

Энгельсский технологический институт (филиал)
федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.»

Современные проблемы и методы исследования в электрохимии

Методические указания к выполнению лабораторных работ
для студентов направления 18.03.01
химическая технология

Попова С. С., Соловьева Н. Д., Почкина С. Ю. Методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Современные проблемы и методы исследования в электрохимии» – Энгельс: Изд-во ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2025. – 17 с.

Рецензенты: доцент кафедры «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств (ТОХП)» ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., к.т.н. Ялымова Т.Ю;

профессор кафедры «Естественные и математические науки (ЕМН)» ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., д.т.н. Яковлев А. В.

В методических указаниях приводятся основные понятия по теории потенциостатического и гальваностатического методов исследования, принципиальная схема экспериментальной установки, методика работы на потенциостате, методы обработки экспериментальных данных.

Цель лабораторных работ: использование потенциостатического и гальваностатического методов для изучения кинетики и механизма процессов электроосаждения металлов.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Потенциостатический и гальваностатический методы исследования используются для изучения механизма и кинетики процессов на границе раздела фаз электрод – электролит.

Потенциостатические исследования с методической точки зрения, характеризуются целым рядом факторов и, в первую очередь, природой определяемой характеристики, программой изменения потенциала, степенью стационарности или нестационарности состояния электрода.

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.

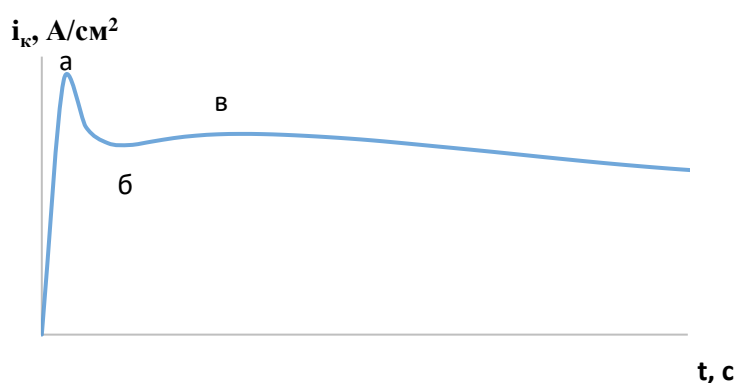


Рис. 1. Пример хода потенциостатической кривой при заданном потенциале (катодный процесс электроосаждения металла)

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 $i(t) - \sqrt{t}$ и экстраполируют ее на $t=0$. Это позволяет определить $i(0)$.

Согласно уравнению:

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

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 $i(t) / i_d(t), \lambda\sqrt{t}$, который позволяет определить величину $i(0)$ согласно уравнению

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

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:

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

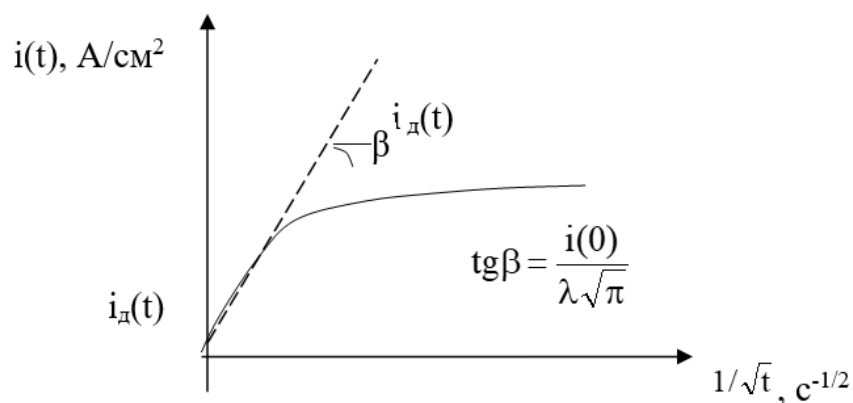


Рис. 2. Определение начальной плотности тока $i(0)$ методом потенциостатического включения при большой доле перенапряжения диффузии

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

По наклону тафелевской зависимости $\lg i(0), E$ можно определить кажущиеся коэффициенты переноса катодной $(1-\alpha)z$ и анодной αz реакций переноса заряда.

При реализации хода кривой, представленной на рисунке 1, участок бв можно проанализировать в координатах $\ln(i/t), t^2$ (а), $\ln(i/t^2), t^3$ (б) с целью выявления механизма зародышеобразования при электроосаждении металла. Линеаризация зависимости в координатах (а) свидетельствует о формировании на поверхности электрода двухмерных зародышей, при линеаризации зависимости в координатах (б) – об образовании трехмерных зародышей.

Знание плотности тока обмена i_0 при 4 – 6 значениях температуры позволяет определить графически в координатах $\lg i_0 - 1/T$ при условии $c^0 = \text{Const}$ кажущуюся энергию активации процесса переноса заряда в анодном или катодном направлении:

$$\Delta A_a = A_a - A_a^0 = -\alpha z F E_p = \left[\frac{\Delta \lg i_0}{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)} \right] \cdot 2,3R, \quad (6)$$

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

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. 3), находят значение константы скорости стадии переноса заряда.

