

УДК 541.135.6

Юрій Г. Криштоп*, Т. Н. Калюжная, Віталій В. Трофіменко

*Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, пр. Гагарина, 72,
Днепропетровск 49010, Украина*

СТАДИИ ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОГО ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ЦИНКА НА ВОЛЬФРАМОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ ЦИНКАТНОГО РАСТВОРА

На основании классической теории гальваностатического фазообразования и кинетической концепции Феттера исследовано фазообразование цинка на вольфрамовом электроде из цинкатного раствора (0,5 М ZnO, 6 М NaOH). В области плотности тока 200-600 мА/см² определено: перенапряжение перехода (100-200 мВ), перенапряжение кристаллизации (50-60 мВ), работа фазообразования ((2-12) × 10⁻²⁰ Дж), число атомов в зародыше (2-10).

Обосновано предположение, что фазообразование осуществляется на восстановленных участках окисленной поверхности вольфрама. В изученном диапазоне плотности тока зародыши формируются на энергетически однородных центрах электрода. Низкое значение коэффициента переноса ($\alpha = 0,26$) отражает слабое влияние электрического поля двойного слоя на энергию активации переноса заряда.

Ключевые слова: фазообразование цинка; стадия разряда; стадия кристаллизации; зародыши; адатомы; транзиент перенапряжения.

Интерес к фундаментальным аспектам теории электрокристаллизации металлов обусловлен интенсивным развитием электрохимических технологий наносистем [1]. В ряду нерешенных и дискуссионных проблем этой области электрохимии остается задача определения термодинамических и кинетических особенностей принципиально важных стадий переноса заряда и кристаллизации. Для гальваностатических условий нуклеации идентификация этих стадий рассматривалась в работах [2-4] согласно концепции Феттера [5], основанной на разделении перенапряжения процесса η на слагаемые перенапряжения перехода $\eta_{\text{п}}$, кристаллизации $\eta_{\text{к}}$, диффузии $\eta_{\text{д}}$ и реакции $\eta_{\text{р}}$. В настоящем исследовании такой подход использован при анализе образования зародышей цинка из цинкатного электролита на вольфрамовом электроде. Выбор вольфрама в качестве чужеродного электрода определялся отсутствием осложняющего анализ нуклеации эффекта «недонапряжения» при образовании фазы цинка и низким током обмена реакции выделения водорода.

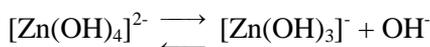
В экспериментах использовали щелочь квалификации ос.ч. и трижды перегнанную воду. Электролит (0,5 М ZnO и 6 М NaOH) готовился растворением цинка чистотой 99,998% с использованием платинового контакта в растворе NaOH. Анодом и электродом сравнения служили омедненные платиновые пластинки, покрытые цинком из сернокислого электролита. Ячейка термостатировалась при 25°C, раствор деаэрировался очищенным аргоном. Катодные перенапряжения и ток приняты положительными величинами.

Экспериментальные η, t -зависимости получены импульсным гальваностатическим методом на торцевом вольфрамовом электроде (площадь поверхности $3,14 \times 10^{-4}$ см²). Импульсы тока задавались непосредственно от программатора ПР-8, гальваностатированного цепочкой сопротивлений. Перед каждым измерением электрод выдерживался 15 секунд в разведенной соляной

* Corresponding author: Tel.: +380567768253; fax: +380563749841; e-mail address: krishtop@mail.ru

кислоте (1:1), полировался три минуты на фетре, покрытом суспензией MgO, промывался водой и рабочим раствором. Перед подачей импульса тока электрод выдерживался три минуты при анодном потенциале $E = 100$ мВ. Транзиенты $\eta(t)$ фиксировались осциллографом С9-8, запуск которого синхронизовался с соответствующим шагом программатора. Критерием воспроизводимости экспериментальных данных было совпадение $\eta(t)$, отвечающих $I = 100$ мкА.

