

В. С. Кублановский, А. В. Галушкин

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ
ПРИ ЭЛЕКТРОВЫДЕЛЕНИИ МЕДИ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Исследованы зависимости скорости электроосаждения меди от температуры. Определена энергия активации процесса. Показана удовлетворительная согласованность результатов эксперимента с теорией.

Энергия активации является одной из фундаментальных электрохимических величин. Отличие кинетики электрохимического процесса состоит в том, что его скорость зависит не только от природы реагирующих веществ, их концентрации и температуры, но и от разности электрических потенциалов между фазами, поэтому появляется еще одна переменная величина — электродный потенциал, а исследование электрохимических процессов приобретает свою специфику. Эта особенность состоит в том, что электрохимическая реакция (электролиз) может протекать только при наложении на электроды электрического напряжения, которое смещает потенциал электрода.

Наиболее распространен температурно-кинетический метод исследования энергии активации электродного процесса, при котором изучается зависимость скорости электрохимической реакции от температуры при различных значениях постоянного перенапряжения или потенциала электрода [1].

В наших исследованиях мы также использовали температурно-кинетический метод для изучения энергии активации электроосаждения меди, с тем лишь отличием от общепринятого подхода, что мы применили хроновольтамперометрию (ХВАМ) с линейно изменяющимся во времени напряжением вместо стационарного электролиза. Таким образом можно получить стационарные и нестационарные (хроновольтамперограммы) поляризационные кривые при различных скоростях развертки потенциала. Выбор ХВАМ обусловлен еще и тем, что при относительно высоких скоростях развертки площадь рабочего электрода не успевает значительно измениться за время электролиза, поэтому результаты эксперимента удовлетворительно воспроизводились в повторных опытах.

Электроосаждение меди проводили в 0.2 М растворе сульфата меди (марки "х. ч.") при температуре от 1 до 55 °С; скорость развертки потенциала составляла 200 мВ/с; электрод — медный цилиндрический стержень, запрессованный в тефлоновую трубку. Торцы электрода тщательно полировались перед проведением каждого опыта,

чтобы уменьшить влияние шероховатости поверхности на скорость реакции.

С помощью ХВАМ можно определить кинетические параметры, используя тот факт, что на начальном участке кривой ток не зависит от скорости развертки и может быть описан простым уравнением [2]

$$j = nFC_{\text{ox}}k_{\text{н}}, \quad (1)$$

где C_{ox} — концентрация окисленной формы, $k_{\text{н}}$ — константа скорости гетерогенной реакции, j — плотность тока, n — число электронов в элементарном акте, F — постоянная Фарадея.

При замене константы $k_{\text{н}}$ на стандартную константу скорости k_s в это уравнение одновременно вводится потенциал и в результате получается зависимость

$$j = nFC_{\text{ox}}k_s \exp[-\alpha n_{\alpha} F(E - E_p)/RT], \quad (2)$$

логарифмируя которую и вводя перенапряжение, получаем

$$\eta = \frac{RT}{\alpha n_{\alpha} F} \ln nFk_s + \frac{RT}{\alpha n_{\alpha} F} \ln C_{\text{ox}} - \frac{RT}{\alpha n_{\alpha} F} \ln j, \quad (3)$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — температура, E — потенциал электрода под током, E_p — равновесный потенциал, αn_{α} — коэффициент переноса нестационарного электродного процесса. Уравнение (3) является некоторым преобразованием уравнения Тафеля, поскольку, как уже упоминалось, на начальном участке поляризационной кривой ток не зависит от скорости развертки. Поляризационные кривые, построенные в координатах $\ln j - \eta$ представляют собой прямые линии в области потенциалов 0.1—0.3 В (рис. 1), что согласуется с принятыми предположениями.

Энергию активации электрохимического процесса определяли несколькими методами — с помощью зависимости токов обмена от температуры, классическим способом из константы скорости реакции на основании уравнения Аррениуса и по "предельному" перенапряжению.

