

Министерство образования и науки Российской Федерации
Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.
Энгельсский технологический институт

ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИЙ
И ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ
Методические указания к лабораторным работам
по курсу
«Методы исследования
в электрохимии»
для студентов направлений 18.03.01
Химическая технология

Энгельс 2024

УДК 621.357
ББК 34.663

Составители: Попова Светлана Степановна
Ялымова Татьяна Юрьевна

410054, Саратов, ул. Политехническая, 77
Научно-техническая библиотека СГТУ
Тел. 52-63-81, 52-56-01
<http://lib.sstu.ru>

Регистрационный номер 060343 – Э

© Саратовский государственный
технический университет, 2023

ВВЕДЕНИЕ

Дать строгую классификацию методов потенциостатических измерений весьма сложно. Это обусловлено тем, что опыты, проводимые в потенциостатических условиях, с методической точки зрения, характеризуются целым рядом факторов и, в первую очередь, природой определяемой характеристики, программой изменения потенциала, степенью стационарности или нестационарности состояния электрода

[1,2]. Поэтому методы делят, в основном, на потенциодинамические и потенциостатические; в последнем случае различают стационарные методы и потенциостатического включения [2-5].

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Снятие стационарных потенциостатических поляризационных кривых

С целью изучения характера электрохимического процесса в стационарных условиях потенциал обычно изменяют скачками 50 – 100 мВ и выдерживают электрод при каждом новом значении потенциала до установления не меняющейся во времени плотности тока. Очевидно, что необходимое время выдержки электрода при каждом новом значении потенциала может меняться.

Возможны три способа снятия стационарных поляризационных кривых $E-i_{ст}$:

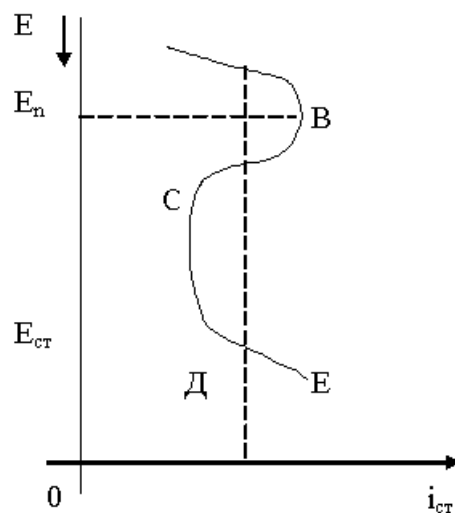
- всю кривую в исследуемом интервале потенциалов снимают на одном электроде;

- для получения каждой экспериментальной точки берут отдельный электрод;

- исследуемый интервал значений потенциалов делят на определенные области, в каждой из которых соответствующий участок кривой снимают на отдельном электроде.

Первый способ наиболее производителен, но необходимо учитывать, что возможность изменения состояния поверхности исследуемого электрода в одной области потенциалов может сказаться на результатах измерений в другой области потенциалов (за счет необратимой адсорбции, растравливания поверхности, селективного растворения одного из компонентов сплава и пр.).

В большинстве случаев для получения более точных экспериментальных данных используют второй метод. При изучении кинетики электрохимических превращений или, например, кинетики роста окидной пленки и ряда других процессов целесообразно при каждом значении потенциала брать вновь зачищенный и подготовленный электрод.



Важной характеристикой любого электрохимического процесса является зависимость стационарной скорости его ионизации $i_{ст}$ от потенциала. Кривые $E - i_{ст}$ (рис. 1) дают, например, в случае анодного окисления металла возможность определить область активного растворения металла (АВ); пассивную область (СД), потенциал пассивации E_p . Совокупность таких кривых, полученная для ряда температур и концентраций и составов электролита, позволяет получить данные о механизме

анодного окисления металла в зависимости от состояния его поверхности. После снятия кривой $E - i_{ст}$ целесообразно применить к электроду такие методы исследования, как микроскопия металлографическая и электронная, Оже-спектроскопия, эллипсометрия, позволяющие определить состав, структуру и свойства поверхностных слоев – продуктов анодной реакции, степень их дефектности и сделать заключение о механизме массопереноса на межфазных границах металл- оксид- раствор электролита [1-4].

Рис. 1. Зависимость скорости ионизации металла от потенциала

Потенциостатическое включение

В методе потенциостатического включения регистрируется плотность тока в момент включения потенциала и анализируется ее изменение во времени, что позволяет определить кинетические параметры самого электрохимического акта. В момент времени $t=0$ концентрация реагирующих веществ у поверхности электрода еще не успевает измениться, поэтому концентрационное перенапряжение, равное сумме перенапряжения диффузии и перенапряжения реакции, должно быть равно нулю. Если исключить омическое падение напряжения, то в момент времени $t=0$, то есть в момент замыкания поляризующей цепи, будет иметь место исключительно перенапряжение переноса заряда (перехода). Поэтому, чтобы выделить перенапряжение перехода, строят зависимость и $i(t) - \sqrt{t}$ и экстраполируют ее на $t=0$. Это позволяет определить $i(0)$.

Согласно уравнению [2-3]:

$$i(t) = i(0) \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \lambda \sqrt{t} \right) \quad (1)$$

Величина $1/\lambda$ характеризует тот промежуток времени, по истечении которого перенапряжение перехода элиминируется и начинает сказываться преимущественно перенапряжение диффузии. Таким образом, λ есть мера скорости установления диффузии.

При графическом построении уравнение (1) имеет вид прямой только при условии $\lambda\sqrt{t} \ll 1$. Для $\lambda\sqrt{t} \gg 1$, когда имеет место преимущественно перенапряжение диффузии, выполняется зависимость:

$$i(t) = i(0) \frac{1}{\sqrt{\pi} \cdot \lambda \sqrt{t}} \quad (2)$$

и графический анализ зависимости плотности тока от времени удобнее вести в координатах $i(t)$, $1/\sqrt{t}$ (рис. 2). В этом случае касательная к линейной части кривой – i , $1/\sqrt{t}$, пересекая ось плотностей тока в точке $(1/\sqrt{t})=0$, дает значение предельного тока диффузии $i_d(t)$ в каждый заданный момент времени. Из наклона касательной, который равен отношению $i(0)/\lambda\sqrt{\pi}$, определяют величину λ . Затем находят значения величин $i(t)/i_d(t)$ и $\lambda\sqrt{t}$ и строят график в координатах $i(t)/i_d(t)$, $\lambda\sqrt{t}$ (рис. 3), который позволяет определить величину $i(0)$ согласно уравнению

$$\frac{i(t)}{i_d(t)} = \sqrt{\pi}(\lambda\sqrt{t}) e^{\lambda^2 t} \cdot \operatorname{erfc}(\lambda\sqrt{t}), \quad (3)$$

где
$$i(t) = i(0) e^{\lambda^2 t} \cdot \operatorname{erfc}(\lambda\sqrt{t}) \quad (4)$$

Зная время, при котором $\lambda\sqrt{t}=1$, величину $i(0)$ можно рассчитывать по уравнению:

$$i(0) = i(1/\lambda^2) / 0,427 \quad (5)$$

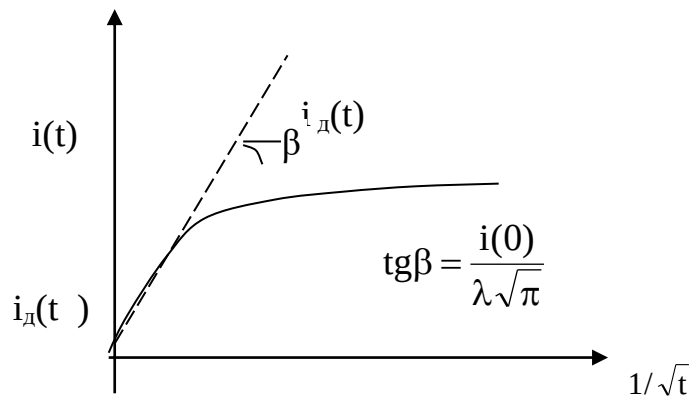


Рис. 2. Определение начальной плотности тока $i(0)$ методом потенциостатического включения при большой доле перенапряжения диффузии

