

УДК 541.135

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА КАДМИЙ-НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ

А.В.Чеботарёв, И.А.Казаринов

Саратовский государственный университет, Россия

Поступила в редакцию 10.12.02 г.

В работе проведено сравнительное изучение строения двойного электрического слоя на кадмиевом электроде и на электродах из кадмий-никелевых сплавов, содержащих 0.1 и 0.33 мас.% никеля. Показано, что при переходе от кадмия к кадмий-никелевым сплавам наблюдается смещение потенциала нулевого заряда электрода в область анодных потенциалов и торможение процесса специфической адсорбции молекул воды при положительных зарядах поверхности электрода.

The paper reports a comparative study of the structure of the double electrical layer on the cadmium electrode and those made of cadmium-nickel alloys (0.1 and 0.33 wt % of Ni). The change from pure cadmium to cadmium-nickel alloys is shown to shift the zero charge potential of the electrode towards anode potentials and to retard the process of specific adsorption of water molecules at positive charges of the electrode surface.

ВВЕДЕНИЕ

Кадмий-никелевые сплавы являются хорошей моделью заряженного кадмиевого электрода [1–4]. Изучение их электрохимического поведения в щелочных растворах позволило установить механизм активирующего действия соединений никеля на работу кадмиевого электрода, который заключается прежде всего в электрохимических превращениях никеля в активной массе электрода и в целом ряде специфических взаимодействий кадмия с никелем как в заряженном, так и в разряженном состояниях электрода [2]. С макроскопической точки зрения обнаруженные взаимодействия компонентов активной массы приводят к следующим эффектам: расширению области активного анодного растворения кадмиевого электрода, повышению скорости химического растворения образующихся первичных оксидных фаз и торможению процесса пассивации (активирующий эффект), снижению скорости старения активной массы кадмиевого электрода (стабилизирующий эффект) и к повышению дисперсности активной массы – формированию полидисперсной структуры (диспергирующий эффект) [1].

Поскольку в протекании анодных процессов на кадмиевом электроде как в области активного растворения, так и в области пассивного состояния решающее значение имеют адсорбционно-химические взаимодействия поверхности электрода с гидроксильными ионами, а аномально низкая величина наклона анодной поляризационной кривой обусловлена влиянием на кинетику анодного процесса потенциала нулевого заряда, расположенного в области потенциалов активного растворения (-0.890 В о.р.э.) [5], то естественно возникает вопрос о влиянии никелевого компонента на строение двойного электрического слоя (ДЭС) на кадмий-никелевых сплавах. Поэтому целью данной работы явилось сравни-

тельное изучение процессов формирования ДЭС на кадмии и кадмий-никелевых сплавах импедансным методом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объекты исследования

Объектами исследований явились цилиндрические электроды, изготовленные из кадмия марки КД-000 (99.999%) и кадмий-никелевых сплавов состава $\text{Cd}0.1\text{Ni}$ и $\text{Cd}0.33\text{Ni}$, содержащих 0.1 и 0.33 мас.% никеля соответственно.

Кадмиевые стержни готовились непосредственным плавлением металла в алундовом тигле с последующим затягиванием расплава в чистые тонкостенные капилляры из стекла. После кристаллизации металла капилляры легко скалывались.

Кадмий-никелевые сплавы готовились методом прямого сплавления исходных компонентов: кадмия марки КД-000 и никеля марки НП-0 (99.95 %). Металлы плавилась в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла при температуре 320°C с отжигом при температуре 200°C в течение 15 часов. Стержни из кадмий-никелевых сплавов получали аналогично кадмиевым, затягивая расплав в капилляры из стекла.

Полученные таким образом стержни из кадмия и кадмий-никелевых сплавов запрессовывались в разогретые до 180°C тефлоновые наконечники. При охлаждении тефлон дает усадку и плотно опрессовывает поверхность электрода, устраняя при этом возможность затекания электролита между изолятором и электродом.

Рабочей поверхностью исследуемых электродов являлась боковая поверхность цилиндра. Площадь рабочей поверхности электродов составляла $0.3 \pm 0.6 \text{ см}^2$.

