

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В УСЛОВИЯХ СТАЦИОНАРНОЙ И ИМПУЛЬСНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Березин Н.Б., Межевич Ж.В.

*ФГБОУ Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань, К.Маркса, 68
e-mail: berezin@kstu.ru*

С целью выяснения роли импульсного тока на стадию переноса электронов определены значения плотности тока обмена и эффективной энергии активации реакций разряда аква- и глицинатных комплексов цинка на цинковом электроде. Плотности тока обмена, полученные циклическим гальваностатическим методом, в 2,5...3 раза больше, чем рассчитанные из стационарных поляризационных кривых.

Если при обработке осциллограмм использовать не максимальные значения потенциала, а перенапряжение переноса заряда, определяемое из кривых спада потенциала, то плотность тока обмена на цинковом электроде также выше, чем она получена из стационарных поляризационных кривых.

Как известно, ток обмена зависит от структуры, электронного строения металла, концентрации и природы частиц реакционной зоны, а также от коэффициента переноса, т.е. от механизма переноса заряда.

Исходя из перечисленных факторов, влияющих на ток обмена, его повышение в условиях импульсной поляризации электрода может быть связано со следующими причинами.

При импульсной поляризации выше скорость образования зародышей в связи с высокими амплитудными плотностями тока. Известно, чем больше образуется зародышей, тем меньше конечный размер кристаллов. Таким образом, одной из причин повышения плотности тока обмена в условиях импульсной поляризации электрода может быть увеличение количества ад-атомов на поверхности катода.

В случае импульсного тока эффективная энергия активации разряда глицинатных комплексов цинка приблизительно в два раза меньше, чем для стационарного режима и имеет значения при потенциалах, В : - 1,05; - 1,10; - 1,15 соответственно значения, кДж/моль : 18,1; 17,0; 9,8. Для объяснения причин уменьшения эффективной энергии активации при восстановлении глицинатных комплексов цинка в условиях импульсной поляризации катода рассмотрена модель процесса с участием анионных кластеров воды.

Возможность изменения кинетических параметров в работе подтверждена также сравнительным анализом их значений для простых окислительно-восстановительных электродов, определенных стационарным и релаксационными методами.