

9. Удовенко В.В., Степаненко О.Н. // Там же. -1967. -12. -С. 2106.
10. Удовенко В.В., Танчик В.М. // Укр. хим. журн. -1972. -38. -С. 534.
11. Удовенко В.В., Степаненко О.Н., Ерошок В.Г. // Журн. неорган. химии. -1974. -19. -С. 2455.
12. Reiter L.G., Potaskalov V.A., Andriiko A.A. et al. NATO-CARWC (Carbon Advanced Research Workshop and Conf.) New carbon-based materials for electrochemical energy storage systems. -Argonne National Laboratory, Oct 19–24, 2003.
13. Андрійко О.О., Потаскалов В.А., Крюкова О.А. та ін. // Тези доп. XVI Укр. конф., з неорган. хімії. -Ужгород, вересень 2004. -ВПЦ “Київський університет”, 2004.
14. Андрійко А.А., Потаскалов В.А., Крюкова Е.А. та ін. // Електрохим. енергетика. -2005. -№ 3. -С. 37–42.

Национальный технический университет Украины
 “Киевский политехнический институт”
 Киевский национальный университет технологий и дизайна

Поступила 27.02.2006

УДК 541.135

Ю.Г. Криштоп, В.В. Трофименко

ЕМКОСТЬ ИЗОТРОПНОГО ПИРОУГЛЕРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ ЦИНКА ИЗ ЦИНКАТНОГО РАСТВОРА

Показано, что процесс заряжения изотропного пироуглеродного электрода в цинкатном растворе в области положительных потенциалов E относительно равновесного потенциала цинка E_p определяется адсорбционной псевдоемкостью, обусловленной восстановлением ионов цинка. Образование адатомов цинка не связано с их глубоким взаимодействием с пироуглеродом (эффект "underpotential deposition"), а вызвано катодной составляющей тока, реализующейся в интервале $E > E_p$. Термодинамически нестабильное состояние образующихся адатомов приводит к их окислению и снижению величин псевдоемкости по сравнению со значениями в растворе фона.

Углеродные материалы вследствие относительной инертности часто используются в качестве электродов при различных электрохимических исследованиях [1–3], в частности, процессов фазообразования [4]. Поверхность таких электродов содержит различные типы кислородсодержащих соединений углерода [1], которые проявляют электрохимическую активность в широкой области потенциалов, поэтому их емкость отличается от двойнослойной ($C_{дв.с}$) и классифицируется как поляризованная (C_p). В условиях образования зародышей металла на углеродных электродах значения C_p , помимо слагаемых $C_{дв.с}$ и псевдоемкости $C_{пс}$, связанной с восстановлением кислородсодержащих соединений углерода и доноров протона, включают псевдоемкость $C_{ад}$, обусловленную накоплением адсорбированных атомов металла. Именно величина $C_{ад}$ и ее зависимость от условий электролиза служит важным источником информации о стадии кристаллизации. Поэтому определение природы емкости электрода, реализующейся экспериментально, является принципиально необходимым этапом исследования фазообразования.

Подход к определению природы емкости рассмотрен на примере образования зародышей цинка на изотропном пироуглеродном электроде (плотность 1.87 г/см^3) из цинкатного раствора. Доказательство определяющей роли адсорбционной псевдоемкости $C_{ад}$ в этом процессе было получено сравнением гальваностатических кривых заряжения электрода в растворе щелочи (6 М NaOH) и цинкатном электролите (0.5 М ZnO, 6 М NaOH). В качестве рабочего электрода использовался торец запрессованного в тефлон пироуглеродного стержня (поверхность $6.15 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$). Перед измерениями электрод полировался на фетре, смоченном суспензией MgO (при увеличении в 1000 раз дефекты поверхности не наблюдались) и последовательно промывался концентрированной серной кислотой, водой и рабочим раствором. Использовались щелочь квалификации ос.ч. и цинкатный электролит, приготовленный растворением цинка чистотой 99.999 % с последующей очисткой предэлектролизом на платиновых электродах в течение суток. Измерения выполнены в атмосфере аргона при 25°C .

© Ю.Г. Криштоп, В.В. Трофименко, 2007

Импульсы тока i задавались от программатора ПР-8, соединенного с цепочкой гальваностатирующих сопротивлений. Кривые заряжения записывали с помощью цифрового осциллографа С9-8. Потенциодинамические зависимости получены с использованием программатора ПР-8, потенциостата ПИ-50-1.1 и двухкоординатного самописца ПДА-1 при скорости развертки потенциала 10 мВ/с. Значения потенциалов E в связи со спецификой задачи приведены относительно потенциала цинка в исследуемом электролите ($E_p = -1.25$ В относительно н.в.э.), который в цинкатном растворе является практически равновесным [5].

