 В, что совпадает с появлением на вольтамперограммах дополнительного пика в области I (рис. 5). Это также указывает на прохождение при этих потенциалах отличного от проходящего при потенциале максимума окислительного процесса.

граммы от корня квадратного, либо логарифма скорости развертки потенциала. Если линейна зависимость потенциала от корня квадратного – осадок имеет фазовую природу, линейная зависимость потенциала от логарифма скорости развертки указывает на адсорбционный характер осадка. Часть полученных нами данных представлена в описанной форме при нескольких температурах на рис. 8.

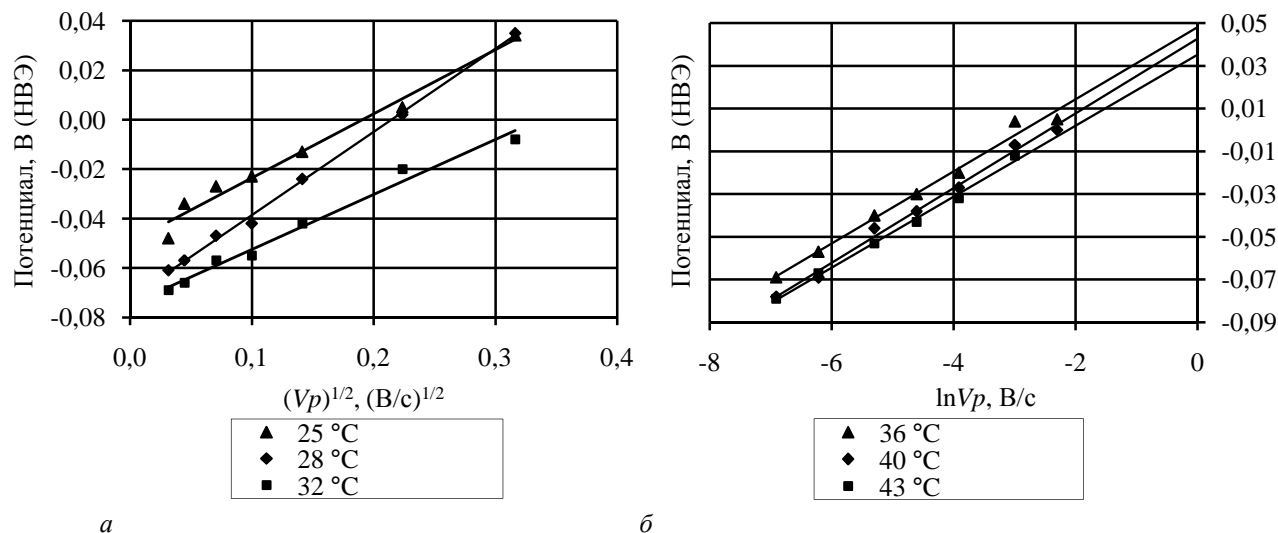


Рис. 8. Зависимость потенциала максимума окисления меди от корня квадратного (а) (логарифма (б)) скорости развертки при различных температурах

Как было установлено по коэффициентам корреляции аппроксимирующих зависимостей, получающийся осадок имеет фазовую природу в интервале 22...47 °С, кроме температур 30, 33...37, 40...43, 45 °С, при которых образуется адсорбционный осадок.

Количество электронов, участвующих в процессе, проходящем при потенциале максимума, рассчитывалось по формуле, предложенной А.Г. Рябухиным для необратимых процессов:

$$\frac{I_m}{I_\Delta} = \frac{2,9951}{1,545 - 2,01 \cdot \Delta E} (\alpha n_e)^{1/2}.$$

Здесь I_m – максимальный ток вольтамперограммы; I_Δ – ток, отстоящий на расстоянии Δ от максимального тока; ΔE – разность потенциалов максимума и потенциала Δ ; $\alpha=0,5$ для растворов.

Таблица 2

Количество электронов, участвующих в процессе, соответствующем максимуму окисления меди ($Vp=0,001$ В/с)

$t, ^\circ\text{C}$	n_e
24	1,03
30	1,01
33	0,83
34	0,94
35	0,87
36	0,74
37	0,86
40	0,86
43	0,91
45	0,82

При этом расчет вели по кривым, снятым при наименьшей использованной скорости развертки, ближайшей к стационарным условиям (0,001 В/с). За потенциал Δ принимался потенциал перегиба восходящей ветви вольтамперограммы окисления меди, соответствующий первому значительному максимуму дифференциальной кривой. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Как видно из таблицы, при всех температурах количество электронов близко к единице, что соответствует литературным данным.

