

ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ТОКА С ОБРАТНЫМ ИМПУЛЬСОМ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФОРМООБРАЗОВАНИЯ*

*Технологическая научно-исследовательская лаборатория
по очистке сточных вод и получению покрытий,
ул. Некулче, 10, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

При электрохимическом осаждении металлических покрытий и растворении поверхностей, например, деталей машин и инструмента, происходит рост кристаллов металлов или ионизация их атомов по различным механизмам, исследование которых включает в себя оценку атомных, структурных и энергетических факторов, позволяющих формировать будущие технологические свойства обрабатываемой поверхности.

Как показали исследования, при восстановлении деталей машин железением можно чисто электрическим путем создавать определенные условия для зарождения (рис. 1,а), роста кристаллов (рис. 1,б) и получать покрытия требуемой структуры от волокнистого до слоистого строения (рис. 1,в) и заданных физико-механических свойствах.



Рис.1. Микрофотографии поверхностей электродов при зарождении (а) и росте кристаллов железа (б), а также поперечного среза покрытия (в), полученного с использованием периодического тока двух фаз с обратным импульсом при амплитудной плотности тока прямого импульса $D_k = 30 \text{ A/дм}^2$ и ступенчатом увеличении плотности тока обратного импульса в течение одного часа от $0,1 D_k$ до $0,7 D_k$ в 1 н. растворе FeSO_4 при $T=298 \text{ K}$

Выбор желаемых условий электроосаждения покрытий неразрывно связан с исследованием кинетики быстрых процессов, протекающих в системе электрод–электролит, и получением количественных характеристик процесса. Некоторые показатели оказалось возможным получить дополнительно при быстром разрыве цепи поляризующего периодического тока во время следования прямого и обратного импульсов и использовании стандартного временного масштаба.

Для разнообразия условий протекания электродных процессов при исследованиях применялись известные и вновь разработанные нами формы кривых изменений во времени периодического тока с обратным импульсом, полученные путем преобразования тока одной, двух и трех фаз (рис. 2) промышленной частоты; для быстрого разрыва электрической цепи применялось специально разработанное тириatronное реле [1]. Время протекания процесса фиксировалось с точностью $\pm 0,001 \text{ с}$ в результате того, что интервал времени протекания одной полусинусоиды делился на 10 равных частей. Составы растворов и другие условия аналогичны изложенным в работе [2].

* Доклад на заседании Международной школы-семинара по прикладной электрохимии и электрическим методом обработки материалов “Петровские чтения” 24 июня 2002 г.

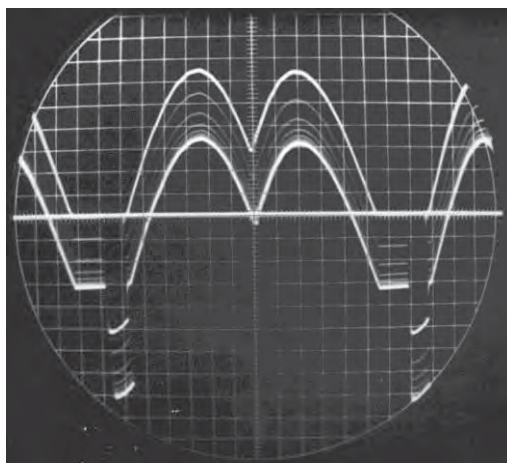


Рис. 2. Оциллограмма кривой изменения во времени периодического тока трех фаз регулируемого по амплитуде и длительности протекания обратного импульса

Экспериментальные исследования показали, что после быстрого разрыва внешней электрической цепи во время следования прямого и обратного импульсов независимо от формы кривой поляризующего тока потенциалы электрода с течением времени смещаются в противоположенных направлениях (рис. 3), часто до слияния в одну линию.

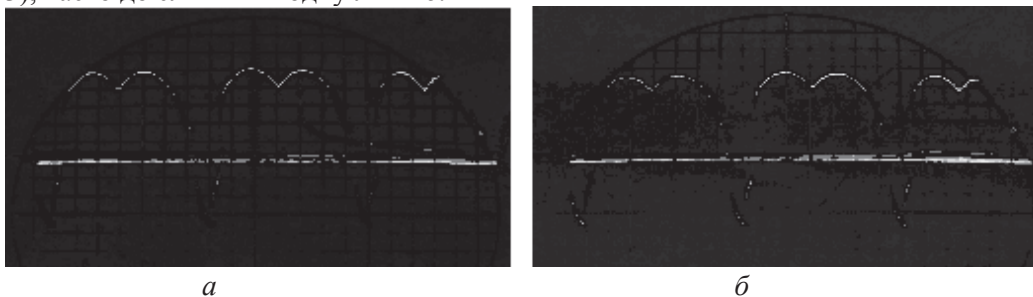


Рис. 3. Оциллограммы изменения потенциалов железного электрода после разрыва поляризующей электрической цепи во время следования прямого (а) и обратного (б) импульсов в 1 н. растворе H_2SO_4 при $T = 298 K$

Эффект встречного смещения кривых изменения потенциалов в исследованных условиях свидетельствует о присутствии в зоне реакций зарядов (ϵ) разных знаков, о полной перезарядке емкостей поверхностей раздела электрод–раствор в течение каждого периода тока (при частоте 50 Гц), что подтверждается изменением знака заряда от $\epsilon > 0$ к $\epsilon < 0$ или, наоборот, при переходе потенциала через определенный уровень.

