

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ АНОДНЫХ МАКСИМУМОВ ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОЛЬЦЕВОГО МИКРОЭЛЕКТРОДА

А.Г. Рябухин, Е.И. Иванов, Е.В. Шарлай

В работе при потенциодинамических условиях с помощью кольцевого микроэлектрода изучена зависимость тока и потенциала максимума при анодном растворении меди от температуры и скорости линейной развертки потенциала. Сделаны предварительные выводы о природе образующихся на аноде осадков.

Введение

В вольтамперометрических методах исследования кинетики электрохимических реакций имеет огромное значение адекватный выбор индикаторного электрода, который должен давать воспроизводимые и легко интерпретируемые данные. Наиболее перспективными на сегодняшний день считаются различные конструкции микроэлектродов - электродов с микронными размерами [1]. При этом проблема регистрации малого аналитического сигнала решена нашей исследовательской группой с изготовлением кольцевой конструкции микроэлектрода из заизолированной гальванической фольги, имеющего рабочую поверхность в виде металлического кольца на торце цилиндра [2].

Методика исследования

Для приготовления электролита (4н КОН) использовался реактив марки ч.д.а. и дистиллированная вода. Деаэрирование перед опытами не производилось. Применялась стандартная трехэлектродная ячейка, где рабочим электродом служила кольцевая конструкция микроэлектрода на основе медной фольги толщиной 10 мкм (кольцо с $d = 0,5$ см), а электродом сравнения являлся насыщенный хлорсеребряный электрод (ХСЭ). Вспомогательным электродом был графитовый стержень ($d = 0,5$ см; $l = 3$ см).

Кольцевая поверхность рабочего электрода обновлялась перед снятием каждой вольтамперограммы шлифованием наждачной бумагой (грубой и тонкой), промывалась дистиллированной водой и полировалась куском материи. При снятии i -, φ -кривых температура поддерживалась с помощью жидкостного циркуляционного термостата УН8 и дополнительно контролировалась термометром с точностью $\pm 0,25$ °С. Скорость изменения потенциала варьировалась в пределах 0,001...0,1 В/с. Потенциодинамический режим обеспечивался потенциостатом ПИ-50-1 и программатором ПР-8. Вольтамперограммы регистрировались двухкоординатным самописцем ЖД4-003.

Съемка кривых осуществлялась следующим образом:

- 1) соответствующе подготовленный электрод опускали в электролит;
 - 2) через 15 с поляризовали рабочий электрод до установленного ранее стационарного потенциала (-0,404 В по ХСЭ);
 - 3) через 15 с начинали развертку потенциала в анодную область.
- Все потенциалы пересчитывались относительно установленного стационарного потенциала.

Результаты исследований и их обсуждение

1. Исследование зависимости $(I(\varphi_{отн})) = f(T)$

Вид получаемой вольтамперограммы приведен на рис. 1.

Вольтамперограммы, снятые при средних скоростях развертки потенциала V_p (0,005...0,02 В/с), имеют три четко выраженных перекрывающихся пика. Потенциалы полученных волн соответствуют различным процессам окисления меди [3].

Обработка всего массива данных заключалась в построении зависимостей силы тока и потенциала максимума кривой (либо произведения первого на второе) от температуры и скорости

развертки. Наиболее интересной из полученных зависимостей оказалась зависимость произведения силы тока максимума на его потенциал (фактически, это подводимая при поляризации к системе энергия) от температуры, приведенная на рис. 2.

