

УДК 544.636/.638

ЭЛЕКТРОТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГИДРОКСОНИЙ- И НИТРАТ-ИОНОВ НА МЕДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Е.А. Самойлов, В.И. Ларин, С.А. Шаповалов, Ю.Г. Ильин, А.П. Радченкова

Рассмотрено исследование температурных эффектов на границе электрод — раствор для двух электрохимических систем. Показано, что применение современных конструктивных элементов, в частности измерительных датчиков, открывает новые возможности в определении энергетики и механизмов электрохимических реакций.

Ключевые слова: электрохимия, температурные эффекты, электроды.

Проблема создания моделей, адекватно описывающих массообменные и теплообменные процессы является актуальной задачей той части электрохимической науки, которая занимается электродными процессами в растворах. Эта информация необходима не только для научно-исследовательской деятельности, но и при создании электрохимических систем преобразования энергии, создании новых устройств хемотроники. Одним из перспективных методов решения этой проблемы является метод электротермографии.

Этот метод традиционно используется при изучении электродных процессов в Научно-исследовательском институте химии при Харьковском национальном университете имени В.Н. Каразина.[1-3]

Он основан на измерении межфазной температуры электрод-раствор при протекании через границу раздела фаз электрического тока. Метод дает дополнительную информацию о процессах, протекающих при электролизе.

Целью данной работы является изучение стадийности процессов катодного восстановления ионов гидроксония и нитрат- ионов на медном электроде в буферном растворе $\text{pH}=1,68$ методом электротермографии.

Наш интерес к данным системам обусловлен тем, что выделение водорода в водных растворах является процессом с которым всегда сталкиваются исследователи при проведении электрохимических опытов, а изучение восстановления нитрат иона интересно с позиции поиска эталонных систем для калибровки электротермографической установки "Дельта".

Применение современной элементной базы при изготовлении измерительных датчиков, в совокупности с использованием программно-измерительного комплекса "Дельта", сконструированного и созданного на микропроцессорной базе, в НИИ химии ХНУ им. В.Н. Каразина открывает новые возможности для уточнения механизмов электрохимических (электродных) реакций. Подобный подход позволит более точно определить вклад теплоты Джоуля - Ленца, Пельтье и т.д. в общую энергетику и кинетику сложного электрохимического процесса.

Экспериментальная часть

Электротермографическое исследование проводилось на многоканальном программно-измерительном, комплексе "Дельта", который состоит из микропроцессорного интерфейсного устройства, ПЭВМ под управлением системы "Windows 7", потенциостата ПИ50-1 с программатором ПР-8. Измерительный электрод представляет собой тонкий (0,02 мм) медный диск с одной стороны к которому для осуществления температурного контакта термопроводящим клеем приклеивались термочувствительные микросхемы LM20 фирмы Texas Instruments Incorporated. Миниатюрный размер данной микросхемы позволил нам разместить их 5 единиц на поверхности электрода площадью порядка 1 см^2 . После подпайки электрических проводов к микросхемам, этот торец медного диска изолировался при помощи стеклянной трубки, которую приклеивали эпоксидным клеем к краям диска.

Буферные растворы с рН -1,68 ("оксалатный" буфер) готовились из фиксанала, растворением в дистиллированной воде. Для приготовления нитратсодержащего раствора применяли нитрат натрия квалификации "ХЧ".

Подготовка поверхности электрода состояла в многократной поляризации электрода относительно стандартного насыщенного хлорид-серебряного электрода с достижением потенциала выделения водорода в водном растворе с рН=1,68 до тех пор, пока вольтамперная кривая не избавится от волны восстановления оксида меди с точностью до 10 мкА. Контроль осуществлялся визуально по монитору измерительного комплекса. Затем электрод помещался в исследуемый раствор.

Программа электрохимического исследования состояла в 500 секундной выдержке электрода при потенциале с силой тока равной нулю, для достижения температурного и химического равновесия рабочего электрода с раствором.

Затем производились 2 цикла поляризации электрода от потенциала с нулевым током до потенциала выделения газообразного водорода на медном электроде и обратно, со скоростью развертки потенциала 5мВ/с.

Обработку результатов производили при помощи программы "Microcal Origin v 8.07 SR 1".

Из данных измерений температуры вычитали то ее значение, которое было получено в процессе выдержки электрода в течении 500 секунд, а затем, для каждой термочувствительной микросхемы (в отдельности), полученные значения ΔT усреднялись по всем пяти точкам по поверхности электрода.

