

УДК 541.135.6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. ТРОФИМЕНКО, Ю. М. ЛОШКАРЕВ, В. С. КОВАЛЕНКО

О РАЗДЕЛЕНИИ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ПЕРЕХОДА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ФАЗООБРАЗОВАНИИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкин 9 I 1976)

Электролитическое образование кристаллических зародышей всегда сопряжено с реакцией перехода электронов (стадия разряда — ионизации), которая вносит определенный вклад в измеряемое общее перенапряжение η электродного процесса. В области больших плотностей тока, а также при выделении металлов с низкими значениями тока обмена i_0 перенапряжение перехода может существенно превышать ожидаемое значение перенапряжения кристаллизации η_k ⁽¹⁾. В таких случаях анализ кристаллизационных стадий электродного процесса возможен лишь после предварительного выделения величины перенапряжения перехода η_n . Однако характер суммирования η_n и η_k не является очевидным: К. Феттер считает перенапряжения аддитивными ⁽²⁾, тогда как Е. Будевски подчеркивает неаддитивность η_n и η_k и полагает, что разделение η на отдельные виды перенапряжений невозможно ⁽³⁾. В связи с этим представляло интерес экспериментально проверить обе точки зрения.

В качестве объекта исследования был избран процесс образования зародышей меди на платиновом и графитовых электродах в гальваностатическом режиме. Измерения выполнены в растворе, содержащем 1 M H₂SO₄ и 0,8 M CuSO₄, при 25±0,2° С. Гальваностатические φ, t -кривые регистрировались относительно медного электрода сравнения осциллографом С1-19Б или потенциометром ПДП 4-002 в условиях равновесия Cu+Cu²⁺⇌Cu⁺ в объеме электролита. Экспериментальные значения потенциала катода φ корректировались на омическое падение потенциала в электролите. Использовались следующие катоды: платиновый поликристаллический (поверхность $S=1,4$ см²), пирографитовый изотропный ($S=1,65$ см²), пирографитовый анизотропный с хорошо выраженной ориентацией базисной плоскости перпендикулярно поверхности электрода ($S=1,65$ см²). Воспроизводимость состояния поверхности катода (подложки) достигалась постоянством программы его подготовки. В работе приведены средние данные 8—10 параллельных измерений.

В интервале токов 0,15—60 ма были получены характерные для электролитического образования зародышей φ, t -кривые, на которых максимальные значения η_τ соответствуют времени образования зародышей $t=\tau$. Некоторые примеры таких зависимостей показаны на рис. 1. В соответствии с ⁽⁴⁾, возникающее перенапряжение $\eta_{k(\tau)}$ определяется перенасыщением по адатомам металла:

$$\eta_{k(\tau)} = -(RT/nF) \cdot \ln (C_\tau/C_0), \quad (1)$$

C_τ и C_0 — концентрация адатомов на поверхности электрода в момент t и при равновесном потенциале. Из выражения (1) следует ⁽⁵⁾ формула

$$C_\tau/C_0 = [1 + (\partial\eta_{k(t)}/\partial t)_{t=0} nF\tau/RT], \quad (2)$$

позволяющая рассчитать пересыщение в системе и таким образом экспериментально проверить, насколько значение η_{τ} соответствует величине перенапряжения кристаллизации $\eta_{k(\tau)}$. Как видно из рис. 2, общее перенапряжение при образовании зародышей меди на разных подложках удовлетворительно описывается уравнением (1) лишь в области малых η_{τ} ($i < 1$ ма), тогда как более высокие значения η_{τ} ($i > 1$ ма) существенно превышают ожидаемые в соответствии с рассчитанными пересыщениями величины $\eta_{k(\tau)}$. При увеличении тока разность $\Delta\eta_{\tau} = \eta_{\tau} - \eta_{k(\tau)}$ возрастает (рис. 3).