Примеры характерных гальваностатических транзиентов $\eta(t)$ показаны на рис. 1. Они имеют обычную для процессов нуклеации экстремальную форму. Анализ η, t -зависимостей проводился в предположении, что весь ток импульса относился к восстановлению преобладающих в растворе ионов $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, т.е. расходом определенного количества электричества на параллельные процессы заряжения двойного слоя и восстановление оксидных соединений вольфрама и доноров протона пренебрегали (данные о псевдоемкости и вольтамперограмма электрода приведены ниже). Также можно было пренебречь слагаемыми перенапряжения $\eta_d(t)$ и $\eta_p(t)$: расчеты показали, что максимальные значения $\eta_d(t)$ не превышали 1 мВ, а предшествующая разряду реакция протекает обратимо [6].



В соответствии с этим, в исследуемой системе транзиенты $\eta(t)$ определялись торможением только стадий разряда и кристаллизации:

$$\eta(t) = \eta_n(t) + \eta_k(t) \quad (1)$$

Дальнейший анализ относится исключительно к моменту τ , отвечающему максимуму η, t -зависимости в области массового фазообразования.

Количественный анализ стадии кристаллизации выполнялся в рамках теории [7], учитывающей изменение пересыщения по адатомам в течении фазообразования. Определялись: концентрация адатомов серебра при равновесном потенциале c_0 и в момент τ c_τ , перенапряжения η_k и η_n :

$$c_0 = \frac{RTi}{(nF)^2 \eta'_0}, \dots, \eta'_0 = \left(\frac{\partial \eta_k(t)}{\partial t} \right)_{t=0}, \dots, \eta_k = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_\tau}{c_0}$$

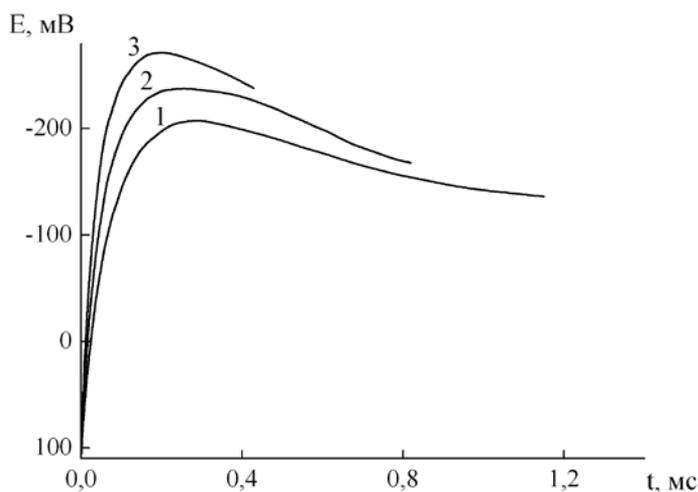


Рис. 1. Характерные транзиенты перенапряжения для различных значений тока импульсов, (мкА): 1–100, 2–140, 3–180

при расчетах $\eta_{\text{п}}$ использовалось уравнение (1), $c_{\text{т}}$ определялось по закону Фарадея. Работу нуклеации A и число атомов в зародыше g рассчитывали с учетом трехмерного фазообразования с использованием кинетического уравнения [7]:

$$\ln \frac{iP}{\tau} = K_1 - \frac{K_2}{\eta_{\text{к}}^2} \quad (2)$$

Здесь $P = \frac{\eta_0' \tau}{\left(1 + \frac{nF\tau\eta_0'}{RT}\right) \eta_{\text{к}}^3}$, K_1 – кинетическая постоянная, K_2 – термодинамическая

постоянная, определяющая величины A и g :

$$A = \frac{K_2 kT}{\eta_{\text{к}}^2}, \quad g = \frac{2K_2 RT}{nF\eta_{\text{к}}^3}.$$

Здесь k – постоянная Больцмана, остальные величины имеют свои обычные значения.

