

УДК 669.268.7

В. С. ПРОЦЕНКО

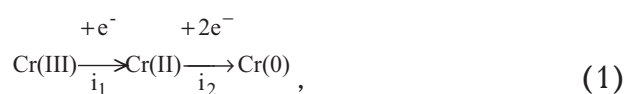
КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ХРОМА НА ВРАЩАЮЩЕМСЯ ДИСКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

ГВУЗ „Украинский государственный химико-технологический университет”, г. Днепропетровск

Выведены кинетические уравнения, адекватно описывающие процесс стадийного разряда ионов Cr(III) на вращающемся дисковом электроде. Показано, что на основании экспериментальной зависимости плотности тока электрохимической реакции от скорости вращения электрода можно делать выводы о концентрационных изменениях в приэлектродном слое. Проанализированы данные по электроосаждению хрома из формиатного электролита на вращающемся дисковом электроде.

Электроосаждение хрома из электролитов на основе комплексных соединений Cr(III) представляет собой альтернативу широко распространённым в настоящее время процессам хромирования из растворов на основе соединений Cr(VI) [1–3]. Поэтому исследование кинетических закономерностей электроосаждения хрома из растворов, содержащих соли Cr(III), представляет собой как значительный теоретический интерес, так и большое практическое значение.

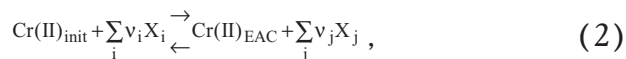
В работах [4,5] нами были исследованы кинетические закономерности и механизм процесса электроосаждения хрома из водных растворов Cr(III), протекающий ступенчато в соответствии с реакционной схемой:



где i_1 и i_2 — плотности тока соответствующих стадий.

© В.С. Проценко, 2012

Согласно предложенному механизму [4,5], в цепи превращений (1) замедленной является второй стадия переноса заряда и ей предшествует быстрая химическая реакция, в которой электроактивная форма комплекса (ЭАК) Cr(II)_{EAC} образуется из продуктов реакции разряда ионов трехвалентного хрома — ионов Cr(II)_{init}:



где $X_{i(j)}$ — возможные участники реакции образования ЭАК; $n_{i,j}$ — соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Тогда концентрация электроактивных комплексов Cr(II)_{EAC} связана с концентрацией Cr(II)_{init} следующим выражением:

$$C_S = K_{\text{eq}} C_{S,\text{init}} \cdot \frac{\prod_i C_{X_i}^{v_i}}{\prod_j C_{X_j}^{v_j}} = K_{\text{eq}} C_{S,\text{init}} \cdot \prod_{i,j} C_{i,j}^{v_{i,j}}, \quad (3)$$

где C_S — концентрация ЭАК; $C_{S,init}$ — концентрация частиц $Cr(II)_{init}$; K_{eq} — константа равновесия

реакции (2); $\prod C_{i,j}^{v_{i,j}} = \frac{\prod C_{X_i}^{v_{i,j}}}{\prod C_{X_j}^{v_{i,j}}}$ — множитель, учитывающий произведение равновесных концентраций реагентов $X_{(i)}$.

Было выведено уравнение, описывающее кинетику электрохимического процесса осаждения хрома:

$$i_2 = \frac{2Fk'_2 k_D C_{Cr(III)} \prod C_{i,j}^{v_{i,j}} \cdot \exp\left[-\frac{\alpha_2 F}{RT}(E-E_2^0)\right]}{k'_2 \prod C_{i,j}^{v_{i,j}} \cdot \exp\left[-\frac{\alpha_2 F}{RT}(E-E_2^0)\right] + k_D} \quad (4)$$

где $k'_2 = k_2 K_{eq}$ — эффективная константа скорости; $k_D = \frac{D}{\delta}$ — эффективный коэффициент массопереноса; $C_{Cr(III)}$ — концентрация ионов $Cr(III)$; α_2 и E_2^0 — кажущийся коэффициент переноса и стандартный равновесный потенциал, соответственно.

