

УДК 621.351

Е.В. Смирнова, Н.Д. Кошель

ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЖЕЛЕЗНОГО ЭЛЕКТРОДА В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ. 1. ПЛОСКИЙ ЭЛЕКТРОД

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Целью настоящей работы является оценка возможности получения информации о механизмах и кинетике процессов на железо-оксидном электроде из данных потенциодинамического циклирования. Вольтамперограммы регистрировали на пластинках из железа в растворах КОН в закрытой ячейке. Метод циклической вольтамперометрии с учетом известных термодинамических данных может вполне адекватно характеризовать особенности зарядно-разрядных процессов на электроде и может эффективно использоваться для оценки кинетических свойств различных материалов с целью использования в качестве активных масс в источниках тока. Концентрация щелочи оказывает существенное влияние на форму вольтамперограммы, которая содержит три основных пика – анодные пики 1 и 2, соответствующие реакциям $Fe^0 \leftrightarrow Fe^{2+}$ и $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ и пик 3, соответствующий катодному эквиваленту реакции $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$. В системе протекает несколько взаимосвязанных процессов с разными равновесными потенциалами, поэтому форма потенциодинамических кривых зависит от ширины области потенциалов циклирования. Скорость сканирования потенциала играет значительную роль при образовании формы вольтамперограммы. Более глубокие и полные корреляции с функциональными свойствами материалов в источниках тока могут быть установлены.

Ключевые слова: железо-оксидные электроды, вольтамперограмма, анодный пик, катодный пик, химический источник тока.

Введение

Создание новых более эффективных активных материалов для железного электрода требу-

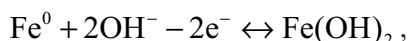
ет надежных критериев оценки электрохимических свойств относительно быстрыми методами, так как только один зарядно-разрядный цикл в

© Е.В. Смирнова, Н.Д. Кошель, 2015

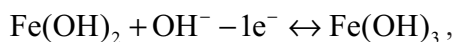
гальваностатическом режиме требует около 20 ч, а для относительной стабилизации характеристик требуется 3–5 формировочных циклов. Одним из наиболее информативных методов предварительной оценки свойств твердофазных электродов химических источников тока (ХИТ) является метод потенциодинамического циклирования [1]. Однако в реальных электродах ХИТ активная масса имеет сложный состав и структуру, и эти особенности отражает форма вольтамперограмм, которые несут информацию о свойствах системы [2].

Целью настоящей работы является оценка возможности получения информации о механизмах и кинетике процессов на железо-оксидном электроде из данных потенциодинамического циклирования. Чтобы упростить задачу, мы на первом этапе ограничимся только анализом данных, полученных на чистом полированном железе – основном компоненте активных масс.

Известно, что на поверхности железа протекают два основных электрохимических процесса:



$$E_2 = -0,88 + 0,125 \ln \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{OH}^-]^2} \right); \quad (1)$$



$$E_3 = -0,56 + 0,025 \ln \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{OH}^-][\text{Fe}^{2+}]} \right). \quad (2)$$

Первый является основной токообразующей реакцией, второй возможен в условиях глубокого разряда. По Багоцкому [3] реакция (1) протекает по жидкофазному механизму через анодное образование в растворе ионов HFeO_2^- , которые на второй стадии гидролиза образуют с водой малорастворимый гидроксид



Авторы [4] полагают первой медленной стадией адсорбцию ионов OH^- на поверхности железа с образованием промежуточного продукта $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{ADS}}^-$, который далее окисляется в быстрой электрохимической реакции, образуя гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Авторы указывают, что и двухвалентная и трехвалентная формы гидроксидов образуются в стабильной и нестабильной формах, причем нестабильная самопроизвольно переходит в стабильную. Этим объясняют разли-

чия в формах вольтамперограмм, полученных при разных скоростях сканирования потенциала.

Экспериментальная часть

Вольтамперограммы регистрировали на пластинках из железа (сталь электротехническая нелегированная 10832) площадью 2 см^2 в растворах КОН квалификации ХЧ в закрытой ячейке. Пластинку перед каждым опытом полировали пастой ГОИ, тщательно обезжиривали содой, предварительно обрабатывали 1 мин в растворе соляной кислоты концентрацией 0,6 М, промывали в дистиллированной воде, ополаскивали в отдельной порции рабочего электролита. Использовали насыщенный хлор-серебряный электрод сравнения, потенциал пересчитывали в стандартную водородную шкалу. Циклирование производили на одноканальном электронном потенциостате TIONIT P2/00-XX. Запись динамики тока вели с интервалом по времени 1,5 с.

