

вания при электролизе расплавленного карбамида обусловлен образованием продуктов с аналогичными свойствами, однако для однозначного определения механизма электродных превращений карбамида в расплавленном состоянии требуется более детальное изучение промежуточных продуктов электродных реакций.

РЕЗЮМЕ. Електрохімічними та спектральними методами досліджено електрохімічну поведінку карбамід-галогенідних розтопів на інертних електродах. Запропоновано механізми електродних процесів, визначено продукти реакцій.

SUMMARY. The electrochemical behaviour of carbamide-halide melts on inert electrodes by electrochemical and spectral methods has been investigated. The mechanisms of electrode processes were proposed and the reaction products were defined.

1. Vecchi E., Zuliani G. // Ric. sci. -1955. -25, № 9. -P. 2667—2669.
2. Делимарский Ю. К., Туманова Н. Х., Шилина Г. В.,

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

Поступила 25.09.98

УДК 541.135:546.56

А. В. Близнюк, А. А. Омельчук

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕДИ В ТОНКОСЛОЙНОЙ ЯЧЕЙКЕ

Методом циклической вольтамперометрии исследовано электрохимическое поведение ионов двухвалентной меди в тонкослойных электрохимических ячейках. Показано, что данный метод может быть использован для количественного определения и идентификации меди, содержащейся в малых и ультрамалых объемах анализируемых растворов. Ионы двухвалентной меди разряжаются по двухстадийному механизму, причем вклад отдельных стадий в скорость суммарного электродного процесса зависит от содержания меди в растворе.

В практике электрохимических исследований часто возникает необходимость выполнять анализ и идентификацию различных веществ в малых и ультрамалых объемах исследуемых растворов. Такую возможность предоставляют методы и приемы тонкослойной электрохимии, сущность, аппаратное оформление, математический аппарат и преимущества которой по сравнению с обычной электрохимией подробно изложены в обзорах [1, 2]. Предметом исследования тонкослойной электрохимии являются электрохимические процессы в очень тонких (порядка нескольких десятков мкм) электролитных слоях, непосредственно прилегающих к электродным поверхностям. Методы тонкослойной электрохимии открывают новые возможности для решения как

- Барчук Л. П. Полярография ионных расплавов. -Киев: Наук. думка, 1978.
3. Lovering D. G., Clark K. P. D. // Molten salts: Proc. 4th Int. Symp. -San Fransisco, Calif., 8-13 May 1983, Pennington, New York, 1984.
 4. Ткаленко Д. А. Электрохимия нитратных расплавов. -Киев: Наук. думка, 1983.
 5. А.с. 1723845 СССР / Л. В. Богданович, Н. Х. Туманова, Г. И. Миронюк, В. Ф. Лапшин. -Бюл. № 12, 1992.
 6. А.с. 637455 СССР / Ю. К. Делимарский, Б. П. Подафа, Н. Х. Туманова, О. Г. Зарубицкий.
 7. Спасская Р. И. // Журн. прикл. химии. -1973. -В46, № 2. -С. 393—396.
 8. Мирный В. К., Присяжный В. Д., Пушкарёв В. А. // Укр. хим. журн. -1987. -В53, № 10. -С. 1027—1029.
 9. Ткаленко Д. А., Кудря С. А., Делимарский Ю. К., Антропов Л. И. // Электрохимия. -1978. -В14, № 6. -С. 844—850.
 10. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
 11. Comprehensive inorganic chemistry. -New York: Pergamon Press, Oxford, 1973. -Vol. 2.
 12. Мани Ч., Барнес К. Электрохимические реакции в неводных системах. -М.: Химия, 1974.
 13. Органическая электрохимия / Под ред. М. Бейзера и Х. Лунда. -М.: Химия, 1988. -Т. 2.

теоретических, так и прикладных вопросов. Благодаря тому, что конструкции ячеек для тонкослойных электрохимических исследований практически исключают конвективный перенос электрохимически активного вещества, существенно упрощается математическое описание протекающих на электродах процессов. В итоге упрощается определение таких важных электрохимических параметров, как константа скорости и число электронов электродной реакции, коэффициенты переноса, диффузии и т. д., причем все исследования можно выполнять с объемами растворов порядка $1 \cdot 10^{-3}$ мл. Это удобно для анализа растворов, содержащих токсичные и радиоактивные элементы, гуморальные секреты и т. д., когда большие количества исследуемого вещества по тем или иным

© А. В. Близнюк, А. А. Омельчук, 2000

причинам недоступны. Наиболее широкое применение получил метод тонкослойной вольтамперометрии [3, 4], в котором на рабочий электрод с помощью внешнего вспомогательного электрода, вынесенного за пределы тонкослойной части ячейки, подается развертка потенциала и регистрируются циклические кривые ток—потенциал. Метод применим для исследования как обратимых, так и необратимых электрохимических реакций.