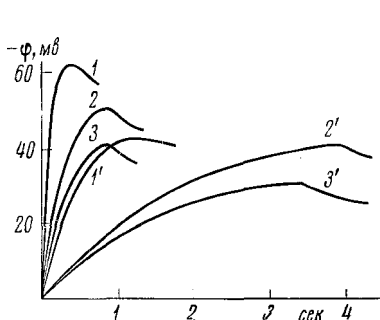


Рис. 1

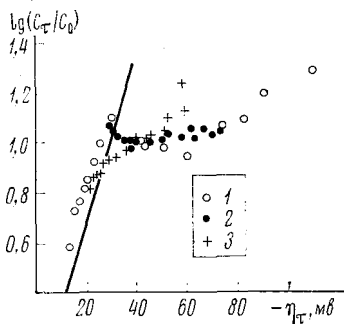


Рис. 2

Рис. 1. Характерные ϕ , t -кривые образования зародышей меди на платиновом (1, 1'), изотропном пирографитовом (2, 2') и анизотропном пирографитовом (3, 3') электродах для разных значений тока. 1, 2, 3 — 4 ма; 1', 2', 3' — 1 ма

Рис. 2. К анализу соответствия значений общего перенапряжения уравнению (1); прямая — теоретическая зависимость. Электроды: 1 — платиновый, 2 — изотропный пирографитовый, 3 — анизотропный пирографитовый.

Если предположить, следуя ⁽²⁾, что $\eta_{k(\tau)}$ и $\eta_{n(\tau)}$ суммируются в процессе образования зародышей, то величины $\Delta\eta_{\tau}$ можно отнести полностью к перенапряжениям перехода *, т. е. считать $\Delta\eta_{\tau} = \eta_{n(\tau)}$. В этом случае функция $\Delta\eta_{\tau} = f(i)$ должна описываться уравнением ⁽²⁾

$$i = i_0 (C_{\tau}/C_0)^{\alpha} [\exp(-\alpha n F \eta_{n(\tau)}/RT) - \exp(\beta n F \eta_{n(\tau)}/RT)], \quad (3)$$

которое отличается от основного уравнения теории перенапряжения перехода

$$i = i_0 [\exp(-\alpha n F \eta_{n}/RT) - \exp(\beta n F \eta_{n}/RT)].$$

Здесь α и β — коэффициенты перехода соответственно в катодном и анодном процессах. В общем случае пересыщение зависит от тока и величина $i_0' = i_0 (C_{\tau}/C_0)^{\alpha}$ является переменной, что не позволяет линеаризовать уравнение (3) и в конечном итоге выяснить природу $\Delta\eta_{\tau}$. Однако, как следует из рис. 3, имеется область i , в которой на исследованных подложках достигаются пересыщения (перенапряжения $\eta_{k(\tau)}$), близкие к некоторым предельным величинам. Последнее дает возможность проверить соответствие экспериментальной зависимости $\Delta\eta_{\tau} = f(i)$ уравнению (3), представив его в координатах Аллена — Хиклинга ⁽⁶⁾.

Результаты проведенного анализа (рис. 4) свидетельствуют о хорошем соответствии $\Delta\eta_{\tau}$ уравнению (3), т. е. можно утверждать, что величины $\Delta\eta_{\tau}$ действительно являются перенапряжениями перехода, реализующимися на чужеродных подложках в условиях существования определенных перенасыщений по адатомам меди.

* В исследуемой системе другие виды перенапряжений для указанной области i не должны возникать.

Обращают на себя внимание различия в ходе кинетических кривых, отражающих реакцию перехода при восстановлении ионов меди до адатомов на платиновой, медной и графитовых подложках. По-видимому, определенное значение здесь имеет специфическое взаимодействие между адатомами меди и кристаллической решеткой электрода аналогично проявлению подобного влияния при выделении водорода на металлах с различной энергией адсорбции. Характер взаимодействия адатомов с подложкой изменяется в зависимости от природы последней. Так, можно предполагать, что адатомы меди образуют с платиновым электродом твердые растворы замещения ⁽⁷⁾, а графитовыми — слоистые соединения, подобные соединениям включения ⁽⁸⁾. Подтверждением могут быть полученные нами данные о значительном росте концентрации адатомов меди C_0 от