Результаты и их обсуждение

1. Влияние концентрации щелочи. Концентрация щелочи оказывает существенное влияние на форму вольтамперограмм (рис. 1), которая содержит три основных пика – анодные пики 1 и 2, соответствующие реакциям (1) и (2) и пик 3, соответствующий катодному эквиваленту реакции (2) [2].

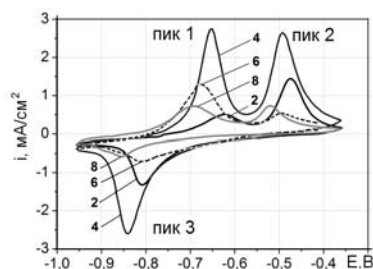


Рис. 1. Вольтамперограммы на полированном железном электроде в растворах КОН. Цифры на графике – концентрации, М. Развертка 10 мВ/с

Прежде всего наблюдается заметный сдвиг потенциалов всех анодных пиков в отрицательную область. Графики на рис. 2 показывают наклон приблизительно, одинаковый на всех пиках, и равный около 50–60 мВ при изменении концентрации от 2 до 8 М (около 0,010–0,013 В/М). Если учесть, что точно зафиксировать положение пика невозможно из-за его небольшого дрейфа при циклировании, этот наклон можно оценить для первого пика по уравнению Нернста как:

$$\Delta E / \Delta C = (RT/2F)[\ln(8) - \ln(2)]/6 \approx 0,003 \text{ В/М}, \quad (5)$$

для второго пика ($z=1$) – 0,006 В/М. Пропор-

ции наклонов первых двух пиков наблюдаются. Однако реально наблюдаемые наклоны в два-три раза больше, чем рассчитанные. Это указывает на то, что на величину равновесного потенциала влияют концентрации растворимых форм железа, и их в уравнении Нернста следует учитывать.

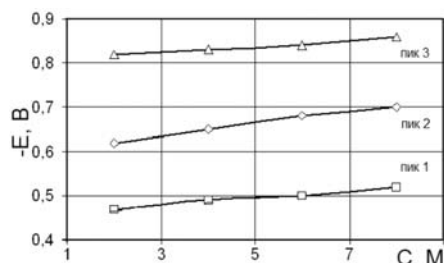


Рис. 2. Зависимость потенциалов пиков от концентрации KOH. Развертка 10 мВ/с

Можно заметить также различия в значениях пиковых токов — максимальный ток имеет место в растворе 4 М KOH. В тонких пленках на поверхности железа едва-ли какую-то роль играет сопротивление электролита (тем более, что пик удельной проводимости KOH лежит при концентрации около 7 М). Более вероятно, что эффект связан с противоположными зависимостями от концентрации щелочи степени гидратации ионных форм оксидов железа и их уровня растворимости. Этот вопрос нуждается в дальнейшем более подробном изучении и анализе.

2. Влияние интервала потенциалов циклирования. Ввиду того, что в системе протекает несколько взаимосвязанных процессов с разными равновесными потенциалами, форма потенциодинамической кривой (ПДК) зависит от ширины области циклирования. На рис. 3 приведены ПДК, полученные при смещении правой границы области (предельный потенциал окисления).

Из рис. 3 можно видеть, что при потенциодинамическом циклировании электрода в области потенциалов только первой реакции (рис. 3,а) разрядная емкость реакции (1) постепенно уменьшается, а катодный пик практически отсутствует. Следовательно, до потенциала $-0,95$ В восстановление Fe^{2+} (зарядная реакция) не происходит из-за большой поляризации. При сдвиге правой границы в анодную область (рис. 3,б), где идет реакция (2), появляется и увеличивающийся по мере циклирования катодный пик. Таким образом, он действительно соответствует катодному направлению реакции (2). Характерно, что при недостаточно полном окислении $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ пик реакции 2 уменьшается, тогда как при развертке до $-0,35$ В (рис. 3,в) — увеличивается и стабилизируется на уровне пика

реакции (2). Этот эффект показывает, что для достижения максимальной разрядной емкости электрод нуждается в глубоком разряде.

