

ХРОНОВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЦИНКА ИЗ ЦИНКАТНЫХ РАСТВОРОВ

А. А. ЕДИГАРЯН и С. А. МАРТИРОСЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

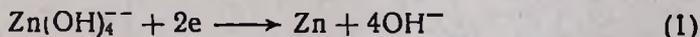
Поступило 11 II 1987

Показана применимость уравнения Шевчика и Рендлоа для максимума хроновольтамперометрических кривых при восстановлении цинка из цинкатных растворов. По хроновольтамперометрическим измерениям и исследованиями с использованием вращающегося дискового электрода показано, что при восстановлении цинка из щелочных растворов деполаризатором не может быть $Zn(OH)_2$, как утверждается в ряде работ. Рассмотрены кинетические особенности катодного восстановления цинка из цинкатных растворов.

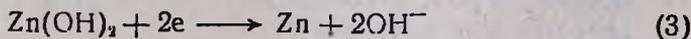
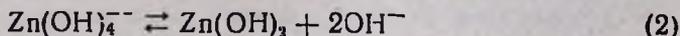
Рис. 3, библиографических ссылок 10.

Катодное восстановление цинка из цинкатных растворов привлекает внимание исследователей в связи с выяснением механизма заряда цинкового электрода щелочных аккумуляторов и кинетики электроосаждения цинка из указанных растворов.

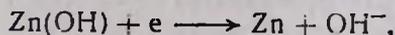
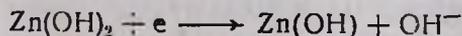
Общая катодная реакция при выделении цинка из цинкатных растворов обычно представляется как:



Данные по механизму восстановления цинка весьма разноречивы. Так, исходя из зависимости тока обмена от концентрации ионов $Zn(OH)_4^{2-}$ и OH^- , Геришер [1] считает, что в электродной реакции участвует имеющийся в малой концентрации $Zn(OH)_2$, находящийся в равновесии с цинкат-ионами:

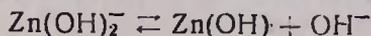
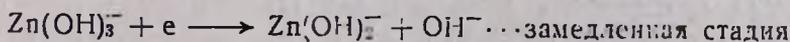
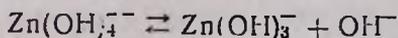


Анализом поляризационных кривых Ротинян с сотр. [2] установили, что восстановление $Zn(OH)_2$ протекает в две стадии:



причем замедленной стадией является стадия присоединения первого электрона. Такой же механизм предложен в работе [3].

Обстоятельное исследование данного вопроса в работе [4] указывает на иной механизм восстановления цинка:



Все приведенные пути восстановления цинка представляют собой катодные процессы с предшествующей мономолекулярной реакцией (диссоциация $Zn(OH)_4^{--}$). От ее протекания зависит концентрация восстанавливающейся частицы—деполяризатора. Поэтому дополнительные сведения о кинетических особенностях всего катодного процесса можно получить определением концентрации деполяризатора.

В настоящей работе исследовалась возможность применения хроновольтамперометрического метода для определения концентрации деполяризатора в цинкатых растворах. При этом возникла необходимость определения коэффициента диффузии деполяризатора, для чего был использован метод вращающегося дискового электрода.

Электролит готовился на бидистилляте и содержал 8000 моль/м³ КОН и 500 моль/м³ ZnO. Оба компонента марки «х. ч.». Хроновольтамперометрические кривые снимались на потенциостате П-5848 при скорости развертки потенциала от 1 до 80 мВ/с. Электродом сравнения служил оксидно-ртутный электрод в КОН с концентрацией 800 моль/м³, катодом—амальгмированный цинк с поверхностью 0,63 см².

Концентрация деполяризатора была определена по максимуму хроновольтамперометрических кривых и по предельной плотности тока на вращающемся дисковом электроде.

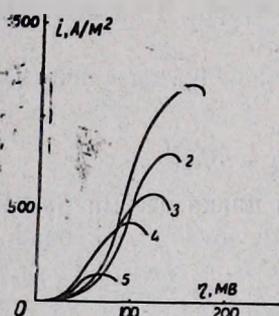


Рис. 1. Кривые катодного восстановления цинка из цинкатых растворов при различных скоростях развертки потенциала: скорость развертки, мВ/с: 1—80, 2—40, 3—20, 4—10, 5—1.

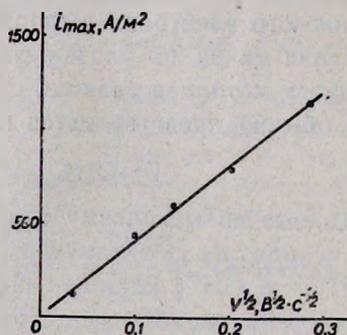


Рис. 2. Зависимость максимума хроновольтамперометрических кривых от скорости развертки потенциала.