Методика подготовки поверхности электродов из кадмия и кадмий-никелевых сплавов

Перед электрохимическими измерениями все исследуемые электроды протравливались горячей концентрированной серной кислотой марки «ос.ч.», а затем промывались большим количеством бидистиллированной воды.

В дальнейшем электроды из кадмия химически полировались в смеси (1:1) ледяной уксусной и концентрированной азотной кислот особой чистоты [6]. Полирующий раствор предварительно насыщался ионами кадмия. Полировка электрода осуществлялась в течение 2–3 минут.

Для полировки электродов, изготовленных из кадмий-никелевых сплавов, использовался более мягкий полирующий агент – концентрированная фосфорная кислота марки «ос.ч.», так как смесь азотной и уксусной кислот приводит к избирательному растворению кадмий-никелевых сплавов с высоким развитием поверхности [1].

После полировки исследуемые электроды промывались большим количеством бидистиллата.

Методика измерения кривых дифференциальной емкости

Измерение кривых дифференциальной емкости в настоящей работе проводилось в герметичной четырехэлектродной стеклянной ячейке с использованием установки, состоящей из моста переменного тока Р-5021, генератора сигналов звуковой частоты типа ГЗ-11 и нульиндикатора Ф-582.

Перед каждым опытом ячейка, рабочие электроды и химическая посуда для приготовления растворов промывались горячей концентрированной серной кислотой марки «ос.ч.», а затем – большим количеством бидистиллата.

Электролитом служили 0.005, 0.01 и 0.1 М растворы фторида натрия, приготовленные растворением твердого NaF марки «ос.ч» в тридистиллированной воде.

Поляризация исследуемых электродов постоянным током осуществлялась с помощью источника постоянного напряжения Б5-9 через катушку индуктивности, последовательно соединенную с резистором на 50 кОм. В качестве вспомогательного электрода для поляризации постоянным током служила платиновая сетка.

В качестве вспомогательного электрода для поляризации переменным током использовался цилиндрический платиновый электрод, поверхность которого в 20 раз превышала площадь поверхности исследуемого электрода. Вспомогательный электрод коаксиально укреплялся по отношению к исследуемому электроду для уменьшения частотной дисперсии емкости за счет асимметрии расположения электродов.

В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлорсеребряный электрод, который соединялся с капилляром Лугина через диффузионный агар-агаровый мостик. Все потенциалы приведены относительно нормального водородного электрода. Измерение потенциала электродов проводилось с помощью высокоомного цифрового вольтметра ЦЧ-301-1.

Полированные и отмытые рабочие электроды помещались в измерительную ячейку, где выдерживались в исследуемом растворе в течение 20–30 минут при потенциале на 0.1 В отрицательнее потенциала нулевого заряда данного электрода. Инертная атмосфера поддерживалась пропусканием через электродлит аргона марки «А» во время всего эксперимента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 в качестве примера приведены кривые дифференциальной емкости в 0.005 М растворе NaF для электродов из кадмия (а) и кадмий-никелевого сплава Cd0.1Ni (б) при частотах 80, 210 и 1000 Гц. Видно, что частотная дисперсия емкости двойного слоя для исследуемых электродов во всем интервале потенциалов составляет 8–12%. Минимумы на кривых дифференциальной емкости вполне отчетливы, но несколько размыты, особенно на кривых для сплава, что, очевидно, объясняется поликристаллической структурой электродов. Наличие минимумов и независимость потенциалов минимума от частоты переменного тока дают основание считать, что потенциалы минимума емкости соответствуют п.н.з. исследуемых электродов.

Об этом также свидетельствуют данные рис. 2, на котором приведены кривые дифференциальной емкости кадмиевого электрода при различной концентрации индифферентного электролита, снятые при частоте переменного тока 210 Гц. Видно, что при разбавлении раствора фторида натрия минимумы на C_d -E-кривых углубляются практически без изменения значения потенциала, соответствующего минимальной емкости. Поэтому можно с большой вероятностью заключить, что данные минимумы связаны с изменением диффузности ионной обкладки ДЭС, а потенциалы минимумов соответствуют п.н.з. электродов.