Полученные нами в графической форме температурные зависимости силы тока и потенциала анодного максимума вольтамперограмм имеют сложный экстремальный вид (рис. 9 и 10), воспроизводящийся при всех скоростях развертки, хотя в литературе широко распространено мнение о монотонности температурной зависимости силы тока и потенциала процесса, как характеристик его скорости. Соответственно новым, полученным нами данным, расчет эффективной энергии активации электрохимического процесса окисления возможен только в приближенном варианте.

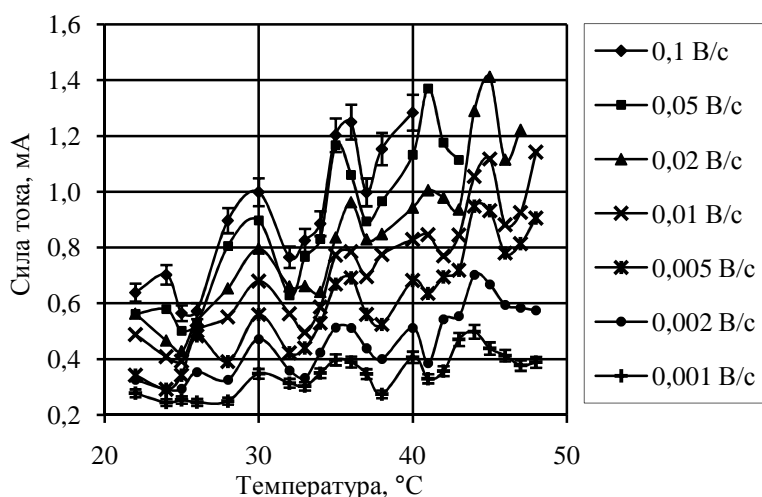


Рис. 9. Температурная зависимость силы тока анодных максимумов окисления медного кольцевого микроэлектрода в 4 М КОН при различных скоростях развертки потенциала

35–36 °C, коррелирующая со значением нормальной температуры тела человека. А интервал 30...45 °C является диапазоном возможности существования тепловых организмов.

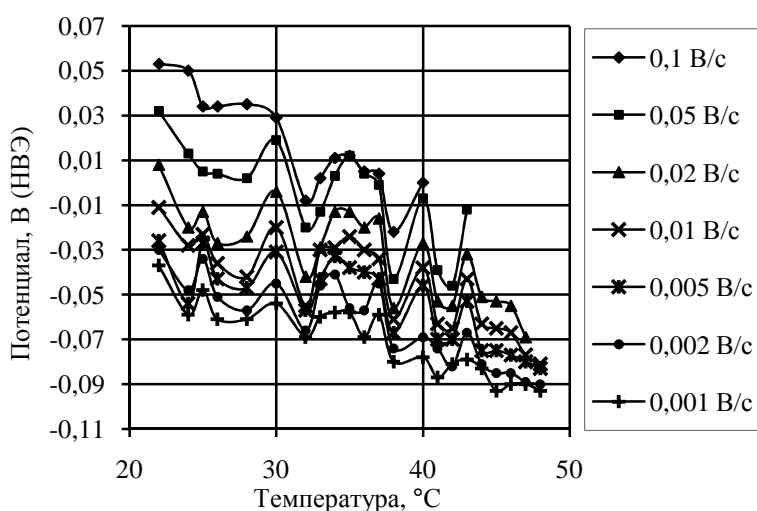


Рис. 10. Температурная зависимость потенциала максимумов анодного окисления медного кольцевого микроэлектрода в 4 М КОН при различных скоростях развертки потенциала

Сила тока процесса имеет общую тенденцию с повышением температуры увеличиваться, потенциал же сдвигается в отрицательную область. Максимумы по силе тока располагаются при температурах: 30, 35–36, 40–41, 44–45 °C. Очевидна корреляция с вышеприведенными данными по механизму образования осадка: в этих точках анодный осадок характеризовали как адсорбционный. Интересно то, что явно выделяется область

Нами была выдвинута гипотеза о связи экстремальных температурных точек полученных зависимостей с конформационными переходами в структуре воды и водных растворах электролита, происходящими при повышении температуры, поскольку в литературе содержатся многочисленные указания на соответствие величин обнаруженных нами экстремальных температур изменениям физических свойств воды и водных растворов.