Использование уравнений теории [7] предполагает адсорбционную природу емкости чужеродного электрода, которая определяет пересыщение в системе. Анализ поляризационной емкости $C_{\text{п}}$ вольфрамового электрода проводился сопоставлением гальваностатических транзиентов потенциала в фоновом растворе NaOH и цинкатном растворе (пример транзиентов приведен на рис. 2). Как видно, взаимное расположение кривых отвечает более низкому значению $C_{\text{п}}$ в цинкатном растворе. Этот эффект является необычным, так как ток обмена реакции восстановления ионов $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ($\approx 10^{-2}$ А/см² [6]) существенно превышает ток обмена выделения водорода на вольфраме ($\approx 10^{-5}$ А/см² [5]). Влияние ионов цинка на изменение поляризационной емкости в области анодных потенциалов не может быть следствием образования адсорбционного слоя или поверхностного сплава цинка. Об этом свидетельствует циклическая вольтамперограмма (рис. 3), которая указывает на отсутствие пиков подпотенциального осаждения субатомных слоев.

Тем не менее, наиболее вероятной причиной снижения $C_{\text{п}}$ в присутствии ионов цинка является их восстановление при $E > 0$ благодаря реализации только катодной составляющей тока [8] (до включения импульса тока восстановленной формы цинка не было). При этом атомы цинка образуют с вольфрамовым электродом очень слабую связь, которая не отражается на вольтамперограмме. В отсутствие эффекта недонапряжения атомы цинка оказываются неустойчивыми и ионизируются, а освобождающиеся электроны смещают потенциал в область отрицательных значений, что проявляется в снижении емкости $C_{\text{п}}$ относительно значений в растворе фона. В отличие от этого, в растворе NaOH электроны связываются стабильными продуктами восстановления доноров протона и оксида вольфрама. Несмотря на окисление атомов цинка при $E > 0$ природа поляризационной емкости $C_{\text{п}}$ и ее заряджение определяются именно реакцией восстановления ионов цинка, которая практически блокирует медленную параллельную реакцию выделения водорода. При потенциалах $E \leq 0$, по-видимому, достигается катодная защита адатомов цинка. Изложенные обстоятельства позволяют с достаточной точностью считать при $E \leq 0$ поляризационную емкость адсорбционной и использовать ее величину для расчета концентрации адатомов, пересыщения и других характеристик нуклеации.

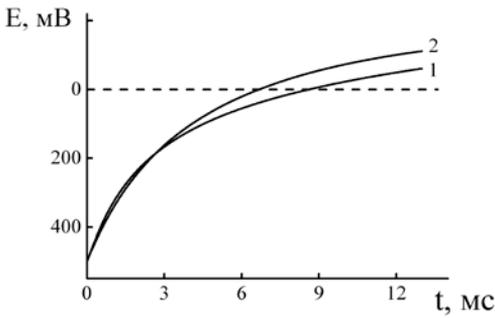


Рис. 2. Кривые заряжения вольфрамового электрода. Составы растворов: 1 – 6 М NaOH; 2 – 0,5 М ZnO, 6 М NaOH; $i = 25,5 \text{ mA/cm}^2$

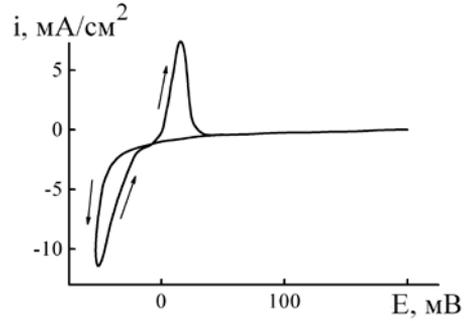
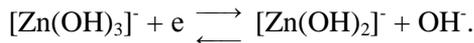


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма вольфрамового электрода в растворе состава 0,5 М ZnO, 6 М NaOH

Аналогичный эффект накопления электронов и сдвига потенциала в сторону отрицательных значений был установлен при исследовании окисления адсорбированного на угольном электроде водорода в растворе щелочи [9], а также при анализе фазообразования цинка на пироуглеродном электроде в цинкатых растворах [10].

Зависимости перенапряжений η_k и η_n от тока импульса приведены на рис. 4 и 5. Следует отметить, что при $I < 60 \text{ мкА}$ максимум на кривых транзиентов не обнаруживался, и такие зависимости не анализировались. Кинетические кривые стадии разряда и кристаллизации свидетельствуют о более глубокой степени торможения реакции переноса электрона. Вместе с этим, значения η_k и отвечающие им пересыщения следует считать высокими. Далее обе стадии нуклеации будут рассмотрены отдельно.

