

О МЕТОДИКЕ ИЗУЧЕНИЯ СКОРОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

А. Т. Ваграмян и З. А. Соловьева

Как уже неоднократно указывалось в литературе [1], изучение кинетики электродных процессов при электроосаждении металлов осложняется рядом обстоятельств, в частности неоднородностью поверхности катода и непрерывным изменением величины растущей поверхности, в результате чего величина поляризации нестабильна во времени. Это обстоятельство очень затрудняет установление точной зависимости между величиной поляризации и плотностью тока ($\eta - i$), а иногда и искажает ее. Однако необходимо отметить, что даже установление точной зависимости $\eta - i$ не вскрывает всей сложности происходящих на электроде процессов.

Для более полного представления о механизме процесса, происходящего на электроде при электроосаждении металла, необходимо также изучать зависимость поляризации от времени при постоянной плотности тока $\eta - t$ и силы тока от времени при постоянном катодном потенциале ($I - t$). Действительно, при постоянной плотности тока в начале электролиза происходит резкое изменение величины поляризации (или соответственно силы тока при постоянном потенциале), что ускользает от внимания исследователей при снятии кривых $\eta - i$, в то время как для понимания механизма электродного процесса это может иметь существенное значение.

При изучении изменения поляризации во времени в случае осаждения серебра и цинка нами было показано влияние неоднородности поверхности на величину поляризации [2]. Так, было показано, что, когда на катоде происходит адсорбция поверхностно-активного вещества, приводящая к увеличению неоднородности поверхности, величина поляризации имеет в начале электролиза особенно высокое значение, которое резко меняется в зависимости от скорости адсорбции поверхностно-активного вещества.

Метод снятия кривых зависимости потенциал — время оправдывается в тех случаях, когда затруднение электрохимической реакции имеет место в начале процесса. Однако в тех случаях, когда электрохимические реакции именно в начале процесса протекают с большой скоростью, метод снятия кривых $I - t$ дает больше возможности для наблюдения за изменением скорости процесса со временем, что будет видно из дальнейшего изложения.

Для наблюдения за изменением скорости электродного процесса в начальный момент электролиза нами был применен метод снятия кривых зависимости силы тока от времени при постоянном катодном потенциале. Измерение силы тока производилось при помощи короткопериодного зеркального гальванометра Г с частотой 100 гц и чувствительностью $1 \cdot 10^{-7}$ А/мм, шунтированного соответствующим сопротивлением Ш. Изменение силы тока во времени автоматически записывалось на фотопленке. Для осуществления постоянства катодного потенциала применялась схема, представленная на рис. 1.

Как видно из схемы, постоянство катодного потенциала поддерживалось, с одной стороны, тем, что подаваемая на электроды разность потенциалов была постоянной, так как ток, идущий через R_1 и R_2 , много больше, чем ток, идущий через электролитическую ячейку; с другой стороны, применением очень большой поверхности анода по

сравнению с катодной поверхностью ($S_a = 4 \text{ см}^2$ и $S_k = 0,002 \text{ см}^2$), так что анодная поляризация практически сводилась к нулю*.

Кроме того, были приняты меры к тому, чтобы падение напряжения в электролите было сведено к минимуму за счет уменьшения расстояния между анодом и катодом.

Таким образом, практически можно считать, что накладываемая разность потенциалов равна катодному потенциалу. Аналогичный метод был применен Кольшуттером и Торричелли для изучения скорости роста монокристаллов серебра [4], а также С. В. Горбачевым и его школой при изучении процессов электрокристаллизации металлов [5].

Для наглядности выражения особенностей методов изучения изменения поляризации со временем при постоянной плотности тока и изменения силы тока во времени при постоянном катодном потенциале рассмотрим процесс электроосаждения цинка из различных растворов, изученного обоими методами.

На рис. 2 представлена кривая изменения поляризации, полученная при электроосаждении цинка из раствора $2N \text{ ZnSO}_4$ при плотности тока $i_k = \text{mA/cm}^2$ и при 25°C [2].

Кривые a и a' соответствуют стационарному потенциалу цинка в данном растворе, кривые b' и b — изменению перенапряжения со временем при первом включении тока и после перерыва тока $\tau = 15$ сек. Как видно из кривых, поляризация вначале имеет высокое значение по сравнению с установившимся. При небольшом перерыве тока ($\tau = 15$ сек.) величина поляризации существенно не меняется.