Величина потенциала, при которой происходит встреча кривых $\varphi - t$, потенциал–время, следующих от прямого и обратного импульсов, соответствует потенциалу обращения или нулевого заряда поверхности электрода ($\varphi_{\epsilon=0}$) в любой шкале отсчета [2]. Таким образом, показано, что знак заряда и величина заряда емкости д.э.с. и псевдоемкости зависят от направления и величины отклонения потенциала электрода (φ) от нулевой точки (т.н.з.) в чистом растворе или от потенциала нулевого заряда поверхности электрода ($\varphi_{\epsilon=0}$) в растворе, содержащем, например, поверхностно-активные вещества.

Величина заряда поверхности электрода, с одной стороны, численно равна площади под C, φ – кривой; в интервале между $\varphi_{\epsilon=0}$ и φ_k она может быть определена из известной зависимости [3]:

$$\epsilon = \int_{\varphi=0}^{\varphi_k} C \cdot d\varphi, \quad (1)$$

с другой стороны, этот заряд двойного электрического слоя (д.э.с.) также можно оценить, используя известный закон изменения, например, синусоидального тока одной фазы $i = I_m \sin \omega t$ и заряда $d\epsilon = idt$ с течением времени t . В результате получаем зависимость:

$$\epsilon = I_m \int_{\omega t_1}^{\omega t_2} \sin \omega t \cdot dt. \quad (2)$$

Приравнивая правые части уравнений (1) и (2), находим выражения:

$$C = \frac{I_m \int_{\omega t_1}^{\omega t_2} \sin \omega t \cdot dt}{\varphi_k - \varphi_{\varepsilon=0}}, \quad (3)$$

где C – емкость поверхности раздела металл–раствор; I_m – амплитудное значение поляризующего тока; ω – частота использованного тока; t – текущее время; $\varphi_k - \varphi_{\varepsilon=0}$ – потенциал, отсчитанный от потенциала нулевого заряда; φ_k – конечное значение электродного потенциала, принятое с учетом сдвига фаз между током и напряжением ($\approx 45^\circ$); t_1 и t_2 – начальное и конечное время заряжения системы электрод–электролит (при $D \leq t_1 \leq t_2 \leq T$).

Как следует из [3], величины интегральной (C_u) и дифференциальной (C_d) емкостей в точке нулевого заряда должны быть равны между собой, то есть $C_u = C_d$, однако их численное значение остается неизвестным. К тому же принятое в литературе разделение емкостей, как показал П. Делахей [4, 5] является условным.

При периодическом окислении и восстановлении электрода происходит предварительная анодная или катодная подготовка, чем создается воспроизводимое состояние его поверхности. В этих условиях различие размеров диполей раствора и металла, участвующих в процессе заряжения емкости двойного электрического слоя ($C_{д.э.с.}$), приводит к тому, что даже при прочих равных условиях (равных потенциалах) величина емкости электрода в катодном процессе (C_k) не может быть равна величине емкости, образованной при анодном процессе (C_a).

Согласно сложившимся представлениям, уменьшение заряда д.э.с. электрода до нулевого значения ($\varepsilon = 0$) (как со стороны области отрицательных, так и положительных зарядов) приводит к установлению чисто электростатического взаимодействия поверхности электрода и раствора, свидетельствующего о приближении к потенциалу нулевого заряда $\varphi_{\varepsilon=0}$ и образовании у поверхности нулевого раствора. Принято считать, что в нулевой точке одна из составляющих потенциала, связанная с током обмена, равна нулю. Составляющая, возникающая за счет ориентации диполей металла и раствора, не равна 0 и ее появление, согласно А. Антропову, Дж. Бокрису и др., обязано различию между электрическими центрами тяжести ионов и электронов в поверхностном слое [6, 7].

Результаты исследований показывают, что по мере смещения потенциала электрода в электроотрицательную сторону относительно стационарного потенциала протекает десорбция анионов с поверхности, например, железного электрода, и происходит уменьшение его положительного (относительно $\varphi_{\varepsilon=0}$) заряда.

Как следует из экспериментальной шкалы распределения потенциалов (рис. 4), при этом могут продолжаться реакции окисления железа и происходить переходы ионов в раствор, вплоть до достижения потенциалом электрода барьерного значения, не равного $\varphi_{\varepsilon=0}$.