Стадии восстановления ионов $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ анализировались согласно [6] с учетом предшествующей разряду диссоциации этих ионов и контроля процесса переносом первого электрона:



В связи с высоким значением η_n (рис. 4) определение коэффициента переноса α и тока обмена i_{01} проводилось по уравнению Тафеля (рис. 6):

$$\eta_n = -\frac{RT}{\alpha F} \ln 2i_{01} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i \quad (3)$$

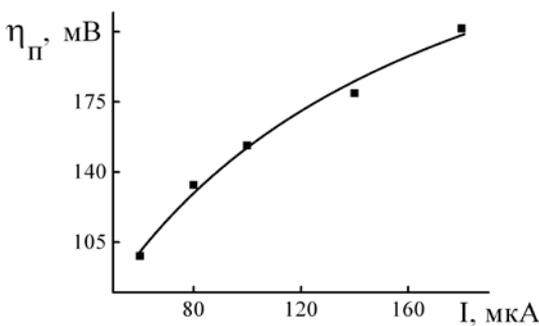


Рис. 4. Зависимость перенапряжения перехода от тока импульса

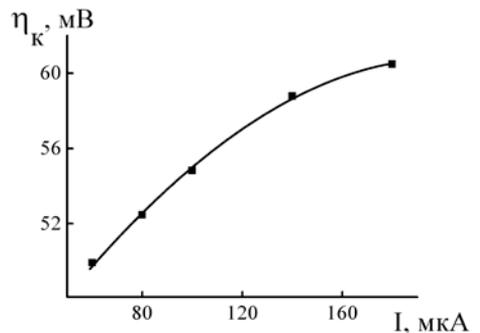


Рис. 5. Зависимость перенапряжения кристаллизации от тока импульса

Рассчитанные значения $i_{01} = 34 \text{ mA/cm}^2$ и $\alpha = 0.26$ могут быть интерпретированы в предположении участия в процессе разряда и нуклеации восстановленных зон окисленной поверхности вольфрама. Повышенная электрохимическая активность этих зон, обусловленная образованием разорванных и ненасыщенных связей, способствует снижению энергии активации стадии разряда, что проявляется в относительно высоком значении i_{01} . Одновременно снижается влияние электрического поля двойного слоя на энергию активации, что, соответственно, отражается низкой величиной α .

Изложенное предположение об участии в электродном процессе восстановленных зон вольфрамового электрода подтверждают особенности протекания стадии кристаллизации. Кинетическая зависимость стадии нуклеации цинка в координатах уравнения (2) приведена на рис. 7. Линейный характер зависимости свидетельствует о постоянстве термодинамической константы K_2 , которая отражает взаимодействие в системе электрод-зародыш-электролит. Рассчитанная величина $K_2 = 8.8 \times 10^{-3} \text{ B}^2$ отвечает незначительной работе нуклеации $A = (1-1.5) \times 10^{-20} \text{ Дж}$, а постоянство K_2 подтверждает неизменность энергетических характеристик активных центров нуклеации в исследованном диапазоне токов. Оба фактора свидетельствуют о вероятном участии восстановленных зон в процессе нуклеации. Значительное взаимодействие атомов цинка с центрами фазообразования подтверждают и размеры зародышей ($g = 1-2$ атома). Вместе с этим, образование зародышей цинка сопровождается относительно высоким пересыщением (η_k), что может быть следствием ограниченного числа активных центров нуклеации.