На фотоплёнке, приведенной на рис. 3, представлена кривая изменения силы тока со временем при постоянном катодном потенциале, полученная в том же растворе при разности потенциалов на электродах $E = 20 \text{ mV}$. Из кривых видно, что сила тока плавно растёт во времени и почти не меняется после небольшого перерыва тока.

Сопоставляя кривые $\eta - t$ и $I - t$, можно отметить полное их соответствие друг другу, т. е. уменьшению поляризации во времени в случае кривых $\eta - t$ соответствует увеличение силы тока. Как уже указывалось [1], это изменение поляризации или силы тока обусловлено изменением активной растущей поверхности в процессе электролиза.

Рассмотрим изменение кривых $\eta - t$ и $I - t$ для случая электроосаждения цинка из цинкатного раствора, содержащего $\text{Zn} - 0,5 N$ и $\text{KOH}_{\text{общ}} - 4,5 N$. На рис. 4 приведены кривые $\eta - t$, полученные при плотности тока $i_k = 20 \text{ mA/cm}^2$ и при 25°C . Участки a , a' , a'' соответствуют потенциалу цинкового электрода без наложения тока, а участки b , b' , b'' — изменению перенапряжения со временем для первоначального включения тока (b), после перерыва тока на $\tau = 2$ сек. b' и после $\tau = 15$ сек. b'' .

* Аналогичный метод был предложен Нернстом и Глазером для определения электродного потенциала [3].

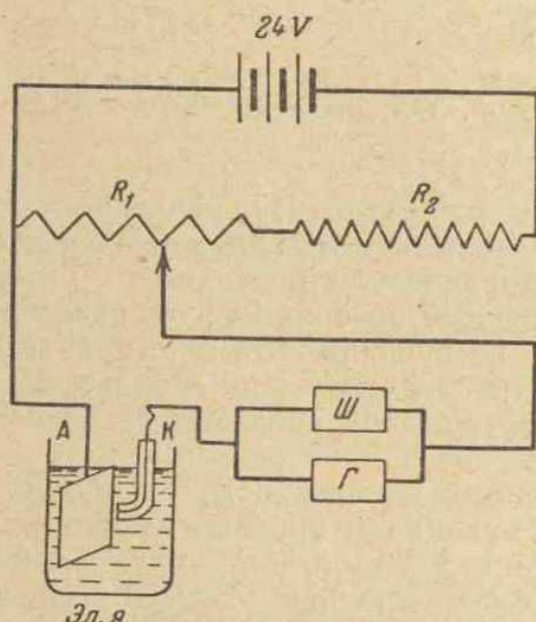


Рис. 1. Схема для измерения силы тока при постоянном катодном потенциале: R_1 и R_2 — сопротивления, равные соответственно 1,4 и 30 Ω ; Эл. я. — электролитическая ячейка; Г — зеркальный, короткопериодный гальванометр чувствительностью $1 \cdot 10^{-7} \text{ A/mm}$; Ш — шунт 2,9 Ω

На рис. 5 приведены кривые $I-t$ для того же раствора при $E = -4$ мВ. Отдельные участки соответствуют тем же условиям снятия, что и на рис. 4.

Как видно из рис. 4 и 5, плавному возрастанию поляризации на кривых $\eta-t$ соответствует аналогичное падение силы тока кривых $I-t$. Характер кривых $\eta-t$ и $I-t$ подтверждает наличие концентрационной

