

Д. Ю. Власов, С. Ю. Киреев

МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА ЭЛЕКТРИЧЕСТВА ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОДА ИМПУЛЬСНЫМ ТОКОМ

Аннотация.

Актуальность и цели. Применение переменного тока в электрохимии затрудняет определение количества электричества, прошедшего через систему. Целью настоящей работы является разработка методик определения общего количества электричества при протекании через электрохимическую систему переменного тока любой формы.

Материалы и методы. Исследования проводились в кислых растворах цинкования и никелирования. В качестве источника импульсного тока и регистратора значений силы тока во времени использовали потенциостат IPC-Pro.

Результаты. Разработаны методики определения общего количества электричества при импульсном электролизе, а также количества электричества, затраченного только на фарадеевские процессы. В работе проведены исследования зависимости количества пропущенного через электрохимическую систему электричества от режима процесса. Установлено, что использование реверсированного режима импульсного электролиза по сравнению с униполярным приводит к увеличению доли тока, пошедшего на перезарядку двойного электрического слоя.

Выводы. Предложенные в данной работе методики определения общего количества электричества и количества электричества, затраченного на фарадеевские процессы, универсальны и позволяют рассчитывать значения выхода вещества по току при использовании поляризующего тока любой формы и применимы для любого режима (гальваностатического или потенциостатического).

Ключевые слова: импульсный электролиз, кулонометр, выход по току, количество электричества.

D. Yu. Vlasov, S. Yu. Kireev

METHODS OF DETERMINING THE AMOUNTS OF ELECTRICITY IN THE COURSE OF ELECTRODE POLARIZATION BY PULSE CURRENTS

Abstract.

Background. The use of alternating current in electrochemistry makes it difficult to determine the amount of electricity transmitted through the system. The aim of this work is to develop methods to determine the total amount of electricity flowing through the AC electrochemical system in any form.

Materials and methods. The research was carried out in acidic solutions of zinc plating and nickel plating. The authors used IPC-Pro potentiostat as the source of the pulse current and the current force recorder in time.

Results. The researchers developed the technique of determination of the total amount of electricity at a pulse electrolysis, and the amount of electricity consumed only during the Faraday processes. The work deals with the study of the dependence of the amount of electricity passed through an electrochemical system on the process mode. It is established that the use of reversed mode pulse electrolysis, compared

with unipolar mode leads to an increase in the share of current, directed to the re-charge of the double electric layer.

Conclusions. The suggested methodologies of determination of the total amount of electricity and the amount of electricity spent on the Faraday processes are universal and allow to calculate the values of substance current output when using polarizing voltage of any form and may be applied for any mode (galvanostatic or potentiostatic).

Key words: pulse electrolysis, coulometer, current output, amount of electricity.

Введение

За всю историю использования переменного тока в электрохимии было предложено несколько различных методик расчетов [1, 2], схем включения кулометров [3] разнообразных конструкций, а также были предложены разновидности термина «выход металла по току» («выход металла по катодному току», «выход металла по эффективному значению тока», «выход металла по действующему значению тока», «кажущийся выход металла по току» и т.д.).

Так, в [4] приводится следующая формулировка: «Выход по току показывает долю тока (или количества электричества), которая расходуется на рассматриваемый электродный процесс». Причем выход по току всегда относится к определенной электродной реакции (BT_i). Суммирование всех выходов по току должно дать 1 (100 %). Выход по току может быть больше 100 %, например, при анодном растворении металла, часть металла растворяется химически.

В [5] дано следующее определение: отношение массы практически претерпевшего превращение i -го вещества в результате прохождения определенного количества электричества к массе этого вещества, которая должна превратиться теоретически при прохождении того же количества электричества. Или, отношение количества электричества, теоретически необходимое для превращения определенной массы i -го вещества, к количеству электричества, затраченному на превращение этой же массы вещества практически.

В [6] авторы отмечают, что понятие «катодный выход металла по току» должно учитывать только влияние вторичных и побочных реакций, протекающих на постоянном токе при разряде на катоде ионов металла, и не учитывает характеристику электрохимических реакций на катоде при поляризации его обратными импульсами. В связи с этим предлагается использовать «катодный выход металла по току», учитывающий влияние вторичных и побочных процессов в период прямых «катодных» импульсов, а также «выход по току всего процесса осаждения на катоде», учитывающий массу растворенного во время обратных импульсов тока металла, а также форму поляризующего тока.