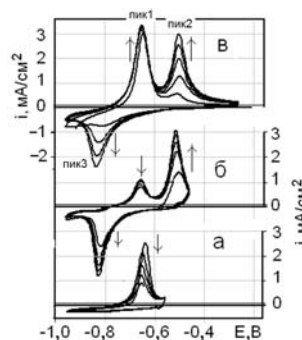


Рис. 3. Вольтамперограммы электрода из полированного железа в 4 М KOH. Развертка потенциала 10 мВ/с в интервале от $-0,96$ В до $-0,35$, $-0,45$, $-0,55$ В.

Стрелки указывают направление смещения пиков при циклировании

Восстановление $Fe(OH)_2$ начинается только при сдвиге левой границы области сканирования в более отрицательную область, как показано на рис. 4, полученном при более медленном сканировании потенциала.

Как видно из рис. 4,а, после глубокого окисления формируется пик 3 как катодный эквивалент пика 2, и появляется четко выраженный пик 5, соответствующий восстановлению растворимой формы Fe^{2+} . Характерно, что сопряженные пики 2–3 симметричны, очевидно потому, что в реакции (2) в редокс-паре оба реагента находятся в одной фазе, поэтому кинетический характер обоих направлений реакции сходный. В то же время реакция (1) несимметрична — кинетические особенности анодного растворения железа и катодного осаждения различаются и форма сопряженных пиков тоже явно несимметрична. Реакция (1) двухэлектронная, и, как отмечено выше, включает не менее двух стадий, поэтому в анодном направлении наблюдаются два пика, 4 и 1, где пик 4, очевидно, соответствует первой стадии. Катодный пик 5 реакции (1) один. На двух ПДК, снятых с ограничением правой границы сканирования только областью пика реакции (1), пика 5 вообще нет, а линейная форма площадки катодного участка указывает на то, что реакция идет на предельном токе. Этот предельный ток в основной своей части расположен положительнее равновесного потенциала реакции (1) $E \sim -0,9$ В (точное значение потенциала определяется концентрацией щелочи и ионов $HFeO_2^-$). Поэтому он соответствует катодному направлению реакции (2), которая при анодном направлении идет в этой области с небольшой, но конечной скоростью (на левом склоне пика 2 участок показан

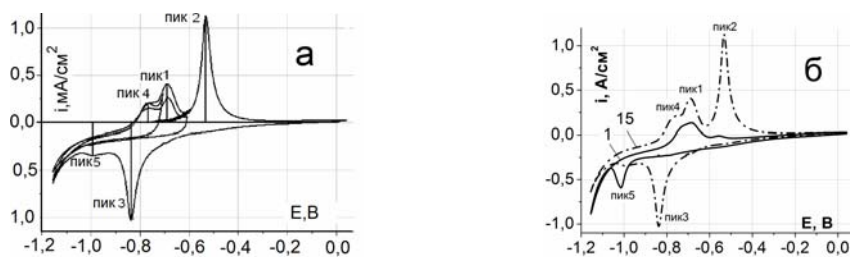


Рис. 4. Вольтамперограммы на гладком железе в 4 М КОН (а) при разных интервалах варьирования потенциала (последний цикл, левая граница $-1,16$ В, правая $0,7, -0,6, +0,04$ В); (б) — динамика изменения вольтамперограмм в процессе циклирования в широком интервале от $-1,16$ до $+0,04$ В. Цифрами на рисунке обозначены номера циклов. Скорость сканирования потенциала 5 мВ/с

жирной линией левее $-0,6$ В) и генерирует ионы двухвалентной формы железа. Следовательно, ограничение потенциала реверсирования направления развертки пиком 1 не предотвращает полного блокирования реакции (2).

Из высказанных соображений можно полагать, что пик 5, который на коротких интервалах сканирования потенциала имеет форму продолжающейся площадки предельного тока реакции (2), представляет собой тоже суперпозицию токов обеих реакций (1 и 2), идущих в катодном направлении.

На рис. 4,б можно заметить, что в процессе циклирования пик 5 значительно, более чем втрое, уменьшается, а сопряженная пара пиков 2–3 увеличивается. Это указывает на постепенное возрастание доли неактивной (или, возможно, менее растворимой) формы твердофазного гидроксида Fe^{2+} , образующегося в реакции (2), до некоторого стационарного постоянного уровня.