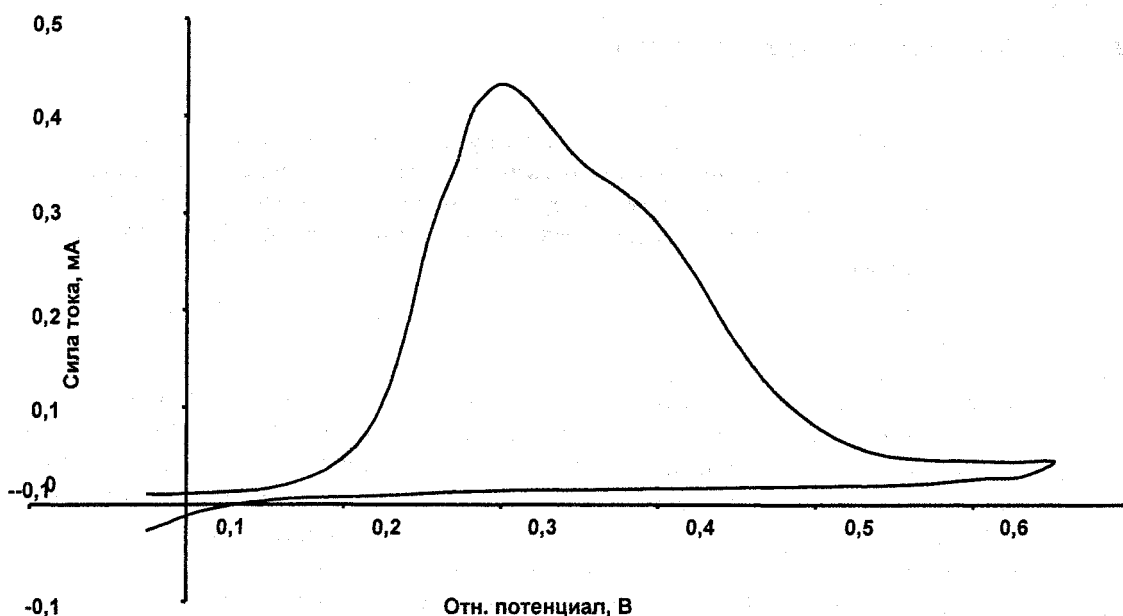


Рис. 1. Пример вольтамперограммы (25 °С, 0,02 В/с, 4 н КОН)

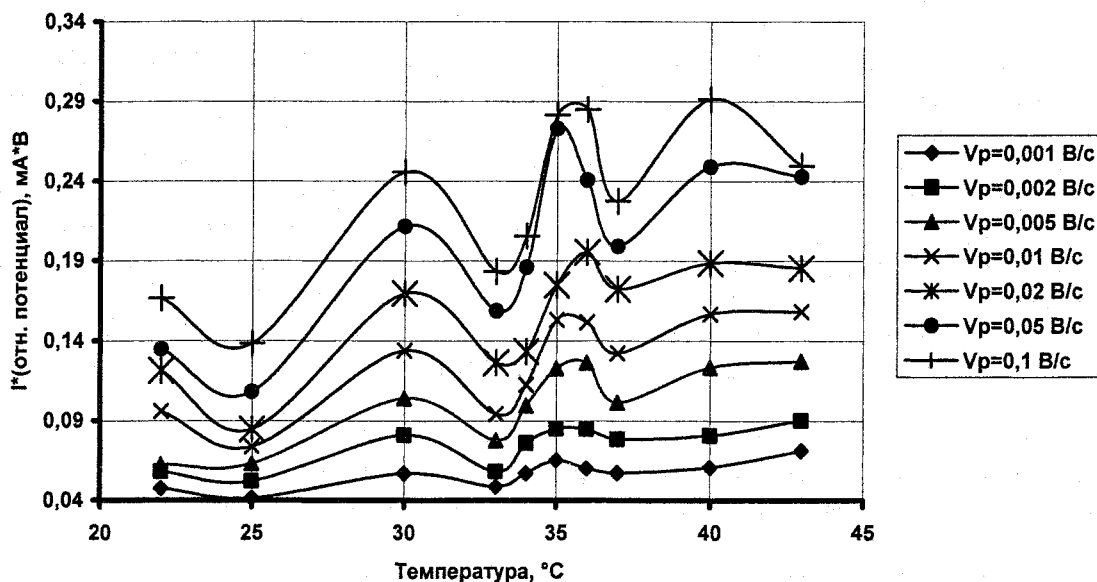


Рис. 2. Зависимость произведения силы тока на отн. потенциал максимума от температуры

Данные по графику приведены в табл. 1.