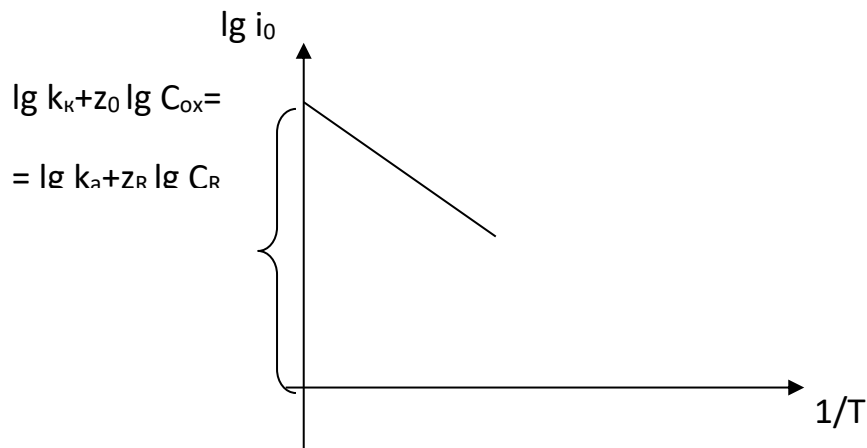
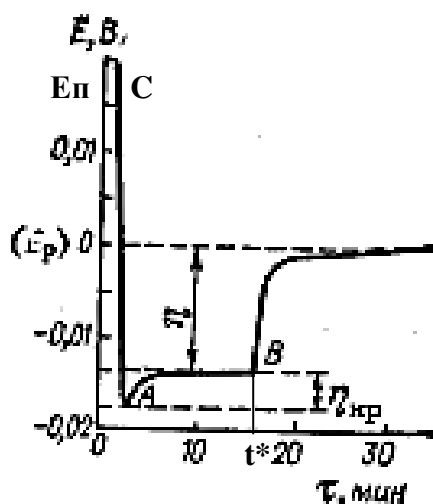


Рис. 3. Определение энергии активации ΔA и константы скорости k стадии переноса заряда.

Гальваностатический метод

С включением поляризующего тока потенциал электрода скачкообразно смещается в положительную или отрицательную сторону в зависимости от задаваемого тока: анодного или катодного (рисунок 4)



$E_{п}$ – потенциал электрода при его погружении в электролит

$\eta_{кр}$ – перенапряжение кристаллизации

η – перенапряжение процесса

t^* – время отключения поляризующего тока

Рис. 4 Изменение потенциала электрода во времени при катодной поляризации

По наклону начального участка E, t кривой (участок CA), можно определить поляризационную емкость электрода: $C_{пол} = \frac{i}{\Delta E / \Delta t}$, проанализировать влияние плотности тока поляризации, концентрации компонентов, температуры на процессы на границе раздела фаз.

Подходы, используемые при обработке гальваностатических кривых:

1) определив перенапряжение кристаллизации ($\eta_{кр}$), построив зависимости $\lg i, 1/\eta_{кр}$ (а) и $\lg i, 1/\eta_{кр}^2$ (б) сделать вывод о механизме формирующихся зародышей. Прямолинейная зависимость в координатах (а) свидетельствует об образовании двухмерных зародышей на поверхности электрода, в координатах (б) – о трехмерных;

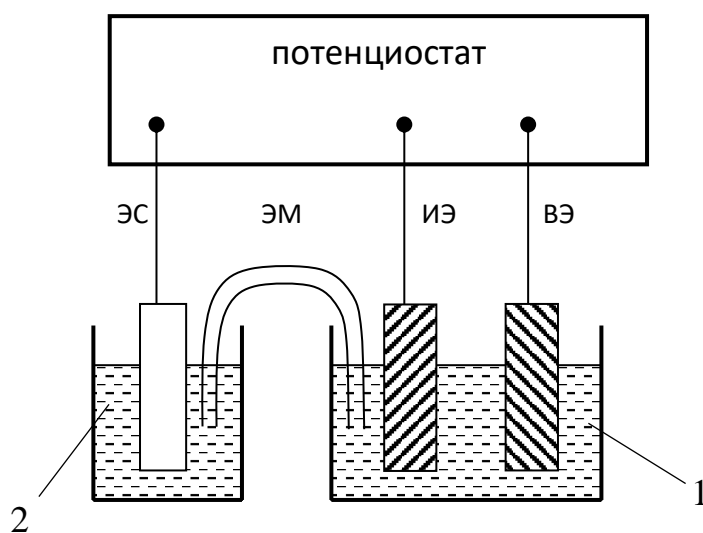
2) определив η из E, t кривых при различных плотностях тока поляризации (i), строится зависимость $\eta, \lg i$. При наличии тафельского хода кривых определяются константы a и b уравнения Тафеля: $\eta = a + b \cdot \lg i$. Проводится расчет плотности тока обмена – i_0 , α – коэффициента переноса.

3) из начального участка E, t кривых определяется поляризационная емкость электрода ($C_{пол}$).

Полученные результаты позволяют сделать вывод о механизме протекающих процессов, дать рекомендации по практическому использованию диапазона плотностей тока, температуры, состава электролита.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИХ И ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ.

Принципиальная схема электрохимических измерений включает электрохимическую ячейку (1), в которую помещены исследуемый (рабочий) электрод (ИЭ), вспомогательные электрод (ВЭ), необходимый для пропускания тока через систему ИЭ – раствор, электрод сравнения (ЭС) для измерения потенциала рабочего электрода, потенциостат (П) (рис.5). В ячейку 1 наливается исследуемый электролит. Рабочая площадь исследуемого электрода должна быть полностью погружена в электролит.