Так, вязкость воды до

30 °С возрастает с повышением давления, минимум теплоемкости наблюдается при 35 °С, минимум отношения объемной и сдвиговой вязкостей находится при 40 °С, изотермическая сжимаемость имеет минимум при 45 °С.

Предложенная гипотеза объясняет полученные данные по температурным зависимостям электрохимических характеристик окисления меди, поскольку конформационные переходы в водном каркасе электролита закономерно должны приводить к отличному строению двойного электрического слоя на границе раздела фаз электрод/электролит, изменению энергии гидратации/дегидратации участвующих в процессе ионов, а следовательно, другим величинам параметров вольтамперных кривых.

Таким образом, удалось экспериментально обнаружить всего одним методом все описанные в литературе точки смены структуры электролита (для использованного интервала температур), которые совокупностью других методов обнаруживаются только по отдельности, что говорит о реальной возможности использования электрохимических методов исследования, в частности, прямой вольтамперометрии, для изучения структурно-динамических свойств растворов.

Установлено, что полученные температурные зависимости силы тока процесса окисления аппроксимируются следующим уравнением:

$$I = At + B + A_1 \sin(\omega_1 t + \varphi_1) + A_2 \sin(\omega_2 t + \varphi_2),$$

где $A, B, A_1, A_2, \omega_1, \omega_2, \varphi_1$ и φ_2 – эмпирические константы.

В результате подбора коэффициентов по данной формуле методом наименьших квадратов получены следующие результаты для усредненных по скоростям значений силы тока максимума (рис. 11). Кружками указаны усредненные экспериментально полученные точки. Пунктирная линия – результат подбора по формуле. Уравнение описывает поведение отклика изучаемой системы медь/водный раствор гидроксида калия во всем использованном интервале температур. Это же справедливо и для каждой температурной зависимости силы тока максимума при любой применявшейся скорости развертки.

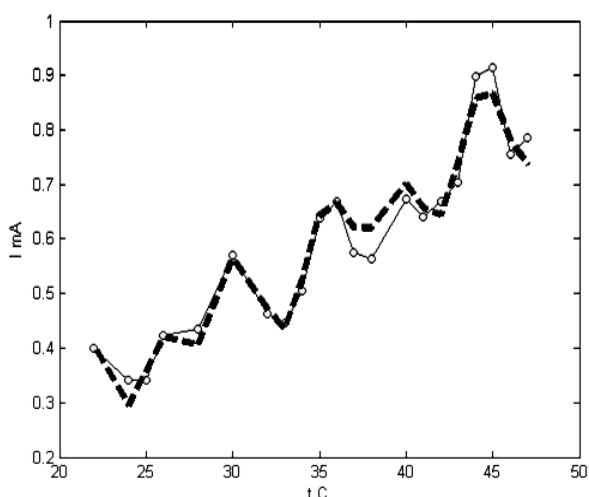


Рис. 11. Аппроксимирующая кривая для усредненных значений силы тока максимума анодного окисления меди в 4 М КОН

Представленные результаты по моделированию показали возможность аппроксимации получаемых температурных зависимостей анодной силы тока простым выражением, представляющим собой сумму двух синусоид, которое описывает получаемые в опытах данные при различных применяемых скоростях наложения потенциала на систему.

Суммарное количество электричества, прошедшее через систему к потенциалу максимума вольтамперограммы вычислялось графическим интегрированием соответствующего

участка экспериментальной кривой. Пример зависимости суммарного количества электричества от применяемой скорости развертки представлены на рис. 12.