В настоящей статье приведены результаты исследований электрохимического поведения меди, содержащейся в небольших объемах анализируемых растворов в тонкослойной электрохимической ячейке. Конструкция разработанной ячейки приведена на рис. 1. Исследуемым веществом пропитывали пористый диэлектрический материал, который помещали в зазор между рабочим электродом и диэлектриком либо электродом такой же поверхности, соединенным параллельно с рабочим. Толщина зазора составляла 0.1—0.5 мм, а объем исследуемого вещества при площади рабочего электрода 0.665 см^2 — 0.007 — 0.03 см^3 . Electrodes изготавливали из платины и монтировали в токонепроводящий материал. Вспомогательный электрод был выполнен также из платины и имел поверхность порядка 5 см^2 . Контакт между рабочим и вспомогательным электродом реализовывали через фоновый электролит.

Для отработки методики эксперимента и проверки работоспособности ячейки была использована хорошо изученная [5—11] система Cu/Cu^{2+} . Фоновым электролитом служил 1N раствор хлорида калия, электроактивным веществом — хлорид меди в диапазоне концентраций от 0.005 до 2.0 % (мас.), электродом сравнения — стандартный хлорсеребряный электрод из комплекта ячейки для электрохимических исследований заводского изготовления. Поведение меди исследовали методом циклической вольтамперометрии с помощью потенциостата "ПИ-50". Кривые ток—потенциал фиксировали самопишущим потенцио-

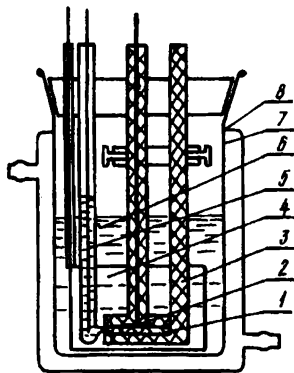


Рис. 1. Электрохимическая ячейка для исследования малых и ультрамалых количеств анализируемого вещества: 1 — исследуемое вещество в пористом диэлектрическом материале; 2 — рабочий электрод; 3 — изолятор; 4 — вспомогательный электрод; 5 — электрод сравнения; 6 — фоновый электролит; 7 — корпус ячейки; 8 — термостат.

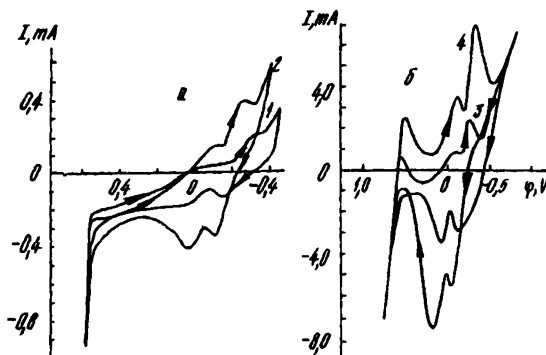


Рис. 2. Циклические вольтамперные кривые тонкослойной ячейки, содержащей ионы Cu^{2+} , на фоне 1N раствора хлорида калия. Концентрация Cu^{2+} , моль/л: 1 — $3.0 \cdot 10^{-4}$; 2 — $5.0 \cdot 10^{-4}$ (а); 3 — $3.1 \cdot 10^{-2}$; 4 — $1.4 \cdot 10^{-1}$ (б). $t = 20^\circ \text{C}$, $V = 20 \text{ мВ/с}$.

метром ПДП. Эксперименты проводили при температуре 20°C . Каплю исследуемого вещества наносили на пористый материал (в данном случае на фильтровальную бумагу), смоченный фоновым электролитом и помещали ее в зазор между рабочим электродом и диэлектриком (рис. 1). Затем электродный комплект погружали в ячейку и регистрировали вольтамперные характеристики.

Разряд-ионизация меди в различных электролитах протекает по стадийному механизму [5—11] с переносом одного электрона на каждой стадии:



На поляризационных кривых, полученных в описанной выше ячейке, зафиксированы два катодных пика при потенциалах более положительных, чем потенциал восстановления ионов водорода. Типичные циклические вольтамперограммы разряда-ионизации меди в тонкослойной ячейке приведены на рис. 2. Ступенчатое двухстадийное восстановление ионов двухвалентной меди согласуется с результатами работ [5—11].

В соответствии с математическим аппаратом тонкослойной электрохимии два пика на вольтамперограммах фиксируют, если лимитирующей является вторая стадия электродного процесса [1—3]. В данном случае это согласуется с выводами работы [5].

