

- молодежных и научных школ по дискретной математике и ее приложениям. – М., 2001. – С. 87–117.
23. Леенсон И.А. Контрольные вопросы и задания по химической кинетике / И.А. Леенсон – М., 2006. – 15 с.
24. Очков В. Ф. Mathcad Calculation/Application Server: опыт трехлетней эксплуатации в России / В. Ф. Очков. – Тр. междуз. конф. «Практика применения научного программного обеспечения в образовании и исследованиях». – СПб, 2007. – С. 9–18.
25. Очков В.Ф. Mathcad 14 для студентов и инженеров / В. Ф. Очков. – СПб., 2007. – 368 с.
26. Поршнев С.В. MATLAB 7. Основы работы и программирования / С. В. Поршнев. – М., 2006 – 320 с.
27. Сабанин В. Р. Модифицированный генетический алгоритм для задач оптимизации в управлении / В. Р. Сабанин, Н. И. Смирнов, А. И. Репин // Exponenta Pro. Математика в приложениях. – 2004, № 3–4. С. 78–85.
28. Эмануэль Н.М. Курс химической кинетики / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. – М., 1984. – 415 с.

Надійшла до редколегії 29.01.09

УДК 541.135.6

Ю. Г. Криштоп, Н. П. Юрченко, В. В. Трофименко

Днепропетровский национальный университет им. Олесь Гончара

ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ АДАТОМОВ ЦИНКА НА ПИРОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ЦИНКАТНОМ РАСТВОРЕ С ДОБАВЛЕНИЕМ ПОЛИМЕРНОЙ СОЛИ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ

Досліджена зміна перенапруг кристалізації та розряду при потенціостатичному утворенні адатомів цинку на піроуглецю із цинкатного розчину з добавкою полімерної тетраалкіламонієвої солі. Адсорбція добавки приводить до різкого зниження струму обміну стадії розряду, що не викликано ефектом блокування поверхні.

Импульсный потенциостатический метод широко используется для изучения процессов фазообразования металлов. В теории и практике метода потенциостатические условия задаются общим перенапряжением η . Природа η обычно не изучается и часто идентифицируется с пересыщением в системе [11]. Однако в реальных условиях фазообразование сопровождается по крайней мере тремя стадиями: переноса заряда, формированием пересыщения и диффузией ионов металла. Энергетические характеристики этих стадий проявляются как слагаемые величины η перенапряжения перехода η_p , кристаллизации η_k и диффузии η_d [7]. Для заданного $\eta = \text{const}$ величины η_p , η_k и η_d являются сложными функциями времени t и связаны с динамикой процессов образования адатомов и нуклеации. Задача определения слагаемых η в этих условиях впервые была рассмотрена нами на примере образования адатомов Zn из чистого (не содержащего добавок поверхностно-активных веществ) цинкатного раствора на изотропном пироуглеродном электроде [3; 9]. Подход, развитый в этих работах, позволяет проанализировать особенности стадии разряда при образовании адатомов только на этапе формирования пересыщения, предшествующем образованию зародышей. Настоящее исследование влияния адсорбции добавки полимерной соли тетраалкиламмония (ТАС) на образование адатомов Zn до-

полняют результаты, полученные в работах [3; 9]. Выбор добавки ТАС обусловлен эффективным ингибированием этим полимером процесса электрокристаллизации цинка из щелочных растворов [1]. Сведения о кинетике образования адатомов Zn были получены путем анализа потенциостатических зависимостей тока I от длительности t задаваемых импульсов η (транзиентов тока $I(t)$). Измерения выполнены в растворе, содержащем 0,5 М ZnO, 6 М NaOH и 0,8 г/л ТАС. Электролит приготавливался анодным растворением Zn (99,999 %) в растворе NaOH (квалификации о. с. ч.) и дополнительно очищался предэлектролизом. Рабочим электродом служил торец стержня из изотропного пироуглерода (площадь поверхности $5,5 \cdot 10^{-2}$ см²), запрессованного в тефлон. Платиновые пластины, покрытые цинком, использовались в качестве анода и электрода сравнения. Эксперименты проводились при 25 °С, электролит деаэрировался аргоном. Для обеспечения воспроизводимости рабочий электрод перед каждым измерением полировали на фетре с суспензией MgO, промывали в концентрированной H₂SO₄, тридистиллированной воде и рабочем растворе.

