

№ 1005

МИСиС

---

Ю.Я. Андреев  
А.Е. Кутырев

# **Электрохимические методы исследования металлов и сплавов**

Лабораторный практикум

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

№ 1005

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

МОСКОВСКИЙ ИНСТИТУТ СТАЛИ  
И СПЛАВОВ

МИСиС



Кафедра защиты металлов и технологии поверхности

Ю.Я. Андреев

А.Е. Кутырев

# **Электрохимические методы исследования металлов и сплавов**

Лабораторный практикум

Допущено учебно-методическим объединением  
по образованию в области металлургии в качестве  
учебного пособия для студентов высших учебных  
заведений, обучающихся по направлению  
150700 – Физическое материаловедение, специальности  
150701 – Физико-химия процессов и материалов

УДК 620.19  
А65

Рецензент  
д-р техн. наук, проф. *В.И. Москвитин*

**Андреев Ю.Я., Кутырев А.Е.**

А65 Электрохимические методы исследования металлов и сплавов: Лаб. практикум. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2009. – 68 с.

Практикум включает семь лабораторных работ. Две из них – по компьютерному моделированию электрохимических процессов – предназначены для освоения курса «Электрохимия металлов и сплавов», а остальные – экспериментальные работы – для курса «Электрохимические методы исследования».

Во введении изложены сведения о типичных приборах и методиках электрохимических методов исследования, а также об общих требованиях к растворам электролитов, материалу электродов и подготовке их поверхности.

Каждая лабораторная работа включает теоретическое введение, методику выполнения и требования к обработке полученных данных.

В приложениях представлен необходимый справочный материал.

Предназначен для студентов, обучающихся по специальности 150701 «Физико-химия процессов и материалов», специализирующихся в области защиты металлов и технологии поверхности. Может быть полезен студентам, изучающим электрохимические процессы получения легких и тяжелых металлов.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение. Электрохимические методы исследования, основы термодинамики и кинетики электрохимических процессов ...	4
Электрохимические методы исследования .....	4
Установка для электрохимического исследования .....	4
Общие требования к раствору электролита, материалу электрода и состоянию его поверхности .....	10
Основы термодинамики и кинетики электрохимических процессов .....	14
Термодинамика электрохимического процесса .....	14
Кинетика электрохимического процесса .....	16
Меры безопасности при выполнении лабораторных работ .....	23
Лабораторная работа 1. Изучение катодного процесса восстановления меди из серноокислого электролита .....	25
Лабораторная работа 2. Перенапряжение никелевого анода при его электрохимическом растворении или пассивации .....	29
Лабораторная работа 3. Изучение процесса селективного растворения медного сплава методом хроноамперометрии .....	34
Лабораторная работа 4. Определение критических характеристик анодной пассивации сплавов Fe – Cr и Ni – Cr в растворе серной кислоты .....	41
Лабораторная работа 5. Влияние коллоидных и поверхностно-активных веществ (ПАВ) на катодную поляризацию при электроосаждении цинка и меди .....	46
Лабораторная работа 6. Изучение кинетики катодного процесса моделированием на ПК .....	50
Лабораторная работа 7. Изучение кинетики совместного протекания катодных реакций моделированием на ПК .....	56
Библиографический список .....	62
Приложения .....	63

# ВВЕДЕНИЕ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

## Электрохимические методы исследования

Электрохимические методы исследования базируются на использовании особенностей электрохимических процессов – зависимости скорости их протекания (силы тока) от величины электродного потенциала. Электрохимические методы заключаются в изменении и измерении соответствующих параметров – плотности тока и электродного потенциала. Наиболее распространенными методами являются измерение потенциала, хронопотенциометрия, хроноамперометрия, вольтамперометрия, кулонометрия.

*Методы* изучения кинетики электродных процессов, при которых фиксируют установившиеся во времени (стационарные) значения потенциала или силы тока, называют *классическими*. В отличие от них группа методов, называемых *релаксационными*, предназначена для изучения изменения потенциала или тока во времени.

В силу того что электрохимические исследования представляют собой эксперименты, на результаты которых влияет большое число не всегда поддающихся контролю факторов, для уменьшения возможности возникновения случайных погрешностей при их проведении необходимы параллельные испытания достаточно большого числа образцов. Это дает возможность, применяя методы статистической обработки результатов измерений, получать наиболее объективную информацию об электрохимических параметрах.

## **Установка для электрохимического исследования**

Любая установка для проведения электрохимических измерений состоит, как минимум, из двух частей: электрохимической ячейки и измерительной аппаратуры. В большинстве случаев в качестве измерительной аппаратуры используется потенциостат. *Электрохимическая ячейка* – специальный сосуд, который содержит исследуемую электрохимическую систему (электролит + электрод) и позволяет осуществить комплекс операций, необходимый для ее изучения.

## Электрохимические ячейки

Электрохимическая ячейка должна включать, как минимум, два электрода для того, чтобы можно было либо пропускать через исследуемую систему ток, либо измерять потенциал электродов. *Двухэлектродные ячейки* применяют для очистки растворов предэлектролизом, для измерения электропроводности растворов и электродвижущих сил гальванических цепей, при кондуктометрическом или потенциометрическом титровании, снятии электрокапиллярных кривых.

При исследовании строения двойного электрического слоя, кинетики электрохимических процессов, коррозионного поведения материалов, электросинтеза или электролиза наиболее часто используют *трехэлектродные электрохимические ячейки* (рис. В1), в которых используются три электрода (иногда четыре): *исследуемый*, или *рабочий*, *электрод*, *электрод сравнения* и *вспомогательный электрод* (*противоэлектрод*).

Ввиду того что абсолютный потенциал отдельного электрода измерить невозможно, все измерения потенциалов в электрохимических системах производят с помощью электродов сравнения. Для получения приемлемых результатов последние должны быть обратимыми, и в процессе измерения их потенциал должен оставаться постоянным. Теоретически в качестве электрода сравнения можно использовать любой электрод в равновесном состоянии, если известны его термодинамические свойства. Однако ни об одном из реальных электродов нельзя сказать, что он идеален или обладает обратимым равновесным потенциалом. Поскольку некоторые электроды более обратимы и воспроизводятся легче других, именно они применяются в качестве электродов сравнения.

Особенно широкое распространение получил *хлоридсеребряный электрод*, который имеет наиболее воспроизводимые после водородного электрода значения потенциала. Поэтому он часто используется в качестве внутреннего вспомогательного электрода при изготовлении других электродов, например стеклянного.

Электродная реакция  $\text{AgCl (тв.)} + e \rightleftharpoons \text{Ag (тв.)} + \text{Cl}^-$  неизменна для растворов с широким диапазоном рН. Потенциал хлоридсеребряного электрода в насыщенном растворе КСl относительно нормального водородного электрода равен +0,201 В и определяется по зависимости

$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 0,2224 - 0,05915 \lg a_{\text{Cl}^-} \text{ при } 298 \text{ К.} \quad (\text{В1})$$