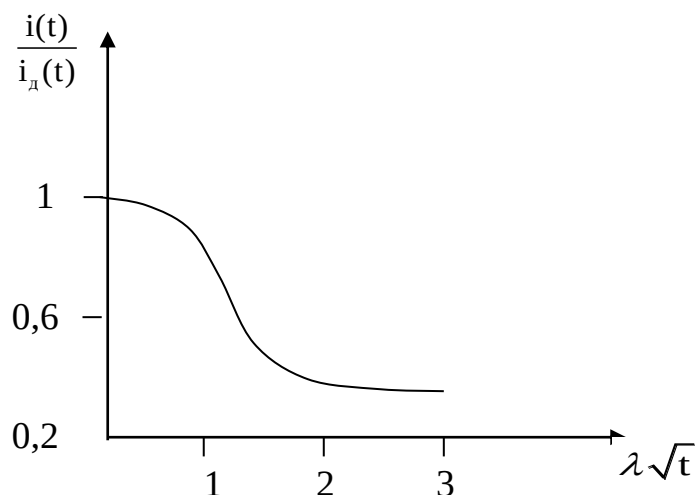


Рис. 3. Определение начальной плотности тока $i(0)$ из графика зависимости $i(t) / i_d(t)$ от $\lambda\sqrt{t}$.

Путем построения графической зависимости $i(0)/\lambda$ от объемной концентрации деполяризатора, например c_{ox} определяют коэффициент диффузии последнего D_{ox} , так как, согласно уравнению

$$i_d(t) = i(0) / \lambda\sqrt{\pi t}, \quad (6)$$

$$i_d(t) = zFc_{ox}^0\sqrt{D_{ox} / \pi t} \quad (7)$$

указанная зависимость имеет вид прямой с угловым коэффициентом наклона

$$\Delta [i(0) / \lambda] / \Delta c_{ox}^0 = zF \sqrt{D_{ox}} \quad (8)$$

По значениям $i(0)$ при различных потенциалах строится поляризационная кривая – i , E (рис. 4) процесса в условиях чистого кинетического контроля, то есть в условиях затрудненности стадии переноса заряда.

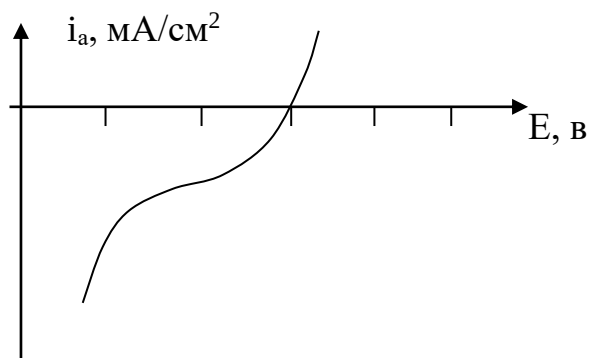
При построении зависимости $E - i(0)$ в координатах E , $\ln i(0)$ путем экстраполяции тафелевских участков анодной и катодной ветвей до взаимного пересечения (рис. 5) можно определить плотность тока обмена i_0 и равновесный потенциал процесса E_p , а по углу наклона тафелевских участков – кажущиеся коэффициенты переноса катодной $(1-\alpha)z$ и анодной αz реакций переноса заряда.

Если проводить измерения $i(t)$ в области малых перенапряжений, $(E-E_p) \leq 2-5$ мВ, и при достаточно малом времени изменения потенциала ($\lambda\sqrt{t} \ll 1$), то кинетические параметры электрохимической реакции можно рассчитывать непосредственно из экспериментальных данных, используя уравнение

$$i(0) \approx - i_0 nF (E-E_p) / RT \quad (9)$$

если реагирующее вещество переносится к поверхности электрода только посредством диффузии, т.е. миграция и конвекция отсутствуют (рис. 6).

Потенциостатический метод позволяет изучать реакции с константой скорости, практически не превышающей 0,2 см/с.



$$i_k, \text{ mA/cm}^2$$

Рис. 4. Построение потенциостатической поляризационной кривой $i - E$ по начальным значениям плотности тока $i(0)$.

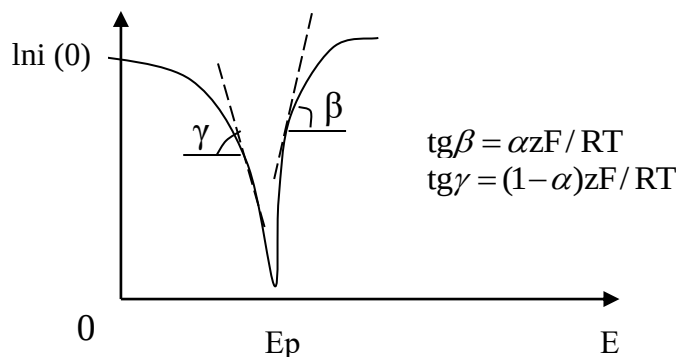


Рис. 5. Определение плотности тока обмена i_0 , равновесного потенциала E_p , кажущихся коэффициентов переноса αz и $(1-\alpha)z$ из потенциостатических поляризационных кривых, построенных по начальным значениям плотности тока $i(0)$.

Исследование зависимости $E - i(0)$ в растворах с различным содержанием деполаризатора c^0 позволяет, определив для этих растворов i_0 , рассчитать порядок z_{ox} (или соответственно z_{red}) стадии переноса заряда по тангенсу угла наклона кривых $\lg i_0 - \lg c^0$ или $\lg i_0 - E_p$ и сравнить его с найденным из зависимости $\lg i(0) - \lg c^0_{деп}$ (рис. 7, а, б, в) и рассчитать стехиометрический коэффициент потенциалопределяющих частиц в соответствии с уравнениями [2,4]

$$\frac{\partial \lg |i|}{\partial \lg c^0} = z_{ox} \text{ (или } z_{red} \text{) ,} \quad (10)$$

$$\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c^0} = z_R + \alpha \nu \frac{z}{n} = z_{ox} - (1 - \alpha) \nu \frac{z}{n} \quad (11)$$

$$\frac{\partial \lg i_0}{\partial E_p} = \frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c^0} \cdot \frac{\partial \lg c^0}{\partial E_p} = \frac{zF}{2,3RT} \left(\alpha + \frac{z_{red}}{\nu} \cdot \frac{n}{z} \right) = \frac{zF}{2,3RT} \left(\alpha + \frac{z_{ox}}{\nu} \cdot \frac{n}{z} - 1 \right) \quad (12)$$

$$(z_{ox} - z_{red}) = \nu \frac{z}{n} \quad (13)$$

Наконец, знание i_0 при 4 – 6 значениях температуры позволяет определить графически в координатах $\lg i_0 - 1/T$ (рис. 8) при условии $c^0_{деп} = \text{Const}$ кажущуюся энергию активации процесса переноса заряда в анодном или катодном направлении:

$$\Delta A_a = A_a - A_a^0 = -\alpha z F E_p = \left[\frac{\Delta \lg i_0}{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)} \right] \cdot 2,3R, \quad (14)$$

$$\Delta A_k = A_k - A_k^0 = (1-\alpha) z F E_p = \left[\frac{\Delta \lg i_0}{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)} \right] \cdot 2,3R,$$

где A_a^0 , A_k^0 - значения энергий активации A_a , A_k при $E=0$, т.е. их химическая составляющая, не зависящая от потенциала электрода.