ЭС – хлоридсеребряный электрод сравнения,

ЭМ – электролитический мостик,

ИЭ – рабочий электрод,

ВЭ – вспомогательный электрод

1 – электрохимическая ячейка

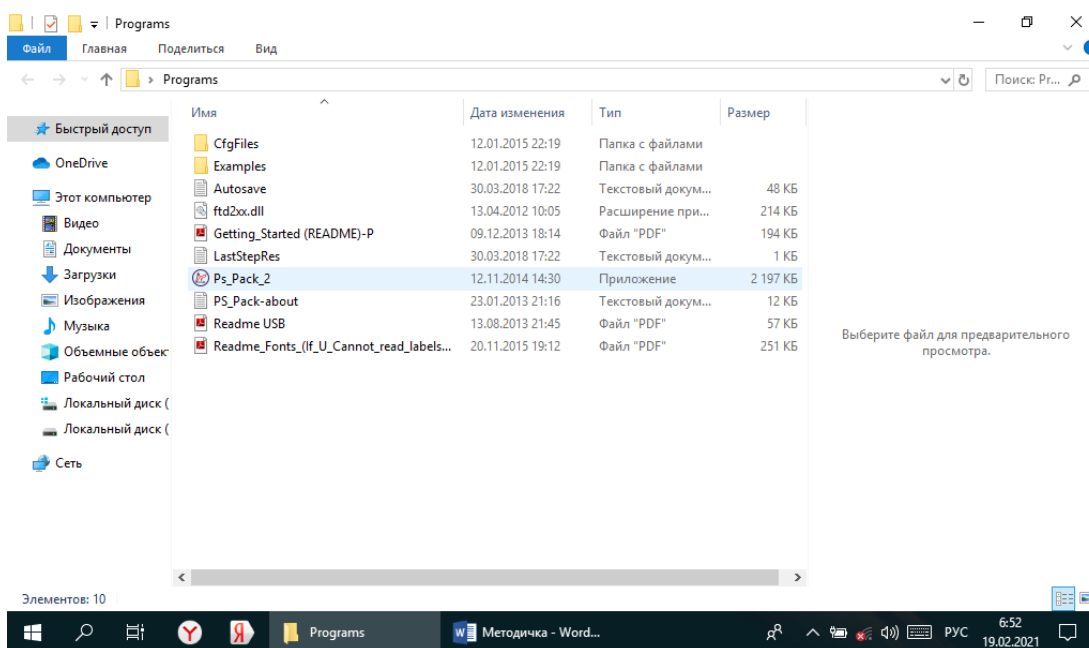
2 – Стаканчик с раствором КСl

Рис 5. Схема экспериментальной установки

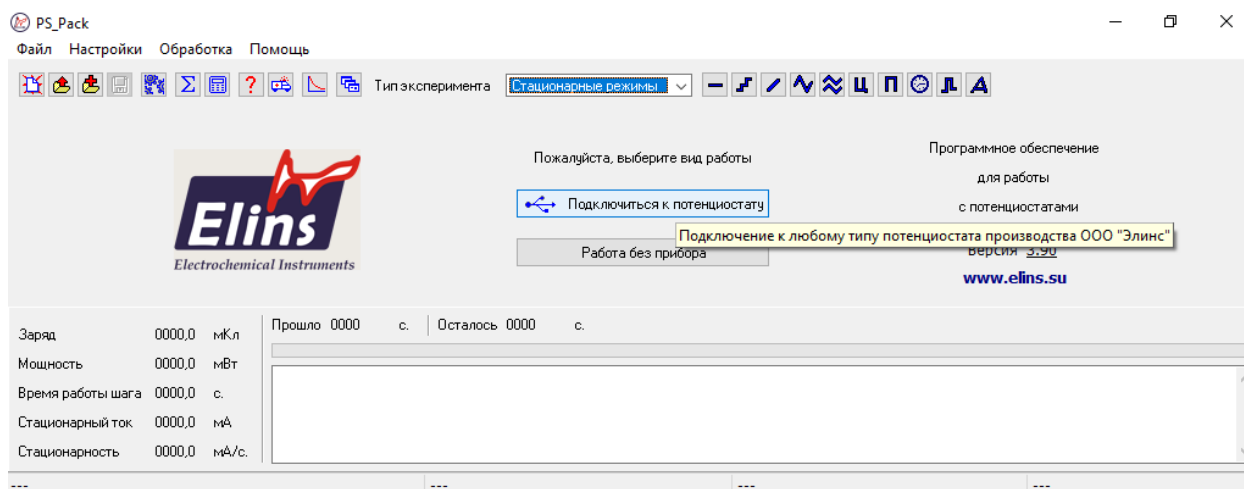
Потенциостат Р-8S может работать как в режиме потенциостатирования так и в режиме гальваностатирования.

При работе в потенциостатическом режиме необходимо выполнить следующий порядок действий:

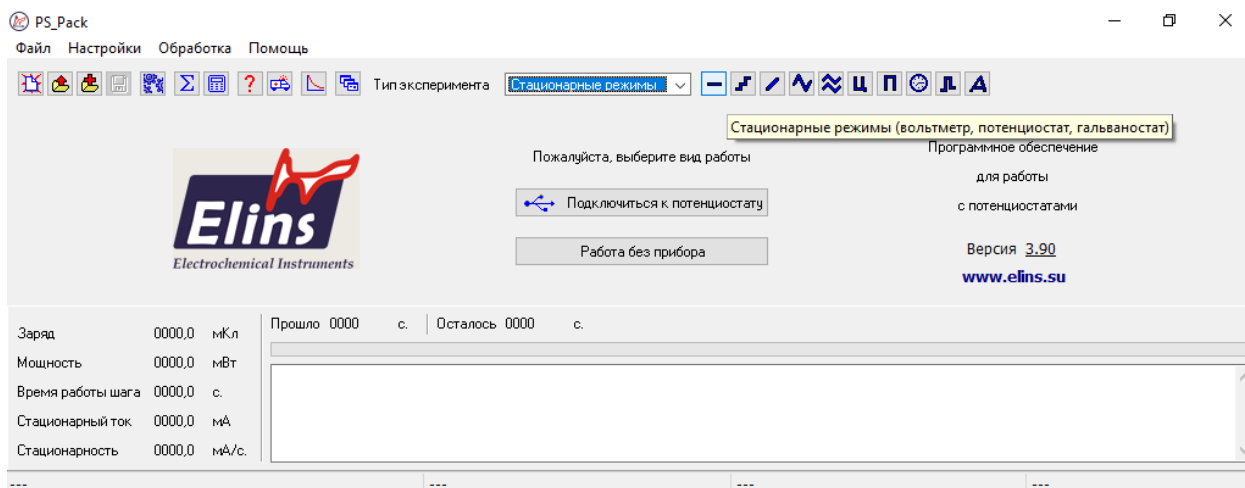
1. Открыть программу



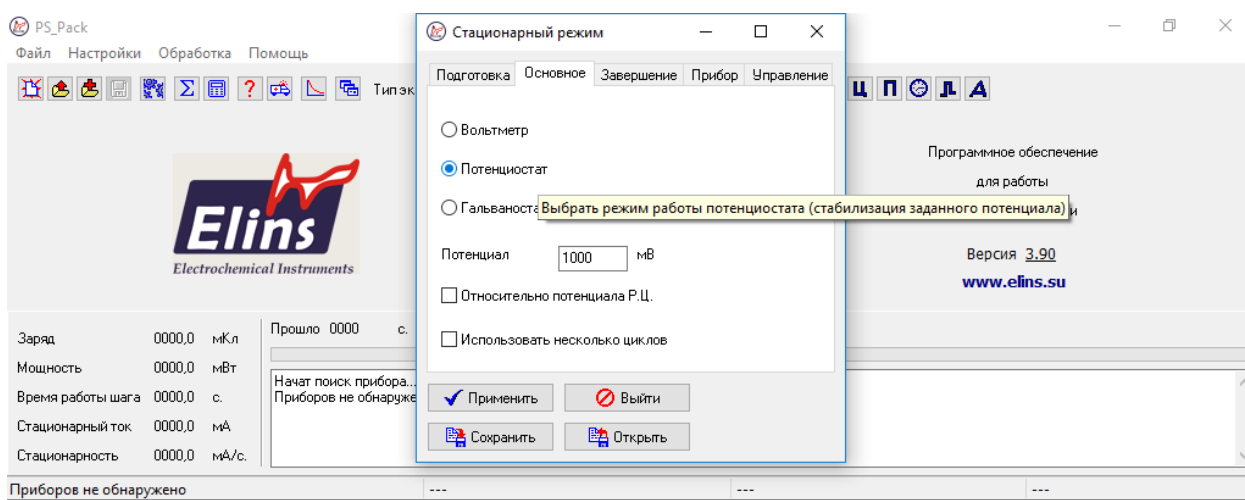
2. Подключиться к потенциостату



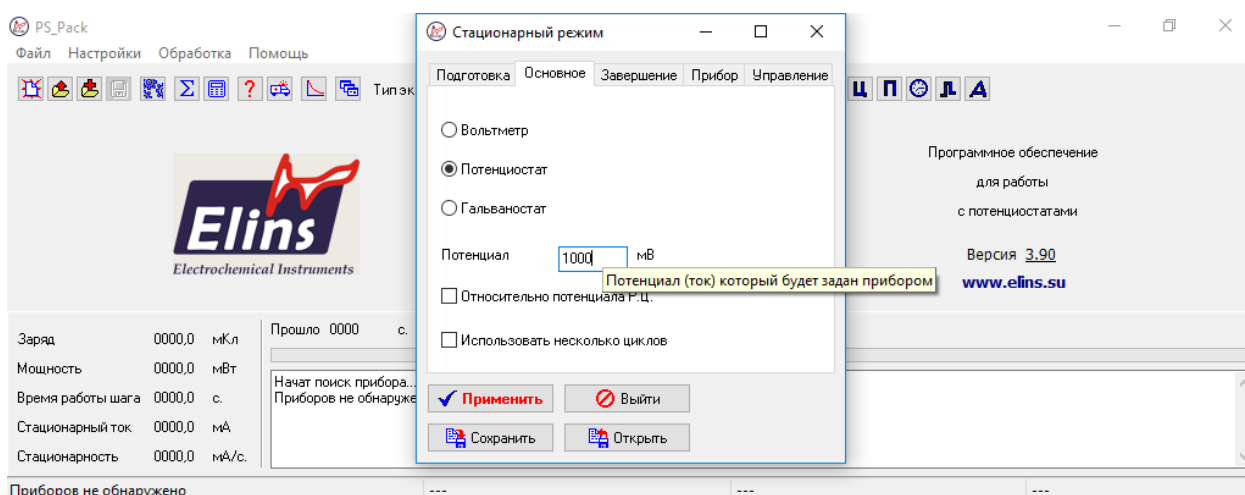
3. Выбрать вкладку стационарные режимы



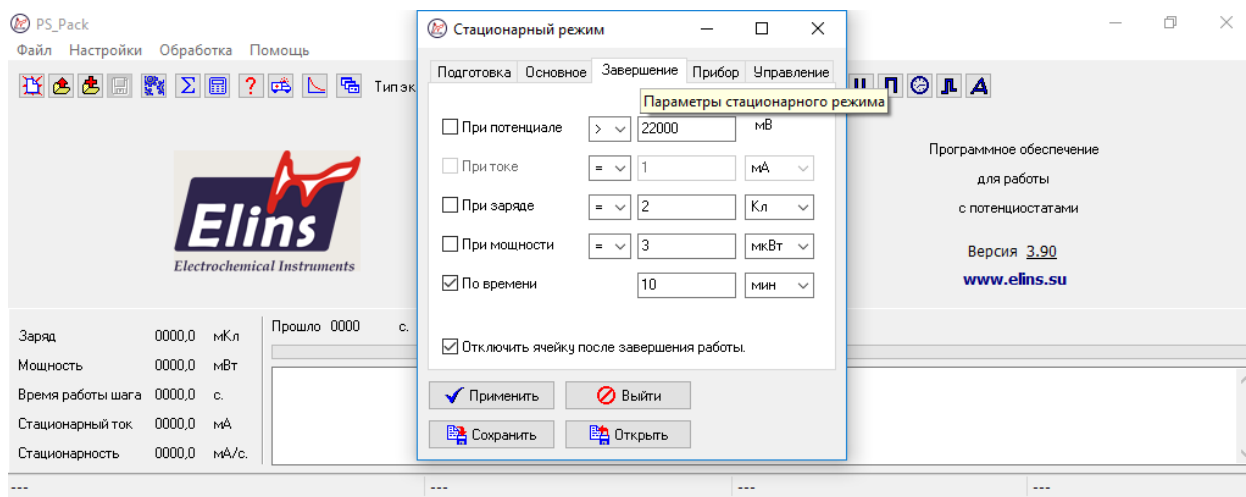
4. Выбрать режим работы потенциостата (потенциостатический)