На рис. 3 представлены кривые дифференциальной емкости для электродов из кадмия и сплавов Cd0.1Ni и Cd0.33Ni в 0.005 М растворе NaF, снятые при частоте переменного тока 210 Гц. Видно, что при переходе от кадмия к кадмий-никелевым сплавам происходит смещение п.н.з. в область более анодных потенциалов и что каждый сплав обладает характерным для него п.н.з. Так, потенциал нулевого заряда кадмия, определенный из минимума C_d -E-кривых, составляет величину $-0.80 \pm \pm 0.02$ В (н.в.э.), что хорошо согласуется с литературными данными [7]. Сплав, содержащий 0.1 мас.%

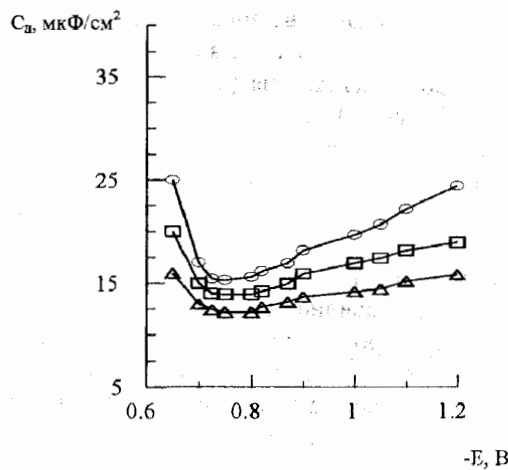
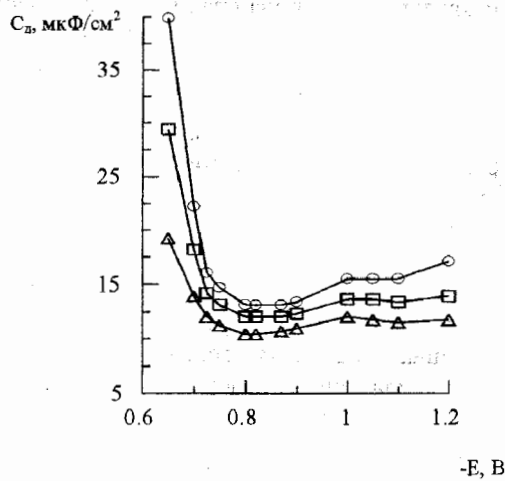


Рис.1. Кривые дифференциальной емкости электродов из кадмия (а) и кадмий-никелевого сплава $Cd_{0.1}Ni$ (б) в 0.005 М растворе NaF, измеренные при частотах переменного тока 80 (○), 210 (□) и 1000 (Δ) Гц

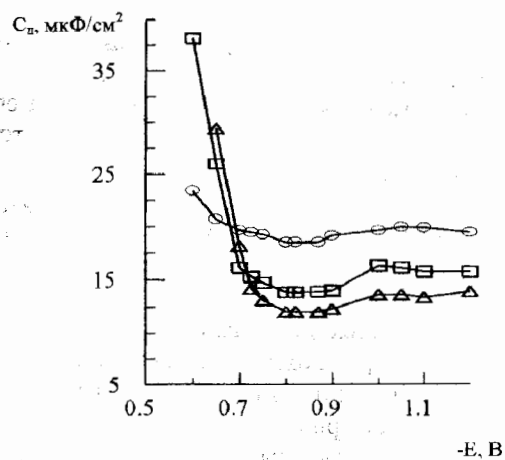


Рис.2. Кривые дифференциальной емкости кадмиевого электрода в растворах NaF концентрации 0.005 (Δ), 0.01 (□) и 0.1 (○) М, измеренные при частоте переменного тока 210 Гц

никеля, имеет п.н.з. -0.75 ± 0.02 В, а для сплава, содержащего 0.33 мас.% никеля, п.н.з. смещается еще на 30 мВ в анодную область потенциалов и составляет -0.72 ± 0.02 В.

Наблюдаемая (см. рис. 3) сильная зависимость величины дифференциальной емкости от содержания никеля в кадмии, по-видимому, обусловлена различной шероховатостью поверхности кадмиевого электрода и электродов из кадмий-никелевых сплавов [8]. Поэтому для оценки истинной поверхности химически полированных электродов была использована методика, предложенная в работе [7].