Характерные кривые заряжения пироуглеродного электрода в растворе щелочи и цинкатном электролите приведены на рис. 1. Кривая 1, полученная в растворе щелочи, отражает изменение дифференциальной поляризационной емкости пироуглерода $C_{п1}$, которая в интервале потенциалов от 0.75 до -0.20 В ($E_r = 0.75$ В — равновесный потенциал водородного электрода) определяется преимущественно адсорбцией водорода [1]. Для дальнейшего анализа особенно важными являются данные, относящиеся к области равновесного потенциала цинка, то есть значению $E=0$. При этом потенциале $C_{п1}$ составляет 2900 мкФ/см². Можно было ожидать, что в интервале потенциалов $E>0$ значения $C_{п1}$ будут определять кривую заряжения и в цинкатном растворе. Однако дифференциальные поляризационные емкости пироуглерода в присутствии ионов цинка $C_{п2}$ противоречат такому предположению и оказываются в широком диапазоне потенциалов ниже величин $C_{п1}$ (кривая 2) — при $E=0$ $C_{п2}=870$

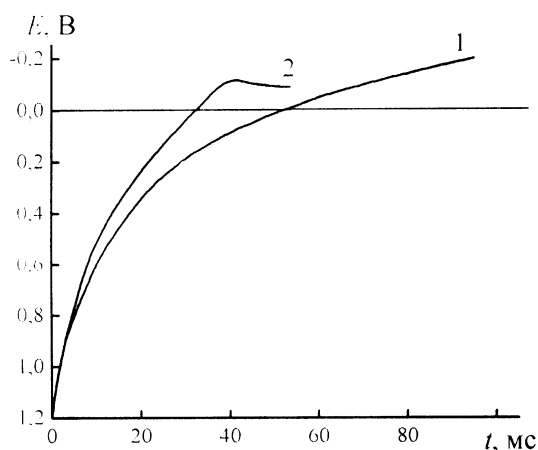


Рис. 1. Кривые заряжения на изотропном пироуглеродном электроде в растворах: 1 — 6 М NaOH; 2 — 0.5 М ZnO, 6 М NaOH. $i = 19.3$ мА/см².

мкФ/см². Кривая заряжения в цинкатном растворе сохраняет монотонный характер при переходе равновесного потенциала и в области значений $E<0$ отражает характерную форму гальваностатического транзиента потенциала в процессах фазообразования.

Установленный эффект снижения поляризационной емкости пироуглеродного электрода в цинкатном растворе мог быть следствием адсорбции ионов цинка. Однако высокий отрицательный заряд поверхности пироуглерода в области различия кривых транзиента потенциала ($E<0.8$ В) исключает положительную адсорбцию преобладающих в растворе ионов $[Zn(OH)_4]^{2-}$ [6] (оценка заряда поверхности основана на данных работы [7], согласно которым в щелочной среде (рН 12) потенциал полного нулевого заряда углеродного электрода равен -0.05 В относительно н.в.э.). Это заключение согласуется с приведенной в работе [8] оценкой величин отрицательного поверхностного избытка ионов $[Zn(OH)_4]^{2-}$ на отрицательно заряженной поверхности цинкового электрода.

На отрицательно заряженной поверхности могли бы адсорбироваться ионы Zn^{2+} , $Zn(OH)^+$ и $Zn(OH)_2$, которые также находятся в растворе, но вследствие очень низкой концентрации (суммарно для всех не более 10^{-8} моль/л [6]) у этих частиц вряд ли есть преимущества в конкуренции за адсорбционные места с ионами Na^+ (концентрация 6 моль/л). Другой путь снижения величин $C_{п1}$ до значений $C_{п2}$ в области $E>0$ может быть следствием электрохимической активности ионов цинка, которая изменяет маршрут процесса заряжения пироуглеродного электрода. В фоновом растворе емкости $C_{п1}$ определяются параллельными реакциями восстановления поверхностных кислородсодержащих соединений углерода и, преимущественно [1], доноров протона с токами обмена, не превышающими 10^{-11} А/см² (величина рассчитана из соответствующей тафельской зависимости). Появление в цинкатном растворе дополнительной параллельной стадии восстановления ионов цинка с током обмена порядка 10^{-2} А/см² [5, 9] практически блокирует первые две реакции и процесс образования адатомов цинка становится определяющим $C_{п2}$. Как известно [4, 10], возможность восстановления ионов металла на чужеродных электродах при потенциалах положительнее термодинамически равновесного обычно связывается с условием "дофазового" образования субатомных слоев металла (underpotential deposition, UPD). Однако циклическая вольтамперо-