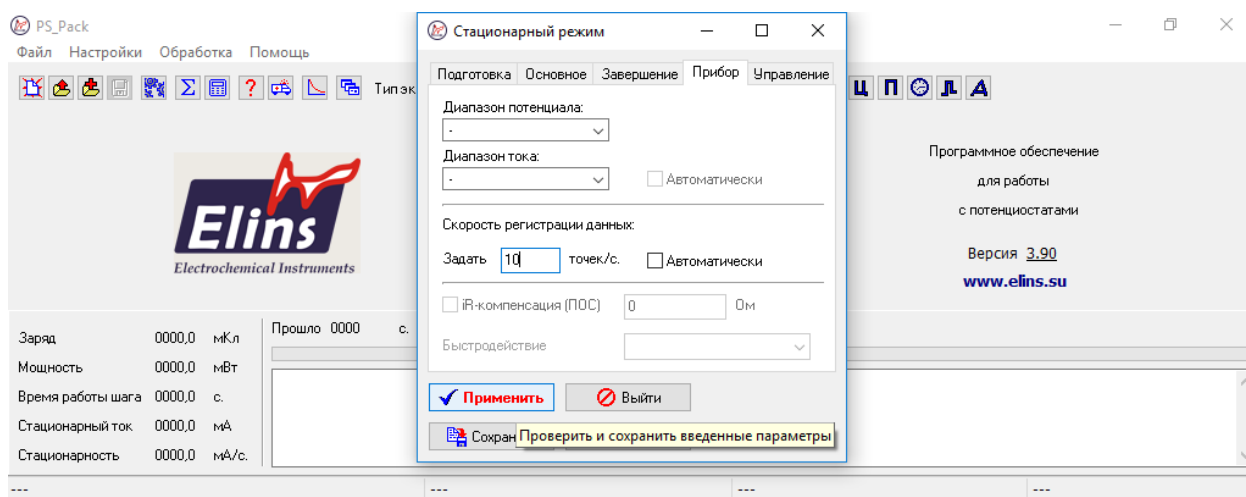
5. Выставить заданный потенциал



6. Во вкладке завершение выставить необходимое время процесса

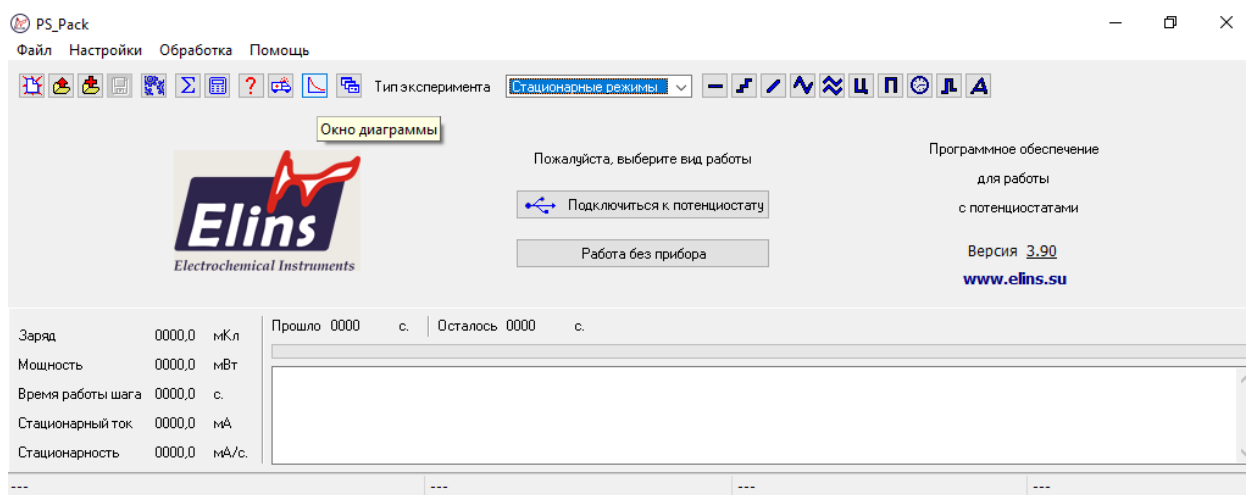


7. При необходимости во вкладке прибор выставить необходимое количество точек