Из модельных представлений Грэма о строении ДЭС при отсутствии специфической адсорбции ионов следует, что емкость плотной части ДЭС (C_T) зависит только от природы металла и заряда поверхности электрода и не зависит от концентрации электролита [9, 10], а двойной электрический слой может быть представлен в виде двух последовательно включенных емкостей плотной и диффузной части:

$$1/C_d = 1/C_T + 1/C_{T-ч}, \quad (1)$$

где C_d — экспериментально измеряемая емкость ДЭС, C_T — емкость плотной части двойного слоя, $C_{T-ч}$ — емкость диффузной части двойного слоя.

Для определения емкости плотной части ДЭС для 0.005, 0.01 и 0.1 М растворов фторида натрия рассчитывались величины емкости диффузной части ДЭС для всех электродов при нулевом заряде поверхности в соответствии с теорией Гуи — Чапмена [9, 10]:

$$C_{T-ч} = \frac{F}{2RT} \sqrt{\frac{2RT\epsilon}{\pi}} c + q^2 = 19.47 \sqrt{137.58 \cdot c}, \quad (2)$$

где F — число Фарадея, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, ϵ — диэлектрическая проницаемость, c — концентрация электролита.

Затем, исходя из измеренных значений дифференциальной емкости (C_d) и теоретически рассчитанных величин емкости диффузной части ДЭС ($C_{T-ч}$), строились зависимости измеряемой емкости от емкости диффузной части в координатах Парсонса ($1/C_d - 1/C_{T-ч}$) [11], которые приведены на рис.4 для электродов из кадмия и сплавов $Cd_{0.1}Ni$ и $Cd_{0.33}Ni$. Видно, что эти зависимости хорошо аппроксимируются прямыми линиями. Рассчитанные тангенсы угла наклона прямых отличаются от единицы и равняются 0.60, 0.48 и 0.40 для кадмия и сплавов $Cd_{0.1}Ni$ и $Cd_{0.33}Ni$ соответственно. Коэффициенты шероховатости поверхности, равные обратным величинам тангенса угла наклонов прямых, составили величины 1.7, 2.1 и 2.5 для кадмия и сплавов $Cd_{0.1}Ni$ и $Cd_{0.33}Ni$ соответственно.

На рис.5 приведены кривые дифференциальной емкости C_d , рассчитанные на истинную поверхность, для электродов из кадмия и сплавов $Cd_{0.1}Ni$

и $\text{Cd}_{0.33}\text{Ni}$ в 0.005 М растворе NaF при частоте переменного тока 210 Гц. Видно, что после приведения значений емкостей ДЭС к истинным поверхностям электродов их минимальные значения уже практически не зависят от состава сплава. По-прежнему при переходе от кадмия к кадмий-никелевым сплавам наблюдается смещение п.н.з. в область более анодных потенциалов (ср. с рис.3).

Основные различия в строении ДЭС при переходе от кадмия к кадмий-никелевым сплавам и должны произойти в плотной части двойного слоя. С целью выяснения этих различий была предпринята попытка сравнительного изучения емкости плотной части двойного слоя на электродах из кадмия и кадмий-никелевых сплавов в растворах индифферентного электролита NaF различных концентраций от плотности заряда поверхности электродов.

Для расчета плотности заряда поверхности было проведено графическое интегрирование экспериментальных C_d - E -кривых. Затем, на основе теории Гуи – Чапмена для электродов из кадмия и кадмий-никелевых сплавов по уравнению (2) определялась величина емкости диффузной части ДЭС как функция заряда поверхности. Расчет зависимости емкости плотной части двойного слоя от плотности заряда электродов осуществлялся в соответствии с уравнением (1). Для этого из экспериментально определенной C_d^{-1} , q -зависимости вычиталась $C_{д-ч}^{-1}$, q -зависимость для той же концентрации раствора фторида натрия, а полученная $C_{г-ч}^{-1}$, q -зависимость перестраивалась в координатах $C_{г-ч}$, q .