Программное обеспечение микропроцессора интерфейсного устройства реализовывалось на алгоритмическом языке BASCOM-AVR фирмы MCS Electronics, а для ПЭВМ на Visual Basic V.6 фирмы Microsoft.

Результаты и обсуждение

Из общих соображений можно разделить причины изменения температуры при прохождении электрического тока через межфазную границу металлический электрод/жидкость на 5 составляющих:

- эффект Пельтье;
- теплота Джоуля - Ленца;
- теплота электрохимических реакций
- возможные последующие химические реакции, вызванные возникновением новых химических веществ при электролизе.
- теплоперенос извне- и вовнутрь, который влияет на точность и достоверность измерения от случая к случаю.

Если оценивать вклад каждой из этих составляющих в общий тепловой процесс, то:

- величина эффекта Пельтье проявляется в повышении или понижении температуры при прохождении электрического тока через границу раздела двух термодинамических фаз с разными значениями диэлектрической проницаемости и прямо пропорциональна силе протекающего тока. Знак этого изменения температуры зависит только от направления движения заряженных частиц через эту границу.

-Эффект Джоуля -Ленца зависит только от проводимости системы и всегда экзотермичен.

Поэтому, изменение температуры системы в ходе электролиза может являться параметром, который однозначно зависит от скорости (электро-)химического процесса, его "экзотермичности" или "эндотермичности", т.е. характеризует, как стадийность процессов, так и их энергетику. Т.о., добавляя к стандартным электрохимическим методам исследования сложного электродного процесса изучение его термографических особенностей, можно уточнять кинетику и механизм.

Как известно [4], одним из методов, который выявляет последовательность электрохимических стадий, составляющих электродный процесс, является вольтамперометрия с циклической разверткой потенциала.

Принято считать, что каждому электродному потенциалу соответствует одна электрохимическая стадия. Поэтому, логично предположить, что каждой такой стадии должен соответствовать свой тепловой эффект.

В этом смысле, изменение температуры электрода при изменении потенциала становится прямым доказательством существования стадии, которая может даже и не отражаться на вольт-амперной кривой.

Как известно из термодинамики, теплота тела связана с изменением температуры и теплоемкостью системы уравнением: $\delta Q/C = dT$, где Q - теплота, C - теплоемкость, T - термодинамическая температура.

Соответственно, с точностью до неопределенной константы будет справедливо и следующее уравнение:

$$Q/C = \int dT .$$

Поэтому, численно интегрируя экспериментально полученные значения ΔT , мы получим функцию, которая однозначно связана с теплотой системы.

По условиям эксперимента величину теплоемкости можно считать величиной постоянной, т.к. вклад изменения теплоемкости раствора от изменения концентрации электрохимически активных веществ пренебрежимо мал по сравнению с величиной теплоемкости воды, а теплоемкости деталей конструкции рабочего электрода (термочувствительных микросхем и т.д.) постоянны.

Переход от анализа изменения температуры в ходе эксперимента к "тепловым" единицам удобен еще и тем, что теплота входит в качестве полноправного члена в термохимические уравнения, подчиняясь общим стехиометрическим законам химии, отражающих баланс масс и энергии.

Зависимость численного интеграла ΔT от времени хорошо описывается полиномом второго порядка $Q/C = A_0 + B_1 t + B_2 t^2$.

Значения параметров A_0 , B_1 , B_2 и коэффициента корреляции R для тепловых зависимостей процесса электролиза водного раствора буфера с $pH=1,68$ и 0,2М раствора $NaNO_3$ в буферном растворе с $pH=1,68$ представлены в таблице:

Система	A_0	B_1	B_2	R
раствор буфера с $pH=1,68$	0.66	0.0236	$1.89 \cdot 10^{-5}$	0.99
0,2 М раствор $NaNO_3$ в буферном растворе с $pH=1,68$	6.48	-0.0135	$1.199 \cdot 10^{-5}$	0.95

Близость значений параметра B_2 говорит о том, что он больше характеризует процесс восстановления ионов гидроксония, чем NO_3^- , а параметр при линейном члене полинома B_1 сильнее зависит от тепловыделения в процессе восстановления нитрат-иона, т.к. поменял знак на противоположный. Следует отметить, что данная аппроксимация является эмпирической, не имеющей под собой теоретических оснований, но включает в себя такие не зависящие от электрохимического механизма постоянные тепловые вклады, как теплота Джоуля-Ленца, тепловой обмен системы с окружающей средой и т.д.