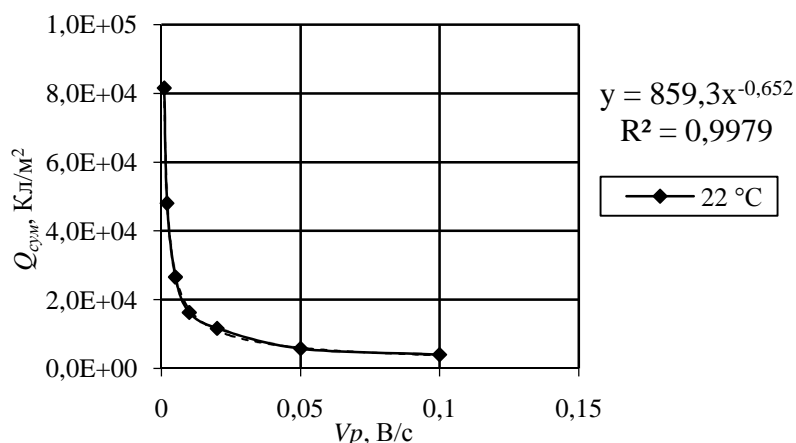


Рис. 12. Зависимость суммарного количества электричества от скорости развертки потенциала при 22 °С

высокой точностью аппроксимируются степенными функциями (коэффициент корреляции не ниже 0,99, показатель степени колеблется в районе $-0,65...-0,75$).

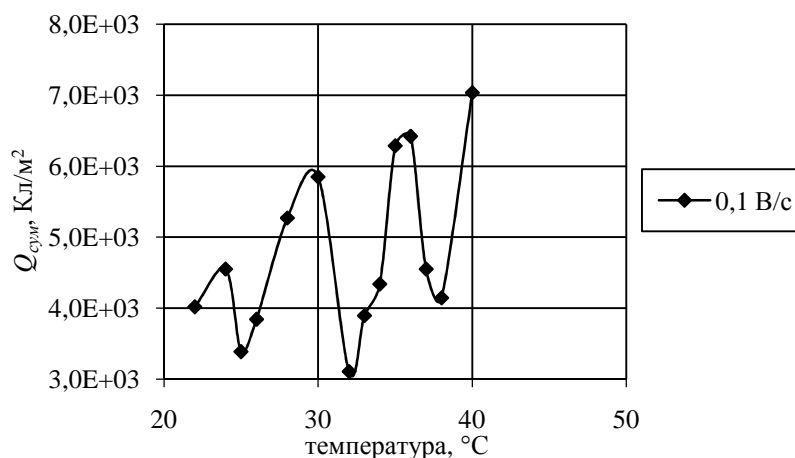


Рис. 13. Зависимость суммарного количества электричества от температуры

Из рис. 12 можно сделать вывод о том, что весь использованный диапазон скоростей разверток потенциала делится на два поддиапазона: 0,001...0,01 В/с, где величина количества электричества уменьшается в 5 раза с увеличением скорости, и на область 0,01...0,1 В/с, где количество электричества падает в 4 раза. Зависимости с

Температурные зависимости суммарного Q симбатны описанным выше зависимостям силы тока анодного окисления меди (рис. 13). Фактически, это доказательство того, что экстремальные температурные зависимости электрохимических параметров анодного окисления меди в щелочном электролите характерны для любой точки вольтамперограммы.

Хорошо известно, что образование пассивирующего слоя может происходить необратимо при параллельном протекании реакций ионизации металла и химического разложения пассивирующего слоя. Коллективом авторов под руководством Е.П. Гришиной (ИХР РАН) разработана нелинейная модель, описывающая зависимость максимального тока от скорости развертки потенциала, которая основана на предположении об омическом контроле процессов окисления и учитывающая химический распад первичного анодного продукта.

Изменение сопротивления раствора в порах пассивирующей пленки в процессе образования анодных продуктов происходит благодаря изменению степени заполнения поверхности θ веществом пленки. При этом считается, что ее толщина постоянна (двумерный рост). Изменение θ связано с прохождением

анодной реакции и его связь с силой тока I выражается как: $I = Q \frac{d\theta}{dt}$, где Q – количество электричества, необходимое для полного покрытия поверхности веществом пленки. Однако степень заполнения поверхности изменяется не только с прохождением анодного процесса, но и в результате химического распада компонента пленки при ее взаимодействии с раствором. Поэтому выражение для силы тока переходит в следующее: $\frac{d\theta}{dt} = \frac{I}{Q} - H(t, \theta)$, где $H(t, \theta) = k\theta$ (уравнение Аврами первого порядка для простейшего случая); k – константа скорости реакции разложения анодного продукта.