На рис. 1 приведены хроновольтамперометрические кривые, снятые при 25° для различных скоростей развертки потенциала. Зависимость максимума хронопотенциометрической кривой от концентрации деполяризатора C и скорости развертки потенциала V дается уравнением Шевича и Рендлса [5—7]:

$$i_{\max} = 2,59 \cdot 10^3 \cdot z^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot V^{1/2} \cdot C, \quad (4)$$

где z —число электронов, участвующих в электродном процессе; D —коэффициент диффузии деполяризатора (м²/с). Остальные величины уравнения (4) выражены в следующих единицах: C —моль/м³; V —В/с; i_{\max} —А/м².

Сначала нами проверялось качественное согласие экспериментальных данных с выражением (4), согласно которому, должна быть прямая зависимость i_{\max} от $V^{1/2}$. На рис. 2 приведена указанная зависимость по данным рис. 1, откуда следует, что ожидаемая прямолинейная зависимость имеет место в широком интервале скоростей изменения потенциала. Это указывает на применимость (4) для исследуемого раствора. Из этих данных найден наклон прямой рис. 2:

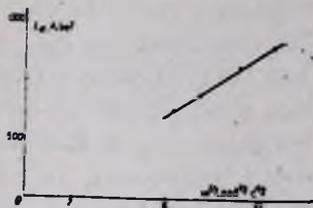
$$K'_1 = 3,69 \cdot 10^3 \frac{A \cdot \text{сек}^{1/2}}{\text{м}^2 \cdot \text{В}^{1/2}} = 2,69 \cdot 10^3 z^{3/2} D^{1/2} C, \quad (5)$$

откуда можно определить концентрацию деполяризатора C , если известен коэффициент диффузии деполяризатора (D) или дополнительная зависимость между D и C . Таковой является зависимость предельной плотности тока диффузии (i_d) от угловой скорости (ω) на вращающемся дисковом электроде по известной формуле:

$$i_d = 0,62zFv^{-1/2} D^{2/3} \omega^{1/2} C \quad (6)$$

где v — кинематическая вязкость раствора ($\text{м}^2/\text{с}$); F — число Фарадея (Кл/моль); остальные величины пояснены выше.

Рис. 3. Зависимость плотности диффузионного тока от скорости вращения дискового электрода.



Зависимость предельной плотности тока диффузии от угловой скорости вращения приведена на рис. 3, из которого следует, что прямолинейная зависимость i_d от $\omega^{1/2}$ достаточно точно отражает диффузионный механизм восстановления цинка из вышеупомянутого раствора. Наклон прямой рис. 3 выражает дополнительную зависимость между C и D и по нашим данным составляет:

$$K'_2 = 121,76 \frac{A \cdot \text{сек}^{1/2}}{\text{м}^2 \cdot \text{рад}^{1/2}} = 0,62zFv^{-1/2} D^{2/3} C \quad (7)$$

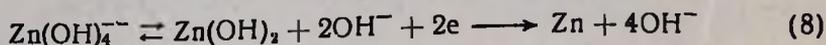
Здесь появляется новая неизвестная величина — кинематическая вязкость (v). Однако экспериментальное определение ее значительно проще, и с ее помощью легко рассчитать коэффициент диффузии совместным решением (5) и (7).

Значение кинематической вязкости для основного фона исследуемого раствора (8 М КОН), по данным [8], составляет $2603 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, что и принято для дальнейших расчетов.

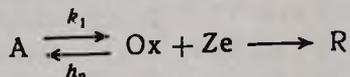
Совместное решение (5) и (7) при указанном значении v дает $C = 479 \text{ моль/м}^3$ и $D = 1,185 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$.

Полученная концентрация деполаризатора несколько неожиданна. Найденная нами величина в пределах ошибки опытов совпадает с концентрацией цинкат-ионов в исследуемом растворе (500 моль/м^3). Однако полученный результат можно объяснить исходя из кинетических особенностей катодного процесса. Как уже отмечалось, катодное восстановление цинка представляет процесс с предшествующей мономолекулярной реакцией.

В случае восстановления $\text{Zn}(\text{OH})_2$ по (2) и (3):

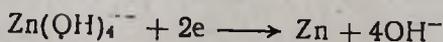


В общем виде напишем:



Если равновесие предшествующей реакции $\text{A} \xrightleftharpoons[k_2]{K_1} \text{Ox}$ смещено в направлении А и константа скорости K_1 невелика, то ток восстановления определяется концентрацией Ох. Если же при этом K_1 велика, то регистрируемый ток увеличивается (так называемый „кинетический ток“) за счет пополнения восстановленной части Ох путем быстрой реакции (9). В этом случае формулы (4) и (6) непригодны для расчета концентрации Ох по регистрируемым токам. Концентрация деполаризатора при этом окажется завышенной. Однако нетрудно показать, что в нашем случае имеет место первое условие. Известно, что в цинкатных растворах равновесие (9) в значительной степени смещено в сторону $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ и концентрация $\text{Zn}(\text{OH})_2$ в растворе весьма низка. В исследуемом нами растворе концентрация $\text{Zn}(\text{OH})_2$, рассчитанная по данным [9, 10], составляет $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/м}^3$. Что касается констант скоростей K_1 и K_2 , то о них в литературе нет данных. Однако по вышеприведенному низкому значению равновесной концентрации $\text{Zn}(\text{OH})_2$ можно судить, что $K_1 < K_2$.