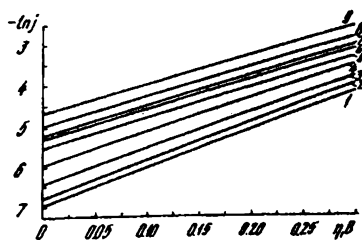
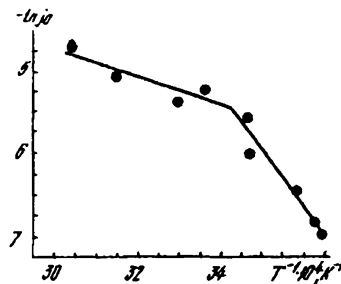


Рис. 1. Поляризационные кривые при различных температурах, °С: 1 — 1.0; 2 — 2.3; 3 — 5.8; 4 — 14.3; 5 — 15.6; 6 — 24.3; 7 — 29.8; 8 — 44; 9 — 55.

Рис. 2. Зависимость токов обмена от температуры.



Используя сходство уравнения (3) с уравнением Тафеля, находили ток обмена экстраполяцией линейных участков кривых на нулевое перенапряжение (рис. 1), а затем определяли энергию активации из соотношения [3]:

$$\partial \ln j_0 / \partial (1/T) = -W/R. \quad (4)$$

Как видно из рис. 2, токи обмена сложным образом зависят от обратной температуры (наблюдается излом или перегиб).

$T^{-1} \cdot 10^4, K^{-1}$ 36.48 36.3 35.85 34.79 34.63 33.62 33.0 31.53 30.47

$-\ln j_0, \frac{A}{cm^2}$ 6.97 6.82 6.45 5.98 5.57 5.25 5.35 5.05 4.72

Вычисленная по токам обмена энергия активации для первого участка (то есть для больших температур) составила 14.1 кДж/моль. Энергия активации, рассчитанная из токов обмена по второму участку (то есть для низких температур), составила 55 кДж/моль.

По второму методу из уравнения (3) вычисляли стандартную константу скорости электрохимического процесса, из которой находили энергию активации [4]:

$$k_s = \chi kT/h \exp [-W/RT], \quad (5)$$

где k — постоянная Больцмана, h — постоянная Планка, χ — трансмиссионный коэффициент.

Таким образом, энергия активации определяется производной $\partial \ln k_s / \partial (1/T)$ и

$$W = -[\partial \ln k_s / \partial (1/T) + T]R. \quad (6)$$

На рис. 3 представлены зависимости $\ln k_s$ от обратной температуры при разных перенапряжениях (таблица). Как видно из графиков, в области больших температур производная $\partial \ln k_s / \partial (1/T)$ не зависит от перенапряжения и прямые параллельны. Для перенапряжения $\eta =$

0.3 В, $W = 14.3$ кДж/моль. Энергия активации, вычисленная приближенно из данных [5], для температур выше 15 °С составила 13.6 кДж/моль, что удовлетворительно согласуется с нашими данными. При более низких температурах наклон заметно возрастает с уменьшением перенапряжения. Очевидно, что энергии активации, рассчитанные из токов обмена и по зависимости $\ln k_s$ от обратной температуры при нулевом перенапряжении по второму участку, равны.

Определить начальную энергию активации реакции перехода можно и по уравнению [3]

$$W_e = \alpha n F \eta^*, \quad (7)$$

где W_e — начальная энергия активации, α — коэффициент переноса стационарного процесса, η^* — так называемое “предельное” перенапряжение, которое получают при пересечении поляризационных кривых в области отрицательных потенциалов. В нашем случае $\eta^* = -0.958$ В. Со-

Значения констант скорости от температуры при различных перенапряжениях

$t, ^\circ C$	$T^{-1} \cdot 10^4, K^{-1}$	$-\ln k_s$ при перенапряжении $\eta, В$					
		0	0.10	0.18	0.22	0.26	0.3
1	36.48	17.53	16.02	14.23	13.52	12.76	12.04
2.3	36.3	17.38	15.59	14.03	13.27	12.52	11.74
5.4	35.85	17.01	15.54	13.95	13.26	12.6	11.93
14.3	34.79	16.54	15.11	13.58	12.94	12.28	11.60
15.6	34.63	16.13	14.86	13.46	12.86	12.27	11.67
24.3	33.62	15.81	14.6	13.11	12.57	12.00	11.43
29.8	33	15.96	14.7	13.13	12.49	11.9	11.24
44	31.53	15.61	14.38	13.03	12.46	11.90	11.27
55	30.47	15.28	13.94	12.73	12.19	11.63	11.04

гласно [6], для данных условий $\alpha = 0.31$. Следовательно, $W_e = 57.3$ кДж/моль, что хорошо совпадает с W_e , определенной по стандартной константе скорости и токам обмена.