По отрезку, отсекаемому на оси $\lg i_0$ при $1/T=0$ (рис. 8), находят значение константы скорости стадии переноса заряда.

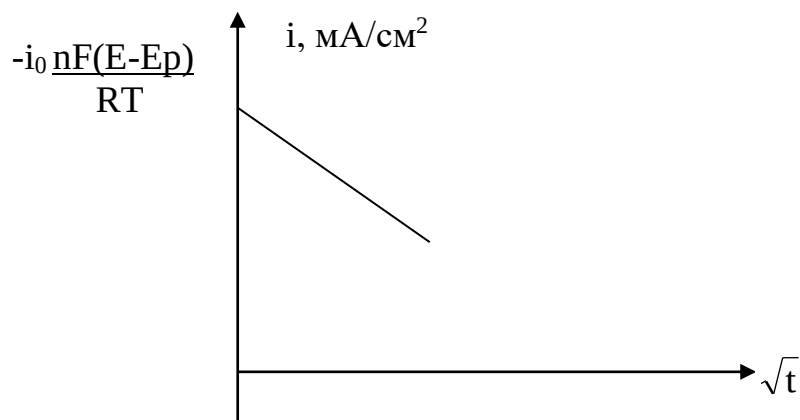
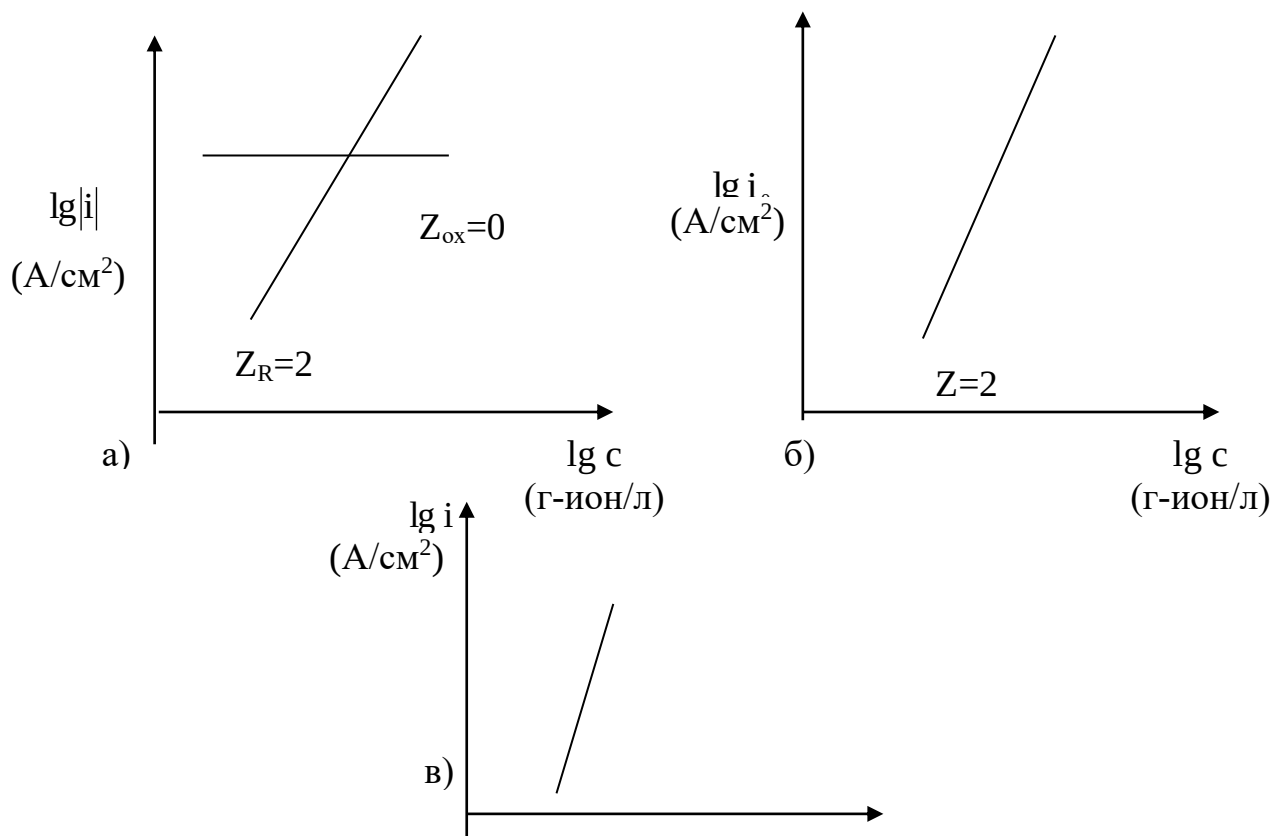


Рис. 6. Определение плотности тока обмена i_0 в основном потенциостатическом методе.



E_p, B

Рис. 7. Определение порядка стадии переноса заряда z_{ox} (z_{red}).

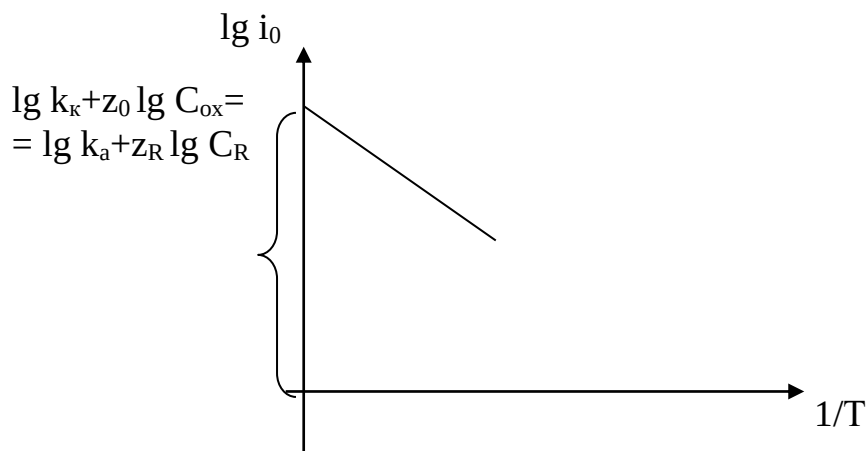


Рис. 8. Определение энергии активации ΔA и константы скорости k стадии переноса заряда.

Потенциодинамические методы (хроновольтамперометрия)

Метод потенциодинамических кривых применяется при исследовании нестационарных процессов, например, образования или восстановления оксидных или солевых пленок на поверхности электрода. На поляризационных кривых, снятых при непрерывном изменении потенциала с заданной скоростью (v_p), выявляются различные пики, характеризующие процессы окисления или восстановления, протекающие на электроде. Значения потенциалов, при которых образуются пики, характеризуют природу процессов, а площадь, занятая пиками, характеризует их количественно. Плотность тока пика i_p является характеристической величиной и связана с коэффициентом диффузии D и концентрацией участвующего в реакции вещества в объеме раствора уравнением (25°C) [3,4]:

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot D_{ox}^{1/2} \cdot v_p^{1/2} \cdot c_{ox}^0, \quad (15)$$

Уравнение (15) справедливо для процессов, контролируемых скоростью линейной диффузии.

В случае, когда процесс контролируется скоростью переноса заряда, уравнение для плотности тока пика будет иметь вид (при 25°C)

$$i_p = 3,00 \cdot 10^5 \cdot n(\alpha n_\alpha)^{1/2} \cdot D_{ox}^{1/2} \cdot v_p^{1/2} \cdot c_{ox}^0, \quad (16)$$

Ток пика, как видно из уравнений (15) и (16), пропорционален квадратному корню из скорости развертки потенциала (рис. 9, обл. 1 и 2). Эта зависимость перестает быть линейной, когда электродный процесс контролируется одновременно скоростью переноса заряда и скоростью массопереноса- диффузии (рис. 9, обл. 3).