На рис.6 представлены зависимости емкости плотной части ДЭС от плотности заряда поверхности электродов из кадмия и кадмий-никелевых сплавов $\text{Cd}_{0.1}\text{Ni}$ и $\text{Cd}_{0.33}\text{Ni}$ в 0.005 (а) и 0.01 (б) М растворах NaF . Сравнительный анализ этих зависимостей показывает, что емкость плотного слоя при отрицательных и нулевых зарядах поверхности практически не зависит от природы исследуемых электродов, она постоянна и равна порядка 10 мкФ/см². При переходе через точку нулевого заряда кадмиевого электрода емкость плотной части ДЭС резко возрастает в 3–4 раза, а для электродов из кадмий-никелевых сплавов рост емкости плотной части двойного слоя незначителен. Такое отличие в поведении кадмиевого электрода по сравнению с электродами из кадмий-никелевых сплавов свидетельствует, по-видимому, о более выраженной специфической адсорбции молекул воды на кадмии [7], чем на сплавах.

На рис.7 приведены зависимости плотности заряда от потенциала для электродов из кадмия и кадмий-никелевых сплавов в 0.005 и 0.01 М растворах фторида натрия. Видно, что при отрицательных зарядах поверхности q - E -кривые для электродов из кадмия и кадмий-никелевых сплавов практически параллельны, а разности потенциалов между ними для фиксированной плотности заряда в зависимости от концентрации раствора NaF составляют: $E_{\text{Cd}_{0.005}} - E_{\text{Cd}_{0.1}\text{Ni}} = 0.03 \pm 0.05$ В, $E_{\text{Cd}_{0.005}} - E_{\text{Cd}_{0.33}\text{Ni}} = 0.06 \pm 0.07$ В.

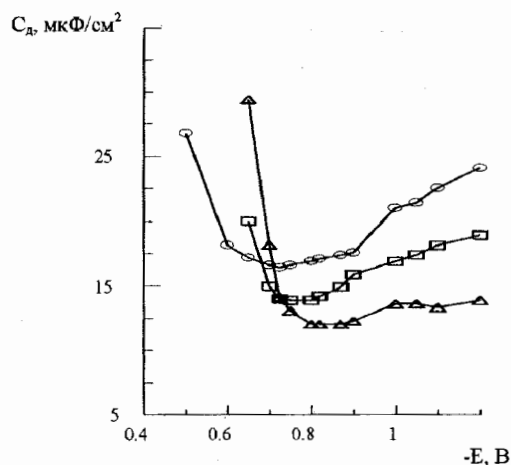


Рис.3. Кривые дифференциальной емкости электродов из кадмия (Δ) и кадмий-никелевых сплавов $\text{Cd}_{0.1}\text{Ni}$ ($\square$), $\text{Cd}_{0.33}\text{Ni}$ ($\circ$) в 0.005 М растворе NaF , измеренные при частоте переменного тока 210 Гц

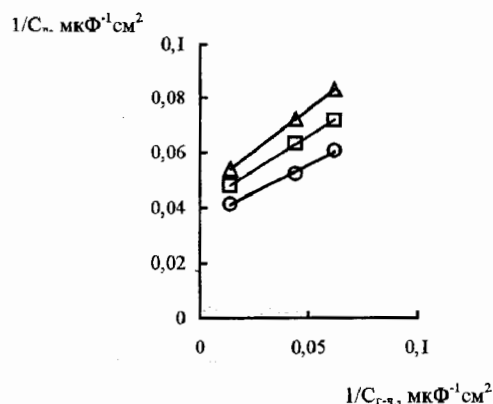


Рис.4. Зависимости дифференциальной емкости от емкости диффузной части ДЭС в координатах Парсонаса для электродов из кадмия (Δ) и кадмий-никелевых сплавов $\text{Cd}_{0.1}\text{Ni}$ ($\square$) и $\text{Cd}_{0.33}\text{Ni}$ ($\circ$), измеренные в 0.005; 0.01 и 0.1 М растворах фторида натрия при 25°C