грамма (рис. 2) не отвечает предполагаемому эффекту UPD образованию адатомов цинка за счет выигрыша энергии их взаимодействия с пироуглеродом: на кривой десорбции фиксируется единственный пик тока окисления атомов цинка, принадлежащий фазе металла, возникшей в процессе образования и роста зародышей. Фрагменты вольтамперограмм, снятые в более чувствительном масштабе после накопления адатомов при $E = -0.025$ В (рис. 3), подтверждают отсутствие ожидаемых в соответствии с механизмом UPD дополнительных пиков окисления субатомного слоя цинка. Следует заметить, что, согласно [2], реализация условий UPD образования адатомов цинка на пироуглероде должна быть маловероятным процессом вследствие близости работ выхода электронов из цинка и пироуглерода [11]. Приведенные

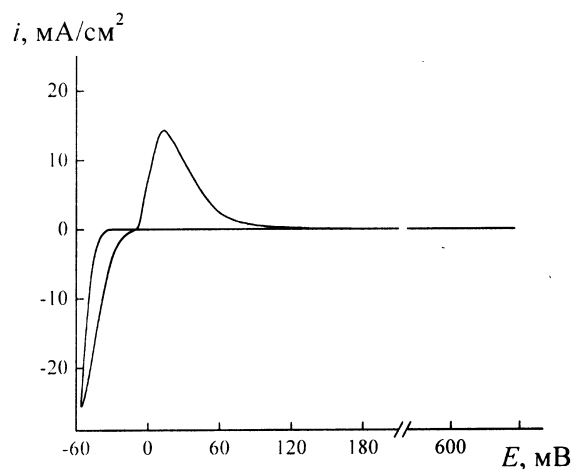


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма пироуглеродного электрода в растворе (0.5 М ZnO, 6 М NaOH).

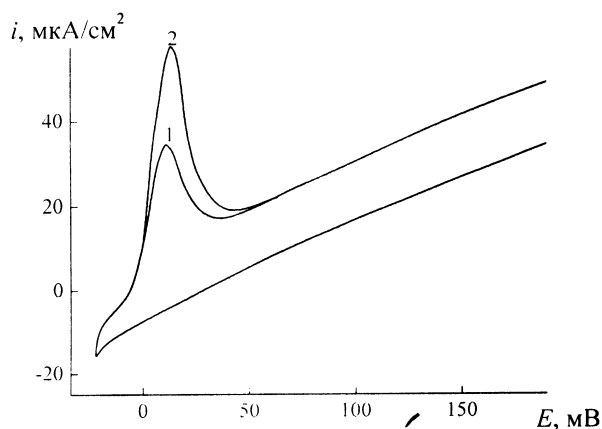


Рис. 3. Фрагменты циклических вольтамперограмм при времени накопления адатомов ($E = -0.025$ В): 1 — 10; 2 — 20 с.

данные и результаты исследований фазообразования цинка на различных углеродных электродах в щелочных и кислых растворах [12—16] подтверждают это заключение.

Альтернативная причина образования адатомов цинка при значениях $E > 0$ была исследована с позиций "двух энергетических состояний" [2]. Согласно [2], на чужеродном электроде должно происходить восстановление ионов металла при потенциалах положительнее термодинамически равновесного без выполнения условий UPD, так как определяющие этот процесс псевдоравновесные потенциалы являются функцией активности образующихся адатомов [17]. Действительно, на пироуглеродном электроде до включения тока не было восстановленной формы (атомов цинка), поэтому в момент включения импульса могла реализоваться только катодная составляющая тока восстановления ионов цинка, которая во времени по кинетическим причинам превалировала над возникающей анодной составляющей и определяла поляризационную емкость $C_{\text{п2}}$. Такое развитие процесса заряжения пироуглеродного электрода в течение импульса тока обуславливалось цепью последовательно чередующихся псевдоравновесных потенциалов, значения которых сдвигаются в область все более отрицательных величин вплоть до достижения термодинамически равновесного потенциала при $E = 0$. Восстановление ионов цинка экспериментально начинает проявляться с момента разветвления кривых транзиентов потенциала в фоновом и цинкатном растворах (рис. 1). Если бы такой процесс не происходил при $E > 0$, то в области потенциалов перехода кривой транзиента от анодных к катодным значениям наблюдалось бы нарушение экспериментально реализуемой монотонной зависимости производной dE/dt от t .

В отсутствие эффекта UPD образующиеся при $E > 0$ атомы цинка, вероятнее всего, ионизируются, а освобождающиеся при этом электроны смещают потенциал электрода в область отрицательных значений, что и проявляется в снижении поляризационной емкости относительно значений в растворе фона. В отличие от этого, в фоновом растворе электроны связываются стабильными продуктами восстановления доноров протона и поверхностных соединений углерода. Несмотря на окисление адатомов цинка, при потенциалах $E > 0$ природа поляризационной емкости $C_{\text{п2}}$ и ее заряджение определяются именно реакцией восстановления ионов цинка. При потенциале $E = 0$, по видимому, достигается катодная защита адатомов

цинка. Принимая во внимание малые значения двойнослойной емкости изотропного пироуглерода в щелочных растворах (по данным [1], $C_{дв.с}$ не превышает 10 мкФ/см^2), можно с достаточной точностью считать $C_{п2} = C_{ад}$ и использовать поляризационную емкость для определения концентрации адатомов, пересыщения и других характеристик образования зародышей. Следует также учитывать, что незначительные парциальные токи восстановления кислородсодержащих соединений углерода существенно влияют на адсорбционную емкость, число и активность центров фазообразования [4].