Целью данной работы является адаптация уравнения (4) применительно к кинетике электроосаждения хрома на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ). Для этого воспользуемся следующим выражением для толщины диффузионного слоя, предложенным В.Г. Левичем [6]:

$$\delta \approx 1,61D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}, \quad (5)$$

где ν — кинематическая вязкость раствора; ω — угловая скорость вращения дискового электрода.

Тогда для константы скорости массопереноса получаем следующее выражение:

$$k_D = \frac{D}{\delta} = \frac{D}{1,61D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}} = 0,62D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}. \quad (6)$$

Подставляем (6) в уравнение (4) и получаем формулу для плотности тока электроосаждения хрома:

$$i_2 = \frac{2Fk'_2 C_{Cr(III)} \prod C_{i,j}^{v_{i,j}} \cdot \exp\left[-\frac{\alpha_2 F}{RT}(E-E_2^0)\right] \cdot \omega^{1/2}}{1,61k'_2 D^{-2/3} \nu^{1/6} \prod C_{i,j}^{v_{i,j}} \cdot \exp\left[-\frac{\alpha_2 F}{RT}(E-E_2^0)\right] + \omega^{1/2}} \quad (7)$$

Для упрощения вида соответствующих математических выкладок, введем следующие обозначения:

$$A = 2Fk'_2 C_{Cr(III)} \cdot \exp\left[-\frac{\alpha_2 F}{RT}(E-E_2^0)\right], \quad (8)$$

$$B = 1,61k'_2 D^{-2/3} \nu^{1/6} \cdot \exp\left[-\frac{\alpha_2 F}{RT}(E-E_2^0)\right]. \quad (9)$$

С учетом (8) и (9) выражение (7) принимает вид:

$$i_2 = \frac{A \prod C_{i,j}^{v_{i,j}} \cdot \omega^{1/2}}{B \prod C_{i,j}^{v_{i,j}} + \omega^{1/2}} \quad (10)$$

Логарифмируем (10), а затем дифференцируем полученное уравнение по переменной $\ln \omega$; в результате получаем:

$$\left(\frac{\partial \ln i_2}{\partial \ln \omega}\right)_{A,B} = \frac{1}{2} \frac{\omega^{1/2}}{2(B \prod C_{i,j}^{v_{i,j}} + \omega^{1/2})} + \left(\frac{1}{\prod C_{i,j}^{v_{i,j}}} - \frac{B}{B \prod C_{i,j}^{v_{i,j}} + \omega^{1/2}}\right) \frac{\partial \prod C_{i,j}^{v_{i,j}}}{\partial \ln \omega} \quad (11)$$

Анализ уравнения (11) показывает, что в условиях, когда концентрация ЭАК $Cr(II)$ вблизи электродной поверхности была бы равна концентрации продуктов первой ступени реакции (1) (т.е., если $C_S = C_{S,init}$ и, в соответствии с (3), было бы справедливым $K_{eq} \prod C_{i,j}^{v_{i,j}} = 1$), то уравнение (11)

при $\omega \gg 0$ упростилось бы до равенства $\frac{\partial \ln i_2}{\partial \ln \omega} = \frac{1}{2}$.

Последнее выражение является тривиальным следствием классического уравнения Левича для предельного тока на ВДЭ [6]. Очевидно, что второе и третье слагаемые в правой части выражения (11) учитывают влияние химической реакции (2), предшествующей разряду ЭАК, на характер зависимости $\ln i_2$, $\ln \omega$. Следует отметить, что третье слагаемое в формуле (11) отражает влияние скорости вращения электрода на значение i_2 за счет изменения поверхностной концентрации компонентов $X_{(i)}$, принимающих участие в реакции (2). Для частного

случая, когда множитель $\prod C_{i,j}^{v_{i,j}}$ в (10) не зависит от скорости вращения электрода, это уравнение преобразуется к такому виду:

$$i_2 = \frac{A' \cdot \omega^{1/2}}{B' + \omega^{1/2}}, \quad (12)$$

где $A' = 2Fk'_2 C_{Cr(III)} \prod C_{i,j}^{v_{i,j}} \cdot \exp\left[-\frac{\alpha_2 F}{RT}(E-E_2^0)\right]$;

$$B' = 1,61k'_2 D^{-2/3} \nu^{1/6} \prod C_{i,j}^{v_{i,j}} \cdot \exp\left[-\frac{\alpha_2 F}{RT}(E-E_2^0)\right].$$