Между плотностью тока пика и концентраций разряжающегося вещества (обратимые процессы) должна соблюдаться [1—3] прямая пропорциональная зависимость

$$i_p = \frac{n^2 CV \nu F^2}{4 RTS}, \quad (3)$$

где C — концентрация электроактивного вещества, n — количество электронов, принимающих участие в электродной реакции, V — объем исследуемого раствора, v — скорость развертки потенциала, F — число Фарадея, S — поверхность электрода, R — универсальная постоянная, T — температура. В случае необратимых процессов уравнение (3) принимает [3] вид:

$$i_{п} = \frac{\alpha n_0 n C V v F^2}{4 R T S}, \quad (4)$$

где α — коэффициент переноса.

Согласно уравнениям (3) и (4) пиковые значения плотностей тока должны линейно зависеть от концентрации разряжающегося вещества и от скорости развертки потенциала. Анализ полученных данных показывает, что в общем такая зависимость соблюдается (рис. 3). Установлено, что высота первого пика катодного восстановления ионов меди линейно изменяется с ростом концентрации, однако в интервале 0.1—0.15 % (мас.) наблюдается перегиб. Это может быть обусловлено тем, что с увеличением концентрации меняется характер реакции, определяющей скорость электродной реакции, а следовательно, меняется коэффициент αn_0 в уравнении (4). Действительно, ранее [5] было показано, что в разбавленных растворах скорость электродной реакции контролируется скоростью переноса заряда на стадии восстановления ионов двухвалентной меди до одновалентной, а в более концентрированных — восстановлением ионов одновалентной меди (рис. 4).

По уравнению, предложенному в [3]

$$\alpha = \frac{i_{кп}}{i_{кп} - i_{ап}}, \quad (5)$$

где $i_{кп}$, $i_{ап}$ — плотности тока катодного и анодного пиков циклограмм соответственно, были определены коэффициенты переноса α заряда на

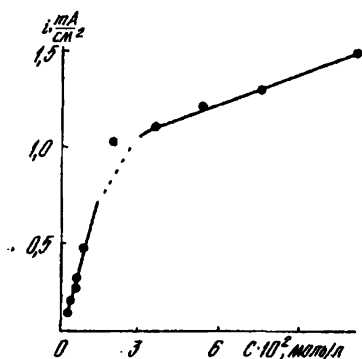


Рис. 3. Зависимость плотности тока первого пика катодного восстановления ионов меди от концентрации.

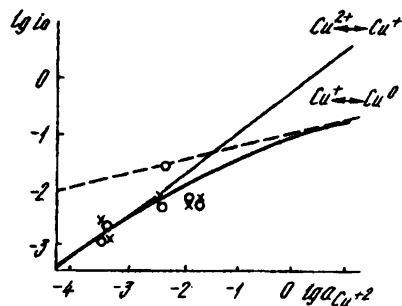


Рис. 4. Вклад скоростей стадии (1) (сплошная прямая) и стадии (2) (штрих-пунктирная прямая) в суммарную скорость восстановления ионов меди Cu^{2+} (сплошная кривая) при разном их содержании в электролите.

стадиях (1) и (2). На стадии (1) в разбавленных растворах (до концентраций 0.10—0.15 % (мас.)) $\alpha = 0.8$, а в более концентрированных принимает значения 0.3. Для второй стадии $\alpha = 0.8$ во всем интервале исследованных концентраций. Линейная зависимость между высотой первого пика катодного восстановления ионов меди и их содержанием в электролите в определенном диапазоне концентраций может быть использована для аналитического определения данного элемента в малых и ультрамалых объемах исследуемых растворов. Чувствительность метода не хуже 0.0001 моль/л.

Таким образом, метод тонкослойной электрохимии может быть использован для идентификации и количественного определения меди, а также других элементов, содержащихся в малых объемах анализируемых растворов.

РЕЗЮМЕ. Методом циклічної вольтамперометрії досліджено електрохімічну поведінку іонів двовалентної міді в тонкошарових електрохімічних комірках. Показано, що даний метод придатний для кількісного визначення та ідентифікації міді, яка міститься в малих та ультрамалих об'ємах аналізованих розчинів. Іони двовалентної міді розряджаються за двостадійним механізмом, причому вклад окремих стадій в швидкість сумарного електродного процесу залежить від вмісту міді в розчині.

SUMMARY. The electrochemical behaviour of bivalent-copper ions in thin-layer electrochemical cells has been investigated by cyclic voltammetry. It has been shown that this method can be employed for the quantitative determination and identification of copper contained in small and very small volumes of solutions under analysis. Bivalent-copper ions are discharged by a two-step mechanism, the contribution of individual step to the rate of overall electrode process depending on their content of the solution.