Исследование выполнено двухимпульсным методом [11] с использованием программатора ПР-8 и потенциостата ПИ-50-1.1. Программа поляризации включала выдержку электрода при 1,5 В в течение 50 с и развертку потенциала до 0,0 В со скоростью 0,1 В/с, за которой следовал заданный импульс η и доращивающий импульс $\eta=110$ мВ. Транзиенты $I(t)$ регистрировались осциллографом С9-8 и анализировались с использованием соответствующего программного обеспечения. Число зародышей N на различных этапах процесса определялось после доращивания до видимых под микроскопом размеров (увеличение 1000 раз).

Транзиенты тока, отражающие процессы образования атомов и зародышей Zn, приведены на рис.1. Последующий анализ будет рассмотрен на примере электрокристаллизации Zn при $\eta=140$ мВ. Сопоставление фрагментов $I(t)$ и $N(t)$ зависимостей, представленных на рис.2, демонстрирует определение момента t_1 образования первых зародышей и области $t < t_1$, отвечающей только восстановлению ионов цинка до адатомов. Соответствующие интервалу $t < t_1$ участки транзиентов $I(t)$ были приняты для анализа процесса образования адатомов Zn.

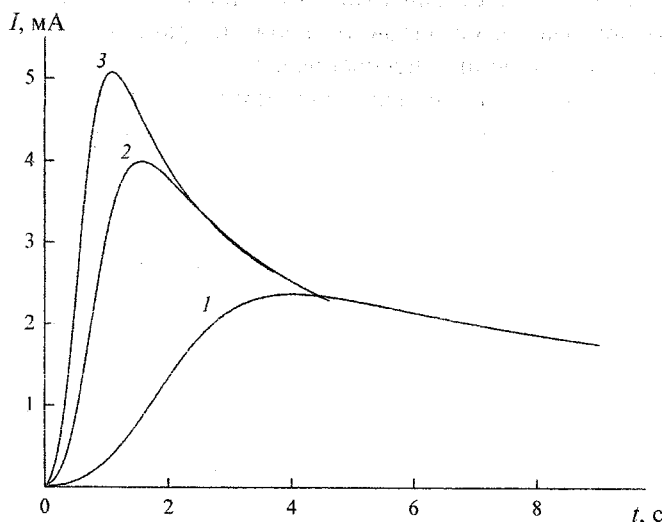


Рис. 1. Экспериментальные транзиенты тока при различных значениях η (мВ): 1 – 130, 2 – 140, 3 – 150

Восстановление ионов цинка происходит при изменяющемся во времени пересыщении по адатомам. При этом, согласно [6; 7], заданное перенапряжение η перераспределяется между слагаемыми $\eta_n(t)$ и $\eta_k(t)$ (в связи с использованием концентрированного раствора величиной $\eta_n(t)$, как составляющей η , можно было пренебречь)

$$\eta = \eta_n(t) + \eta_k(t). \quad (1)$$

Значения $\eta_n(t)$ рассчитывались по уравнению (1) после определения соответствующих пересыщений C_i/C_0 (C_0 и C_i – концентрации адатомов цинка при равновесном потенциале и в момент импульса t) и перенапряжения $\eta_k(t)$

$$\eta_k = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_0}{C_i}. \quad (2)$$

Особенность расчета пересыщения состоит в том, что в момент включения импульса η на электроде не было адатомов Zn и равновесная концентрация C_0 достигалась только через некоторое время t_0 (рис.3). Так как при потенциостатических условиях электролиза определить экспериментально значение C_0 невозможно, принималась средняя величина $C_0 = 1,4 \cdot 10^{-11}$ моль/см², полученная в той же системе гальваностатическим методом [10] (изменение C_0 в диапазоне возможных значений не влияет на результаты и выводы данной работы).

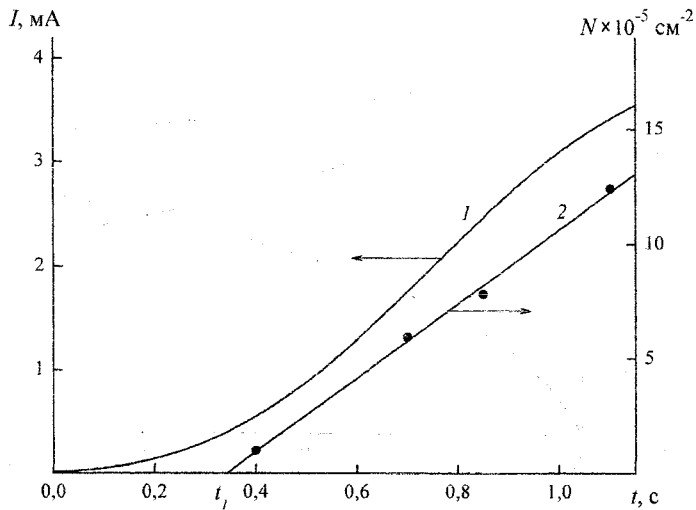


Рис.2. Фрагмент транзientа тока (кривая 1) и зависимости числа зародышей от длительности импульса (линия 2) для $\eta = 140$ мВ