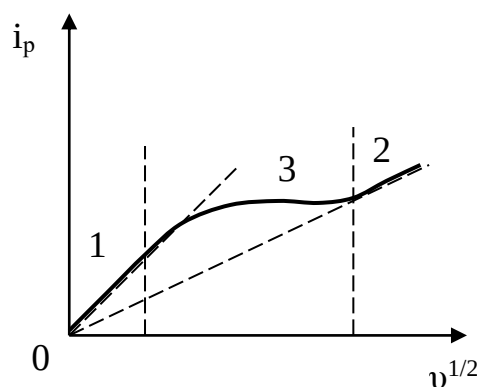


Рис. 9. Зависимость тока пика от квадратного корня из скорости развертки потенциала v_p

1 – область обратимости процесса (процесс контролируется диффузией).
 2 – область необратимости (процесс контролируется переносом заряда).
 3 – область квазиобратимого протекания процесса, когда скорость одновременно контролируется кинетикой переноса электронов и скоростью диффузии реагирующих частиц. Наклон прямой в области диффузионного контроля (обл. 1,

рис. 9) обычно значительно больше, чем в области необратимости, когда процесс контролируется стадией переноса заряда (обл. 2, рис. 9), а скорость массопереноса очень велика.

Для необратимого электродного процесса потенциал E_p в пике тока:

$$E_p = E_0 - \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} (0,78 - \ln k_s + \ln \sqrt{D_{ox} B}), \quad (17)$$

где E_0 – величина стандартного потенциала, k_s – стандартная константа скорости электродного процесса, $B = \alpha n_\alpha F V_p / RT$ линейно зависит от $\lg v_p$, что позволяет по величине наклона прямой определять коэффициент переноса. Для определения коэффициента переноса αn_α можно воспользоваться уравнением [8]:

$$E_p - E_{p/2} = 1,857 \frac{RT}{\alpha n_\alpha F}, \quad (18)$$

а пользуясь соотношением:

$$(E_{p/2} - E_0) \alpha n_\alpha + \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{\pi D_{ox} B}}{k_s} = 42,36 \text{ мВ}, \quad (19)$$

рассчитать константу k_s .

Итак, при потенциостатической поляризации поддерживают и постоянным (или изменяют по заданной программе) потенциал электрода, определяя плотность тока и (скорость реакции) как функцию потенциала и других переменных, а затем путем графического анализа находят кинетические параметры процесса.

2. Описание экспериментальной установки и подготовка ее к работе.

Принципиальная схема потенциостатических измерений

Принципиальная схема потенциостатических измерений включает (рис. 10) электрохимическую ячейку (1), в которую помещены исследуемый (рабочий) электрод (ИЭ), вспомогательный электрод (ВЭ), необходимый для пропускания тока через систему ИЭ – раствор, электрод сравнения (ЭС), прибор для регистрации тока в цепи поляризации (2), источник тока (3) для поляризации ИЭ (потенциостат) и прибор (4) для измерения потенциала ИЭ (т.е. разности потенциалов между ИЭ и ЭС).

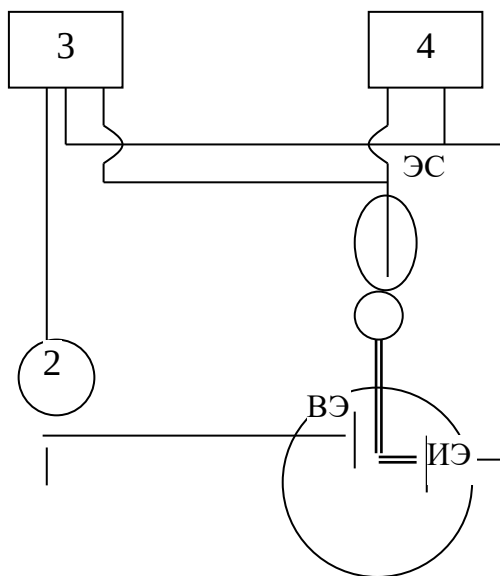


Рис. 10. Принципиальная схема потенциостатических измерений.

Чтобы исключить искажение потенциала ИЭ за счет поляризации ИЭ током, который создается в потенциометрической цепи ИЭ – ЭС вследствие конечной разности потенциалов между ИЭ и ЭС, этот ток стремятся уменьшить до величин значительно меньших, чем обычные скорости потенциалоопределяющих процессов (до $10^{-8} - 10^{-11}$ А/см² и ниже), используя для измерения потенциала приборы с высоким входным сопротивлением ($>10^7$ Ом).

Принцип действия и основные параметры потенциостата

Состояние поверхности ИЭ в ходе электрохимической реакции изменяется и между потенциалом ИЭ и поляризующим током нет однозначной зависимости.

Основная функция потенциостата – поддержание потенциала электрода на заданном уровне [5,6] независимо от изменений, происходящих в электрохимической ячейке.

Потенциостат поддерживает заданный потенциал исследуемого электрода путем изменения величины (и направления) тока поляризации. С этой целью на один вход усилителя подается задающее напряжение, а на другой – разность потенциалов между электродом сравнения и рабочим электродом. Входные напряжения в усилителе сравниваются, и

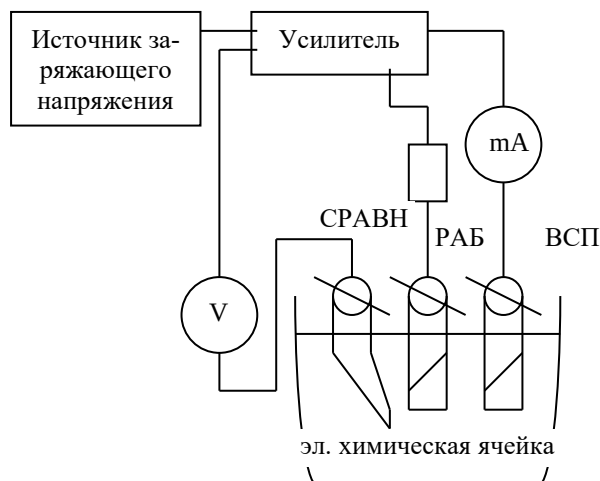


Рис. 11. Схема потенциостатирования.

полученная разность управляет выходным током усилителя, поляризующим исследуемый электрод до потенциала, установленного на источнике задающего напряжения. Схема потенциостатирования приведена на рис. 11.

Точность поддержания потенциала рабочего электрода определяется стабильностью усилителя и коэффициентом его усиления.

Для увеличения точности измерения и поддержания потенциала рабочего электрода в потенциостате применяется четырехпроводная схема подключения электрохимической ячейки: рабочий электрод ячейки заземляется потенциальным проводом, по которому не протекает выходной ток усилителя и не создает, следовательно, на нем падения напряжения. В результате этого, потенциал рабочего электрода относительно электрода сравнения будет почти точно соответствовать заданной величине.

2.3. Подготовка потенциостата к работе

До начала работы необходимо изучить прилагаемую к прибору инструкцию.

