

УДК 621.794.42:546.56

ВИМІРЮВАННЯ ТЕМПЕРАТУРНИХ ЕФЕКТІВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ НА ПОЛЯРИЗОВАНІЙ МЕЖІ «ЕЛЕКТРОД - РОЗЧИН» В СИСТЕМІ Cu-CuSO₄-H₂O

© 2008 Є. О. Самойлов, С. А. Шаповалов, В. І. Ларін

Створено та протестовано на електрохімічній системі Cu/Cu²⁺ експериментальну установку, що дозволяє одночасно реєструвати електричні параметри (потенціал електроду, струм) та температуру електроду з чутливістю не менше 10 мВ/К. Температурні залежності висвітлюють складний характер теплових процесів на поверхні електроду при проходженні електричного струму через межу «електрод - розчин».

Одним з перспективних напрямків розвитку електрохімії є метод електротермографії, що заснований на вимірюванні температури міжфазної межі електрод - розчин при проходженні через неї електричного струму. Безпосередні виміри показують, що градієнт температур може досягати значних величин, часом десятків градусів. Цей факт не тільки впливає на кінетику електрохімічного процесу, але й на якість одержуваних покриттів і т.п. [1, 2]. Крім того, такі виміри дають у руки дослідникові ще один додатковий параметр для аналізу складних фізико-хімічних процесів при з'ясуванні механізму електрохімічної реакції [3]. Також вимірювання температури необхідне для розробки енергоперетворюючих пристроїв [4, 5].

З іншого боку, в останній час з'явилося багато термочутливих елементів вироблених із використанням сучасних досягнень мікроелектроніки [6]. Тому доцільно використати їх при розробці нових вимірювальних приладів, що дозволяють одночасно здійснювати електрохімічні вимірювання та виміряти температуру електродів.

Як датчик температури в створеній експериментальній установці було використано інтегральну мікросхему К1019ЧТ1, вихідна напруга якої ($U_{\text{вих}}$) відповідає абсолютній температурі T у кельвінах за формулою:

$$U_{\text{вих}} = k \cdot T,$$

де $k = 10 \text{ мВ}/^\circ\text{К}$ – температурний коефіцієнт (чутливість мікросхему).

Вибір цієї мікросхеми був зумовлений її малою масою і малими геометричними розмірами. Це набагато покращує швидкодійність, та зменшує температурну інерційність вимірювальної схеми. Робочий електрод являв собою мідний диск із фольги з робочою поверхнею 1 см^2 , що був приклеєний до скляної трубки. Постійний температурний контакт мікросхеми з поверхнею електроду забезпечувався сталеву пружиною. Також вибір був зумовлений тією обставиною, що для створення вимірювальної установки можна використати обладнання, яке присутнє в кожній електрохімічній лабораторії.

Як стабілізатор постійного струму для живлення мікросхеми використовувався потенціостат ПІ-50-1.1. Приладом що реєструє зміни температури був планшетний потенціометр ПДП-4, підключений до диференційного вольтметра В2-34. Останній дозволяє вилучати постійну складову сигналу, що відповідає температурі, і записувати тільки зміни цього сигналу. Розроблена нами конструкція датчика, дозволяє одночасно реєструвати як електрохімічні параметри (струм, потенціал), що одержуються за допомогою потенціостата ПІ-50-1 із програматором ПР-8, так і синхронно із ними зміну температури робочого електроду. Обчислення результатів експерименту проводилося за допомогою пакету Origin 7.5.

Для перевірки працездатності створеної установки досліджувались катодні й анодні процеси на мідному електроді в розчині для мідного кулометра наступного складу (г/л): CuSO₄·5 H₂O - 125; H₂SO₄ – 50; C₂H₅OH – 50.

Вибір цього розчину був зумовлений тим, що у ньому відбувається електрохімічний процес катодного осадження або анодного розчинення міді $\text{Cu}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cu}$ з виходом за струмом 100%. Експеримент складався в розгортці з певною швидкістю потенціалу в анодну область поляризації електроду, зміні напрямку розгортки потенціалу в катодну область і поверненні в стан рівноважного потенціалу. Електродом порівняння був нас. хлоридсрібний електрод, допоміжним - мідна пластина. Отримані циклічні вольтамперограми надані на рис. 1а, являють собою експонентні криві, що практично збігаються між собою при розгортці потенціалу, як у

катодну, так і в анодну області при різних швидкостях розгортки потенціалу ($5 \cdot 10^{-4}$, 0.001, 0.002, 0.005 V/c), що може свідчити про відсутність дифузійних обмежень та близькість проходження процесу до стаціонарного стану.