Затем время t_0 и пересыщение C_i/C_0 рассчитывались с использованием транзientа $I(t)$ и принятой концентрации C_0 . Время t_0 определяло момент начала формирования пересыщения и изменения перенапряжений $\eta_n(t)$ и $\eta_k(t)$ (рис.3). Значения $\eta_n(t)$ и C_i/C_0 , соответствующие интервалу $t_0 < t < t_1$, использовались для определения тока обмена i_{01} стадии разряда [7]

$$i = 2i_{01} \left(\frac{C_i}{C_0} \right)^{\frac{\alpha_1}{2}} \left[\exp \left(\frac{\alpha_1 F}{RT} \eta_i(t) \right) - \exp \left(\frac{(\alpha_1 - 2)F}{RT} \eta_i(t) \right) \right]. \quad (3)$$

Уравнение (3) записано для условий замедленного переноса первого электрона в процессе восстановления ионов $[Zn(OH)_4]^{2-}$ [8]. В расчетах принимался коэф-

коэффициент переноса $\alpha_1=0,18$, определенный при гальваностатическом восстановлении цинкатоных ионов в исследуемой системе [10].

Пример изменения перенапряжений $\eta_n(t)$ и $\eta_k(t)$ при образовании адатомов Zn приведен на рис.3. Как видно, значения $\eta_n(t)$ уменьшаются во времени не смотря на рост тока. В соответствии с уравнением (3), этот факт может быть следствием роста пересыщения и тока обмена, что подтверждается данными, приведенными на рис.3 и 4. Можно предположить, что псевдоравновесный характер тока обмена определяется зависящими от длительности импульса η изменениями активности мест пироуглерода, на котором протекает перенос электронов. Природа активных мест переноса электронов и адсорбции адатомов Zn связана со спектром распределения различных поверхностных кислородсодержащих групп (карбонильных, хинон-гидрохинонных, карбоксильных и других [5]). Эти группы формируются при потенциале 1,5 В на стадии, предшествующей наложению импульса η и избирательно участвуют в процессе. По-видимому, активация мест разряда вызывается последовательным восстановлением кислородсодержащих соединений углерода. Этот процесс реализуется, согласно [10], при $\eta > 150$ мВ, что отвечает исследованному диапазону перенапряжений (рис.1).

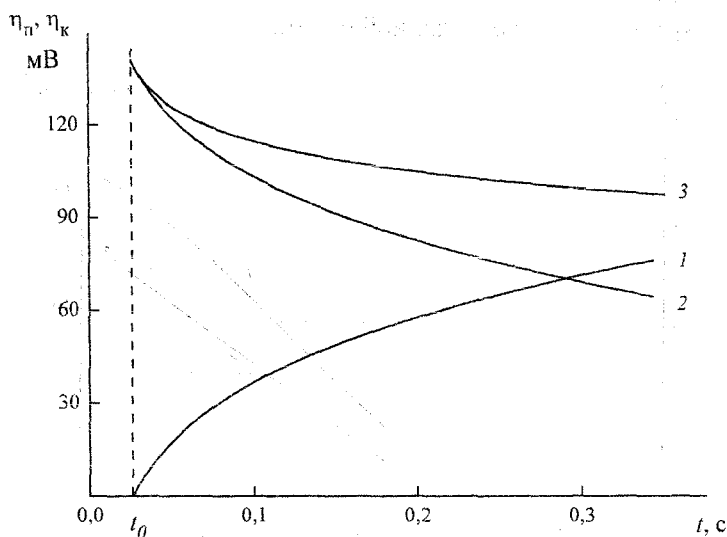


Рис.3. Временные зависимости перенапряжений в области $t < t_1$ при $\eta=140$ мВ: 1 – $\eta_k(t)$, 2 – $\eta_n(t)$, 3 – теоретическая зависимость, рассчитанная по уравнению (4) при $i_0=0,085$ мА/см², $\alpha=0,09$