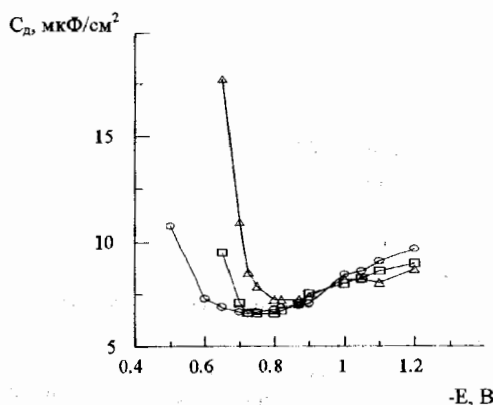
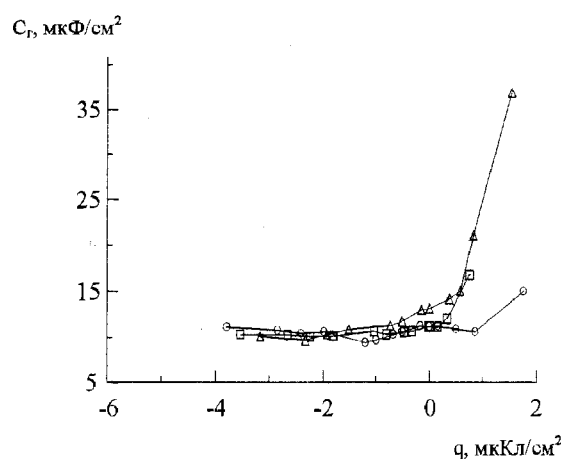
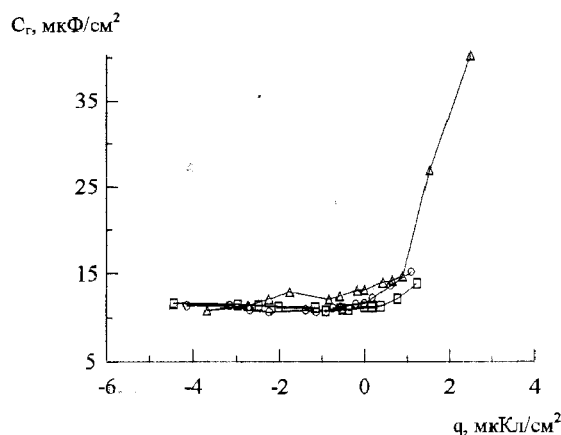


Рис.5. Зависимость дифференциальной емкости C_d , приведенной к истинной поверхности, от потенциала для электродов из кадмия (Δ) и кадмий-никелевых сплавов $\text{Cd}_{0.1}\text{Ni}$ ($\square$) и $\text{Cd}_{0.33}\text{Ni}$ ($\circ$) в 0.005 М растворе NaF при частоте переменного тока 210 Гц



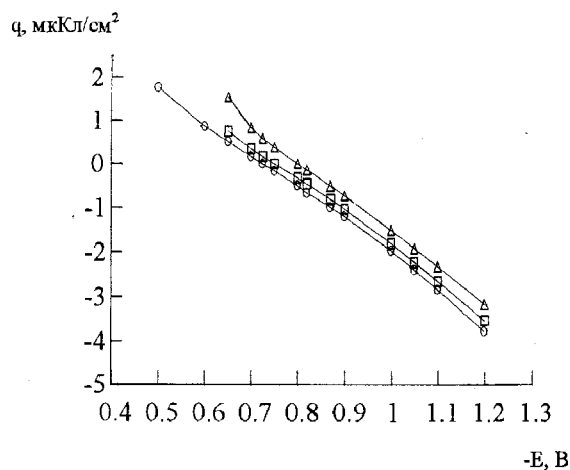
a



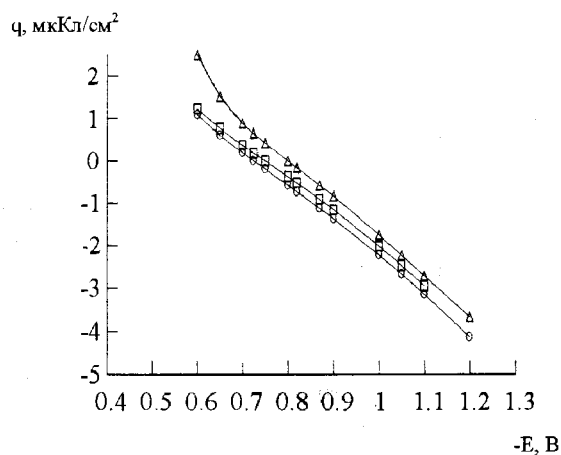
б

Рис.6. Зависимость емкости плотной части двойного слоя от плотности заряда поверхности электродов из кадмия (Δ) и кадмий-никелевых сплавов $\text{Cd}_{0.1}\text{Ni}$ ($\square$) и $\text{Cd}_{0.33}\text{Ni}$ ($\circ$) при температуре 25°C для 0.005 (a) и 0.01 (б) М растворов NaF