Мы считаем, что формулировка термина «катодный выход металла по току» должна быть единой и не должна зависеть от режима питания электрохимической системы, т.е. использование переменного или импульсного тока не должно вносить изменения или поправки в данную формулировку. Таким образом, целью настоящей работы является разработка методик определения общего количества электричества при протекании через электрохимическую систему переменного тока любой формы.

Результаты и их обсуждение

Применение постоянного тока при электроосаждении металлов и сплавов позволяет применить названия электродов «катод» и «анод». Использование реверсированного или переменного токов, когда часть времени через электрод ток идет в одном направлении, а часть времени – в другом, не позволяет использовать данную терминологию применительно к электродам.

Решением данной проблемы может быть использование стандартной терминологии, принятой в электрохимической кинетике, а именно: рабочий электрод (электрод, на поверхности которого исследуются процессы), вспомогательный электрод (электрод, необходимый для поляризации рабочего электрода), электрод сравнения (электрод, необходимый для измерения потенциала рабочего электрода во время протекания электрохимического превращения).

Таким образом, авторы статьи предлагают использовать следующий термин: **выход по току на рабочем электроде**.

Изменение потенциала во времени, а также направления протекания тока через электрохимическую систему приводит к тому, что часть электричества тратится на перезарядку двойного электрического слоя (ДЭС) [4]. Для изменения электродного потенциала необходимо количество электричества, равное

$$dq = C d\varphi,$$

где q – количество электричества; C – емкость двойного электрического слоя; $d\varphi$ – изменение электродного потенциала.

Учитывая, что

$$i = \frac{q}{\tau},$$

где i – сила тока; τ – время, получим

$$i_3 = \frac{dq}{d\tau} = C \left| \frac{d\varphi}{d\tau} \right|,$$

т.е. чем значительнее изменение потенциала во времени ($\frac{d\varphi}{d\tau}$), а также емкость двойного электрического слоя, тем выше ток зарядки ДЭС.

Анализ последнего уравнения показывает, что на величину тока зарядки ДЭС оказывает влияние как состояние поверхности электрода и приэлектродной области раствора, так и режим питания электрохимической системы.

Таким образом, при использовании переменного тока синусоидальной, квазисинусоидальной, треугольной, прямоугольной, пилообразной и других форм доля тока, направленная непосредственно на нужный процесс, зависит от ряда факторов, в том числе от частоты, формы поляризующих импульсов, амплитудного значения напряжения в импульсе.

В связи с этим для расчетов выхода по току следует различать общее количество электричества, пропущенное через электрохимическую систему ($Q_{\text{общ}}$), и количество электричества, пошедшее на фарадеевские процессы ($Q_{\text{Ф}}$).

Используя две разные величины количества электричества в выражении для расчета выхода по току, получаем значения выхода по общему току (или общему количеству электричества) i -го вещества на рабочем электроде ($BT_{\text{общ}}$) или выхода по фарадеевскому току (или количеству электричества, пошедшему на фарадеевские процессы) i -го вещества на рабочем электроде (BT_{Φ}):

$$BT_{\text{общ}} = \frac{mnF}{MQ_{\text{общ}}} = \frac{mnF}{MI_{\text{общ}}\tau} = \frac{m}{kI_{\text{общ}}\tau}; \quad (1)$$

$$BT_{\Phi} = \frac{mnF}{MQ_{\Phi}} = \frac{mnF}{MI_{\Phi}\tau} = \frac{m}{kI_{\Phi}\tau}, \quad (2)$$

где m – масса вещества, претерпевшая на электроде электрохимическое превращение; n – число электронов, принимающее участие в элементарном электрохимическом акте; F – постоянная Фарадея; M – молекулярная, атомная или ионная масса вещества; τ – время процесса; k – электрохимический эквивалент вещества ($k = \frac{M}{nF}$).