Перед подачей напряжения на потенциостат П-5848 его переключатели обязательно должны быть установлены в положения:

Блок БП-1-25	«Сеть»	«Отключено»
Блок БЗН	«Уст. 0. Работа»	«Работа»
	«+0-»	«0»
	«Подъем-Сброс»	«Сброс»
	«Внеш-Внутр»	«Внутр»
	«Уст. 0»	Среднее
	«Множ. скор, мV/SV»	Любое
	«Анод»	Отключено
	«Амплитуда, V»	«0»
	«+ - »	Любое
	«x1 V»	«0»
	«x0,1 V»	«0»
	«м V»	«0»
	«U ₁ – U ₂ »	« »
Блок БУ	«Род работы»	«Ячейка откл.»
		«Потенциал»
	«Выход на регистратор»	«Уст. нуля грубо»
	«Тумблер»	Отключен
	«Диапазон тока»	
	«0,05 – 100»	«100»
	«100 – 2000 – Откл.»	«Откл.»
	«Множитель тока»	«0,05»
	«Делитель»	200

Блок БВВ-1	«Миллиамперметры»	
	«МА 1» и «МА 2»	«Отключено»
	«Сеть»	«Отключено»
	«+0-»	«0»
	« $U_3 - U_{\text{раб}} - U_{\text{вн}}$ »	« $U_{\text{вн}}$ »
	«Напряжение»	
	«x1 V»	«0»
	«x0,1 V»	«0»
	«Шкала прибора, V»	«2,0»

После установки переключателей в исходное положение необходимо установить стрелки приборов корректорами на нуль. Затем на потенциостат можно подать напряжение от сети через стабилизатор С-0,5. Подача питания на отдельные блоки потенциостата производится включением тумблера «Сеть» на блоках БП- 1- 25 и БВВ - 1.

Не ранее чем через 1 – 2 минуты после включения тумблеров «Сеть» подается напряжение на усилитель мощности включением тумблеров «Анод» сначала на блоке 3, а затем на блоке 2. Необходимо дать потенциостату прогреться не менее 30 минут! Нарушение указанного порядка включения потенциостата может привести к выходу из строя электронных ламп. Тумблер на блоке 5 может быть включен или перед включением анодных напряжений на блоках 2 и 3 или после.

Опыт показывает, что чаще всего неисправности в работе потенциостата связаны с обрывами проводов в местах спайки их с наконечниками и нарушениями контактов в местах соединения проводов с электродами ячейки.

Необходимо регулярно осматривать провода, соединяющие потенциостат с ячейкой, наконечники и зачищать окисленные контакты.

Целесообразно периодически проверять сопротивление цепей ВЭ (цепь поляризации) и ЭС (цепь измерения потенциала). Эту проверку также производят при установке переключателя рода работы в положение «Установки нуля точно». При этом ВЭ и ЭС отключены от потенциостата. При измерении сопротивления цепи ЭС ампервольтметр подключают на несколько секунд между клеммами потенциостата «Электрод сравнения» и «Рабочий электрод»; при измерении сопротивления цепи ВЭ – между клеммами «Вспомогательный электрод» и «Рабочий электрод». Сопротивление цепи ЭС должно быть не более 100 кОм. Лучше, если оно не превышает 10 кОм. Это важно и для обеспечения быстродействия, и для уменьшения наводок, которые увеличивают погрешность установки и поддержания постоянного значения потенциала. Для уменьшения низкочастотных наводок следует применять конденсатор емкостью 0,5 – 1 мкФ, который подключается к клеммам ЭС и ДЭ. ДЭ (дополнительный электрод из инертного металла) дает возможность не только увеличить быстродействие потенциостата, но и снизить наводки на ЭС.

Сопротивление цепи ВЭ может быть различным, но не равно 0.

Для уменьшения наводок необходимо также штатив, на котором укреплена ячейка, соединить проводом с корпусом потенциостата.

Главная причина выхода из строя потенциостата, зависящая от экспериментатора, - перегрузка по току. Причиной такой перегрузки могут быть скачкообразные изменения потенциала ИЭ при большой площади его поверхности или включение потенциостата без предварительной компенсации начального значения потенциала ИЭ. Если переключатель «Диапазон тока» установлен в положение, соответствующее малому значению тока, а фактический поляризующий ток значительно его превышает, то это может привести к перегоранию одного из токоизмерительных резисторов, установленных на этом переключателе.

2.4. Работа с потенциостатом в режиме «Потенциал»

Для поддержания постоянного потенциала на рабочем электроде (без использования развертки потенциала) необходимо:

- установить на источнике начального напряжения U_2 или U_1 значение начального потенциала рабочего электрода;
- переключатель развертки «Работа – Сброс» установить в положение «Сброс», а переключатель «Амплитуда, V» – в положение «О»;
- переключатель « $U_1 - U_2$ » установить в положение, соответствующее источнику, на котором установлен начальный потенциал;
- полярность потенциала рабочего электрода устанавливается тумблером «+ -» используемого источника начального напряжения;
- установить тумблер «Регистратор» на правой боковой стенке потенциостата в положение «Ток»;
- произвести установку нуля выходного напряжения потенциостата на блоке БУ;
- подать напряжение на ячейку, для чего переключатели «Род работы» на блоке БУ установить в положение «Потенциал» и «Ячейка вкл.».

Для поддержания на рабочем электроде потенциала, меняющегося по линейному закону (с разверткой потенциала), необходимо:

- установить на источнике начального напряжения U_2 значение начального потенциала рабочего электрода;
- установить на блоке БЗН тумблер «Уст.0 – Работа» в положение «Уст.0», а тумблер «Подъем-Сброс» – в положение «Сброс»;
- установить нуль выходного напряжения развертки, для чего ручкой «Уст.0» блока БЗН установить стрелку показывающего прибора на нулевую отметку;
- установить переключатели «Множ.скор., мV/S·V» и «Амплитуда, V» блока БЗН в положение, соответствующее выбранной скорости развертки;
- установить нуль выходного напряжения потенциостата ручкой «Уст. нуля точно» (блок БУ);
- подать напряжение на ячейку, для чего переключатели «Род работы» на блоке БУ установить в положение «Потенциал» и «Ячейка вкл.»;

- включить развертку, для чего тумблер «Уст.0 – Работа» установить в положение «Работа», тумблер «+ -» установить в требуемое положение (положение «+» соответствует повышению потенциала рабочего электрода, положение «-» - понижению потенциала). Тумблер «Подъем – Сброс» - в положение «Подъем».

2.5. Ячейка для исследований

При потенциостатических исследованиях используется стеклянная техэлектродная ячейка с разделенными электродными пространствами[5,6].

Конструкция ячейки определяется следующими основными правилами:

- каждый электрод (ИЭ, ВЭ и ЭС) должен иметь свое отделение; это снижает возможность загрязнения рабочего раствора в отделении ИЭ продуктами электролиза, скапливающимися в отделении ВЭ; кроме того, уменьшаются потери продуктов реакции, протекающей на ИЭ за счет попадания в другие отделения ячейки, что очень важно, например, при определении скорости растворения металла количественным анализом на ионы металла;

- ячейка должна обеспечивать возможность работы с растворами в атмосфере заданного состава (азот, аргон, гелий);

- конструкция ячейки должна обеспечивать максимальную чистоту раствора; поэтому детали ячейки изготавливают из стекла, фторопласта, платины; материалы, вносящие загрязнения (резиновые пробки, резиновые шланги и пр.) должны быть исключены; смазка кранов и шлифов должна осуществляться только рабочим раствором или растворителем (например, бидистиллатом при работе с водными растворами).

3. Подготовка поверхности исследуемого электрода к опыту

Исходное состояние поверхности электрода сильно сказывается на его электрохимическом поведении.[6]

Выбор способа предварительной подготовки поверхности является одним из решающих факторов при электрохимических измерениях. При этом необходимо исключить влияние царапин, вмятин, остатков окалина и других загрязнений на поверхности электродов, неравномерной шероховатости, различие качества обработки поверхности исследуемых материалов.

Подготовку электродов к опыту осуществляют с помощью совокупности способов в следующей последовательности [6]:

- механическая зачистка и шлифовка;

- обезжиривание;

- катодное восстановление в рабочем растворе;

- полировка (электрохимическая или химическая);

- электрохимическая тренировка;

- потенциостатическая стандартизация поверхности.