Если теперь прологарифмировать (12), а затем продифференцировать полученное выражение по переменной $\ln \omega$ (при постоянных A' и B'), то можно получить уравнение:

$$\left(\frac{\partial \ln i_2}{\partial \ln \omega}\right)_{A',B'} = \frac{1}{2} - \frac{\omega^{1/2}}{2(B' + \omega^{1/2})} \quad (13)$$

Значение частной производной $\left(\frac{\partial \ln i_2}{\partial \ln \omega}\right)_{A',B'}$ определяется соотношением между величинами $\omega^{1/2}$ и B' . Так, если выполняется условие $\omega^{1/2} \ll B'$,

то производная $\left(\frac{\partial \ln i_2}{\partial \ln \omega}\right)_{A',B'}$ стремится к 1/2. Если же оказывается справедливым соотношение

$\omega^{1/2} \gg B'$, то в итоге имеем $\left(\frac{\partial \ln i_2}{\partial \ln \omega}\right)_{A',B'} \rightarrow 0$. В тех

случаях, когда величины $\omega^{1/2}$ и B' соизмеримы,

значение частной производной $\left(\frac{\partial \ln i_2}{\partial \ln \omega}\right)_{A',B'}$ нахо-

дится в пределах от 0 до 1/2 (при $\text{ПС}_{i,j}^{v,i,j} \neq f(\omega)$).

Так как при электроосаждении хрома величину

$\text{ПС}_{i,j}^{v,i,j}$ в общем случае нельзя считать постоян-

ной, то производная $\left(\frac{\partial \ln i_2}{\partial \ln \omega}\right)_{A',B'}$ может принимать

значения, лежащие вне указанного интервала. Очевидно, что анализ влияния различных факторов на экспериментально определенные значения

$\left(\frac{\partial \ln i_2}{\partial \ln \omega}\right)_{A',B'}$ позволяет получать ценную информа-

цию об особенностях кинетики электрохимических процессов, которые сопровождаются качественными и количественными изменениями состава электролита в приэлектродном слое, в частности о характере изменения величины $\text{ПС}_{i,j}^{v,i,j}$.

Полученные уравнения были использованы для интерпретации экспериментальных данных по осаждению хрома из формиатного электролита, описанных в [4,5]; в этих же работах детально описана методика эксперимента.

Парциальные i_2, E – кривые осаждения хрома на ВДЭ представляют собой волны с максимумом тока (рисунок). Было показано, что экспериментальные данные хорошо линеаризуются в координатах $\ln i_2, \ln \omega$ (при $E = \text{const}$), что позволяет

рассчитать значения частной производной $\left(\frac{\partial \ln i_2}{\partial \ln \omega}\right)_E$.

Как следует из полученных данных, величина

$\left(\frac{\partial \ln i_2}{\partial \ln \omega}\right)_E$ зависит от выбранного участка i_2, E – кривой (восходящий участок до максимума тока

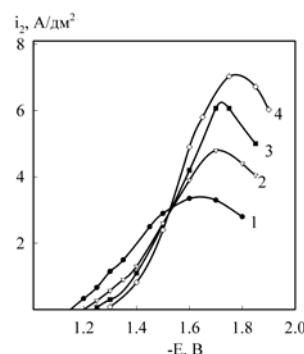
либо нисходящий участок за максимумом) (таблица).

Парциальные поляризационные кривые электроосаждения хрома из при различных скоростях вращения дискового электрода, об./мин: 1 – 300; 2 – 910; 3 – 1860; 4 – 3050.