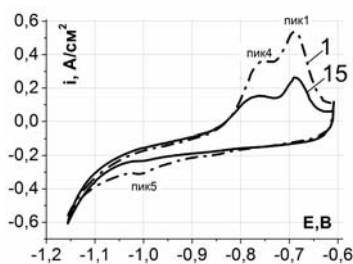


Рис. 5. Вольтамперограмма, полученная в 4 М КОН. Скорость развертки потенциала 5 мВ/с. Цифрами на рисунке обозначены номера циклов

Аналогичное явление можно наблюдать при циклировании в узком интервале потенциалов до $-0,6$ В (рис. 5). Здесь стационарное состояние достигается, когда уравниваются суммарные зарядные и разрядные емкости процесса, пропорциональные интегралу под катодной и анодной кривыми. Постепенное исчезновение пика 5 и превращение его в продолжение площадки предельного тока катодной реакции (2) позволяют предположить, что в установившемся состоянии на катоде восстанавливаются до метал-

ла преимущественно те двухвалентные формы гидроксида $Fe(2+)$, которые образовались в реакции (2) на анодном участке до потенциала реверса направления развертки ($E = -0,6$ В).

3. Потенциодинамические кривые при разной скорости циклирования. Скорость сканирования потенциала играет весьма существенную роль при образовании формы вольтамперограммы.

При большой скорости развертки пиковые токи обычно возрастают, а на вольтамперограмме фиксируются процессы, в которых участвуют нестабильные полупродукты. Например, на рис. 6 можно видеть слабо выраженные площадки 1-й стадии реакции (1) на скоростях развертки 10 и 15 мВ/с, которые отсутствуют при более медленных развертках. В этом смысле метод потенциодинамического циклирования аналогичен методу вращающегося дискового электрода. При медленных развертках потенциала находят отражение только основные стабильные процессы. Сравнение вольтамперограмм, полученных при разных скоростях развертки, позволяет в некоторых случаях более точно установить механизмы процессов. Отметим, что в растворе 2 М КОН все вольтамперограммы сдвинуты в положительную область потенциалов примерно на $150-200$ мВ по сравнению с 4 М КОН (рис. 1–4) в соответствии с уравнением Нернста. Можно заметить также, что пиковые токи примерно пропорциональны корню квадратному из скорости развертки, что соответствует известному уравнению Рэндлса-Шевчика и свидетельствует в пользу жидкофазного механизма реакций, что достаточно убедительно аргументировано в [5,6].

Можно отметить еще одну важную особенность серии вольтамперограмм одного образца, снятых при разных скоростях развертки потенциала — по мере возрастания скорости развертки расширяется интервал между сопряженными пиками 2–3 и 1–5 (на рис. 6 пик 5 находится отрицательнее точки реверсирования направления развертки). Увеличение интервала между пиками связано не с возрастанием необратимо-

сти процессов, а с некоторым запаздыванием концентрационной поляризации, т.е. с тем механизмом, который в импульсных или переменноточковых методах позволяет разделить концентрационную и активационную поляризацию. Наличие такого расширения позволяет констатировать заметную долю концентрационных эффектов.

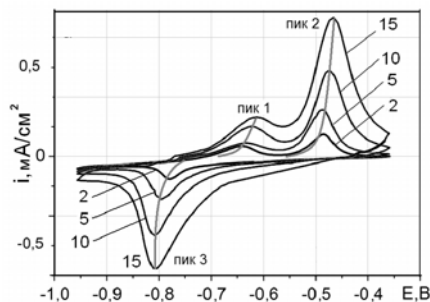


Рис. 6. Вольтамперограммы, полученные при разных скоростях сканирования потенциала (числа на кривых) в 2 М КОН