Механическая зачистка и шлифовка осуществляется с помощью стеклянного порошка и других абразивных материалов и представляет собой неизбежную операцию для получения ровной однородной поверхности ИЭ при плохом качестве исходной поверхности металла. Недостаток этой операции – сильная деформация поверхностной зоны металла зернами абразива. В результате создается слой с искаженной структурой глубиной до 10 – 50 мкм. Имеются также сведения о влиянии вдавленных частиц абразива на электрохимическое поведение металла.

Обезжиривание. Во многих случаях поверхность металла еще до механической зачистки загрязнена органическими веществами. Для обезжиривания чаще всего используют органические растворители: этиловый и метиловый спирты, ацетон и др. При выборе растворителя решающим критерием является хорошее качество обезжиривания поверхности исследуемого электрода (полное смачивание ее водой). После обезжиривания на поверхности металла может оставаться тончайшая адсорбционная пленка использованного растворителя. Учитывая это, электроды после обезжиривания тщательно ополаскивают тем растворителем, который использовали для приготовления рабочего раствора.

Катодное восстановление. Ускорить очистку поверхности от воздушных окислов для ряда металлов (Cu, Fe, Ag, Ni, Cr и др.) можно с помощью катодного восстановления – кратковременной катодной поляризации исследуемого электрода в рабочем растворе высокими плотностями тока. Эта операция очень удобна, поскольку ее проводят в той же ячейке и с той же температурой, что и опыт. Длительность катодного восстановления ~ 2 – 3 мин. Ограничение до этого времени связано со стремлением уменьшить сопутствующее наводороживание металла.

Иногда для более полного восстановления воздушных окислов электроды отжигают в атмосфере водорода, исключив возможность контакта металла с воздухом в промежутке времени от окончания отжига до начала электрохимических измерений. Отжиг в водороде связан с меньшим наводороживанием металла. При достаточно высокой температуре отжиге может восстановиться нормальная структура поверхностного слоя, деформированного при зачистке и других операциях изготовления электродов. Однако, использование метода сопряжено с большими трудностями из-за сложности методики и аппаратного оформления эксперимента и опасности взрыва.

Электрополировка. Электрохимическая полировка применяется для сглаживания поверхности и удаления внешнего слоя металла, деформированного при зачистке. Она представляет собой процесс анодного растворения металла в электролите определенного состава при потенциалах, отвечающих области предельного тока растворения, лежащей при более положительных потенциалах, чем активная или транспассивная области.

Наиболее универсальный электролит, применяемый для электрополировки, представляет собой смесь ледяной уксусной кислоты и

концентрированной (70 %) хлорной кислоты (см. приложение). В этой смеси можно полировать стали, Zn, Pb, Ni.

Электрохимическая тренировка заключается в том, что на электроде проводят одни или несколько циклов изменения потенциала по определенной программе [2]. Он используется для повышения воспроизводимости результатов электрохимических измерений.

Потенциостатическая стандартизация поверхности исследуемого электрода осуществляется путем выдержки его при постоянном значении потенциала в исследуемом растворе. Это дает возможность экспериментатору работать с электродами, которые в исходном состоянии покрыты одинаковым «стандартным» поверхностным слоем. Особенно важна потенциостатическая стандартизация поверхности при исследовании электрохимических превращений на металлах в области потенциалов пассивного состояния.

4. Порядок обработки экспериментальных данных

При обработке кривых плотность тока – время ($i-t$) на начальном этапе устанавливается характер зависимости кривых плотность тока - время от потенциала электрода и определяются $i(0)$ и λ . С этой целью кривые ($i-t$) перестраивают в координатах $i(t) - \frac{1}{\sqrt{t}}$ для области значений t , где выполняется условие $\lambda\sqrt{t} \gg 1$ [2,4]. По касательной к линейной части кривой $i(t) - \frac{1}{\sqrt{t}}$ определяют предельный ток диффузии, находят отношение $i(t)/i_d(t)$ и величину $\lambda\sqrt{t}$ и строят графическую зависимость $i(t)/i_d(t) - \lambda\sqrt{t}$, на основе которой определяют коэффициент диффузии D реагирующих частиц и их поверхностную концентрацию C_s ; рассчитывают переходное время τ .

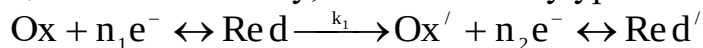
Построением кривых $i(t) - \sqrt{t}$ для области значений t , отвечающей условию $\lambda\sqrt{t} \ll 1$, определяют $i(0)$ и λ и сравнивают их с полученными из зависимости $i(t) - 1/\sqrt{t}$.

По значениям $i(0)$ строят поляризационные кривые в координатах $E-i(0)$ и $E - \lg i(0)$ и определяют угловой коэффициент наклона $\Delta E / \Delta \lg i(0)$, кажущийся коэффициент переноса α , плотность тока обмена i_0 , порядок стадии переноса заряда z , энергию активации $A_{эф}$, константу скорости k_s ; анализируют зависимость между плотностью тока обмена i_0 и величиной λ .

В соответствии с теорией Гуи-Чапмена рассчитывают скачок потенциала в диффузной части двойного слоя и анализируют его зависимость от условий эксперимента.

Выясняют, какое условие: $\lambda\sqrt{t} \ll 1$ или $\lambda\sqrt{t} \gg 1$ выполняется в заданных условиях эксперимента и делают вывод о выборе уравнения для расчета i_0 , если в растворе отсутствует миграция и конвекция.

Строят кривые $\lg\{2[1 - i\sqrt{t}/i\sqrt{t_\infty}]\} - t$ и определяют, протекает ли исследуемый процесс по механизму, описываемому уравнением:



Величину $(i\sqrt{t})_\infty$ принять равной $(i\sqrt{t})_{t \gg 0}$ или рассчитать по уравнению

$$(i\sqrt{t})_\infty = \frac{(n_1 + n_2)F\sqrt{D} \cdot c}{\sqrt{\pi}}$$

при условии $(n_1 + n_2) = 2$.

При использовании метода потенциодинамических кривых сначала анализируют их ход и определяют анодный и катодный предельные токи ($i_{\text{пред.}}$).

Для произвольно выбранных четырех значений плотности тока $i < i_{\text{пред.}}$ рассчитывают перенапряжение анодной реакции ионизации металла (свинца, кадмия, цинка – по заданию преподавателя) и константу скорости k_f в соответствии с уравнением:

$$-\lg nFk_f c_{\text{ox}} = \lg \left[\left(\frac{1}{i} - \frac{1}{i_{g,\text{кат}}} \right) - \left(\frac{1}{i} + \frac{1}{i_{g,\text{ан}}} \right) \exp \frac{nF\eta}{RT} \right]$$

Затем анализируют потенциодинамические кривые в координатах E , $\lg[(i_{\text{пред.}} - i) / i]$ и сделать заключение об обратимости процесса. Определяют потенциал полуволны $E_{1/2}$.

Строят зависимость $\lg k_f - E$ и определяют значения коэффициента переноса α и истинной константы скорости - k_f^0

Определяют значение k_f из начального участка потенциодинамической кривой, где плотность тока не превышает $0,1 i_{\text{пред.}}$

На следующем этапе анализируют влияние скорости развертки на ход потенциодинамических кривых. Определяют координаты точки максимума на ПДК (i_p , E_p) и строят зависимости $E_p - \lg V_p$ и $i_p - \sqrt{V_p}$. Рассчитывают коэффициент диффузии D , константу скорости k_f , параметр αn_α . Определив величины $E_{1/2}$ и k_s , находят толщину диффузионного слоя δ .