Данные уравнения были положены в основу выражения для зависимости тока в максимуме поляризационной кривой от скорости развертки потенциала:

$$I_m = \sqrt{b \cdot Vp + a^2} + a,$$

где $b = \frac{n_e F \rho \chi S^2}{M} (1 - \theta_m)^2$, $a = \frac{H(t_m, \theta_m) Q}{2}$. n_e – количество электронов, участвующих в процессе, соответствующем максимуму вольтамперограммы (образование CuO (литературные данные)); F – число Фарадея; ρ – плотность вещества пленки; χ – удельная электропроводность электролита в порах (с учетом ее температурной зависимости); S – геометрическая поверхность электрода; M – молекулярная масса вещества пленки.

Описанная модель была применена к части полученных экспериментальных данных по анодному окислению меди в растворе гидроксида калия. Для расчетов были выбраны координаты максимумов вольтамперограмм, полученных в пяти экстремальных и трех промежуточных температурных точках (25, 28, 30, 32, 34, 35, 36, 38 °C) в диапазоне разверток потенциала 0,01...0,1 В/с, как наиболее употребляемом исследователями. Полученные результаты сведены в табл. 3.

Таблица 3

Коэффициенты уравнения и расчетные характеристики нелинейной модели процесса химического распада анодных продуктов на меди в 4 М КОН при потенциале максимума и различных температурах

T, °C	a , A/m ²	b , (A ² ·с)/(В·м ⁴)	θ_m	k , с ⁻¹	Q_0 , Кл/м ²	δ , м
25	1160,66	4,49E+07	0,990	1,1	2091,4	2,7E-07
28	1614,20	1,47E+08	0,982	0,7	4603,5	6,0E-07
30	2088,21	1,39E+08	0,983	0,8	5102,8	6,6E-07
32	1760,06	5,56E+07	0,990	1,5	2349,4	3,0E-07
34	1707,58	1,34E+08	0,984	1,0	3395,7	4,4E-07
35	2208,73	2,76E+08	0,977	0,7	6306,8	8,2E-07
36	2371,75	2,48E+08	0,978	0,8	6057,6	7,9E-07
38	2242,70	1,93E+08	0,981	2,3	1957,6	2,5E-07

В графической форме данные расчетов представлены на рис. 14, 15, 16.

Судя по графику (рис. 14), величина степени заполнения поверхности электрода анодным осадком с температурой меняется немонотонно в интервале значений 0,97...0,99, что в целом близко к единице и указывает на значительную степень пассивации поверхности электрода. При температурах 28...30 и 35 °C она минимальна (низкий уровень пассивации), что соответствует увеличенному анодному току при потенциале максимума вольтамперограммы в этих температурных точках.

Температурная зависимость константы скорости химического распада CuO на границе раздела фаз при его взаимодействии с компонентами раствора

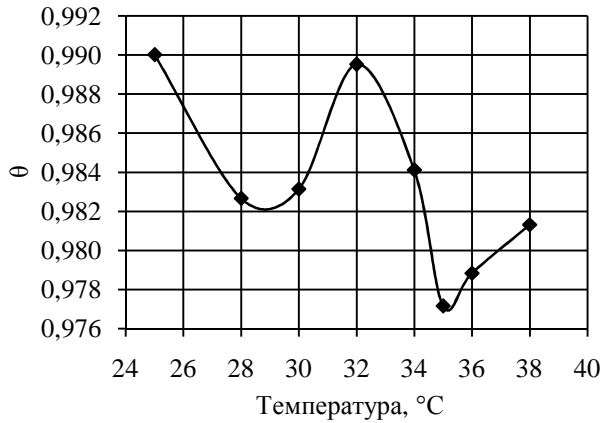


Рис. 14. Температурная зависимость величины степени заполнения поверхности осадком при потенциале максимума вольтамперограммы

