Оценка фазовой структуры электолитического осадка по вольтамперным кривым селективного электроокисления компонентов

Н.А. Колпакова.
Томский политехнический университет, Томск, Россия
nak@tpu.ru

В настоящее время при определении компонентов методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) чаще всего используют прием модифицирования графитовых электродов различными металлами, что увеличивает рабочую поверхность электрода и константу скорости процесса электроосаждения определяемого металла. При этом на электроде образуется сплав, содержащий различные фазовые структуры: механическую смесь компонентов, твердые растворы и интерметаллические соединения. На вольтамперных кривых электроокисления осадка появляют дополнительные анодные пики, зависящие от фазовой структуры осадка В работе проведен анализ литературных данных по методам, которые могут быть использованы для изучения фазового состава бинарных электролитических осадков. Отмечается, что чрезвычайно редко для оценки фазовой структуры электролитического осадка используются такие методы, как рентгенофазовый анализ, электронография, очевидно, из-за больших экспериментальных трудностей, связанных с малыми количествами образующегося на электроде вещества.

Целью данной работы было разработать алгоритм исследования фазового состава бинарных электролитических осадков по вольтамперным кривым селективного электроокисления компонентов из электролитических осадков.

Экспериментально установлено, что потенциал анодного пика электроокисления компонента сплава зависит как от фазовой структуры бинарного сплава, так и от того происходит электроокисление компонента из сплава селективно или равномерно.

Разработана теория, позволяющая оценивать смещение потенциала пика селективного электроокисления электроотрицательного компонента сплава в зависимости от фазовой структуры электролитического осадка. Смещение потенциала анодного пика селективного электроокисления электроотрицательного компонента из твердого раствора или ИМС может быть описано соотношением:

$$\Delta E_{\text{ïà}} = \text{Å}_{\text{ïà}} - \text{Å}_{\text{ïà}}^{\text{ñì}} = \frac{RT}{zF}\ln X_i - \frac{(1-X_i)^2}{zF}\varepsilon_{\text{ñì}}\ , \qquad (1)$$

где $\text{Å}_{\text{ïà}}$ – потенциал анодного пика электроотрицательного компонента в чистой фазе; $\text{Å}_{\text{ïà}}^{\text{ñì}}$ – потенциал анодного пика при его селективном электроокислении из электролитического осадка; $\varepsilon_{\text{см}}$ – интегральная теплота смешения компонентов при образовании твердого раствора или ИМС; X_i – мольная доля электроотрицательного компонента в электролитическом осадке. Интегральная теплота смешения компонентов при образовании твердого раствора или ИМС может быть рассчитана по уравнению Полинга:

$$\varepsilon_{\text{ñì}} = \frac{1}{2}(\varepsilon_{A-A} + \varepsilon_{B-B}) + 100(\chi_A - \chi_B)^2 - 6{,}5(\chi_A - \chi_B)^4\ , \qquad (2)$$

где ε_{A-A}, ε_{B-B} - энергия разрыва связи металл – металл, χ_A, χ_B - электроотрицательности компонентов сплава. Проведен анализ вольтамперных кривых электроокисления электролитических осадков Hg-Pt, Bi-Pt, In-Pt, Pd-Au, Fe-As и установлены фазовые структуры этих осадков.