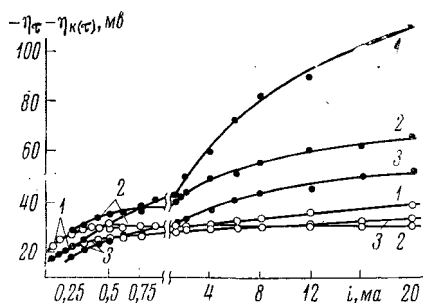


Рис. 3

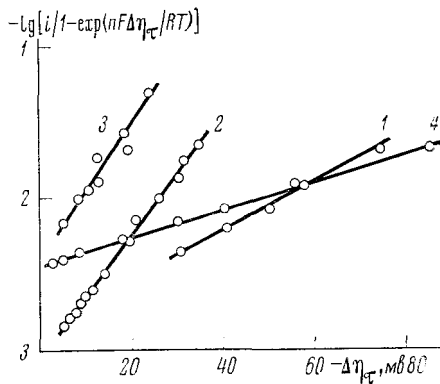


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость общего перенапряжения η_τ (темные точки) и перенапряжения кристаллизации $\eta_{\kappa(\tau)}$ (светлые точки) от тока при образовании зародышей меди на платиновом (1), изотропном пирографитовом (2) и анизотропном пирографитовом (3) электродах

Рис. 4. Зависимость $\Delta\eta_\tau$ от тока в координатах Аллена — Хиклинга. Электроды: 1 — платиновый, 2 — изотропный пирографитовый, 3 — анизотропный пирографитовый, 4 — медный

$(1,5-5,5) \cdot 10^{-10}$ до $(100-160) \cdot 10^{-10}$ г-ат/см² (в зависимости от природы подложки и величины i) при $i < 1$ ма. При уменьшении тока благодаря росту времени τ диффузионные стадии процессов образования сплавов или слоистых соединений успевают реализоваться, что и приводит к росту C_0 .

Особо следует отметить, что перенапряжение перехода при формировании зародышей на чужеродной подложке возникает в отсутствие термодинамически устойчивой фазы выделяемого металла. Вследствие этого существенное влияние на реакцию перехода оказывает пересыщение, рост которого в соответствии с уравнением (3) приводит к уменьшению η_n до $\eta_{n(\tau)}$ при том же значении i ⁽¹⁾.

Попытка анализа задачи разделения η_n и η_κ ранее предпринималась в работе ⁽¹⁾. Основываясь на ⁽²⁾, автор исходит из аддитивного сложения перенапряжений при фазообразовании, но допускает ошибку, считая токи обмена i_0 и i_0' равными, в результате чего делает неверный вывод об уменьшении $\eta_{\kappa(\tau)}$ при росте тока. На самом деле при увеличении тока $\eta_{\kappa(\tau)}$ независимо от природы подложки стремится к предельному значению или достигает его (рис. 3). Такой же характер зависимости $\eta_{\kappa(\tau)}$ от i наблю-

дается и для других металлов (⁵, ⁹, ¹⁰) в условиях (малые i), исключаящих возникновение при фазообразовании сколько-нибудь значительных перенапряжений перехода.

Из изложенного следует, что нет оснований считать перенапряжения перехода и кристаллизации неаддитивными, а их разделение невозможным.

Днепропетровский государственный университет
им. 300-летия воссоединения Украины с Россией

Поступило
9 I 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ V. Klapka, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., v. 35, 899 (1970). ² К. Феттер, Электрохимическая кинетика. М., «Химия», 1967. ³ Е. Будевски, Тр. III Междунаро. конгресса по коррозии металлов, М., «Мир», т. 3, 1968, стр. 272. ⁴ T. Erdey-Gruz, M. Volmer, Zs. phys. Chem., B. 157A, 165 (1931). ⁵ И. Гуцов, Изв. Ин-та физикохимии БАН, т. 4, 69 (1964). ⁶ P. L. Allen, A. Hickling, Trans. Farad. Soc., v. 53, 1626 (1957). ⁷ М. Хансен, К. Андерю, Структуры двойных сплавов, М., Металлургиздат, т. 1, 1962. ⁸ А. Уббеллоде, Ф. Льюис, Графит и его кристаллические соединения, М., «Мир», 1965. ⁹ V. Klapka, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., v. 34, 1131 (1969). ¹⁰ V. Klapka, *ibid.*, v. 36, 1181 (1971).