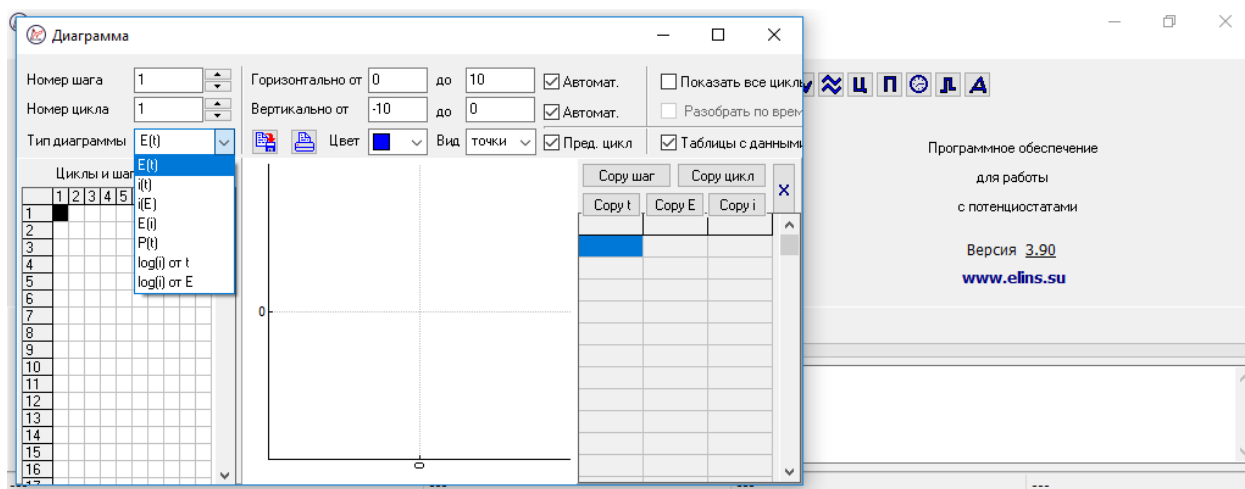


8. Нажать применить

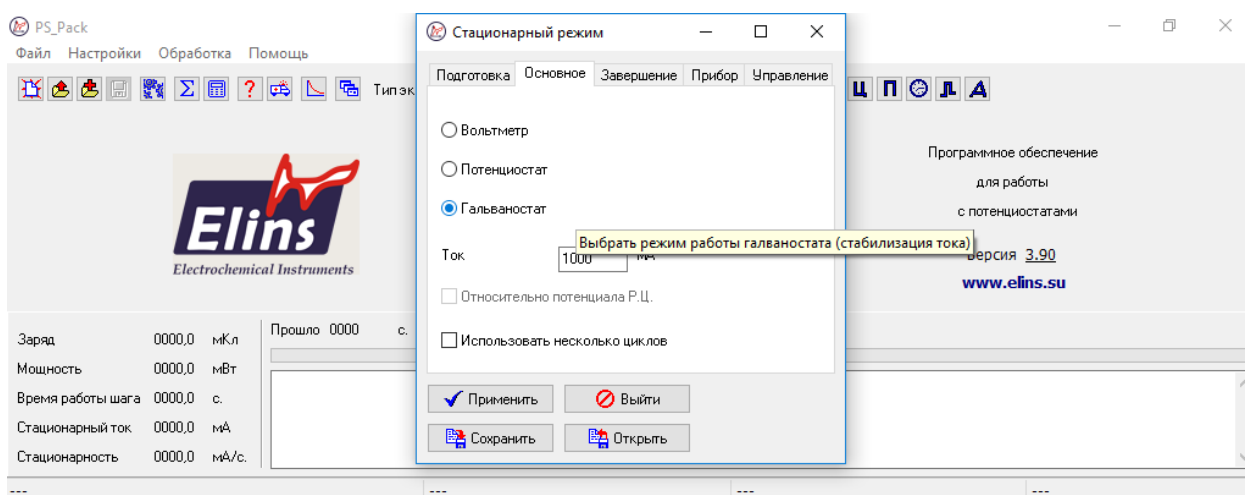
9. Для отображения окна диаграммы нажимаем соответствующую иконку с изображением графика