Значения $\left(\frac{\partial \ln i_2}{\partial \ln \omega}\right)_E$ на различных участках

i_2, E – криво

Участок кривой	E, В	$\left(\frac{\partial \ln i_2}{\partial \ln \omega}\right)_E$
Восходящий	-1,30	-0,533
Нисходящий	-1,75	0,380



Состав электролита, М: 0,2 $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$, 0,4 HCOOH , 1,0 Na_2SO_4 , 0,5 H_3BO_3 ; pH 3; температура 298 К

Для восходящего участка парциальных поляризационных i_2, E – кривых значение производ-

ной $\left(\frac{\partial \ln i_2}{\partial \ln \omega}\right)_E$ является отрицательным. В соответ-

ствии с выражением (11) это означает, что при увеличении скорости вращения электрода множи-

тель $\text{ПС}_{i,j}^{v,i,j}$ уменьшается. Этот эффект легко

объясняется с позиций предложенного механизма электроосаждения хрома из формиат-содержащего электролита, в соответствии с которым электроактивными в реакции осаждения хрома являются гидроксокомплексы $\text{Cr}(\text{II})$ [4,5]. Равновесная концентрация электроактивных гидроксокомплексов $\text{Cr}(\text{II})$ увеличивается с ростом pH_s в приэлектродном слое. Как известно, осаждение хрома из водных растворов всегда сопровождается электровыделением водорода, что приводит к повышению pH_s [7]. При увеличении скорости вращения электрода pH_s должно уменьшаться, приближаясь к соответствующей величине в объеме раствора, при этом концентрация гидроксокомплексов $\text{Cr}(\text{II})$ снижается, что и вызывает наблюдаемое снижение плотности тока реакции осаждения металла при $E = \text{const}$.

На нисходящем участке i_2, E — кривых (за максимумом тока) при постоянном значении электродного потенциала плотность тока растет с повышением скорости вращения электрода, т.е.

$\left(\frac{\partial \ln i_2}{\partial \ln \omega}\right)_E > 0$. Как показано в [4,5,8], возникновение максимумов на вольтамперограммах осаждения хрома связано с образованием в приэлектродном слое малорастворимого гидроксида Cr(III), который, закрепляясь на электродной поверхности, блокирует ее. Увеличение скорости вращения электрода, очевидно, ослабляет эффекты изменения pH_s ; соответственно, количество малорастворимого гидроксида хрома(III) на поверхности электрода уменьшается, а парциальный ток осаждения металла возрастает.

Выводы

Выведены уравнения поляризационной кривой, которые адекватно описывают кинетику процесса стадийного электровосстановления ионов трёхвалентного хрома на вращающемся дисковом электроде. Экспериментальные данные по электроосаждению хрома из формиатного электролита хромирования на основе солей Cr(III) интерпретированы с позиций полученных кинетических уравнений и предложенного ранее механизма реакции осаждения металла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Song Y.B., Chin D.-T. Current efficiency and polarization behavior of trivalent chromium electrodeposition process // *Electrochim. Acta.* — 2002. — Vol.48. — № 4. — P.349-356.
2. Hard chromium plating from trivalent chromium solution / G. Hong, K.S. Siow, G. Zhiquian, A.K. Hsieh // *Plat. Surf. Finish.* — 2001. — Vol.84. — № 3. — P.69-75.
3. Thick chromium electrodeposition from trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid: An investigation into current efficiency, electrodeposition rate and surface morphology / V.S. Protsenko, V.O. Gordienko, F.I. Danilov, S.C. Kwon // *Metal Finish.* — 2011. — Vol.109. — № 4-5. — P.33-37.
4. Данилов Ф.И., Проценко В.С., Бутырина Т.Е. Кинетика электровыделения хрома из растворов комплексных ионов Cr(III) // *Электрохимия.* — 2001. — Т.37. — № 7. — С.826-832.
5. Protsenko V., Danilov F. Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from formate and oxalate solutions of Cr(III) compounds // *Electrochim. Acta.* — 2009. — Vol.54. — № 24. — P.5666-5672.
6. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. — М.: Изд-во физико-математич. литературы, 1959. — 700 с.
7. Концентрационные изменения в приэлектродных слоях в процессе электролиза / В.С. Кублановский, А.В. Городыский, В.Н. Белинский, Т.С. Глушак. — К.: Наук. думка, 1978. — 212 с.
8. Данилов Ф.И., Проценко В.С. Кинетические закономерности и механизм электроосаждения хрома из электролитов на основе Cr(III) // *Защита металлов.* — 2001. — Т.37. — № 3. — С.251-256.

Поступила в редакцию 10.05.2012