В условиях адсорбции добавки активные центры формировались преимущественно на «свободных» от адсорбата зонах электрода, обусловленных геометрическими факторами расположения полимерных цепей катионов ТАС. Влияние адсорбции ТАС на стадию разряда ионов $[Zn(OH)_4]^{2-}$ следовало проанализировать путем сопоставления с процессом в растворе, не содержащем добавки, при одинаковом значении η . Однако исследованные диапазоны η для чистого раствора (60–90 мВ [3; 9]) и с добавкой (120–150 мВ) не совпадали, так как в присутствии ТАС зародыши при $\eta < 120$ мВ не позникали, а верхние пределы η отвечали началу коалесценции растущих кристаллов. Несмотря на это, сравнение токов обмена в соответствующих растворах (рис.4 и 5) однозначно свидетельствует о существенном ингибировании катионами ТАС стадии переноса электронов. Следует учесть, что

снижение i_{01} нельзя отнести только за счет фактора частичной блокировки активных центров добавкой, так как адсорбция катионов ТАС приводит к изменению коэффициента переноса α , т.е. к изменению механизма стадии разряда. Согласно теории адсорбционной химической поляризации [2], ингибирование катионами ТАС стадии разряда на «свободных» участках поверхности можно объяснить дальнедействием аттракционных сил в адсорбционном слое. Влияние этих сил распространяется за пределы «занятой» полимерными частицами поверхности.

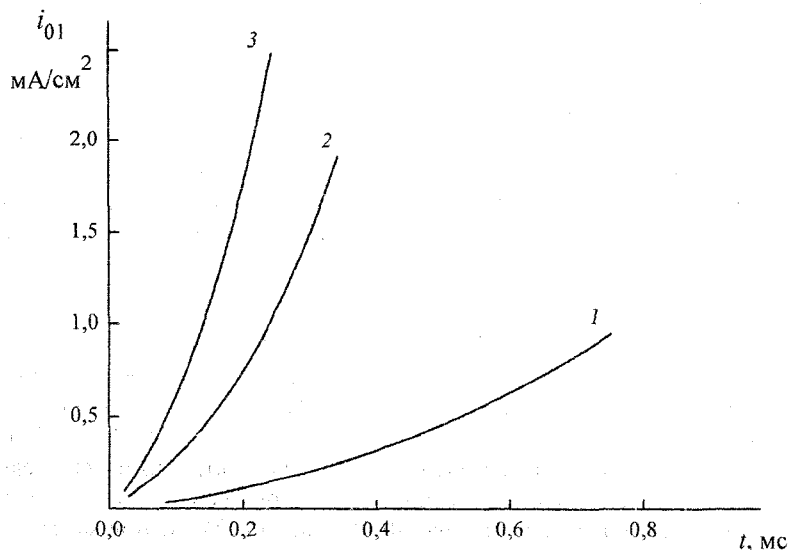


Рис. 4. Временные зависимости i_{01} при различных значениях η (мВ):
1 – 130, 2 – 140, 3 – 150

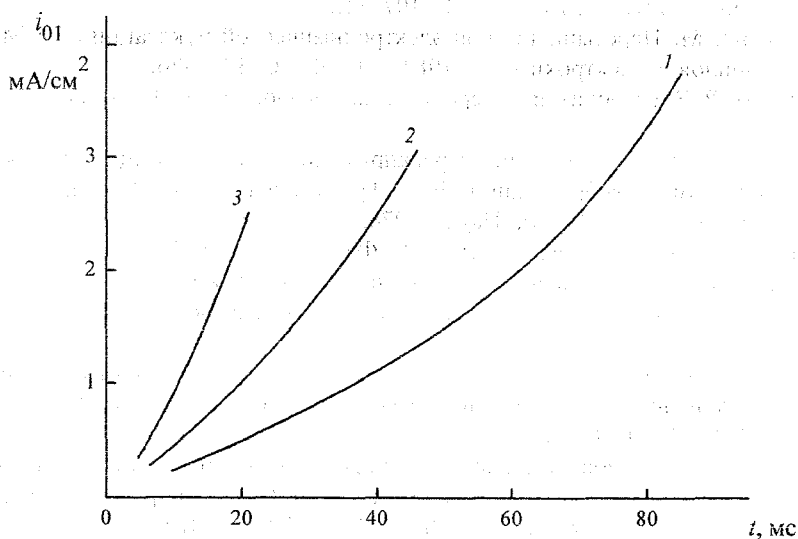


Рис. 5. Временные зависимости i_{01} при различных значениях η (мВ):
1 – 70, 2 – 80, 3 – 90. Электролит не содержал добавки ТАС