Исследование катодного процесса заряжения емкости пироуглеродного электрода в цинкатном растворе показало, что в случае отсутствия условий UPD должно происходить восстановление ионов металла при потенциалах положительнее равновесного, которое может обуславливать псевдоемкость чужеродного электрода. При этом термодинамически нестабильное состояние образующихся адатомов металла приводит к их окислению и снижению величины псевдоемкости относительно значений в растворе фона.

РЕЗЮМЕ. Показано, що процес зарядження ізо- тропного піровуглецевого електроду в цинкатному роз- чині в області додатних потенціалів E відносно рівно- важного потенціалу цинку E_p визначається адсорбцій- ною псевдоємністю, що обумовлено утворенням ада- томів цинку. Утворення адатомів цинку не пов'язане з їх значною взаємодією з піровуглецем (ефект "under- potential deposition") і визначається катодною складо- вою струмою, що реалізується в інтервалі $E > E_p$. Термо- динамічно нестабільний стан утворених адатомів веде до їх окиснення та зменшення величини псевдоємності порівняно зі значенням у розчині фону.

SUMMARY. It has been shown that charging of a pyrolytic carbon electrode in a zincate solution in the region of positive potentials E vs. the zinc equilibrium potential E_e is determined by an adsorption pseudocapa-

citance caused by zinc ion reduction. Formation of zinc adatoms is not due to their strong interaction with pyrolytic carbon (underpotential deposition) but is caused by a cathodic current constituent at $E > E_e$. A thermodynamically unstable state of the adatoms formed leads to their oxidation and decrease of pseudocapacitance values as compared to ones in a background electrolyte.

1. *Тарасевич М.Р.* Электрохимия углеродных мате- риалов. -М.: Наука, 1984.
2. *Брайнина Х.З., Нейман Е.Я.* Твердофазные реакции в электроаналитической химии. -М.: Химия, 1982.
3. *McCreery R.L., Cline K.K.* // Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry. -New York: Dekker, 1996. -P. 293—332.
4. *Milchev A.* Electrocrystallization: Fundamentals of Nucleation and Growth. -Boston: Kluwer, 2002.
5. *Hendriks J., van der Putten A., Visscher W., Barendrecht E.* // Electrochim. Acta. -1984. -**29**, № 1. -P. 81—89.
6. *Капитонов А.Г., Образцов В.Б., Пташник Г.А., Данилов Ф.И.* // Электрохимия. -1990. -**26**, № 8. -С. 1031—1034.
7. *Фрумкин А.Н., Коробанов А.А., Вилинская В.С., Бурштейн Р.Х.* // Докл. АН СССР. -1976. -**229**, № 1. -С. 153—156.
8. *Bockris J. O'M., Nagy Z., Damjanovich A.* // J. Elec- trochem. Soc. -1972. -**119**, № 3. -P. 285—295.
9. *Dirkse T.P., Hampson N.A.* // Electrochim. Acta. -1972. -**17**, № 1. -P. 135—141.
10. *Budevski V., Staikov G., Lorenz W.J.* Electrochem- ical Phase Formation and Growth. -Weinheim: VCH, 1996.
11. *Фоменко В.С.* Эмиссионные свойства материалов. Справочник. -Киев: Наук. думка, 1981.
12. *Despic A.R., Pavlovic M.G.* // Electrochim. Acta. -1982. -**27**, № 11. -P. 1539—1549.
13. *McBreen J., Gannon E.* // J. Electrochem. Soc. -1983. -**130**, № 8. -P. 1667—1670.
14. *Sonneveld P.J., Visscher W., Barendrecht E.* // Elec- trochim. Acta. -1992. -**37**, № 7. -P. 1199—1205.
15. *Trejo G., Ortega R., Meas Y. et al.* // J. Electrochem. Soc. -1998. -**145**, № 12. -P. 4090—4097.
16. *Alvarez A.E., Salinas D.R.* // J. Electroanal. Chem. -2004. -**566**, № 2. -P. 393—400.
17. *Брайнина Х.З., Кива Н.К., Белявская В.Б.* // Элек- трохимия. -1965. -**1**, № 2. -С. 311—315.

Днепропетровский национальный университет

Поступила 19.04.2006