Для определения количества электричества, прошедшего через электрохимическую систему (Q), при нестационарном режиме электролиза, необходимо произвести интегрирование зависимости силы тока (I) от времени (τ):

$$Q = \int_0^{\tau} Id\tau,$$

для чего были предложены различные методы, которые можно разделить на несколько основных групп:

1) аналитические: в данной группе методов количество электричества определяется математически. Это может быть использовано в случае, если форма тока в прямом и обратном импульсах повторяется в течение всего процесса и ее можно описать с помощью какой-либо функции;

2) электромеханические: измеряемая сила тока преобразуется в механическую энергию, например в движение пера самописца, после чего производят анализ полученного графического изображения с помощью планиметра, взвешивания вырезанного изображения и т.д. Данная группа методов не обеспечивает высокой точности и в настоящее время имеет весьма ограниченное применение;

3) электрохимические: количество электричества определяется из закона Фарадея по количеству вещества, претерпевшему электрохимические превращения, при условии, что на поверхности электрода протекает только одна реакция и все количество электричества расходуется только на нее. Принцип работы данных кулометров заключается, как правило, в измерении массы осажденного или растворенного металла (медь, серебро) либо в определении объема выделившегося газа (водорода, азота, кислорода). Можно встретить и другие конструкции электрохимических кулометров (измерение объема

выделившейся металлической ртути, титрование полученного при электрохимическом превращении йода и т.д.);

4) электронные: для определения количества электричества используются электронные приборы, регистрирующие мгновенные значения силы тока через малые промежутки времени.

Для измерения общего количества электричества, пропущенного через электрохимическую систему, мы предлагаем использовать потенциостат (например, IPC-Pro), который одновременно выступает и в роли источника тока, и в роли регистратора параметров процесса (силы тока и потенциала рабочего электрода) во времени. После завершения процесса электролиза формируется файл, включающий в себя информацию о значениях потенциала электрода и силы тока в определенные моменты времени. Используя данную информацию, можно построить зависимость силы тока от времени, интегрируя которую, найти общее количество электричества.

Общее количество электричества можно измерить также с помощью запоминающего цифрового осциллографа (например, TektronixTDS 1002B, TDS 3012B), подключенного параллельно к опорному резистору, имеющему точное значение электрического сопротивления (например, 1 Ом). Данный опорный резистор включается в цепь последовательно с гальванической ванной.

Использование реверсивных режимов импульсного электролиза создает дополнительные трудности при расчете общего количества электричества, так как при интегрировании получаем величину, равную алгебраической разности количества электричества в катодные и анодные полупериоды. Однако назвать полученный результат общим количеством электричества нельзя, потому что ток протекает через систему и в катодный, и анодный полупериоды. Следовательно, необходимо находить сумму абсолютных значений, для чего измеренные значения силы тока взять по модулю.

Для демонстрации вышеизложенного приведем пример с процессом электроосаждения цинка из кислого электролита в потенциостатическом режиме импульсного электролиза (рис. 1). Расчет количества электричества по рис. 1,а дает значение – 59,85 Кл, а по рис. 1,б – 68,63 Кл. Сумма количества электричества в катодные полупериоды – 64,24 Кл, а в анодные – 4,39 Кл. Для расчета выхода по току по общему количеству электричества (по формуле 1) необходимо использовать значение, определенное по рис. 1,б.

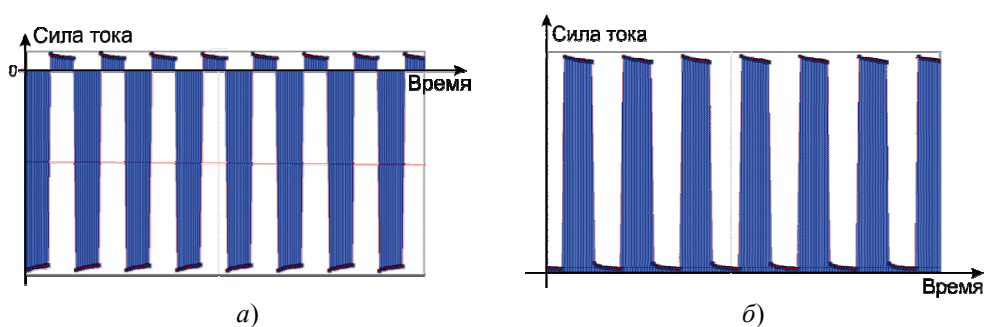


Рис. 1. Демонстрация нахождения общего количества электричества, прошедшего через электрохимическую систему при потенциостатическом режиме импульсного электролиза:
а – алгебраическая сумма значений; б – значения силы тока, взятые по модулю