Как видно из графика, полученные зависимости немонотонны, и наблюдаются две температуры, при которых происходит резкий спад энергии системы (33 и 37 °С), соответственно, при температуре 35...36 °С наблюдается максимум. Поскольку именно в этой области обнаружен минимум стандартной теплоемкости воды [4], можно предположить, что здесь происходит некая

смена структуры электролита. Заметим, что графики зависимостей силы тока и потенциала максимума от температуры симбатны приведенному.

Данные по зависимости $I(\varphi_{отн}) = f(T)$ при различных развертках потенциала

Таблица 1

Температура, °С	$I(\varphi_{отн}), \text{A} \cdot \text{В}$						
	0,001 В/с	0,002 В/с	0,005 В/с	0,01 В/с	0,02 В/с	0,05 В/с	0,1 В/с
22	0,048	0,058	0,062	0,096	0,122	0,135	0,167
25	0,041	0,052	0,063	0,074	0,085	0,108	0,138
30	0,057	0,081	0,104	0,134	0,170	0,212	0,246
33	0,048	0,058	0,078	0,094	0,126	0,159	0,183
34	0,057	0,076	0,100	0,113	0,133	0,186	0,206
35	0,065	0,085	0,123	0,153	0,175	0,273	0,282
36	0,060	0,085	0,126	0,152	0,195	0,241	0,285
37	0,057	0,079	0,102	0,132	0,172	0,199	0,228
40	0,061	0,081	0,123	0,157	0,189	0,249	0,291
43	0,071	0,090	0,127	0,158	0,185	0,243	0,250

2. Исследование природы осадков, образующихся на аноде

Часть обработки экспериментальных данных заключалась в построении зависимостей потенциала максимума кривой от корня квадратного либо натурального логарифма скорости развертки потенциала при различных температурах, представленных на рис. 3. Данные по графикам сведены в табл. 2 и 3.

Потенциалы анодных максимумов в зависимости от температуры

Таблица 2

Температура, °С	$\varphi_{отн}, \text{В}$						
	0,001 В/с	0,002 В/с	0,005 В/с	0,01 В/с	0,02 В/с	0,05 В/с	0,1 В/с
22	0,171	0,178	0,182	0,197	0,216	0,240	0,261
25	0,163	0,177	0,184	0,188	0,198	0,216	0,245
30	0,163	0,172	0,186	0,197	0,213	0,236	0,246
33	0,160	0,174	0,177	0,190	0,191	0,207	0,222
34	0,163	0,180	0,188	0,192	0,208	0,224	0,232
35	0,164	0,166	0,184	0,198	0,209	0,234	0,234
36	0,154	0,166	0,183	0,193	0,203	0,227	0,228
37	0,165	0,179	0,181	0,190	0,208	0,223	0,228
40	0,149	0,158	0,181	0,189	0,200	0,220	0,227
43	0,151	0,163	0,177	0,187	0,198	0,218	0,218