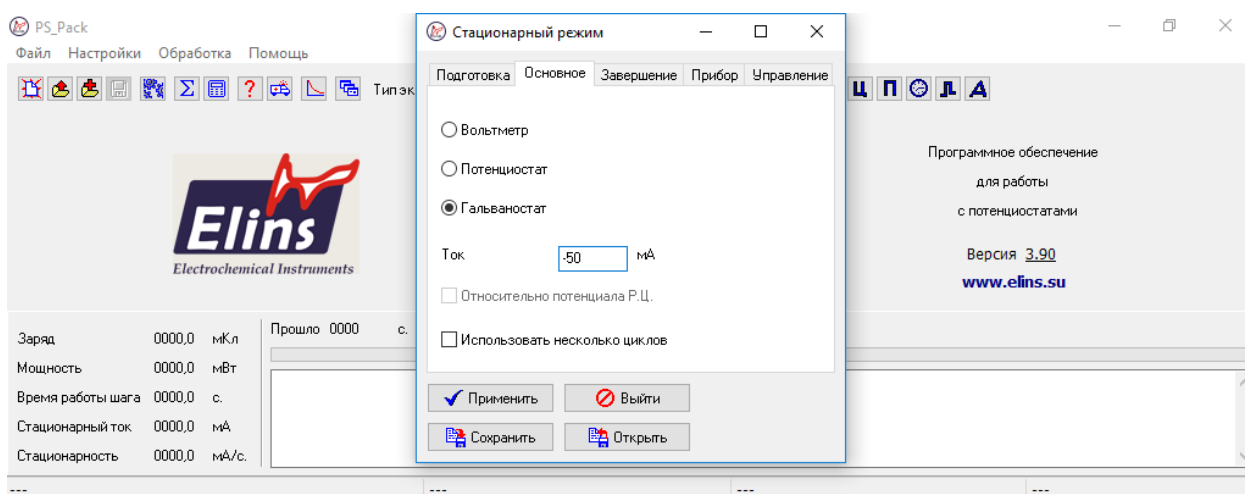
10. При необходимости сменить тип диаграммы и другие параметры диаграммы



При работе в гальваностатическом режиме в пункте 4 выбираем режим гальваностата



А в пункте 5 выставляем заданную величину тока



Все остальные пункты остаются неизменными

3. ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ РАБОЧИХ ЭЛЕКТРОДОВ (КАТОДОВ)

В качестве рабочих используется стальные электроды марки СТ-3.

Размеры электродов указаны на рисунке 6.

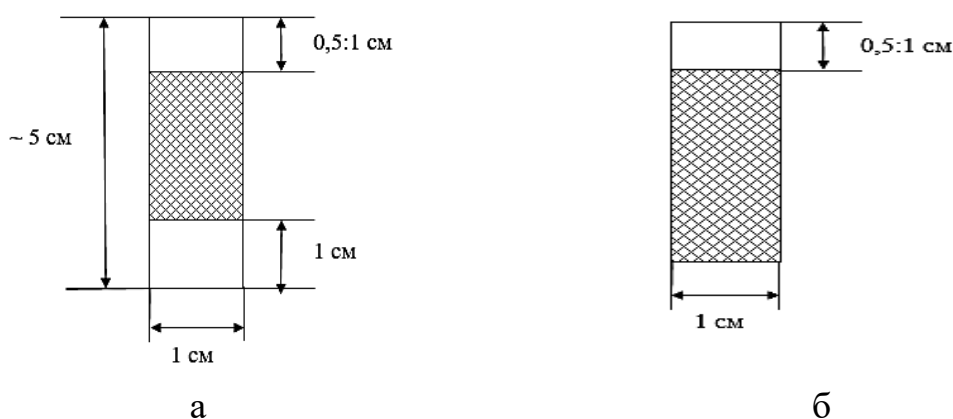


Рис. 6

Нерабочая часть поверхности (на рисунке – заштрихованная часть) изолирована кислотостойким лаком ТУ6 – 21- 090502 – 2- 90.

Рабочая площадь поверхности электродов для электрохимических измерений составляет 1 см^2 . Она подвергается предварительной обработке, состоящей из:

- механической зачистки наждачной бумагой ГОСТ 10054 – 80;
- обезжиривания в органическом растворителе (ацетоне, спирте);
- химического травления в 0,1 М растворе HCl в течении 2 минут.

После каждой операции поверхность стали промывается проточной и дистиллированной водой. Высушенный фильтровальной бумагой обработанный электрод готов к проведению электрохимических измерений.

4. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ПРОВЕДЕНИЮ ЭКСПЕРИМЕНТА.

- 1) Включается потенциостат и компьютер. Устанавливается необходимый режим процесса.

- 2) Собирается установка, состоящая из электрохимической ячейки, рабочего (предварительно подготовленного), вспомогательного электродов и электрода сравнения;
- 3) В электрохимическую ячейку, предварительно тщательно вымытую, заливается электролит ($V_{\text{эл-та}} = 50$ мл); Состав электролита дается преподавателем.
- 4) Измеряется потенциал рабочего электрода в электролите на 1-ой минуте без поляризации (потенциал погружения). Результат измерения заносится в рабочую тетрадь в таблицу 1.

Таблица 1

| Состав р-ра, г/л | Потенциал погружения стального эл-да, В относительно х.с.э. (Еп) | i_k , А/см ² или (Е, В) | Потенциал эл-да после поляризации, В | Описание поверхности электрода |
|------------------|--|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| | | | | |

5. Включается режим поляризации на потенциостате (задается преподавателем в соответствии с вариантом работы). Время поляризации 10-25 минут.
6. После отключения поляризации измеряется потенциал рабочего электрода на 1-й минуте. Результаты заносятся в таблицу 1.
7. Рабочий электрод промывается, сушится фильтровальной бумагой. Проводится визуальный анализ поверхности электрода. Описание заносится в таблицу 1.

После завершения эксперимента проводится обработка и анализ полученных результатов, формулируется вывод.