Определив общее количество электричества, можно рассчитать выход вещества по общему току ($BT_{\text{общ}}$), используя формулу 1. В данном случае учитывается все количество электричества, прошедшее через электрохимическую систему, которое расходуется как на электрохимические превращения на поверхности электродов (фарадеевские процессы), так и на процессы, не связанные с протеканием электродных реакций, например перезарядка двойного электрического слоя (нефарадеевские процессы).

Оценить количество электричества, пошедшее только на фарадеевские процессы, а следовательно, рассчитать $BT_{\text{Ф}}$ (по формуле 2) можно с использованием электрохимического кулонометра. Для выбора типа кулонометра нужно исходить из того, что на поверхности электродов во время катодного и анодного полупериодов не должны проходить противоположные процессы (например, осаждение и растворение металла). В этой связи наиболее подходит газовый кислородно-водородный кулонометр (рис. 2), представляющий собой два платиновых электрода, погруженных в раствор щелочи, находящийся в специальном сосуде для точного определения объема газовой смеси. В катодный полупериод на электроде выделяется газообразный водород, в анодный полупериод на электроде выделяется кислород.

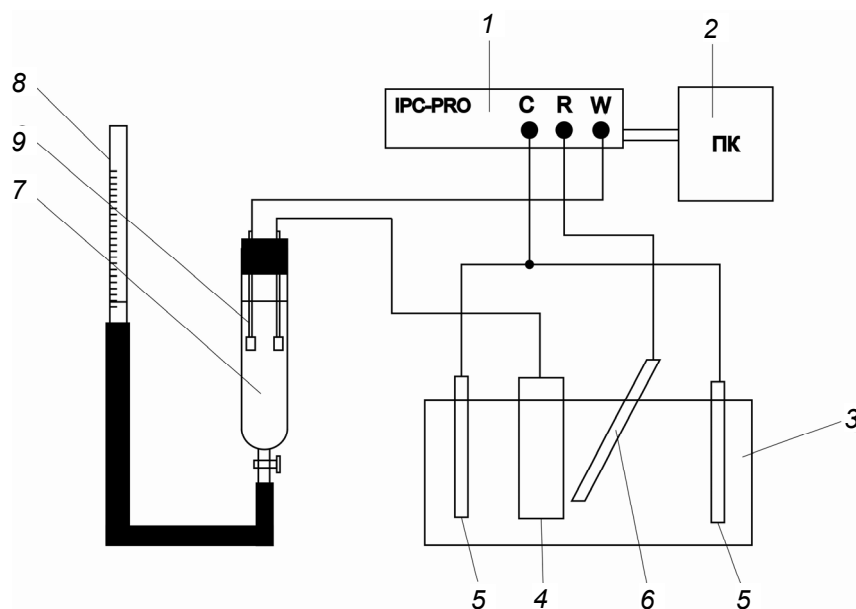


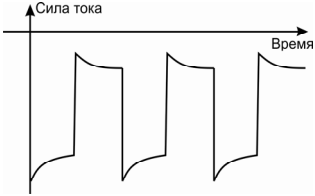
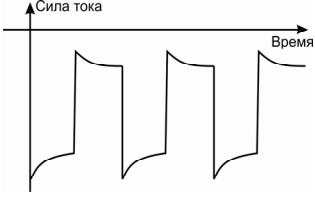
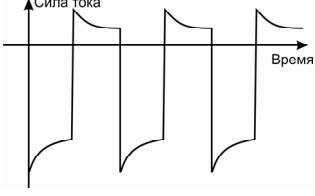
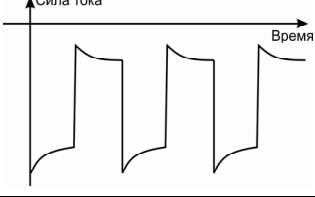
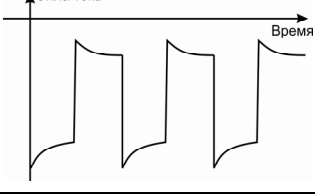
Рис. 2. Схематическое изображение установки для измерения количества электричества, пошедшего на фарадеевские процессы:
1 – потенциостат; 2 – компьютер; 3 – электрохимическая ячейка с исследуемым раствором; 4 – рабочий электрод; 5 – вспомогательные электроды; 6 – электрод сравнения; 7 – газовый кулонометр; 8 – бюретка; 9 – электроды кулонометра