1. Тюрин Р. С., Ляликов Ю. С., Жданов С. И. // Успехи химии. -1972. -41, № 12. -С. 2272—2299.
2. Woodard F. E., Reilley C. N. // Comprehensive Treatise of Electrochemistry. Vol. 9. Electrodeics: Experimental Techniques. -New York; London: Plenum Press, 1984. -P. 353—392.

3. Hubbard A. T. // J. Electroanal. Chem. -1969. -22, № 2. -P. 165—174.
4. Ксенжек О. С., Петрова С. А. // Электрохимия. -1973. -9, № 9. -С. 1385—1390.
5. Bockris J., Enoyo M. // Trans. Faraday Soc. -1962. -58, № 6. -P. 1187—1202.
6. Mattison E., Bockris J. // Ibid. -1959. -55, № 9. -P. 1586—1601.
7. Молодов А. И., Маркосян Г. Н., Лосев В. В. // Электрохимия. -1971. -7, № 2. -С. 263—267.
8. Молодов А. И., Маркосян Г. Н. и др. // Там же. -1973. -9, № 10. -С. 1460—1467.
9. Некрасов Л. Н., Березина Н. П. // Докл. АН СССР. -1962. -142, № 4. -С. 855—858.
10. Козин Л. Ф., Лепесов К. К., Нагибин С. Н. // Изв. АН Каз. ССР. Сер. хим. -1980. -№ 4. -С. 11—16.
11. Алтухов В. К., Моргунова Т. А. // Защита металлов. -1981. -17, № 5. -С. 557—560.

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

Поступила 19.01.2000

УДК 621.357.8

А. И. Лисогор, И. Н. Юденкова, В. И. Ковалевский, О. Г. Зарубицкий

АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ АЛЮМИНИЯ В СЕРНОФOSFOPHOKИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Потенциодинамическим методом изучено электрохимическое поведение алюминия в сернофосфорнокислом электролите, содержащем фенилуретилан и хромовый ангидрид. Установлено, что указанные добавки повышают скорость окисления алюминия как в области активного растворения, так и неустойчивого пассивного состояния. В электролите H_3PO_4 — H_2SO_4 — CrO_3 вблизи стационарного потенциала наблюдается значительная поляризация алюминия. Определены энергии активации процесса анодного растворения металла, которые связываются с изменением электрофизических свойств оксидной пленки на алюминии. Органические и неорганические соединения принимают участие в формировании микро рельефа при электрохимическом полировании алюминия.

Для электрохимического полирования (ЭХП) алюминия и его сплавов в настоящее время широко используют сернофосфорнокислые электролиты, содержащие добавки хромового ангидрида [1—3]. Однако эти растворы из-за высокой токсичности шестивалентных соединений хрома представляют значительную опасность для окружающей среды. Поэтому актуальной является разработка новых составов электролитов для ЭХП металлов, в частности, алюминия и его сплавов, не содержащих CrO_3 [3, 4].

Изучению электрохимического поведения алюминия при его анодной поляризации посвящен ряд работ [5—7]. Однако полученные в них результаты противоречивы. Так, в работах [5, 7] поляризационные кривые снимались гальваностатическим методом на образцах с площадью поверхности $\leq 10 \text{ см}^2$ при плотности тока не выше 60 А/дм^2 в ячейках с объемом электролита до 200 мл. Вследствие выделяющегося джоулева тепла происходил разогрев анода, что приводило к резкому повышению температуры электролита в прианодном слое, которое в подавляющем большинстве опытов не контролировалось. В действительности гальваностатические поляризационные кривые снимались при температуре, значительно отличающейся от температуры в объеме электролита. Этим градиентом температуры легко объясняются

скачки потенциалов анода в сторону меньших их значений, которые приведены в указанных выше работах.

Как показано в [5], температура анода равна таковой, если электролиз осуществляется при плотности тока ниже 0.17 А/см^2 . Дальнейшее увеличение D_i до 0.27 А/см^2 сопровождается повышением температуры на поверхности электрода до $122 \text{ }^\circ\text{C}$. Приведенные в этих работах зависимости i , E в значительной мере определяются условиями их съемки. По-видимому, по этой причине в статьях [5] и [6] приводятся противоречивые сведения относительно влияния добавок хромового ангидрида на величину предельного тока растворения алюминия в смеси серной и фосфорной кислот.

Данная работа посвящена изучению анодной поляризации алюминия в сернофосфорнокислых растворах без добавок и с добавками фенилуретилана и хромового ангидрида.

Поляризационные кривые снимали в потенциодинамическом режиме с использованием потенциостата типа "П-5827" на электродах из алюминия чистотой 99.995%. Рабочей поверхностью служил торец цилиндрического образца диаметром 4.0 мм, который запрессовывался во фторопласт. Перед опытом образец шлифовали наждачной бумагой различной зернистости, смо-