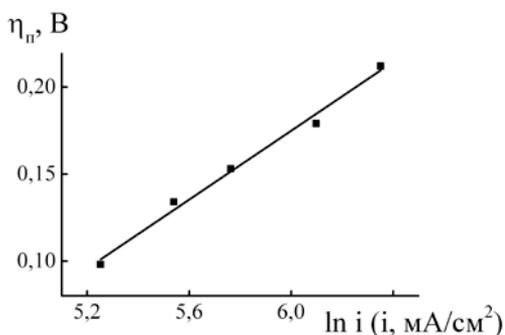


Рис. 6. Кинетическая зависимость стадии разряда в координатах уравнения (3)

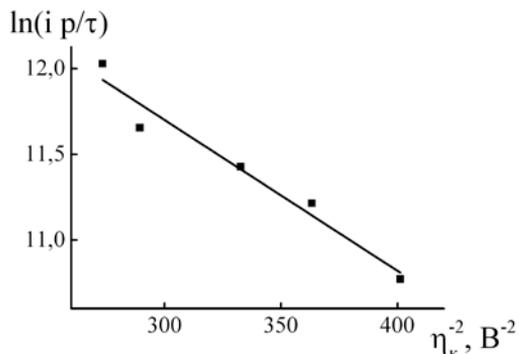


Рис. 7. Кинетическая зависимость стадии кристаллизации в координатах уравнения (2)

Библиографические ссылки

1. Electrocristallization in Nanotechnology / G. Staikov (ed.). – Weinheim: Wiley-VCH, 2007. – 265 p.
2. Трофименко В. В. О разделении перенапряжений кристаллизации и перехода при электролитическом фазообразовании / В. В. Трофименко, Ю. М. Лошкарёв, В. С. Коваленко // Докл. АН СССР. – 1976. – Т. 227, №5. – С. 1181–1184.
3. Кинетика нестационарного зародышеобразования в гальваностатическом режиме электролиза / В. В. Трофименко, В. С. Коваленко, В. П. Житник, Ю. М. Лошкарёв // Электрохимия. – 1983. – Т. 19, №7. – С. 887–893.
4. Kryshchtop I. G. Features of Zinc Monolayer Electrocristallization on an Iron Electrode from a Zincate Solution / I. G. Kryshchtop, N. P. Yurchenko, V. V. Trofimenko // ECS Transactions. – 2008. – Vol. 13, No. 10. – P. 77–89.

5. Феттер К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – М. : Химия, 1967. – 856 с.
6. Bockris J. O'M. On the Deposition and Dissolution of Zinc in Alkaline Solutions / J. O'M. Bockris, Z. Nagy, A. Damjanovic // J. Electrochem. Soc. – 1972. – Vol. 119, №3. – P. 285–295.
7. Гуцов Н. Кинетика на електролитното фазообразуване при гальваностатични условия / Н. Гуцов // Изв. ин-та физикохимия Бълг. АН. – 1964. – Т. 4. – С. 69–87.
8. Брайнаина Х. З. Твердофазные реакции в электроаналитической химии / Х. З. Брайнаина, Е. Я. Нейман. – М.: Химия, 1982. – 264 с.
9. Пономаренко Е. А. Зависимость потенциала угольного электрода от pH раствора в изоэлектрических условиях / Е. А. Пономаренко, А. Н. Фрумкин, Р. Х. Бурштейн // Известия АН СССР, сер. хим. – 1963. – №11. – С. 1549–1555.
10. Криштоп Ю. Г. Емкость изотропного пироуглеродного электрода в процессе образования зародышей цинка из цинкатного раствора / Ю. Г. Криштоп, В. В. Трофименко // Укр. хим. журн. – 2007. – Т. 73, №5–6. – С. 36–39.

Iurii G. Kryshchtop, T. N. Kalyuzhna, Vitaliy V. Trofimenko

*Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 72, Gagarin Ave.,
Dnipropetrovsk 49010, Ukraine*

THE STAGES OF GALVANOSTATIC NUCLEATION OF ZINC ON THE TUNGSTEN ELECTRODE FROM A ZINCATE SOLUTION

On the basis of the classical theory of galvanostatic nucleation and Vetter's kinetic conception, formation of zinc nuclei on the tungsten electrode from the zincate electrolyte (0,5 M ZnO, 6 M NaOH) has been investigated. In the region of the current density 200 - 600 mAcm⁻² the charge transfer overpotential (100 - 200 mV), the crystallization overpotential (50 - 60 mV), the nucleation work ((2 - 12)×10⁻²⁰ J), the number of atoms in the nuclei (2 - 10) were determined.