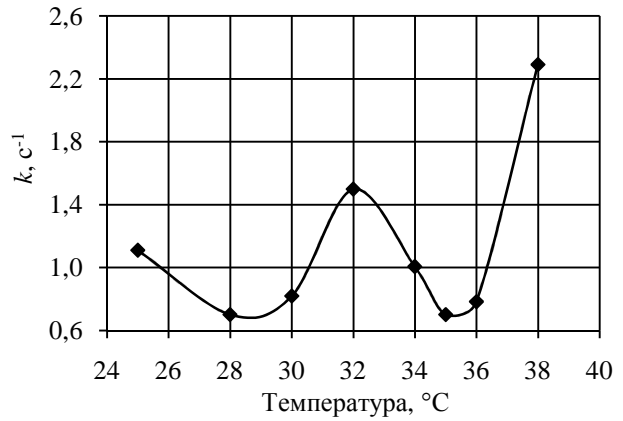


Рис. 15. Температурная зависимость константы химического распада анодного осадка при потенциале максимума вольтамперограммы

щелочного электролита также носит экстремальный характер (рис. 15). При температурах 28...30 и 35 °C константа имеет минимальное значение, следовательно, в данных условиях скорость химического распада оксидов меди низка, из чего можно сделать вывод о том, что образующаяся оксидная масса не мешает дальнейшему окислению меди.

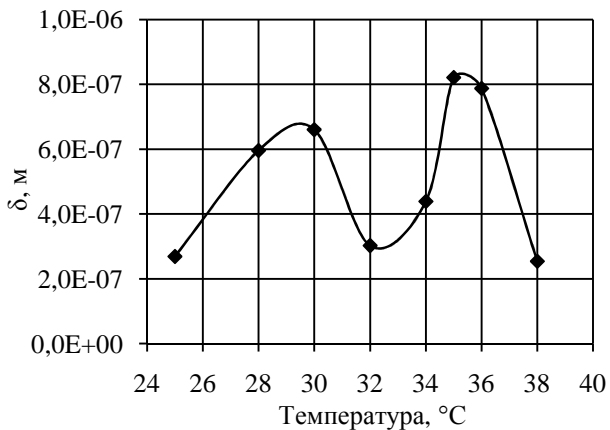


Рис. 16. Температурная зависимость толщины осадка, образующегося при потенциале максимума вольтамперограммы

Толщина анодного осадка с увеличением температуры также меняется неравномерно. Ход зависимости на рис. 16 говорит о том, что при температурах 30 и 35 °C анодный осадок максимален по толщине, скорее всего имеет рыхлую трехмерную структуру, которая не обеспечивает эффективной пассивации рабочей поверхности электрода, что и выражается в увеличенном анодном токе.

Полученные результаты коррелируют с данными по природе образования анодного осадка, так как было установлено, что именно при температурах 30 и 35 °C образуется адсорбционный осадок, для которого характерна развитая в значительной степени (пористая) поверхность.

ВЫВОДЫ

1. По усовершенствованной методике вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала на разработанном кольцевом микроэлектроде изучено поведение меди в щелочном растворе при различных температурах с малым температурным шагом.

2. Процесс при потенциалах восходящей ветви и максимуме анодной вольтамперограммы контролируется при всех температурах смешанно (диффузионно-кинетически). Установлено, что осадок имеет фазовую природу в интервале температур 22...48 °С, кроме 30, 33...37, 40...43, 45 °С где образуется адсорбционный осадок.

3. Полученные зависимости силы тока и потенциала от температуры для любой точки вольтамперограммы и каждой использованной скорости наложения потенциала имеют сложный синусоидальный характер. Температурная зависимость суммарного количества электричества, прошедшего через систему к потенциалу максимума аналогична. Установлена перспективность применения метода вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала на микроэлектроде для индикации структурных температурных переходов в электролите.

4. На основании экспериментальных данных области потенциалов восходящей ветви вольтамперограммы выявлено, что процесс окисления меди проходит через одноэлектронные стадии.

5. Исследование химической стабильности анодного осадка, образующегося при потенциале максимума кривой показало, что при температурах 28..30 и 35 °С константа скорости химического распада осадка и степень заполнения рабочей поверхности электрода минимальны, а толщина осадка имеет максимальные значения порядка 0,7 мкм.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих материалах:

Статья в издании, рекомендованном ВАК:

1. Иванов, Е.И. Кольцевой микроэлектрод из медной гальванической фольги / Е.И. Иванов, А.Г. Рябухин, Е.В. Шарлай // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2005. – Вып. 6. – № 6 (46). – С. 161–166.