Таким образом, восстановление $\text{Zn}(\text{OH})_2$ должно было происходить без кинетического тока в согласии с формулами (4) и (6). Однако рассчитанная по указанным формулам концентрация деполаризатора, как указывалось выше, составляет 479 моль/м^3 , что нельзя отнести к $\text{Zn}(\text{OH})_2$, концентрация которого составляет $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/м}^3$. Расхождение более чем в 10^4 раза. Отсюда следует, что $\text{Zn}(\text{OH})_2$ не является деполаризатором, и восстановление цинка не протекает по схеме (8). Возможно, что восстановление по этой схеме имеет место при более низких катодных потенциалах, при которых проведены кинетические исследования и установлен данный механизм. Однако с возрастанием катодного потенциала, как это имеет место в нашем случае, может меняться механизм катодного процесса вплоть до восстановления комплекса $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. Действительно, полученным нами результатам формально удовлетворяет также восстановление цинка по схеме:



т. к. найденная нами концентрация деполаризатора в пределах ошибки слывов соответствует значению концентрации $Zn(OH)_4^{2-}$ в растворе. Однако это положение нуждается в дополнительном кинетическом исследовании.

Судить о других вышеприведенных схемах по результатам данной работы затруднительно в силу многостадийности восстановления предполагаемых деполаризаторов. Для таких процессов формулы (4) и (7) неприменимы.

**ՅԻՆԿԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐԻՅ ՑԻՆԿԻ ԿԱՏՈՂԱՅԻՆ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ
ՔՐՈՆՎՈՂՈՒՄՊԵՐՈՄԵՏՐԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

Ա. Ա. ԵԴԻԳԱՐՅԱՆ Լ Ս. Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Յույց է տրված քրոնովոլտամպերոմետրիական կորերի մաքսիմումի համար ցինկատային լուծույթներից ցինկի վերականգնման ժամանակ Շևչիկի և Ռենդլսի հավասարման կիրառելիությունը: Քրոնովոլտամպերոմետրիական չափումների և պտտվող սկավառակային էլեկտրոդային հետազոտությունների հիման վրա եզրահանգվել է, որ հիմնային լուծույթներից ցինկի վերականգնման ժամանակ դեպոլարիզատորը ոչ թե $Zn(OH)_2$ է, այլ $Zn(OH)_4^{2-}$: Հաշվարկված է այդ իոնների դիֆուզիայի գործակիցը:

**CHRONOVOLTAMPEROMETRIC INVESTIGATION OF ZINC
REDUCTION ON CATHOD FROM ZINCATE SOLUTIONS**

A. A. YEDIGARIAN and S. A. MARTIROSIAN

The applicability of Shevchic and Randles equation for the maximum of chronovoltamperometric curves for zinc reduction process from zincate solutions has been shown. By the chronovoltamperometric measurements and by the rotating disc electrode investigations it has been shown that the depolarizer on zinc reduction from zincate solutions is $Zn(OH)_4^{2-}$, rather than $Zn(OH)_2$. The kinetic peculiarities of zinc reduction on cathod from zincate solutions have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Gerishev H. — Z. Phys. Chem., 1953, p. 302.
2. Ревина Е. И., Ротинян А. Դ., Шошунча И. А. — ЖПХ, 1973, № 12, с. 2654.
3. Потапова В. И. — Исследование процесса электроосаждения цинка из цинкатных растворов. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ленинград, 1977 г.
4. Bockris J. O'M., Nagy Z., Damjanovic A. — J. Electrochem. Soc., 1972, № 119, p. 285.
5. Sevcik A. — Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 1948, № 13, p. 149.
6. Randles I. E. B. — Trans Faraday Soc., 1948, v. 4, p. 327.
7. Галюс Э. — Теоретические основы электрохимического анализа. М., Мир, 1974, с. 131.
8. Справочник химии. Л., Химия, 1971, т. 3, с. 718.
9. Латимер В. — Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., ИЛ, 1954, с. 173.
10. Фельште В. П., Дереш Л. Х. — Природа потенциала неполяризованного цинкового электрода в цинкатных растворах. Вильнюс, АН Лит. ССР, 1934.