Исследования показали, что в случае использования в электродном процессе синусоидального переменного тока одной фазы происходит смещение среднего за период значения потенциала $\varphi_{ср}$ в электроотрицательную сторону относительно $\varphi_{\varepsilon=0}$ на некоторую величину $\Delta\varphi_{ср} = \varphi_{ср} - \varphi_{\varepsilon=0}$ (рис. 4). Сдвиг среднего значения потенциала ($\varphi_{ср}$) к $\varphi_{\varepsilon=0}$ путем наложения на переменный ток компенсирующего постоянного тока обратной полярности приводит к совмещению этих потенциалов $\Delta\varphi_{ср} = 0$, регистрируемая величина силы налагаемого тока численно равна току фарадеевского выпрямления, который может быть оценен и расчетным путем.

Если допустить, что функция изменения тока во времени может быть представлена в виде степенного ряда, то, пренебрегая гармониками высшего порядка, постоянную составляющую можно представить в виде [3]:

$$i_{ф.в.} = i_o \cdot |\alpha - 0,5| \cdot \frac{n^2 F^2 (\varphi_{ср} - \varphi_{\varepsilon=0})}{2R^2 T^2}, \quad (4)$$

где $i_{ф.в.}$ – соответствует величине тока фарадеевского выпрямления; i_o – ток обмена; n – валентность ионов; F – число Фарадея; R – газовая постоянная; T – температура электролита; α – коэффициент переноса; $\varphi_{ср}$ – среднее значение размаха потенциала электрода.

Метод исследования кинетики с использованием формулы (4), предложенный К. Доссом и Н. Агарваллом [8], предусматривает регистрацию величины смещения среднего за период значения, например, катодного потенциала электрода относительно обычно измеряемого стационарного потенциала ($\varphi_{ст.}$). При переходе через него, как предполагалось, изменяется знак заряда емкости на противоположный и процесс осаждения заменяется окислением. При этом становится неясным в какой период и в чем проявляется эффект фарадеевского выпрямления, когда не учитываются две противоположенные реакции окисления и восстановления ионов.

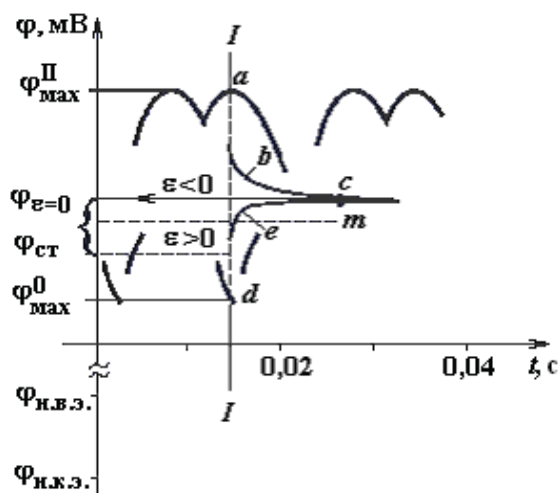


Рис. 4. Шкала распределения потенциалов железного электрода в 1N, растворе $FeSO_4$ при $T=298\text{ K}$ (при использовании тока одной фазы промышленной частоты), где φ_{\max}^k – максимальная величина потенциала в катодной части цикла; $\varphi_{ср1}$ – средняя за период величины потенциала электрода; $\varphi_{\varepsilon=0}$ – величина потенциала нулевого заряда поверхности электрода; $\varphi_{ст}$ – величины стационарного потенциала электрода; φ_{\max}^a – максимальная величина потенциала электрода в анодной части цикла

Предлагаемое уточнение потенциала сравнения, по нашему мнению, более полно отвечает реальности и протекающим в системе электрод-раствор физико-химическим процессам. Сравнения величин, измеренных прибором компенсирующего тока и тока фарадеевского выпрямления, определенного с использованием формулы (4), дают расхождения не превышающие $5 \div 8\%$.

Величину коэффициента переноса (α) можно определить путем катодных и анодных процессов по максимальным значениям прямого ($\Delta\varphi_{\max}^k$) и обратного ($\Delta\varphi_{\max}^a$) импульсов поляризации или по мгновенным значениям в моменты противофаз, то есть при ωt_1 и $\omega t_1 + \pi$ (принятым на восходящих или нисходящих ветвях полусинусоид напряжений) из следующей зависимости:

$$\Delta\varphi_{\omega t_1}^k = \left| \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right| \cdot \Delta\varphi_{\omega t_1}^a + \pi, \quad (5)$$

где α – коэффициент переноса, оценивающий часть энергии д.э.с., которая затрачивается на совершение прямой реакции. Он является аналогом к.п.д. катодного процесса и может служить экономической характеристикой (при применении действующих значений напряжений, активного и реактивного токов); $\Delta\varphi_{\omega t_1}^k$ и $\Delta\varphi_{\omega t_1}^a$ – потенциалы, отсчитанные от $\varphi_{\varepsilon=0}$.