Другие публикации:

1. Иванов, Е.И. Исследование кольцевого квазиультрамикроэлектрода на основе медной гальванической фольги / Е.И. Иванов, Е.В. Шарлай // Сборник научных трудов студентов Курганского государственного университета. – Курган: Изд-во Курганского гос. ун-та, 2003. – С. 182–183.

2. Иванов, Е.И. Кольцевой квазиультрамикроэлектрод на основе гальванической фольги / Е.И. Иванов, Е.В. Шарлай, М.М. Отруцкая // XIV Российская студенческая научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»: Тез. докл. – Екатеринбург, 2004. – С. 113–114.

3. Иванов, Е.И. Новый микроэлектрод для электрохимических исследований / Е.И. Иванов, А.Г. Рябухин, Е.В. Шарлай // Вторая международная научно-практическая конференция «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности»: Тез. докл. – Санкт-Петербург, 2006. – Т. 5. – С. 236–237.

4. Рябухин, А.Г. Исследование температурных зависимостей окисления меди с использованием кольцевого микроэлектрода / А.Г. Рябухин, Е.И. Иванов, Е.В. Шарлай // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: Труды VIII Российского семинара. – Курган: Изд-во Курганского гос. ун-та, 2006. – С. 67–68.

5. Рябухин, А.Г. Микроэлектрод на основе гальванической фольги в исследовании анодного поведения меди в щелочных растворах / А.Г. Рябухин, Е.И. Иванов, Е.В. Шарлай // Наука и устойчивое развитие общества. Наследие В.И. Вернадского: международная заочная научно-практическая конференция: 28-29 октября 2006 г. – Тамбов: ТОГУП «Тамбовполиграфиздат», 2006. – С. 55–56.

6. Рябухин, А.Г. Температурные зависимости анодных максимумов окисления меди / А.Г. Рябухин, Е.И. Иванов, Е.В. Шарлай // Теория и технология металлургического производства: Межрегиональный сб. научн. тр. Выпуск. 6. – Магнитогорск: ГОУ ВПО МГТУ, 2006. – С. 154–158.

7. Рябухин, А.Г. Исследование температурных зависимостей анодных максимумов окисления меди с использованием кольцевого микроэлектрода / А.Г. Рябухин, Е.И. Иванов, Е.В. Шарлай // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2006. – Вып. 7. – № 7 (62). – С. 239–243.

8. Sharlay, E.V. Temperature dependences and thermodynamic characteristics of copper oxidation in alkaline solutions / E.V. Sharlay, A.G. Rjabuhin // Abstr. XVI international conference on chemical thermodynamics in Russia (RCCT 2007). – Suzdal, July 1–6, – 2007. – Vol. 1. – P. 3/S–235.

9. Рябухин, А.Г. Вольтамперометрическое исследование электрохимических характеристик анодного процесса на кольцевом медном микроэлектроде в щелочной среде / А.Г. Рябухин, Е.В. Шарлай // Физико-химические процессы в неорганических материалах (ФХП-10): доклады Десятой международной конференции, 10-12 октября 2007 г.: в 2 т./ГОУ ВПО «КемГУ». –Т. 2. – Кемерово: Кузбассвузиздат. – 2007. – С. 159–162.

10. Шарлай, Е.В. Исследование анодного окисления меди в щелочном электролите методом вольтамперометрии на кольцевом микроэлектроде / Е.В. Шарлай, А.Г. Рябухин // Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва, 23–28 сентября 2007. – 2007. – С. 1860.

11. Шарлай, Е.В. Вольтамперометрическое исследование анодного окисления меди в щелочном электролите с использованием кольцевого микроэлектрода / Е.В. Шарлай, А.Г. Рябухин // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: Труды IX Российского семинара. – Курган: Изд-во Курганского гос. ун-та, 2008. – С. 71–73.

12. Шарлай, Е.В. Аппроксимация температурных зависимостей максимального анодного тока на кольцевом медном микроэлектроде в щелочной среде / Е.В. Шарлай, Б.А. Марков, А.Г. Рябухин // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: Труды IX Российского семинара. – Курган: Изд-во Курганского гос. ун-та, 2008. – С. 70–71.

13. Шарлай, Е.В. Вольтамперометрическое исследование анодного поведения меди в щелочном электролите / Е.В. Шарлай, Б.А. Марков, А.Г. Рябухин // Тезисы докладов III Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). – Иваново, 2008 г. – С. 145–146.