Температурні залежності (рис. 1б) мають дуже складний екстремальний характер з кількома максимумами та мінімумами.

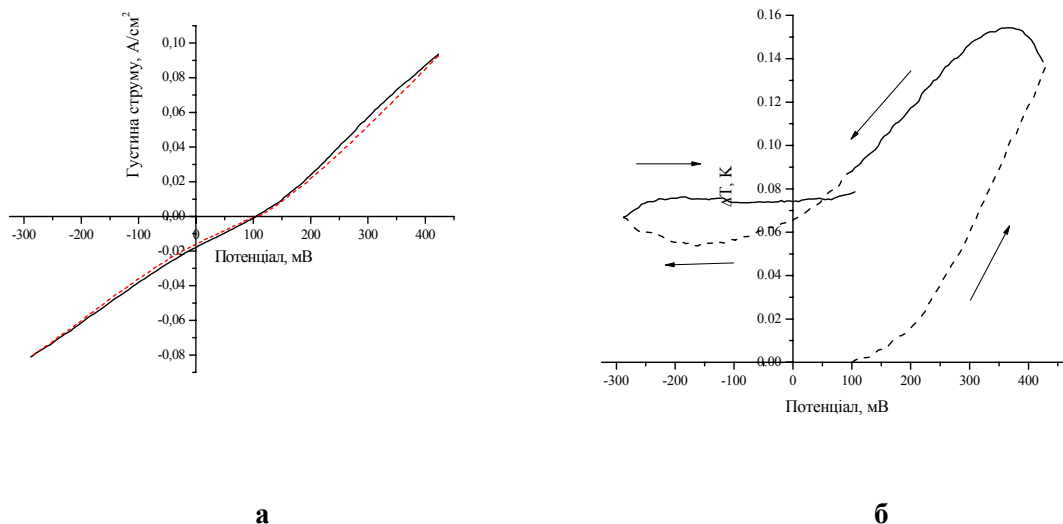


Рис. 1. Циклічна вольтамперограма для мідного електроду в розчині для кулонометра – (а), та відповідна їй зміна поверхневої температури електроду – (б). Пунктиром позначено напрямок розгортки потенціалу від стану рівноваги, безперервною позначено зворотній напрямок розгортки потенціалу.

Температура являє собою сумарну з багатьох складових, де присутні теплота Джоуля – Ленца, ефект Пельтьє, теплоти сольватації і кристалізації, теплоти пов'язані з переносом електрона від одної частинки до іншої та ін. Ці складові часом різновекторні за знаком і математичний опис їх результуючої (температури) є складною задачею, що виходить далеко за рамки однієї статті і є матеріалом для додаткових досліджень та їх окремого обговорення.

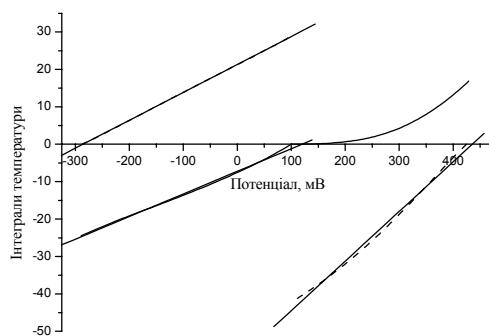


Рис. 2. Залежність інтегралів температури від потенціалу мідного електроду по потенціалу.

Лінійний хід залежності інтегралів температури від потенціалу при його зміні у бік рівноваги й нелінійність при розгортці потенціалу у бік від рівноваги може свідчити про присутність двох екзотермічних стадій при анодній поляризації мідного електроду.

Виміри за різними швидкостями розгортки потенціалу ($5 \cdot 10^{-4}$, 0.001, 0.002, 0.005 V/c) не проводять до істотної зміни характеру цих кривих. На рис. 3 показано залежності параметрів лінійної регресії $Y = A + B \cdot X$ від швидкості розгортки потенціалу розрахованих за методом найменших квадратів.

З кривих витікає, що катодний процес містить (як мінімум) дві стадії. Одну - ендотермічну й другу - екзотермічну, які виявляють себе за різними інтервалами потенціалу електроду. Даний факт ніяким чином не виявляється на катодній гілці циклічної вольтамперограми ані в прямому, ані зворотному напрямку розгортки потенціалу.

Подальший аналіз було проведено за допомогою інтегрування температурних залежностей методом трапецій (рис. 2) за потенціалом. Оскільки, потенціал є лінійною функцією часу, то інтеграл температури характеризує відношення теплоти процесу до теплоємності системи.