Задача о перераспределении перенапряжений $\eta_{in}(t)$ и $\eta_{к}(t)$ в процессе потенциостатического образования адатомов металла рассматривалась в [4]. Полученное

аналитическое решение предполагает использование заданных значений C_0 и α и постоянного во времени тока обмена i_0

$$\eta_{\text{e}}(t) = \frac{RT}{nF} \ln \left(\exp \left(\frac{nF}{RT} \eta \right) - \left[\exp \left(\frac{nF}{RT} \eta \right) - 1 \right] \exp \left\{ \frac{-i_0 t}{nFC_0} \exp \left[- (1 - \alpha) \frac{nF}{RT} \eta \right] \right\} \right). \quad (4)$$

Согласно [4], уравнение (4) предполагает одностадийный перенос n электронов, поэтому в расчетах использовались значения $\alpha=0,5\alpha_1$ и $i_0=2i_{01}$. Однако, как видно из рис.4, ток обмена возрастает во времени, поэтому значения $\eta_{\text{n}}(t)$ рассчитанные по уравнениям (4) и (1) (кривая 3), отличаются от перенапряжений $\eta_{\text{n}}(t)$, учитывающих функцию $i_0(t)$ (кривая 2).

Важно отметить, что в условиях образования зародышей, которые являются «стоками» для адатомов ($t > t_1$), характер изменения $\eta_{\text{n}}(t)$ должен приводить к относительной стабилизации $\eta_{\text{n}}(t)$ и $\eta_{\text{k}}(t)$. Однако задача определения перенапряжений $\eta_{\text{n}}(t)$ и $\eta_{\text{k}}(t)$ в условиях потенциостатического фазообразования по-прежнему остается нерешенной.

Библиографические ссылки

1. **Блинов В. М.** Электроосаждение цинка из щелочных растворов с добавкой полимерной тетраалкиламмониевой соли / В. М. Блинов, А. В. Куприк, Л. Ю. Гнеденков, Ю. М. Лошкарев, В. В. Трофименко // Электрохимия. – 1988. – Т. 24, №4. – С. 461–465.
2. **Данилов Ф. И.** Влияние природы и степени заполнения электрохимически неактивного органического адсорбата на кинетику электродных процессов. О зависимости кинетических параметров от степени заполнения / Ф. И. Данилов, М. А. Лошкарев // Электрохимия. – 1975. – Т. 11. – С. 1536–1543.
3. **Криштоп Ю. Г.** Особенности стадии разряда при образовании адатомов цинка на пироуглеродном электроде из цинкатного раствора / Ю. Г. Криштоп, В. В. Трофименко // Укр. хим. журн. – 2007. – Т. 73, № 8. – С. 107–112.
4. **Полукаров Ю. М.** Пересыщение при электрохимической нуклеации / Ю. М. Полукаров, А. И. Данилов // Электрохимия. – 1984. – Т. 20. – С. 374–376.
5. **Тарасевич М. Р.** Электрохимия углеродных материалов / М. Р. Тарасевич. – М., 1984. – 253 с.
6. **Трофименко В. В.** О разделении перенапряжений кристаллизации и перехода при электролитическом фазообразовании / В. В. Трофименко, Ю. М. Лошкарев, В. С. Коваленко // Доклады АН СССР. – М.: Наука, 1976. – Т. 227, №5. – С. 1181–1184.
7. **Феттер К.** Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – М., 1967. – 856 с.
8. **Вокрис Ж. О'М.** On the Deposition and Dissolution of Zinc in Alkaline Solutions / J. O'M. Bockris, Z. Nagy, A. Damjanovich // J. Electrochem. Soc. – 1972. – V. 119, Is.3. – P. 285–295.
9. **Kryshtop Yu. G.** Charge transfer stage during potentiostatic formation of zinc nuclei on carbon electrode from zincate solution / Yu. G. Kryshtop, V. V. Trofimenko // ECS Transactions. – 2007. – V. 3, № 21. – P. 41–47.
10. **Kryshtop Yu. G.** Inhibition of galvanostatic nucleation of zinc from a zincate solution by cations of the polymeric tetraalkylammonium salt / Yu. G. Kryshtop, N. P. Yurchenko, and V. V. Trofimenko // ECS Transactions. – 2007. – V. 6, № 8. – P. 165–177.
11. **Milchev A.,** Electrocrystallization: Fundamentals of Nucleation and Growth. – Boston, 2002. – 265 p.

Надійшла до редколегії 28.01.09