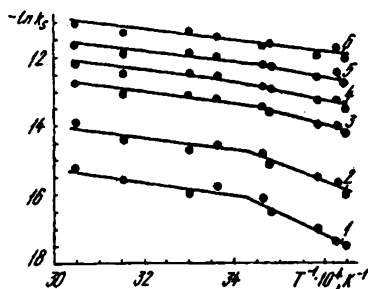


Рис. 3. Зависимость константы скорости от температуры при разных перенапряжениях, В: 1 — 0; 2 — 0.1; 3 — 0.18; 4 — 0.22; 5 — 0.26; 6 — 0.3.

Интересно отметить, что изменение энергии активации на втором участке описывается эмпирическим уравнением

$$W = \alpha n F \eta^* - (1 - \alpha) n F \eta. \quad (8)$$

Так, для перенапряжения 0.18 В энергия активации, определенная на соответствующем интервале температур функции $\ln k_s = f(1/T)$, составила 32 кДж/моль, а рассчитанная из уравнения (8) — 35 кДж/моль.

Таким образом, можно сделать следующие выводы: при температурах, выше 15 °С, на электроосаждение меди оказывает влияние энергия

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского
НАН Украины, Киев

активации, по порядку величины близкая к диффузионной. При меньших температурах электродный процесс контролируется, по-видимому, одновременно скоростью обмена электронов и скоростью диффузии, поскольку скорость реакции с понижением температуры уменьшается быстрее, чем скорость диффузии. Но в общем случае энергия активации электрохимического процесса может быть функцией температуры, а графики логарифмов токов обмена и константы скорости от обратной температуры могут принимать сложные нелинейные формы.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив температури на швидкості електроосадження міді. Визначено енергію активації процесу. Показано задовільну сходиність результатів експериментів з теорією.

SUMMARY. The effect of the temperature on the rate of electrodeposition of the copper has been studied. The energy of activation has been determined. The satisfactory convergence of results of experiments with the theory is shown.

1. Горбачев В. С. // Тр. 4-го совещ. по электрохимии. -М. Изд-во АН СССР. -1953. -С. 249—255.
2. Галус Э. Теоретические основы электрохимического анализа. -М: Мир, 1979.
3. Гордынский А. В. Вольтамперометрия: кинетика стационарного электролиза. -Киев: Наук. думка, 1988.
4. Дамаскин Б. Б., Петрий П. И. Введение в электрохимическую кинетику. -М: Наука, 1975.
5. Емельяненко Г. А. // Укр. хим. журн. -1957. -23, № 2. -С. 243—250.
6. Черненко В. И., Литовченко К. И. // Электрохимия. -1971. -7, № 6. -С. 816—820.

Поступила 21.06.99

УДК 541.138

И. А. Винклер, В. П. Коржик, В. В. Нечипорук

О ГРАНИЦЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ КОНВЕКТИВНОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ БИНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В ВЕРТИКАЛЬНОМ ЦИЛИНДРЕ КОНЕЧНОЙ ВЫСОТЫ

В рамках линейной теории устойчивости исследована граница возникновения конвективной неустойчивости бинарного электролита, помещенного в вертикальную цилиндрическую ячейку конечной высоты и находящегося в условиях проведения электрохимической реакции. Для описания границы возникающей конвекции использовано критическое модифицированное число Рэлея. Для различных отношений высоты цилиндра к его радиусу теоретически рассчитаны критические числа Рэлея, которые сравниваются с экспериментальными данными. Получено удовлетворительное совпадение между рассчитанными значениями и экспериментальными результатами.

Как известно, в горизонтальном неподвижном слое жидкости, нагреваемом снизу, после достижения градиентом температуры некоторого

порогового значения возникает конвективное стационарное движение, проявляющееся в виде конвективных ячеек (задача Бенара). Граница

© И. А. Винклер, В. П. Коржик, В. В. Нечипорук. 2000