Для изучения тепловых вкладов электрохимических стадий мы построили зависимости $\int dT - A_0 + B_1 t + B_2 t^2 = \Delta(Q/C)$ от потенциала электрода.

Полученные результаты представлены на рисунках 1 и 2.

Если численно продифференцировать эти зависимости, то получатся температурные кривые соответствующие экспериментальным, повторяющие все максимумы и минимумы за исключением долговременного температурного тренда.

Обращает на себя внимание существенные отличия в характере тепловыделения в разных циклах. Такие отличия, по нашему мнению, свидетельствуют об изменении свойств поверхности электрода от цикла к циклу. Так, на рисунке 1 на вольтамперной кривой (1) на первом цикле при потенциале электрода -0,1 В (нас. хлорид-серебряный электрод) наблюдается небольшая волна, соответствующая процессу восстановления оксида меди. Во втором цикле такой волны уже нет и характер тепловыделения резко изменяется.

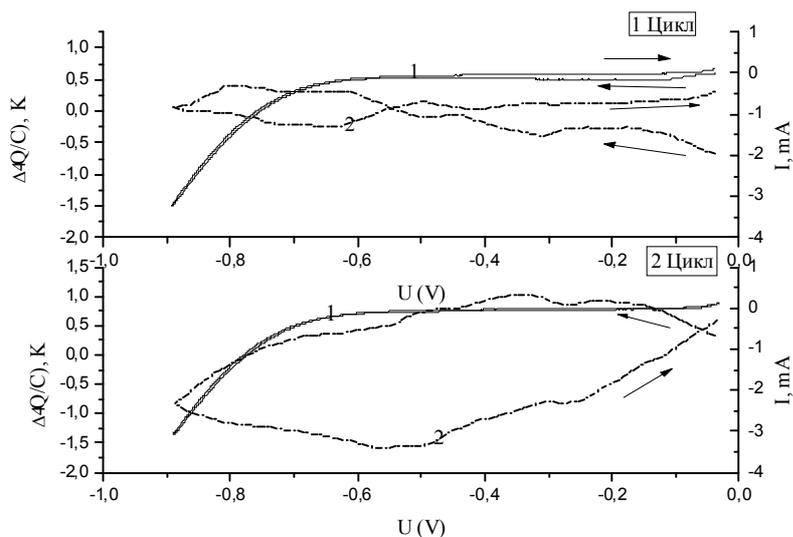


Рисунок 1. Буферный раствор с $\text{pH}=1,68$. Зависимости изменения величины тока (1) и величины $\Delta(Q/C)$ (2) от изменения потенциала в двух циклах развертки потенциала со скоростью 5 мВ/с. Стрелками указаны направления изменения потенциала рабочего электрода U . Потенциал относительно нас. хлорид-серебряного электрода.

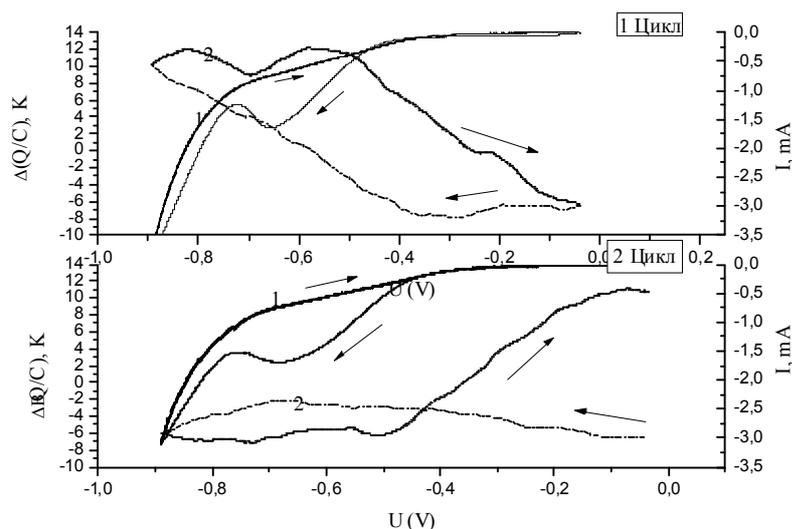


Рисунок 2. 0,2М раствор NaNO_3 в буфере с $\text{pH}=1,68$. Зависимости изменения величины тока (1) и величины $\Delta(Q/C)$ (2) от изменения потенциала в двух циклах развертки потенциала со скоростью 5 мВ/с. Стрелками указаны направления изменения потенциала рабочего электрода U . Потенциал относительно нас. хлорид-серебряного электрода