Если на ПДК вместо максимума фиксируется площадка предельного тока, то анализируют зависимость предельной плотности тока от скорости развертки потенциала.

Таким образом, по форме потенциодинамических кривых можно сделать заключение о механизме процесса и определить какая стадия оказывает определяющее влияние на скорость анализируемого процесса помимо стадии переноса заряда.

Для определения энергии активации Аэф. построить зависимость $\lg i_{\text{макс}} - 1/T$, $\lg i_{\text{мин}} - 1/T$. Сделать заключение о природе лимитирующей стадии и о правомерности выбранной методики расчета Аэф.

Проанализировать зависимость константы скорости k_s от температуры в координатах $\lg k_s - 1/T$ и рассчитать энергию активации процесса переноса заряда.

Рассчитать по величине $i_{\text{макс.}}$ коэффициент диффузии (для вещества – по заданию преподавателя) и исследовать его зависимость от температуры в координатах $\lg D - 1/T$. Сделать заключение о величине энергии активации диффузии. Аналогичным образом проанализировать температурную зависимость коэффициента диффузии в минимуме потенциодинамической кривой.

Определив потенциал «полупика» $E_{1/2(i_{\text{макс}})}$ сделать заключение, сказывается ли изменение температуры на обратимости процесса, воспользовавшись формулой

$$E_{1/2(i_{\text{макс}})} - E_{\text{макс.}} = 2,2RT/nF$$

или

$$E_{1/2(i_{\text{макс}})} - E_{\text{макс.}} = 1,857RT/\alpha n_{\alpha}F$$

Вопросы для самопроверки

1. Какую информацию можно получить, пользуясь значениями о механизме процесса предельно-кинетических токов $i_{\text{кин}}$ и рассчитав пик диффузионного тока $i_{\text{д макс}}$?

2. Объяснить природу потенциалов в максимуме и минимуме катодной ветви потенциодинамической кривой.

3. Как зависит плотность тока в максимуме и минимуме ПДК от скорости развертки потенциала? Написать уравнения.

4. Написать уравнение зависимости $E_{\text{макс.}}$ и $E_{\text{мин.}}$ от логарифма скорости развертки потенциала $\lg v_p$.

5. Определить коэффициент переноса α и стандартную константу скорости электродного процесса k_s . Значение стандартного потенциала в водном растворе взять из справочника.

6. Как по зависимости плотности тока в максимуме и минимуме от скорости развертки потенциала в координатах $i_{\text{макс.}} \sqrt{v_p}$, $i_{\text{мин.}} - \sqrt{v_p}$ можно сделать заключение об обратимости процесса.

7. Какое уравнение позволяет по величине $i_{\text{макс.}}$ рассчитать коэффициент диффузии ионов металла.

8. Какие уравнения позволяют по величине предельного тока диффузии i_g рассчитать переходное время τ и перенапряжение диффузии.

9. Перечислите все известные графические и аналитические способы определения коэффициента переноса α и проведите сравнительный расчет для условий, оговоренных в задаче.

10. Провести графический анализ потенциодинамических кривых в координатах $\lg[(i_{\text{макс}} - i)^2/i] - E$ и сделать заключение об обратимости процесса [1,5].

Цель работы: освоение методики проведения исследований на потенциостате в потенциостатическом и потенциодинамическом режимах. Определение кинетических параметров электрохимической реакции и вида перенапряжения.

5. Содержание отчета

1. Отчет должен включить литературный обзор по теме исследования с приложением картотеки рефератов и перечня просмотренных литературных источников, а также перевода одной статьи из иностранной периодической печати.

2. Краткое изложение методики работы, эскиз ячейки, принципиальную схему измерительной установки.

3. Условия эксперимента: рабочий интервал температур, концентраций и состав электролита, диапазон плотностей тока, марки реактивов и материалов электродов, методика очистки последних, методика подготовки поверхности электродов к работе, данные по проверке экспериментальных данных на сходимость.

4. Экспериментальные данные, записанные на диаграммной ленте, а также перенесенные на миллиметровую бумагу в увеличенном масштабе (1:10).

5. Результаты обработки экспериментальных данных: уравнения для расчетов, сами расчеты, графики исследуемых зависимостей в координатах, удобных для определения кинетических параметров, таблицы найденных графическим путем или рассчитанных аналитически кинетических параметров.

6. Обсуждение результатов работы.

7. Выводы.

8. Список использованной литературы.

Ознакомившись с настоящим пособием, студент изучает устройство потенциостата П-5848 (или П-5827М) и правила работы на нем. Готовит ячейку, электроды, растворы для эксперимента (по указанию преподавателя).

Получив у преподавателя задание, подготавливает к работе электролитическую ячейку, исследуемый и вспомогательный электроды и электрод сравнения в соответствии с требованиями, изложенными выше, а также в пособиях 1 – 4.

Работа 1. Определение порядка электрохимической реакции.

Цель работы: Освоение методики исследования кинетики электрохимических реакций на потенциостате и определение кинетических параметров методом снятия потенциостатических кривых ток-время.

Порядок проведения эксперимента.

Готовят к работе электроды, электролит, ячейку, как изложено выше.

Знакомятся с принципом действия и основными параметрами потенциостата. Затем, в соответствии с изложенным выше, подготавливают потенциостат к работе. Собирают ячейку и подсоединяют ее к потенциостату. Проверяют правильность подключения. Устанавливают рабочее значение потенциала, согласно заданию, и диапазон тока. Измеряют и записывают бестоковый потенциал электрода в рабочую тетрадь. Затем включают потенциостат и электронный самопишущий прибор КСП-4 и записывают кривую изменения тока во времени на диаграммную ленту в течение 15 секунд при максимальной скорости протяжки ленты 54000 мм/ч. По окончании опыта отключают потенциостат и фиксируют спад потенциала в разомкнутой цепи. Затем отключают прибор КСП-4.

На диаграммной ленте под кривой $i - t$ записать диапазон тока, потенциал включения, исходный бестоковый потенциал (до опыта), состав раствора, температуру, скорость протяжки ленты. С целью обеспечения достоверности результатов опыт повторяют два – три раза и проводят статистическую обработку. Затем устанавливают новое значение рабочего потенциала, при котором в новой порции раствора проводят два – три параллельных опыта.

Записанные на диаграммную ленту кривые $i - t$ переносят в удобном для расчетов масштабе на миллиметровую бумагу и обсчитывают их в соответствии с изложенным выше порядком обработки экспериментальных данных. Затем строят поляризационные кривые в координатах $E - \lg i(0)$ и из зависимости плотности тока на тафелевских участках кривых от концентрации соответствующего иона в растворе в логарифмических координатах $\lg i(0) - \lg c$ и определяют порядок реакции.

По результатам работы представляют отчет. Форма отчета описана выше.

Вариант 1. Определение кинетических параметров анодного окисления цинка в кислых растворах перхлората цинка.

Диапазон рабочих потенциалов: от $-2,0$ В до $+1,0$ В через 100 мВ.

Диапазон концентраций:

а) $Zn(ClO_4)_2$ 0,5; 1; 2; 4 г-экв/л при концентрации $HClO_4$ 1 г-экв/л;

б) $HClO_4$ 0,5; 1; 2; 4 г-экв/л при концентрации $Zn(ClO_4)_2$ 2 г-экв/л;

в) $NaClO_4$ 0,5; 1; 2; 4 г-экв/л при концентрации $Zn(ClO_4)_2$ 1 г-экв/л и $HClO_4$ 1 г-экв/л.

Для всех растворов определить рН.

Вариант 2. Определение кинетических параметров электровосстановления азотной кислоты на графите.

Диапазон рабочих потенциалов: от $-1,0$ В до $+2,0$ В через 100 мВ.