При увеличении плотности заряда различие по потенциалу между q , E -кривыми для электродов из кадмия и кадмий-никелевых сплавов увеличивается и при $q = 0$ составляет: $E_{\text{Cd000}} - E_{\text{Cd0.1Ni}} = 0.05 \text{ В}$, $E_{\text{Cd000}} - E_{\text{Cd0.33Ni}} = 0.08 \text{ В}$. Определенное таким образом смещение потенциалов нулевого заряда в положительную сторону приводит к таким же значениям п.н.з., которые были получены из потенциалов минимума кривой дифференциальной емкости (см. рис.3). При положительных зарядах поверхности различия по потенциалу q , E -кривых становятся еще выше. На основании сопоставления кривых зависимости плотности заряда от потенциала для кадмия и кадмий-никелевых сплавов можно предположить, как это было сделано в [7], что адсорбция молекул воды кислородным концом к поверхности электрода из кадмия выражена сильнее, чем на кадмий-никелевых сплавах.



a



б

Рис.7. Зависимость плотности заряда поверхности от потенциала для электродов из кадмия (Δ) и кадмий-никелевых сплавов $\text{Cd}_{0.1}\text{Ni}$ ($\square$) и $\text{Cd}_{0.33}\text{Ni}$ ($\circ$) для 0.005 (a) и 0.01 (б) М растворов NaF при 25°C

Сравнительное изучение процессов формирования двойного электрического слоя на кадмии и кадмий-никелевых сплавах методом дифференциальной емкости показало, что при переходе от кадмия к кадмий-никелевым сплавам происходит смещение п.н.з. в область более анодных потенциалов. Емкость плотной части двойного электрического слоя при отрицательных и нулевых зарядах поверхности практически не зависит от состава электрода. Существенные различия в строении плотной части ДЭС кадмиевого электрода и электродов из кадмий-никелевых сплавов наблюдаются при положительных зарядах поверхности. Резкое возрастание в этих условиях емкости плотной части ДЭС на кадмиевом электроде связано с по-

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

вышенной специфической адсорбцией молекул воды на кадмии по сравнению с кадмий-никелевыми сплавами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казаринов И.А. и др. // Электрохимия. 1998. Т.34, вып.12. С.1412.
2. Решетов В.А., Львова Л.А., Баранов А.П. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по электрохимической энергетике. М.: ВИНТИ, 1984. С.96.
3. Степанов А.Н., Казаринов И.А., Львова Л.А., Елкина И.Б. // Электрохимия. 1989. Т.25, вып.6. С.775.
4. Степанов А.Н., Казаринов И.А., Львова Л.А. // Электрохимия. 1989. Т.25, вып.6. С.777.
5. Казаринов И.А., Львова Л.А., Грачев Д.К., Обьедков Ю.И. // Электрохимия. 1974. Т.10, вып.6. С.964.
6. Тезарт В. Электрохимическое и химическое полирование металлов. М.: Изд-во иностр. лит., 1957.
7. Панин В.А. Исследование свойств двойного электрического слоя на кадмии: Дис. ... канд. хим. наук. М., 1972.
8. Шуганов М.И., Бирюкова Г.В., Кузнецов В.А. // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах: Материалы IV Всесоюз. симп. Тарту, 1975. С.334.
9. Graham D.C. // J. Amer. Chem. Soc. 1946. V.68. P.301.
10. Graham D.C. // Chem. Rev. 1947. V.41. P.441.
11. Parsons R., Zobel F.R. // J. Electroanal. Chem. 1965. V.9. P.333.