It was proved that nucleation take place on reduced sites of the oxidized tungsten surface. Within the range of studied diapason of current densities nuclei are forming on energetically similar electrode centers. The low value of the charge transfer coefficient ($\alpha = 0,26$) indicates a weak effect of the double layer electrical field on the activation energy of charge transfer.

Key words: zinc nucleation; charge transfer stage; crystallization stage; nuclei; adatoms; overpotential transient.

Юрій Г. Криштоп, Т. М. Калюжна, Віталій В. Трофименко

*Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара, пр. Гагаріна, 72,
Дніпропетровськ 49010, Україна*

СТАДІЇ ГАЛЬВАНОСТАТИЧНОГО ФАЗОУТВОРЕННЯ ЦИНКУ НА ВОЛЬФРАМОВОМУ ЕЛЕКТРОДІ ІЗ ЦИНКАТНОГО РОЗЧИНУ

На підставі класичної теорії гальваностатичного фазоутворення і кінетичної концепції Феттер досліджено фазоутворення цинку на вольфрамовому електроді з цинкатного розчину (0,5 М ZnO, 6 М NaOH). В області густини струму 200-600 мА/см² визначено: перенапругу переходу (100-200 мВ), перенапругу кристалізації (50-60 мВ), роботу фазоутворення ((2-12) × 10⁻²⁰ Дж), кількість атомів у зародку (2-10).

Обґрунтовано припущення, що фазоутворення здійснюється на відновлених ділянках окисленої поверхні вольфраму. У вивченому діапазоні густини струму зародки формуються на енергетично однорідних центрах електрода. Низьке значення коефіцієнта переносу ($\alpha = 0,26$) відображає слабкий вплив електричного поля подвійного шару на енергію активації переносу заряду.

Ключові слова: фазоутворення цинку; стадія розряду; стадія кристалізації; зародки; адатоми; транзієнт перенапруги.

References

1. Electrocristallization in Nanotechnology, G. Staikov (ed.), Weinheim: Wiley-VCH, 2007, 265 p.
2. Trofimenko, V. V., Loshkarev, Yu. M., Kovalenko, V. S. On separation and crystallization overvoltage transition in the electrolytic phase formation. Dokl. Akad. Nauk USSR, 1976, no. 227, p. 1181-1184.
3. Trofimenko, V. V., Kovalenko, V. S., Zhitnik, V. P., Loshkarev, Yu. M. Unsteady nucleation kinetics galvanostatic electrolysis mode. Elektrokhimiya, 1983, no. 19, p. 887-893.
4. Kryshchtop, I. G., Yurchenko, N. P., Trofimenko, V. V. Features of Zinc Monolayer Electrocristallization on an Iron Electrode from a Zincate Solution. ECS Transactions, 2008, vol. 13, no. 10, p. 77-89.
5. Fetter, K. Elektrokhimicheskaya kinetika, Moscow: Himiya, 1967, 856 p.
6. Bockris, J. O'M., Nagy, Z., Damjanovic, A. On the Deposition and Dissolution of Zinc in Alkaline Solutions. J. Electrochem. Soc., 1972, vol. 119, p. 285-295.
7. Gutsov, N. Kinetics of electrolytic phase formation in galvanostatic conditions. Izv. in-ta fizikohimii B'lg. AN, 1964, no. 4, p. 69-87.
8. Braynina, H. Z., Neyman, E. Ya. Tverdofaznyie reaktsii v elektroanaliticheskoy himii, Moscow: Himiya, 1982, 264 p.
9. Ponomarenko, E. A., Frumkin, A. N., Burshteyn, R. H. The dependence of the capacity of the carbon electrode in the isoelectric pH conditions. Izvestiya Akad. Nauk SSSR, himiya, 1963, no.11, p. 1549-1555.
10. Krishtop, Yu. G., Trofimenko, V. V. Capacity isotropic pyrocarbon electrode during the nucleation of zinc from zincate solution. Ukr. him. zhurn., 2007, no. 73, p. 36-39.

Надійшла до редколегії 03.04.13