Выводы

Изложенные здесь результаты анализа вольтамперограмм, полученных в разных условиях экспериментов на железном электроде в щелочном электролите показывают, что метод циклической вольтамперометрии с учетом известных термодинамических данных может вполне адекватно характеризовать особенности зарядно-разрядных процессов на электроде и может эффективно использоваться для оценки кинетических свойств различных материалов с целью применения в качестве активных масс в источниках тока. Более глубокие и полные корреляции с функциональными свойствами материалов в источниках тока могут быть установлены при сочетании этих данных с данными метода гальваностатического циклирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cynthia G. Zoski Handbook of Electrochemistry // First edition. — USA: Elsevier., 2007. — 935 p.
2. Исследование электрохимических свойств композитных электродов Fe/Fe(OH)₂/KOH / Н.Д. Кошель, Е.В. Смирнова, Н.А. Гладченко, С.В. Корпач // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: збірник наукових праць — Харків: НТУ «ХПІ», — 2015. — С.136-137.
3. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. — М.: Энергоиздат, 1981. — 360 с.
4. Schrebler Guzman R.S., Vilche J.R, Arvia A.J. The voltammetric detection of intermediate electrochemical processes related to iron in alkaline aqueous solution // Journal of applied electrochemistry. — 1981. — № 11. — P.551-562.

5. Матвеев В.В. Расчет электрохимических характеристик пористых электродов с полидисперсным кристаллическим составом // Вопр. химии и хим. технологии. — 2001. — № 3. — С.96-100.

6. Матвеев В.В. Теория электрохимической перекристаллизации твердых реагентов пористых электродах // Вопр. химии и хим. технологии. — 2011. — № 4(2). — С.55-57.

Поступила в редакцию 15.10.2015

POTENTIODYNAMIC INVESTIGATION OF PROPERTIES OF IRON ELECTRODE IN AN ALKALINE ELECTROLYTE. 1. A FLAT ELECTRODE

E.V. Smyrnova, N.D. Koshel

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

The aim of this study is to assess the possibility of obtaining information on the mechanisms and kinetics of processes occurring on iron-oxide electrode on the basis of potentiodynamic cycling. Voltage-current curves are registered on the iron plates in solutions KOH in a closed cell. The method of cyclic voltammetry can fully adequately characterize the features of charge-discharge processes on the electrode; it can be effectively used for the estimation of kinetic properties of different materials to use them as active masses in the power sources. It is shown that the alkali concentration significantly affect the form of a current-voltage curve which contains three main peaks. Two anodic peaks 1 and 2 correspond to the reactions $Fe^0 \leftrightarrow Fe^{2+}$ and $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$, respectively. Cathodic peak 3 is related to the cathode equivalent of reaction $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$. A few interdependent processes occur in the system with different equilibrium potentials; therefore the form of potentiodynamic curves depends on the width of potential cycling area. Deeper and comprehensive correlation with the functional properties of the materials in power sources may be obtained by combination of potentiodynamic investigation and the method of galvanostatic cycling.

Keywords: iron-oxide electrode electrodes; current-voltage characteristic; anodic peak; cathode peak; chemical power source.

REFERENCES

1. Zoski C.G., Handbook of Electrochemistry. Elsevier Science, 2007. 935 p.
2. Koshel N.D., Smyrnova E.V., Gladchenko N.A., Korpach S.V., Issledovanie elektrokhimicheskikh svoystv kompozitnykh elektrodov Fe/Fe(OH)₂/KOH [Research on electrochemical properties of composite electrodes Fe/Fe(OH)₂/KOH]. In: Suchasni problemy elektrokhimiyi: osvita, nauka, vyrobnytstvo: zbirnyk naukovykh prats'. NTU «KhPI» Publishers, Kharkiv, 2015, pp. 136-137. (in Russian).
3. Bagotsky V.S., Skundin A.M., Khimicheskie istochniki toka [Chemical power sources]. Energoizdat Publishers, Moscow, 1981. 360 p. (in Russian).
4. Schrebler Guzman R.S., Vilche J.R, Arvia A.J. The voltammetric detection of intermediate electrochemical processes related to iron in alkaline aqueous solution. Journal of Applied Electrochemistry, 1981, vol. 11, pp. 551-561.
5. Matveev V.V. Raschet elektrokhimicheskikh kharakteristik poristykh elektrodov s polidispersnym kristallicheskim sostavom [Calculation of electrochemical characteristics of porous electrodes with a polydisperse crystalline composition]. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 2001, vol. 3, pp. 96-100. (in Russian).
6. Matveev V.V. Teoriya elektrokhimicheskoi perekristalizatsii tverdykh reagentov poristykh elektrodov [Theory of electrochemical recrystallization of solid reagents in porous electrodes]. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 2011, vol. 4, pp. 55-57. (in Russian).