Диапазон концентраций:

- а) HNO_3 5, 6, 7, 8 г-экв/л в смеси с NaNO_3 соответственно 4, 3, 2 и 1 г-экв/л при постоянной общей концентрации нитрат-ионов 9 г-экв/л;
- б) NaNO_3 1, 2, 3, 4 г-экв/л при концентрации HNO_3 5 г-экв/л;
- в) NaNO_3 0,1; 0,3; 0,5; 1 г-экв/л при концентрации HNO_3 5 г-экв/л.

Вариант 3. Определение кинетических параметров анодного процесса на свинце в растворах нитрата или ацетата свинца с добавкой KJ.

Диапазон рабочих потенциалов: от $-1,5$ В до $+1,5$ В через 100 мВ.

Диапазон концентраций:

- а) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,5; 1; 2 и 3 г-экв/л, HNO_3 1 г-экв/л и NaNO_3 соответственно 2,5; 2; 1 и 0 г-экв/л при общей концентрации нитрат-иона 4 г-экв/л;
- б) NaNO_3 0,5; 1; 2; 3 г-экв/л при концентрации $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 2 г-экв/л;
- в) HNO_3 0,5; 1; 2; 3 г-экв/л при концентрации $\text{Na}(\text{NO}_3)$ соответственно 2,5; 2; 1 и 0 г-экв/л и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 2 г-экв/л; общая концентрация нитрат-иона постоянна;
- г) при концентрации $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1 г-экв/л и HNO_3 1 г-экв/л варьируют концентрацию добавки KJ от 0,0001 до 0,0008 г-экв/л.

Работа 2. Определение энергии активации отдельных стадий электродного процесса в кислых растворах.

Цель работы: освоение методики работы на потенциостате при исследовании механизма и кинетики электродных процессов методом потенциодинамических кривых (хроновольтамперометрия).

Порядок проведения эксперимента: готовят к работе электроды, электролит, ячейку, как описано выше, знакомятся с принципом действия и основными параметрами потенциостата и подготавливают потенциостат и термостат к работе. Собирают ячейку и подсоединяют ее к потенциостату. Проверяют правильность подключения. Устанавливают исходное значение потенциостата, диапазон тока, требуемую скорость развертки потенциала и направление развертки. Затем проверяют точность установленного значения рабочей температуры и регулируют с помощью контактного термометра. Замеряют и записывают бестоковый потенциал электрода в рабочую тетрадь. После этого установка готова к работе. Включают потенциостат и контрольно-самопишущий прибор КСП-4 и записывают кривую изменения тока во времени при одновременной линейной развертке потенциала на диаграммную ленту в заданном диапазоне потенциалов. По окончании опыта отключают потенциостат и прибор КСП-4.

На диаграммной ленте под записанной кривой указать диапазон рабочих потенциалов, бестоковый потенциал электрода до и после опыта, скорость развертки потенциала, скорость протяжки диаграммной ленты, состав раствора, температуру опыта. Указать нулевую точку отсчета на кривых.

Опыт повторяют два – три раза. Затем с помощью термостата устанавливают новую температуру раствора в ячейке и проводят запись потенциодинамической кривой при новой температуре.

Записанные на диаграммную ленту кривые $i - t$ при соответствующей скорости развертки потенциала пересчитывают в кривые $i - E$ и переносят в увеличенном масштабе на миллиметровую бумагу. Обсчет кривых производят в соответствии с изложенным выше порядком обработки экспериментальных данных.

Диапазон рабочих температур: от 20 до 70°C через 5°.

Диапазон разверток потенциала: 80 мВ/с, 40 мВ/с, 20 мВ/с, 8 мВ/с, 4 мВ/с.

По результатам работы представляют отчет. Содержание отчета оговорено выше.

По результатам работы представляют отчет. Содержание отчета оговорено выше.

Вариант 1. Определение энергии активации стадии переноса заряда для медного электрода в подкисленном растворе соли кадмия (по указанию преподавателя).

Вариант 2. Определение коэффициента диффузии и расчет энергии активации массопереноса для процесса электровосстановления хромовой кислоты на угольном электроде.

Концентрация хромовой кислоты 4 моль/л, $Cr_2(SO_4)_3$ 0,1 г-экв/л, H_2SO_4 1 г-экв/л.

Вариант 3. Определение природы затрудненной стадии процесса и вида перенапряжения на кадмиевом электроде в кислом растворе сульфата цинка.

Концентрация $ZnSO_4$ 1 моль/л при содержании

- а) HCl 0,01 моль/л;
- б) HNO_3 0,01 моль/л;
- в) H_2SO_4 0,005 моль/л.

9. Вопросы для подготовки

Обратимый и необратимый электродные процессы.

Электродная поляризация. Основные стадии электрохимической реакции.

Классификация поляризационных явлений.

Основные кинетические характеристики электрохимической стадии.

Уравнение Тафеля, расчет коэффициентов a и B .

Кинетика анодного окисления металлов.

Электрохимическое восстановление анионов.

Особенности и методы измерения потенциала под током.
Исследование кинетики электродных процессов методом потенциостатического включения.
Особенности и возможности метода хроновольтамперометрии.
Подготовка растворов и электродов к электрохимическому исследованию.
Устройство и работа потенциостата.
Принцип действия контрольно-самопишущего прибора КСП-4 и его устройство.

Литература

1. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, Г.А. Цирлина, О.А. Петрий . - М.: Высшая школа, 2001.- 292с.
2. Феттер К. Электрохимическая кинетика / К.Феттер – М.: Химия, 1967.- 856с.
3. Галюс З. Теоретические основы электрохимических методов анализа / З. Галюс– М.: Мир, 1975.- 396с.
4. Попова С.С. Методы исследования кинетики электрохимических процессов/ С.С. Попова - Саратов: СПИ, 1991.- 100с.
5. Левин А.И. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии /А.И. Левин, А.В. Помосов.- М.: Металлургия, 1966. – 287с.
6. Фрейман Л.И. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. / Л.И. Фрейман, В.А. Макаров, И.Е. Брыксин. – Л.: Химия, 1972. – 182с.
7. Гальванотехника: справ. изд./ Под ред. А.М. Гинберга –М.:Металлургия, 1987. – 736с.
8. Макарова Н.А. Металлопокрытия в автомобилестроении. / Н.А. Макарова. – М.: Машиностроение, 1977.- 280с.

Приложение 1

Обезжиривание [5]

Материал	Состав раствора, г/л			Режим обработки	
	NaOH	Na ₂ CO ₃	Na ₃ PO ₄	t, мин.	t°, C
Сталь	5-15	25-35	25-35	3-10	60-80
Ti, Zn, Mg, Al	-	10-15	70-80	2	80-85
Cu	7-9	25-35	25-35	5-15	60-85

Приложение 2

Травление [8]

Материал	Состав раствора	t°, C	t, мин.
Сталь	200-250 г/л CrO ₃ + 50-60 г/л H ₃ PO ₄	90°	15-20
Zn	100 г/л		
Cu	15-20 % H ₂ SO ₄	60°	10-20
Al	100-150 г/л NaOH (с последующим осветлением в 10 % HNO ₃)	60-70°	5-10
Pb	HNO ₃ 100 г/л		
Ti	HCl + HF	40-50°	
Mg	60-70 мл/л HNO ₃ + 2-4 мл/л H ₂ SO ₄ + 4-6 г/л K ₂ Cr ₂ O ₇	30°	20-30 сек.

Приложение 3

Электрохимическое полирование [7]

Материал	Состав электролита	Температура	Плотность	Время
Сталь, Al, Zn, Pb, Sn, Ti	HClO ₄ , 50 мл (d=1,6 г/см ³) + CH ₃ COOH (ледяная), 1000 мл	20-25	40-80 А/дм ²	15-30 сек.