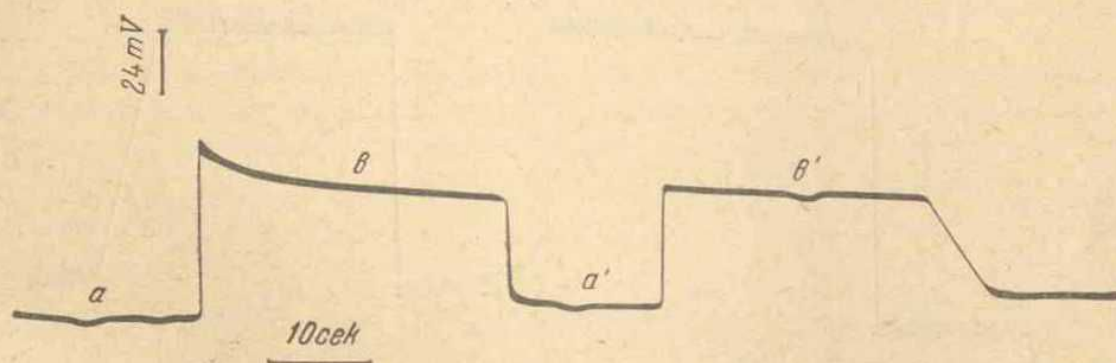


Рис. 2. Изменение поляризации цинкового электрода со временем в растворе $2N$ $ZnSO_4$ при постоянной плотности тока $i_k = 20$ мА/см² и при $25^\circ C$

поляризации как основной для цинкатных растворов, как было доказано в работе Н. Т. Кудрявцева [6].

Следует также отметить, что кривые аналогичного характера $\eta-t$ и $I-t$ получаются и в случае электроосаждения цинка из цианистых растворов.

При сопоставлении кривых рис. 2 и 3, 4 и 5 видно, что характер кривых $\eta-t$ и $I-t$ совершенно различен для сернокислых и цинкатных растворов, что обусловлено различной природой поляризации. Необходимо отметить, что это различие наглядно видно для начального участка кривых как $\eta-t$, так и $I-t$, в то время как на кривых зависимости поляризации от плотности тока $\eta-i$ такого характерного различия для указанных растворов не наблюдается (рис. 6).

Из изложенного видно, что в случае электроосаждения цинка можно с одинаковым успехом применять методы $\eta-t$ и $I-t$ для изучения электродных процессов, поскольку процесс, вызывающий изменение силы тока или поляризации, происходит сравнительно медленно (изменение концентрации ионов в приэлектродном слое или изменение активной поверхности).

В тех случаях, когда скорость электрохимической реакции велика вначале и очень быстро падает в процессе электролиза, метод снятия кривых $\eta-t$ не дает представления о первоначальной скорости процесса. В этих случаях более полное представление о кинетике электродного процесса можно получить при снятии кривых $I-t$. Действительно, преимущество метода $I-t$ наглядно видно при изучении электроосаждения металлов железной группы, а также хрома.

На рис. 7 представлена кривая изменения поляризации во времени при осаждении кобальта из раствора $CoCl_2$, подкисленного соляной кислотой до $pH = 1,0$, снятая при плотности тока $i_k = 10$ мА/см² и при $25^\circ C$ (по сравнению с водородным электродом). Как видно из кривой, поляризация довольно быстро достигает стабильного значения. Форма кривой $\eta-t$ не дает представления о начальной скорости осаждения

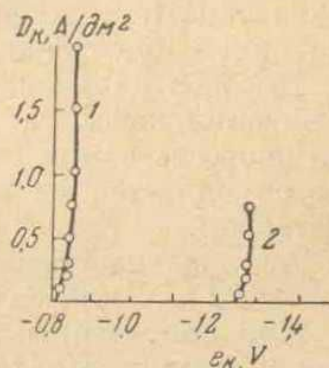


Рис. 6. Поляризационные кривые для случая электроосаждения цинка: 1 — из сернокислого и 2 — из цинкатного растворов при комнатной температуре, снятые обычным компенсационным методом Н. Т. Кудрявцевым

кобальта. Снятая в тех же условиях электролиза кривая $I-t$ при $E = 400$ мВ (рис. 8) резко отличается высоким значением тока в начальный момент. Эта высокая скорость осаждения кобальта в начале электролиза не может быть объяснена концентрационной поляризацией*, так как на электроде, погруженном в электролит до включения тока, максимум тока не наблюдается. Однако при вынимании, промывании электрода и вы-

