

ВЛИЯНИЕ ДВИЖЕНИЯ ФАЗОВОЙ ГРАНИЦЫ НА УРАВНЕНИЯ ХРОНОАМПЕРОГРАММ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ НА ЭЛЕКТРОДЕ СПЛОШНОЙ ТОНКОЙ ПЛЕНКИ ОСАДКА

© А. В. Гунцов, Л. В. Гунцова, 2013

Тюменский государственный нефтегазовый университет,
Тюмень, Россия, avgun@mail.ru

Рассмотрим процесс электроосаждения вещества на электроде в результате электролиза. Допустим, на электроде образуется осадок в виде сплошной тонкой пленки толщиной h , а ее объем равен: $V = Sh$, где S – площадь электрода. Согласно закону Фарадея масса вещества, выделяющегося на электроде, определяется соотношением [1, 2]: $m = kIt$, где $k = \frac{M}{zF}$ – электрохимический эквивалент; M – молярная масса вещества осадка; z – число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции; F – число Фарадея; I – ток электролиза; t – время электролиза.

В случае роста пленки концентрация ионов деполаризатора уменьшается от величины C_0 в объеме электролита до величины C_s у внешней поверхности пленки. Численное значение величины C_s лежит в интервале: $0 \leq C_s \leq C_0$

На фазовой границе: внешняя поверхность пленки – электролит, должно выполняться условие баланса массы [3]:

$$(C_T - C_s) \frac{dh}{dt} = D \cdot \frac{dC}{dx} \Big|_{x=h}, \quad (1)$$

где $C_T = \frac{1}{V_m} = \frac{\rho}{M}$; V_m – мольный объем вещества осадка; ρ – его плотность; M – молярная масса; C – концентрация ионов в растворе; x – расстояние от поверхности электрода; D – коэффициент диффузии ионов в растворе.

Получим из соотношения (1) выражение для толщины пленки h для потенциостатического электродного процесса, когда величина потенциала электронакопления постоянна – $E = \text{const}$. В этом случае постоянна и величина концентрации C_s . Для определения зависимости толщины пленки h от времени электролиза t необходимо решать соответствующую задачу Стефана. Воспользуемся одним из приближенных способов решения этой задачи [3]. Производную в уравнении (1) возьмем в виде известного в теории электрохимии соотношения для обратимого электродного процесса [2, 4]

$$\frac{dC}{dx} \Big|_{x=h} \cong \frac{dC}{dx} \Big|_{x=0} = \frac{(C_0 - C_s)}{\sqrt{\pi Dt}}. \quad (2)$$

Соотношение (2) будет выполняться для достаточно тонкой пленки осадка, когда $h \geq 0$. В результате получим следующее дифференциальное уравнение

$$(C_T - C_s) \frac{dh}{dt} = D \frac{(C_0 - C_s)}{\sqrt{\pi Dt}}. \quad (3)$$

Решение уравнения запишем в виде

$$h(t) = h_0 + 2\gamma\sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot (\sqrt{t} - \sqrt{t_0}), \quad (4)$$

где $\gamma = \frac{(C_0 - C_s)}{(C_T - C_s)}$ – отношение концентраций, $\gamma = \text{const}$; h_0 – начальное значение толщины пленки в момент времени t_0 , а время электролиза $t \geq t_0$.

Величина γ лежит в интервале от нуля $\gamma = 0$ (когда $C_s = C_0$) до величины $\gamma_{\text{пред}} = C_0/C_T$, (когда $C_s = 0$), $0 \leq \gamma \leq \gamma_{\text{пред}}$.

Количество электричества на электроде и его масса равны:

$$Q(t) = zFSC_T \cdot \left[h_0 + 2\gamma\sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot (\sqrt{t} - \sqrt{t_0}) \right], \quad (5)$$

$$m(t) = \rho S \cdot \left[h_0 + 2\gamma\sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot (\sqrt{t} - \sqrt{t_0}) \right], \quad (6)$$

Если величины h_0 , t_0 , $Q_0 = zFC_T h_0$, $m_0 = \rho S h_0$ имеют достаточно малые значения, то формулы (4 - 6) можно записать в виде

$$h(t) = 2\gamma\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}, \quad Q(t) = zFSC_T 2\gamma\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}, \quad m(t) = \rho S 2\gamma\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}. \quad (7)$$