На обоих рисунках наблюдаются характерные, повторяющиеся экстремумы при потенциалах, предшествующих выделению водорода, свидетельствующие о присутствии электрохимических стадий, которые не отображаются на вольтамперной кривой. Так же на цикле 2 (рис. 1) и цикле 1 (рис. 2) в области волны восстановления H_3O^+ наблюдается выделение теплоты, которое продолжается даже после смены направления развертки поляризации электрода. Данный факт можно объяснить только присутствием медленной химической стадии с большим по величине экзотермическим эффектом, которая протекает не на самой поверхности электрода, а на некотором удалении от него. Возможно, это реакция нейтрализации OH^- - который накапливается в прикатодном пространстве в процессе электролиза $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$, как известно, сопровождающаяся большим выделением тепла (57,22 кДж/моль).

Характер тепловыделения в системе, где восстанавливается нитрат-анион отличается от такового где восстанавливается только гидроксоний-катион. Диапазон изменения $\Delta(Q/C)$ существ-

венно выше, почти на порядок, кривые тепловыделения при развертке потенциала в катодную сторону сильно сглажены, экзотермичны. Такое поведение можно объяснить обратимыми адсорбционными процессами на поверхности электрода, поскольку при смене направления развертки потенциала наблюдается уменьшение тепловыделения. В области восстановления нитрат-аниона, наблюдается минимум, что свидетельствует об эндотермичности этого процесса.

Отличия между циклом 1 и циклом 2 (рис. 2) можно объяснить нарастающей от цикла к циклу пассивацией электрода из-за адсорбции, обусловленной заполнением поверхности электрода адсорбатом, в отличие от процесса активации электрода в "чистом" растворе с pH=1,68 (рис. 1), где пассивирующая пленка оксида меди растворяется в ходе циклирования.

Полученные данные не позволяют однозначно судить о химической природе этого адсорбата, но можно предположить, что он связан с присутствием нитрат иона, который в кислой среде (pH=1,68) химически взаимодействует с металлической медью с образованием NO.

Литература

1. Грицан Д.Н., Шатровский Г.Л., Фалько И.И. и др. //Докл. АН УССР. 1975. - №2. – С.124-127.
2. Ларин В.И. //Автореферат дисс. дхн, Киев: ИОНХ АН УССР 1992, - 44 с.
3. Ларин В.И., Самойлов С.А., Шаповалов С.А. //Вісник Харківського національного університету. 2010 -№932 –С 101 -111
4. "Analytical Electrochemistry. Second edition" J. Wang, New York: A John Wiley & Sons, inc., Publication., 2000, -p 28

References

1. Gritsan D.N., Shatrovskiy G.L., Falko I.I. i dr. //Dokl. AN USSR. 1975. - №2. – С.124-127.
2. Larin V.I. //Avtoreferat diss. dhn, Kiev: IONH AN USSR 1992, - 44 s.
3. Larin V.I., Samoylov E.A., Shapovalov S.A. //Visnik Harkivskogo natsionalnogo universitetu. 2010 -№932 –P. 101 -111
4. "Analytical Electrochemistry. Second edition" J. Wang, New York: A John Wiley & Sons, inc., Publication., 2000, -p 28

Поступила в редакцию 20 августа 2014 г.

Є.О. Самойлов, В.І. Ларін, С.А. Шаповалов, Ю.Г. Ільїн, Г.П. Радченкова. Електротермографічне дослідження процесів катодного відновлення гідроксоній- і нітрат-іонів на мідному електроді.

Розглянуто дослідження температурних ефектів на межі електрод - розчин для двох електрохімічних систем. Показано, що застосування сучасних конструкційних елементів, зокрема вимірювальних датчиків, відкриває нові можливості у визначенні енергетики та механізмів електрохімічних реакцій.

Ключові слова: електрохімія, температурні ефекти, електроди.

E.A. Samoylov, V.I. Larin, S.A. Shapovalov, Y.G. Illyin, A.P. Radchenkova. Elektrotermografic study of cathodic reduction of hydroxonium- and nitrate ions on the copper electrode.

Temperature effects have been examined on the «electrode-solution» boundary for two electrochemical systems. It is shown that the use of modern construction elements, such as measuring sensors, offers new opportunities in determining the energetic characteristics and the mechanisms of electrochemical reactions.

Key words: electrochemistry, temperature effects, electrodes.

Kharkov University Bulletin. 2014. № 1136. Chemical Series. Issue 24 (47).