5. ПОРЯДОК ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

При работе в потенциостатическом режиме:

5.1 Построить зависимость i, t при задаваемых потенциалах. Описать ход кривых во времени в зависимости от величины задаваемого потенциала;

5.2 Начальные участки i, t кривых (до 1 мин) перестроить в координатах i, \sqrt{t} , определить $i(0)$, путем экстраполяции зависимости на ось ординат (i) при $t=0$;

5.3 Перестроить начальные участки i, t кривых (до 1 мин) в координатах $i, 1/\sqrt{t}$, определить наклон кривых $\frac{\Delta i}{\Delta(1/\sqrt{t})}$; рассчитать $C_0\sqrt{D}$ в соответствии с уравнением Котрелла: $C_0\sqrt{D} = \frac{\beta \cdot \sqrt{\pi}}{z \cdot F}$, где

C_0 – концентрация потенциалопределяющих ионов, моль/л

D – коэффициент диффузии

$$\beta = \frac{\Delta i}{\Delta(1/\sqrt{t})}$$

z – число электронов

F – число Фарадея

5.4 Построить зависимость $\ln i(0)$, E , определить угол наклона кривой, рассчитать кажущийся коэффициент переноса $(1-\alpha)$ катодной реакции:

$$\frac{\Delta \ln i(0)}{\Delta E} = \frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{RT}$$

5.5 Восходящий участок i, t кривой (смотри рис.1 участок бв) обработать в координатах $\ln(i/t)$, t^2 ; $\ln(i/t^2)$, t^3 и сделать вывод о механизме зародышеобразования (для одного из потенциалов по указанию преподавателя).

Рассчитанные величины записать в таблице 2.

Таблица 2

| Состав электролита, г/л | Потенциал поляризации, В | $i(0)$, А/см ² | $\frac{\Delta i}{\Delta(1/\sqrt{t})}$, $\frac{A \cdot c^{1/2}}{cm^2}$ | $C_0\sqrt{D}$, моль·см ⁻² ·с ^{-1/2} | (1- α) |
|-------------------------|--------------------------|----------------------------|--|--|----------------|
| | | | | | |
| | | | | | |

5.6 Сделать вывод о влиянии потенциала поляризации на $i(0)$, $C_0\sqrt{D}$.

Охарактеризовать механизм зародышеобразования.

При работе в гальваностатическом режиме :

5'1. построить E,t кривые при задаваемых катодных плотностях тока (i_k). Описать ход кривых во времени в зависимости от i_k ;

5'2. определить перенапряжение кристаллизации ($\eta_{кр}$). Данные занести в таблицу 3

Таблица 3

| Состав электролита, г/л | i_k , А/см ² | $\eta_{кр}$, В | η , В | Описание поверхности электрода |
|-------------------------|---------------------------|-----------------|------------|--------------------------------|
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

5'3. определить перенапряжение процесса (η)

5'4. определить механизм зародышеобразования при электроосаждении металла, построив зависимости $\lg i$, $1/\eta_{кр}$ и $\lg i$, $1/\eta_{кр}^2$;

5'5. Построить зависимость η , $\lg i_k$. Определить константы «а» и «в» уравнения Тафеля.

Варианты лабораторных работ.

Вариант 1. Исследование кинетических параметров процесса электровосстановления Zn на стальном электроде

Состав электролита: $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ – 310 г/л

$Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ – 75 г/л

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ – 30 г/л

1а) гальваностатический режим

$i_k = 30 \cdot 10^{-3}; 35 \cdot 10^{-3}; 40 \cdot 10^{-3}; 45 \cdot 10^{-3}$ А/см²

$t = 25 \pm 2^0$ С, $\tau = 10$ мин

1б) потенциостатический режим

$E = -1,05$ В; $-1,10$ В; $-1,15$ В; $-1,20$ В; $-1,23$ В

$t = 25 \pm 2^0$ С, $\tau = 10$ мин

Вариант 2. Исследование кинетических параметров процесса электровосстановления Ni на стальном электроде

Состав электролита: $NiSO_4 \cdot 7 H_2O$ – 140 г/л

$NiCl_2 \cdot 6 H_2O$ – 70 г/л

$\text{H}_3\text{BO}_3 - 25 \text{ г/л}$

1а) гальваностатический режим

$i_k = 25 \cdot 10^{-3}; 30 \cdot 10^{-3}; 35 \cdot 10^{-3}; 40 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$

$t = 25 \pm 2^0 \text{ С}, \tau = 10 \text{ мин}$

1б) потенциостатический режим

$E = -1,00 \text{ В}; -1,10 \text{ В}; -1,15 \text{ В}; -1,20 \text{ В}; -1,23 \text{ В}$

$t = 25 \pm 2^0 \text{ С}, \tau = 10 \text{ мин.}$

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ

1. Электродная поляризация. Основные стадии электрохимической реакции.
2. Уравнение Тафеля, расчет коэффициентов а и в.
3. Исследование кинетики электродных процессов методом потенциостатического включения.
4. Исследование кинетики электродных процессов методом гальваностатического включения.
5. $\eta_{кр}$, определение $\eta_{кр}$ при гальваностатическом исследовании процесса
6. 2-х и 3-х мерные зародыши
7. Подготовка поверхности электродов к электрохимическим исследованиям

ЛИТЕРАТУРА

1. Физикохимия поверхности: учебник – монография / В.И. Ролдугин – Долгопрудный: Изд Дом «Интеллект», 2008. – 568 с
2. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, Г.А. Цирлина, О.А. Петрий . - М.: Высшая школа, 2001.- 292с.
3. Феттер К. Электрохимическая кинетика / К.Феттер – М.: Химия, 1967.- 856с.
4. <https://www.chem21.info/info/333707/>
5. <https://www.chem21.info/info/854745/>
6. Попова С.С. Методы исследования кинетики электрохимических процессов/ С.С. Попова - Саратов: СПИ, 1991. - 100с.