Умножив левую и правую части уравнения (5) на мгновенное значение силы тока (I), получим величину мгновенной мощности, где α будет являться коэффициентом мощности, характеризующим степень воздействия электрического поля электрода на активацию электрохимической стадии реакции.

Теоретические расчеты показали, что для электрохимического процесса, подчиняющегося уравнению Тафеля, величина амплитуды переменного синусоидального напряжения, наложенного на электрод,

$$U_m = 0,74 b, \quad (6)$$

отсчитанная от потенциала нулевого заряда его поверхности, соответствует значению (b – постоянная величина уравнения Тафеля), при котором на электроде не должна протекать электрохимическая реакция; для Fe^{2+} при стандартной температуре $T = 298\text{ K}$ величина $U_m^k = 50\text{ мВ}$, $U_m^a = 38\text{ мВ}$.

Оценка величины коэффициента переноса, произведенная с использованием формулы (5), показала, что для Fe^{2+} $\alpha = 0,43$, а для Fe^{3+} – $0,40$.

В реальных условиях электроосаждения железа смещение потенциала электрода в электроотрицательную сторону относительно $\varphi_{\varepsilon=0}$, по-видимому, сопровождается зарядением образующейся при этом емкости поверхности раздела металл-раствор и последующим (при $\varphi > U_m$) разрядом ионов металла и водорода. Согласно характеру изменения кривой спада потенциала во времени после разрыва поляризующей цепи в начале происходит быстрый разряд (от 1 до $3 \cdot 10^{-3}$ с) псевдоемкости. В связи с уменьшением потенциала реакция переноса заряда замедляется, и со временем устанавливается извест-

ное равенство токов обмена, их разность принимает нулевое значение ($\bar{i} - \bar{i} = 0$), и около электрода образуется и кратковременно существует нулевой раствор, что подтверждается экспериментально. Механизм влияния потенциала нулевого заряда на увеличение твердости и прочности металла, отмечавшееся ранее, требует постановки дополнительных исследований.

Выводы

Предлагаемый способ прямого измерения потенциала нулевого заряда электрода открывает дополнительные возможности в исследовании кинетики электродного процесса в различных условиях электролиза. Способ позволяет фиксировать отдельные закономерности стадии перехода электрода из одного состояния в другое и соответствующие им потенциалы.

Экспериментально показано существование границы перехода металлического электрода от положительного заряда к отрицательному. Представлена количественная интерпретация зависимости заряда и емкости системы электрод–раствор с учетом нулевого заряда; получена формула для определения коэффициента переноса при поляризации электрода периодическим током с обратным импульсом. Дана оценка адсорбционного равновесия находящихся в растворе частиц при нулевом заряде поверхности электрода. Теоретически установлена величина порогового значения перенапряжения, при котором подчиняющиеся уравнению Тафеля электрохимические реакции не должны протекать.

ЛИТЕРАТУРА

1. Косов В.П., Зайдман Г.Н., Петров Ю.Н., Белонучкин П.П. Тиратронное реле, применяемое при осциллографическом изучении электродных процессов // Электронная обработка материалов. 1965. № 5–6. С. 183 – 184.
2. Косов В.П. Способ определения потенциала нулевого заряда электрода // Электронная обработка материалов. 2002. № 5. С. 63–66.
3. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М., 1975.
4. Delahay P., Senda M., Weis C.H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1961. V. 83. P. 31 – 32.
5. Senda M., Delahay P. // *J. Phys. Chem.* 1961. V. 65. P. 1580.
6. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М., 1975. С. 267.
7. Бокрис Д., Конуэй Б. Современные аспекты электрохимии. М., 1967.
8. Doss K.S.G. Agarwal H.P. // *Proc. Indian-Akad. Sci.* 1951. 34A. P. 263. 1952. 35A. P. 45.

Поступила 05.02.03

Summary

The possibility of application of direct determination of a zero charge potential of an electrode surface has been shown at research of kinetics of non-stationary electrode processes. The given method allows to establish of law of transition of an electrode from a positive charge to negative charge in time scale and vice versa. The quantitative interpretation of connection of a charge with capacity of system electrode/solution is submitted in view of the amendment, which is taking into account influence of potential of a zero charge of a solid metal electrode on process of the charge-discharge. The equation for definition of transfer coefficient has been received at polarization of an electrode by a periodic current. The estimation of size of threshold value of overvoltage, at which the electrochemical reactions, submitting to Tafel's equation, should not proceed neither in cathode, nor in anode area, has been given. The possibility of establishment of adsorption balance of the charged particles in solution and on electrode surface is revealed.