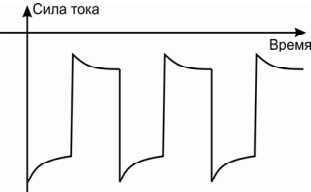
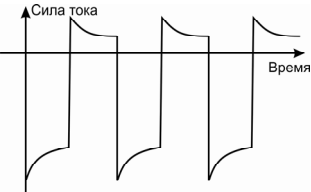
Общий объем (V) газа равен $2V(\text{H}_2) + V(\text{O}_2)$. Таким образом, измерив общий объем газа, можно рассчитать количество электричества, пропущенное через систему во время катодных и анодных импульсов и пошедшее только на фарадеевские процессы. Вычитая данное значение из общего количества электричества, можно найти его количество, пошедшее на нефарадеевские процессы (например, перезарядка двойного электрического слоя).

В табл. 1 приведены результаты измерения общего количества электричества (с помощью потенциостата IPC-Pro) и количества электричества, пошедшего на фарадеевские процессы для электроосаждения никеля из кислого электролита с добавкой молочной кислоты в потенциостатическом режиме импульсного электролиза. Форма поляризующих импульсов и обозначение параметров процесса приведены на рис. 3.

Таблица 1

Соотношение между общим количеством электричества ($Q_{\text{общ}}$) и количеством электричества, затраченным на фарадеевские процессы ($Q_{\text{Ф}}$) при различных режимах электроосаждения никеля из кислого электролита с добавкой молочной кислоты

Режим электролиза	Графическое изображение зависимости $I = f(\tau)$	$Q_{\text{общ}}$	$Q_{\text{Ф}}$	$\frac{Q_{\text{Ф}}}{Q_{\text{общ}}} \cdot 100\%$
1	2	3	4	5
$E_1 = -1900$ мВ, $E_2 = -1200$ мВ, $\tau_1 = \tau_2 = 0,25$ с		45,63– 45,82	42,45– 41,92	92 %
$E_1 = -1900$ мВ, $E_2 = -1100$ мВ, $\tau_1 = \tau_2 = 0,25$ с		45,14– 45,54	41,52– 42,06	92 %
$E_1 = -1900$ мВ, $E_2 = -1000$ мВ, $\tau_1 = \tau_2 = 0,25$ с		50,98– 52,2	36,67– 41,52	76 %
$E_1 = -1900$ мВ, $E_2 = -1200$ мВ, $\tau_1 = 0,25$ с, $\tau_2 = 0,1$ с		48,38– 48,47	41,62– 42,17	87 %
$E_1 = -1900$ мВ, $E_2 = -1200$ мВ, $\tau_1 = 0,1$ с, $\tau_2 = 0,25$ с		44,62– 44,64	40,01– 40,54	90 %

1	2	3	4	5
$E_1 = -1900$ мВ, $E_2 = -1200$ мВ, $\tau_1 = 0,1$ с, $\tau_2 = 0,5$ с		46,90– 47,04	41,08– 41,62	88 %
$E_1 = -1400$ мВ, $E_2 = -1000$ мВ, $\tau_1 = \tau_2 = 0,25$ с		54,40– 55,37	36,61– 40,33	70 %

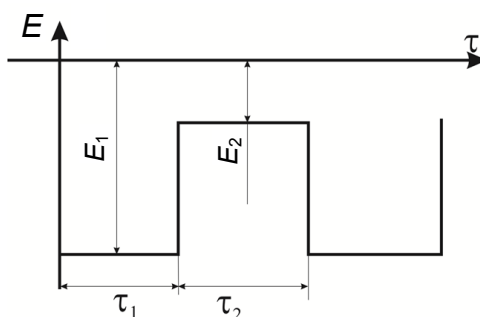


Рис. 3. Форма поляризующих импульсов и параметры потенциостатического режима импульсного электролиза

Следует отметить, что при значениях потенциала E_2 менее отрицательных, чем -1000 мВ, в данном растворе наблюдается изменение направления протекания тока (часть периода (τ_2) электрод поляризуется анодно). Это обстоятельство приводит к тому, что доля тока, пошедшая на перезарядку ДЭС, увеличивается.