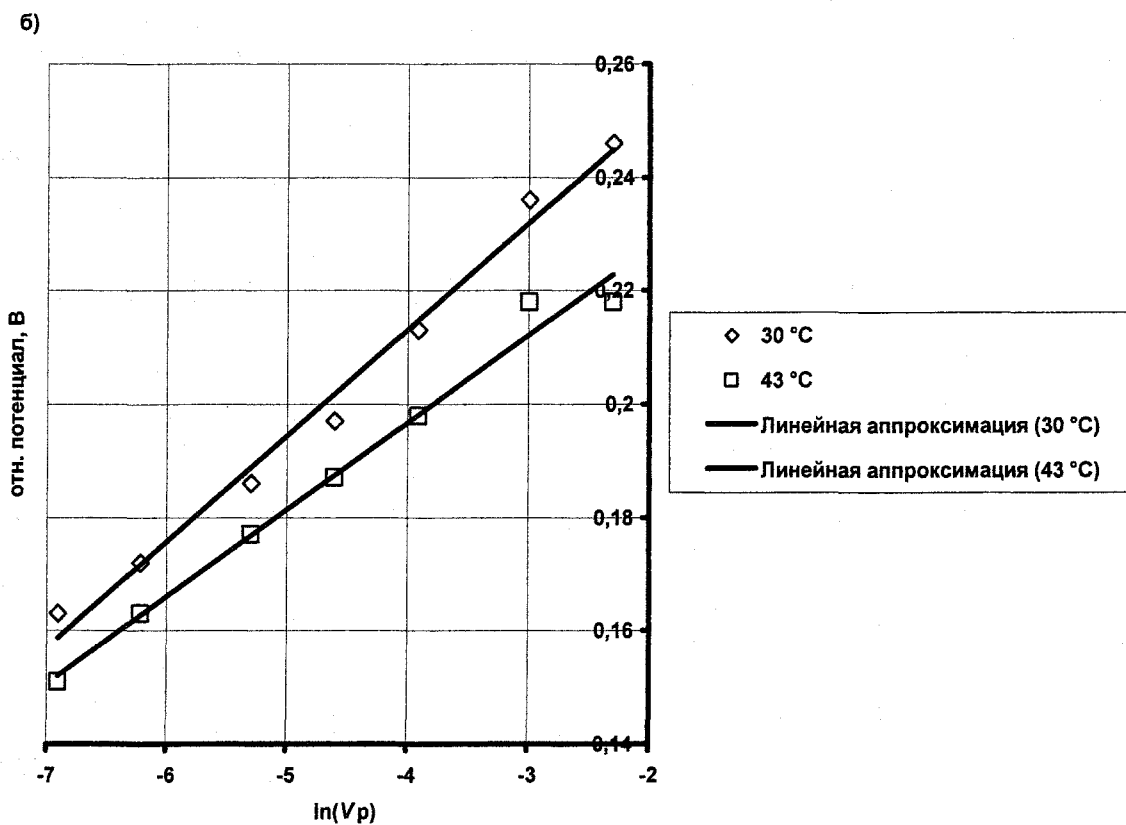
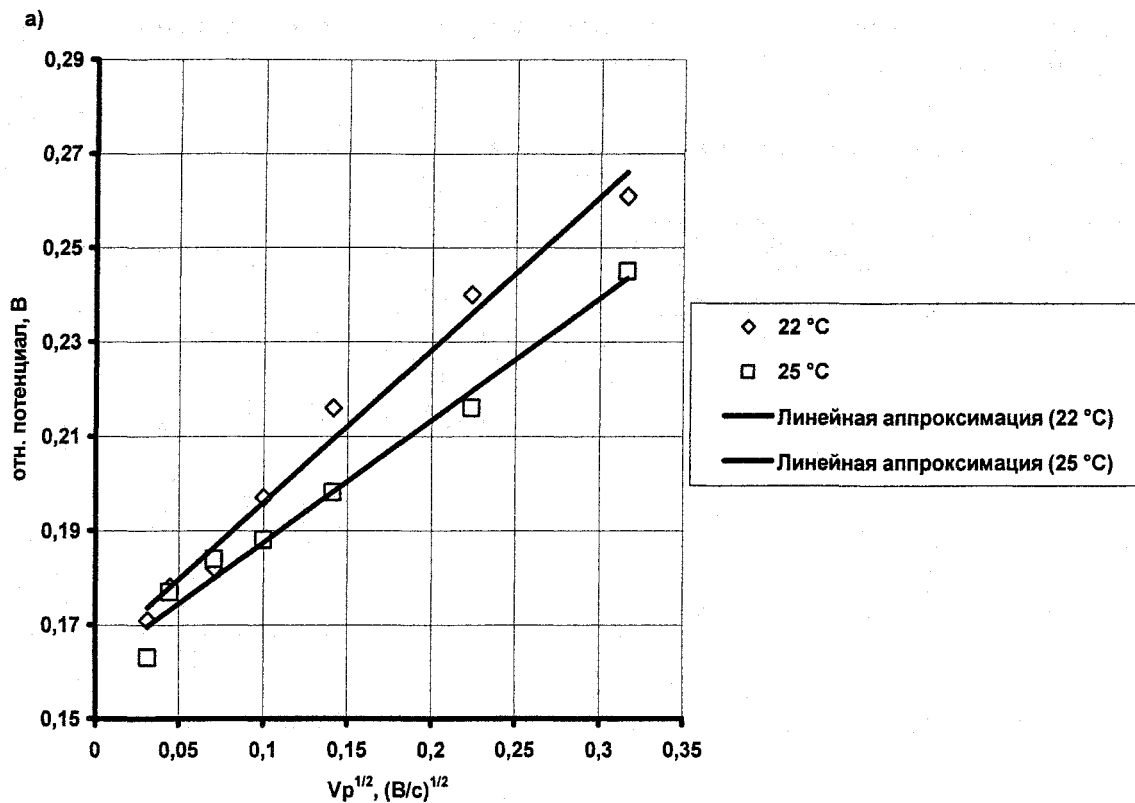