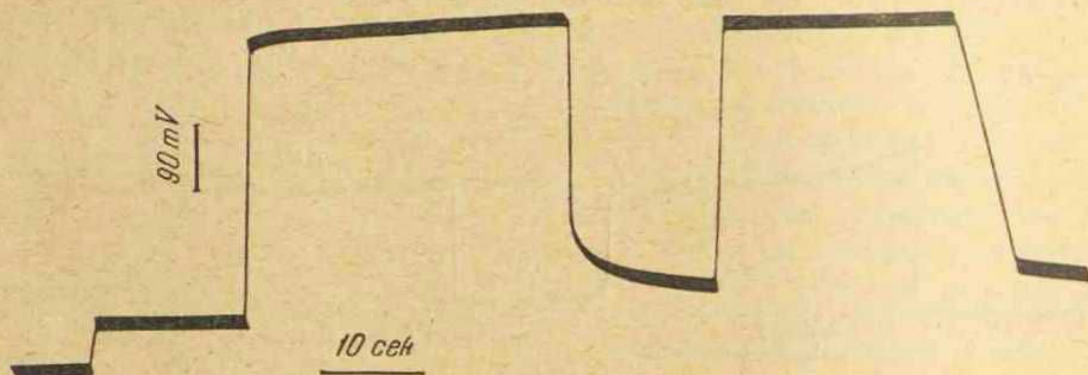


Рис. 7. Изменение поляризации кобальтового электрода со временем в растворе 1 N CoCl_2 , подкисленного соляной кислотой до $\text{pH} = 1,0$ при плотности тока $i_k = 10 \text{ mA/cm}^2$ (25°C)

сушивании его (без окисления) максимум тока вновь появляется, если электрод погружается в момент включения тока.

Кроме того, форма кривой $I-t$ существенно отличается характером спада тока от кривой $I-t$ для случая концентрационной поляризации, что видно при сравнении рис. 5 и 8.

Высокое начальное значение тока, наблюдаемое для случая электроосаждения кобальта при постоянном катодном потенциале показывает, что скорость самой электрохимической реакции достаточна велика и быстро замедляется в результате взаимодействия поверхности электрода с раствором.

Аналогичный характер с высоким начальным значением тока имеют кривые $I-t$ для случая электроосаждения хрома.

При приведенных данных можно видеть, что действительно скорость электрохимических процессов не является стабильной во времени величиной. Это обстоятельство не учитывается при снятии кривых зависимости поляризации от плотности тока обычным компенсационным методом. Очевидно, что в зависимости от скорости снятия кривой может меняться не только наклон кривой $\eta-i$, но и характер изменения поляризации от плотности тока. Естественно, что представления о механизме электродного процесса, развиваемые на основании формы и наклона снятых таким образом кривых $\eta-i$, являются формальными и не могут отражать истинного механизма протекающих на электроде электрохимических реакций.

Из всего вышеизложенного вытекает, что вообще изучение зависимости поляризации от плотности тока не дает полного представления о совокупности всех протекающих на электроде процессов. Более полное понимание механизма процессов, происходящих на электроде при электроосаждении металлов, можно получить комплексным изучением зависимости $I-t$, $\eta-t$ и $\eta-i$.

Изучение зависимости поляризации электрода от плотности тока без учета изменений их во времени приводит к получению неточных результатов, а следовательно, к неполному и часто неправильному представлению о характере процесса.

* Очевидно, высокий первоначальный ток нельзя объяснить и зарядением двойного электрического слоя, поскольку поверхность катода очень мала ($0,002 \text{ см}$), а ток на несколько порядков выше тока заряжения.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при исследовании электроосаждения металлов изучение зависимости поляризации от плотности тока не дает полного представления о механизме электродного процесса.

2. Показано, что более полное представление о скорости электрохимической реакции можно получить на основании комплексного изучения зависимостей $\eta - i$, $\eta - t$ и $I - t$.

3. Изучением зависимости силы тока от времени при постоянном потенциале обнаружена высокая скорость электрохимической реакции в начале процесса электроосаждения кобальта и хрома.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
27.XII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Ваграмян, Электроосажд. металлов, Изд-во АН СССР, 1950.
2. А. Т. Ваграмян и З. А. Соловьева, Журн. физ. химии, 24, 1252, 1951.
3. W. Nernst u. L. Glaser, Zs. Elektrochem., 12, 33, 1893.
4. Kohlschütter u. Torricelli, Zs. Elektrochem., 38, 315, 1932.
5. С. В. Горбачев и Е. П. Старостенко, Журн. физ. химии, 26, 624, 787, 802, 1952. С. В. Горбачев и А. В. Измайлов, Журн. физ. химии, 25, 1384, 1951. А. В. Измайлов и С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 26, 399, 296, 1952. С. В. Горбачев и Н. П. Жук, Журн. физ. химии, 25, 841, 1951.
6. Н. Т. Кудрявцев, Журн. физ. химии, 26, 849, 1952.