Уравнение хроноамперной кривой получим из выражения для Q

$$I(t) = \frac{dQ}{dt} = zFSC_T \gamma \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \equiv I_1. \quad (8)$$

В случае $C_s = 0$ вместо формул (7) и (8) получим:

$$h(t) = 2\frac{C_0}{C_T}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}, \quad Q(t) = 2zFSC_0\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}, \quad m(t) = 2\rho S\frac{C_0}{C_T}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}, \quad I(t) = zFSC_0\sqrt{\frac{D}{\pi t}} \equiv I_2. \quad (9)$$

Проинтегрируем условие баланса массы (1) для случая $C_s = 0$, которое можно представить в виде

$$C_T \frac{dh}{dt} = D \cdot \frac{dC}{dx} \Big|_{x=h} = \frac{I}{zFS} \quad (10)$$

В результате получим

$$\left(\frac{\rho}{M} \right) \frac{dh}{dt} = \frac{I}{zFS}. \quad (11)$$

Из (11) следует, что

$$S \rho \frac{dh}{dt} = \frac{M}{zF} I dt = k I dt \quad (12)$$

Интегрируем полученное уравнение (12):

$$\rho S \int_0^h dh = k \cdot \int_0^t I dt, \quad (13)$$

$$\rho S h = k Q. \quad (14)$$

Учитывая, что $m = \rho S h$ перепишем уравнение (14) в виде:

$$m = k Q. \quad (15)$$

То есть из уравнения баланса массы на фазовой границе: внешняя поверхность пленки – электролит (1) при $C_s = 0$ мы получаем известное

выражение для массы вещества выделяющегося на электроде, которое представляет собой закон Фарадея.

Из уравнения для Q (9), следует, что количество электричества на электроде Q пропорционально $t^{1/2}$. Аналогичная зависимость для Q была получена в работе [5] при интегрировании уравнения Коттрелля, которое формально совпадает с полученным уравнением для тока (9). Прямолинейные зависимости количества электричества на электроде Q от величины $t^{1/2}$ (графики Ансона) наблюдаются для большого количества экспериментальных данных и приводятся, например, в работе [6]. Необходимо отметить, что зависимость Q от величины $t^{1/2}$ является одной из основных в методе хронокулонометрии. Уравнения хроноамперограмм для токов I_1 и I_2 (формулы (8) и (9) соответственно) отличаются друг от друга на постоянный, не зависящий от времени сомножитель λ .

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{C_T}{C_0} \cdot \frac{C_0 - C_S}{C_T - C_S} \equiv \lambda \text{ или } \lambda = \gamma / \gamma_{\text{пред}} \cdot (16)$$

Величина λ зависит от потенциала электронакопления. Согласно уравнению Нернста

$$C_S = C_0 \cdot \exp(-f\eta) \quad (17)$$

где $f = zF/RT$, η – перенапряжение, $\eta > 0$.

Таким образом, в случае потенциостатического обратимого электродного процесса, когда величина потенциала электронакопления постоянна – $E = \text{const}$, отношение токов в любой момент времени равно λ . В случае предельного тока диффузии (при $C_S = 0$) сомножитель $\lambda = 1$.

Для этих же условий (потенциостатического обратимого электродного процесса) получены выражения для толщины пленки $h(t)$, количества электричества на электроде $Q(t)$ и его массы $m(t)$, а также уравнения хроноамперограмм $I(t)$. В случае предельного тока диффузии, когда $C_S = 0$, из уравнения баланса массы (10) получено соотношение $m = k \cdot Q$, которое представляет собой закон Фарадея для процессов электролиза.

Список литературы

1. Электрохимия / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. 2-е изд., испр. и перераб. М.: Химия, КолосС, 2006. 672 с.
2. Гамбург Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997. 384 с.
3. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. М.: Мир, 1974. 540 с.
4. Bard A. J., Faulkner L. R., *Electrochemical Methods. Fundamentals and applications*. New York: John Wiley & Son, Inc., 2001. 833 p.
5. Anson F. C. Application of potentiostatic current integration to the study of the adsorption of cobalt(III)-(ethylenedinitrilo(tetraacetate) on mercury electrodes // *Anal. Chem.* 1964. V. 36. P. 932–934.
6. Электрохимическое поведение фенола / Й. Пен, Ю. Су, Й. Жао, Б. Ху, Ш. Ху // *Электрохимия*. 2008. Т. 44, № 2. С. 222–229.