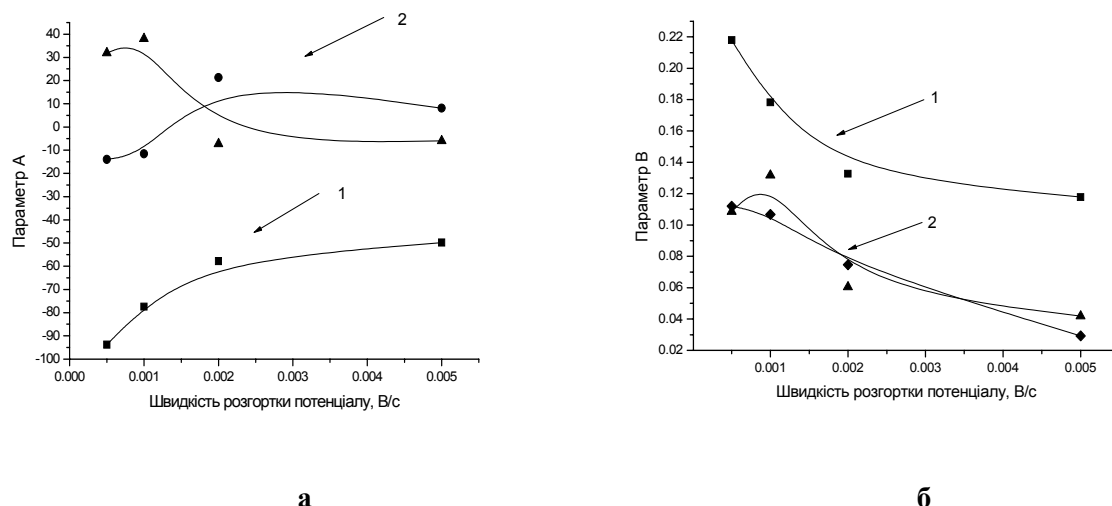


Рис. 3. Залежність параметрів лінійної регресії $Y = A(a) + B(b) * X$ від швидкості розгортки потенціалу, 1 – для анодної поляризації, 2 – для катодної поляризації.

Істотне розходження ходу залежності параметрів лінійної регресії для катодного процесу від параметрів для анодного вказує на те, що ці процеси енергетично протікають різними кінетичними шляхами.

Отримані дані дозволяють зробити наступні висновки:

1. Катодне осадження й анодне розчинення міді в розчині для кулометра є складними електрохімічними процесами, у яких присутні не менше двох стадій. Для катодного процесу одна - ендотермічна, а друга - екзотермічна. Анодний процес містить дві екзотермічні стадії.
2. Катодні й анодні процеси протікають за двома різними енергетичними шляхами.
3. Дані, отримані на створеній експериментальній установці, дозволяють більш глибоко аналізувати механізми електродних процесів.

Література

1. Д.Н. Грицан, Г.Л. Шатровський, И.И. Фалько и др. Определение тепловых эффектов электродных процессов по данным электротермографии. Докл. АН УССР. 1975. - №2. - С.124-127.
2. Н.И. Цынцару. Термокинетические процессы при электроосаждении хрома и сплавов Со - W. Диссертация на соискание ученой степени д.х.н. КИШИНЕВ, 2006. -137 с.
3. В.И. Ларин. Закономерности процессов ионизации металлов и создание на их основе экологически чистых ресурсосберегающих технологий. Автореферат дисс. дхн, Киев: ИОНХ АН УССР 1992, - 44 с.
4. Е.В. Кузьминский. Термоэлектрические эффекты в гальванических и термогальванических элементах. Автореферат дисс... д.х.н. Киев: ИОНХ АН УССР 1992, 34 с.
5. С.В. Кузьмінський, Г.Я.Колбасов, Я.Ю. Тевтуль, Н.Б. Голуб. Нетрадиційні електрохімічні системи перетворення енергії. Фото-, термо- та біопаливні елементи.: Навчальний посібник. -Чернівці: Рута, 2003. -96 с.
6. Микросхема K1019ЧТ1 <http://xradio.net.ru/content/printer/2066.html>

Поступила в редакцію 15 юня 2008 г.

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). Samoilov Y. O., Shapovalov S. A., Laryn V. I. Measuring the temperature effects of electrochemical reactions on the polarized boundary «electrode - solution» in the system Cu-CuSO₄-H₂O.

An experimental device has been created and tested on the electrochemical system Cu/Cu²⁺, that allows to register simultaneously electric parameters (potential of an electrode, current) and temperature of an electrode with the sensitivity not worse than 10 mV/K. The temperature dependences show the involved character of thermal processes on the surface of electrode when the electric current passes through the boundary «electrode - solution».