Выводы

Исследование электродных процессов при поляризации электродов импульсами тока или напряжения различной формы сопряжено с трудностями определения выхода вещества по току. Для сравнения результатов, полученных в разных режимах, а также из разных растворов и с использованием различных приборов, необходимо унифицировать методики определения величины количества электричества, прошедшего через электрохимическую систему.

Предложенные в данной работе методики определения общего количества электричества и количества электричества, затраченного на фарадеевские процессы, универсальны и позволяют рассчитывать значения выхода металла по току при использовании поляризующего тока любой формы и применимы для любого режима (гальваностатического или потенциостатического).

Список литературы

1. Батищев, А. Н. Об определении выхода по току при осаждении металлов асимметричным переменным током / А. Н. Батищев // Защита металлов. – 1972. – Т. 8, № 1. – С. 87–90.
2. Батищев, А. Н. Определение выходов по току при осаждении металлов на асимметричном переменном токе / А. Н. Батищев // Защита металлов. – 1974. – Т. 10, № 1. – С. 84–85.
3. Гудин, Н. В. Определение выхода металла по току при нестационарных режимах осаждения / Н. В. Гудин, Г. Г. Гильманшин, В. Л. Ярхунов // Защита металлов. – 1985. – Т. 21, № 6. – С. 970.
4. Феттер, К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – М.: Химия, 1967. – 856 с.
5. Ротинян, А. Л. Теоретическая электрохимия / А. Л. Ротинян, К. И. Тихонов, И. А. Шошина; под ред. А. Л. Ротиняна. – Л.: Химия, 1981. – 423 с.
6. Костин, Н. А. Импульсный электролиз / Н. А. Костин, В. С. Кублановский, А. В. Заблудовский; отв. ред. А. В. Городинский; АН УССР. Ин-т общ. и неорганической химии. – Киев: Наук. думка, 1989. – 168 с.

References

1. Batishchev A. N. *Zashchita metallov* [Metal protection]. 1972, vol. 8, no. 1, pp. 87–90.
2. Batishchev A. N. *Zashchita metallov* [Metal protection]. 1974, vol. 10, no. 1, pp. 84–85.
3. Gudin N. V., Gil'manshin G. G., Yarkhunov V. L. *Zashchita metallov* [Metal protection]. 1985, vol. 21, no. 6, pp. 970.
4. Fetter K. *Elektrokhimicheskaya kinetika* [Electrochemical kinetics]. Moscow: Khimiya, 1967, 856 p.
5. Rotinyan A. L., Tikhonov K. I., Shoshina I. A. *Teoreticheskaya elektrokhiya* [Theoretical electrochemistry]. Leningrad: Khimiya, 1981, 423 p.
6. Kostin N. A., Kublanovskiy V. S., Zabludovskiy A. V. *Impul'snyy elektroliz* [Impulse electrolysis]. AN USSR. In-t obshch. i neorgan. khimii. Kiev: Nauk. dumka, 1989, 168 p.

Власов Дмитрий Юрьевич

аспирант, Пензенский
государственный университет
(Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40)

E-mail: vlas-dmitr@yandex.ru

Vlasov Dmitriy Yur'evich

Postgraduate student, Penza
State University
(40 Krasnaya street, Penza, Russia)

Киреев Сергей Юрьевич

кандидат технических наук, доцент,
кафедра химии, Пензенский
государственный университет
(Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40)

E-mail: Sergey58_79@mail.ru

Kireev Sergey Yur'evich

Candidate of engineering sciences, associate
professor, sub-department of chemistry,
Penza State University
(40 Krasnaya street, Penza, Russia)

УДК 54.084

Власов, Д. Ю.

Методики определения количества электричества при поляризации электрода импульсным током / Д. Ю. Власов, С. Ю. Киреев // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. – 2014. – № 1 (5). – С. 83–91.