Рис. 3. Зависимость отн. потенциала анодного мах от корня квадратного из скорости развертки (а), либо от натурального логарифма скорости развертки потенциала(б) в температурном ряду 22...43 °C

Таблица 3

Аппроксимирующие зависимости $\varphi_{отн} - (Vp)^{1/2}$ и $\varphi_{отн} - \ln(Vp)$ для различных температур

Температура, °С	Аппроксимирующее уравнение зависимости $\varphi_{отн} - (Vp)^{1/2}$	Аппроксимирующее уравнение зависимости $\varphi_{отн} - \ln(Vp)$
22	$y = 0,3245x + 0,1634$ $R^2 = 0,9836$	$y = 0,0197x + 0,2973$ $R^2 = 0,9396$
25	$y = 0,2595x + 0,1614$ $R^2 = 0,9793$	$y = 0,0156x + 0,2677$ $R^2 = 0,9135$
30	$y = 0,2928x + 0,163$ $R^2 = 0,9404$	$y = 0,0187x + 0,2879$ $R^2 = 0,9881$
33	$y = 0,1953x + 0,1628$ $R^2 = 0,9418$	$y = 0,0123x + 0,2453$ $R^2 = 0,9606$
34	$y = 0,2254x + 0,1682$ $R^2 = 0,9117$	$y = 0,0145x + 0,2651$ $R^2 = 0,9794$
35	$y = 0,2635x + 0,1635$ $R^2 = 0,8852$	$y = 0,0172x + 0,2776$ $R^2 = 0,9732$
36	$y = 0,2549x + 0,1596$ $R^2 = 0,8728$	$y = 0,0169x + 0,2711$ $R^2 = 0,9863$
37	$y = 0,2186x + 0,1673$ $R^2 = 0,9103$	$y = 0,014x + 0,2608$ $R^2 = 0,9645$
40	$y = 0,2644x + 0,1541$ $R^2 = 0,8804$	$y = 0,0175x + 0,2696$ $R^2 = 0,9923$
43	$y = 0,2308x + 0,1568$ $R^2 = 0,8609$	$y = 0,0154x + 0,2582$ $R^2 = 0,9854$

Как видно из графиков а, б рис. 3 и таблиц (соотношение коэффициентов корреляции R^2), полученные зависимости говорят о том, что в интервале температур 22...30 °С линейна зависимость $\varphi_{отн} - (Vp)^{1/2}$, а в интервале 30...43 °С – $\varphi_{отн} - \ln(Vp)$. Следовательно, до температуры 30 °С образующийся при потенциале максимума анодный осадок имеет фазовую природу, после - адсорбционную [5].

Литература

1. Wightman Mark R. Voltammetry with Microscopic Electrodes in New Domains // Science. - 1988. - V. 240. - P. 415-419.
2. Иванов Е.И., Рябухин А.Г., Шарлай Е.В. Новый микроэлектрод для электрохимических исследований // Вторая международная научно практическая конференция «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности»: Тез. докл. - СПб., 2006. - Т. 5. - С. 236-237.
3. Видмецкая М.В. Электрохимическое поведение меди в щелочных растворах // Дипломный проект. - Челябинск. - 1993. - 96 с.
4. Химическая энциклопедия. - М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1988. - 623 с.
5. Новосельский И.М., Менглишева Н.Р. Метод вольтамперометрии многостадийного процесса пассивации металлов // Электрохимия. - 1981. - Т. 17. - С. 1621.

Поступила в редакцию 9 октября 2006 г.