

КИНЕТИКА ВОЗНИКНОВЕНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ В ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОМ ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ

Калашиникова Д.А.

Томский политехнический университет, г. Томск

*Научный руководитель: Кагиров А.Г., к.т.н., старший преподаватель
кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности*

Метод измерения ёмкости двойного слоя позволяет определить потенциал нулевого заряда, зависимость заряда электрода от его потенциала, определить поверхностные избытки специфически адсорбированных ионов и органических молекул. Разработка и экспериментальная проверка метода измерения ёмкости проводились на ртутном электроде (А. Н. Фрумкин и др., Д. Грэм). В дальнейшем этот метод был широко использован для изучения ДЭС на электродах из висмута, свинца, галлия, индия, сурьмы, олова, таллия, цинка, серебра, меди, золота и некоторых других металлов [1].

Цель данной работы заключается в разработке устройства, реализующего гальваностатический импульсный режим, для изучения кинетики возникновения двойного электрического слоя на границе «металл–раствор».

Представления о модели строения двойного слоя на границе «электрод–раствор» развивались в течение длительного времени. В 1853 году Гельмгольцем была предложена первая и простая модель концепции разделения зарядов на границах раздела фаз [2,3]. Он предположил, что граница раздела фаз между металлическим электродом и раствором электролита ведет себя как плоский конденсатор, т.е. он способен хранить электрический заряд.

Вторая модель – модель двойного диффузного слоя – была предложена между 1910-1913 Гуи [4,5] и Чепменом [6]. Они показали, что противоионы в растворе не только сосредоточены во внешней плоскости слоя Гельмгольца, но рассеяны в жидкой фазе на некотором расстоянии от границы раздела. Таким образом, двойной слой может иметь переменную плотность.

Другой простой вариант модели двойного слоя был предложен Штерном в 1924 году [7]. Штерн объединил две предыдущие модели. Штерн адаптировал модель Гуи–Чепмена, принимая во внимание тот факт, что ионы имеют конечный размер, и, следовательно, имеют минимальное сближение к электроду на порядок ионного радиуса. Так же существуют модель Грэхема, предложенная в 1947 году [8], и

модель Бокриса, Деванатхана и Мюллера, предложенная в 1963 году [9].

В данной работе предлагается упрощенный алгоритм измерения дифференциальной ёмкости на границе «электрод–раствор», который заключается в применении импульсного источника тока с постоянной амплитудой. Рассмотрим наиболее простую модель идеально поляризуемого электрода. Модель состоит из последовательно соединенных активного сопротивления раствора (R) и ёмкости двойного электрического слоя (C). Ток и напряжение в гальваностатическом режиме на идеально поляризуемом электроде связаны соотношением:

$$U(t) = Ri(t) + \frac{1}{C} \int_{t_0}^t i(t) dt. \quad (1)$$

Данное выражение можно упростить, если предположить, что форма тока близка к прямоугольным импульсам:

$$U(t) = I \left(R + \frac{t - t_0}{C} \right). \quad (2)$$

Если (2) продифференцировать по переменной t , то в случае прямоугольных импульсов тока получим формулу для вычисления ёмкости ДЭС [10]:

$$C = \frac{I}{\frac{dU}{dt}}. \quad (3)$$

В качестве генератора выбран микроконтроллер ATtiny 12L с кварцевым резонатором на 4 МГц. Противофазный сигнал с амплитудой 5 В поступает от микроконтроллера на вход дифференциального усилителя, который формирует напряжение прямоугольной формы со скважностью импульса равной двум и амплитудой 10 В. Для осуществления гальваностатического режима измерения дифференциальной ёмкости ДЭС выбрана схема преобразователя напряжение–ток на операционном усилителе с незаземленной нагрузкой. Переменным резистором на 20 кОм задается амплитуда тока. Коэффициент преобразования напряжение–ток равен 5 мА/В.

Для нахождения емкости двойного электрического слоя необходимо найти первую производную напряжения на электрохимической ячейке по времени и разделить значение тока через ячейку на эту производную.

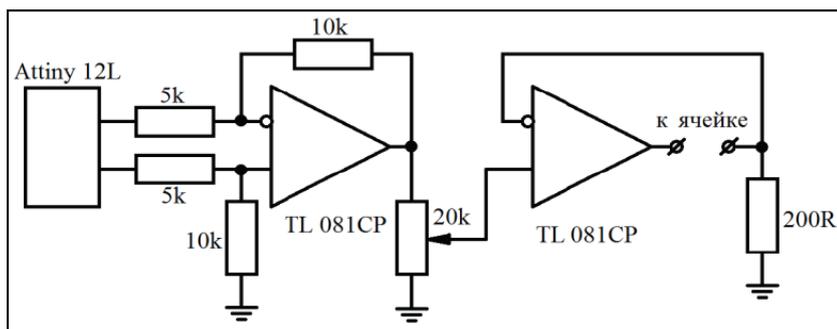


Рисунок 1 – Измерительная схема

На рис. 2 приведена осциллограмма напряжения на электрохимической ячейке с оловянным электродом в растворе 0,1 моль/дм³ хлорида натрия. Площадь поверхности поляризуемого электрода равна 1 мм², а вспомогательного электрода из нержавеющей стали – более 10 см².

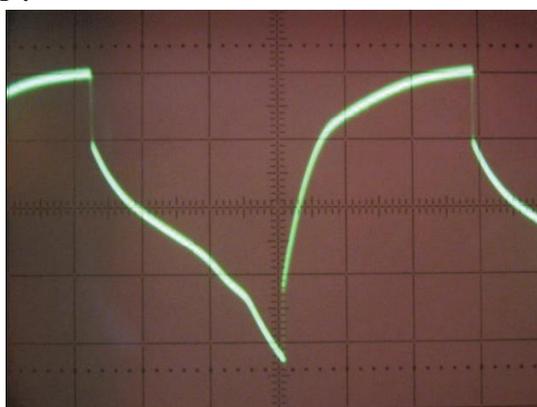


Рисунок 2 – Осциллограмма напряжения на оловянном электроде в растворе 0,1 М NaCl: 200 мкс/дел, 0,5 В/дел

На рис. 3 изображена C, E -кривая, построенная путем графического дифференцирования осциллограммы напряжения (рис. 2) по вышеописанному алгоритму.

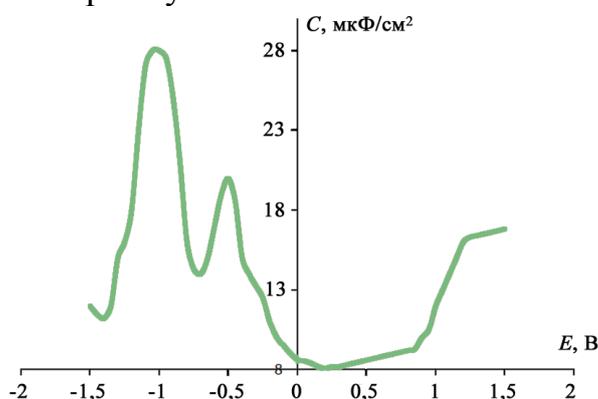


Рисунок 3 – Зависимость дифференциальной емкости оловянного электрода в растворе 0,1 моль/дм³ хлорида натрия

Предложенный в данной работе способ позволяет упростить процедуру измерения зависимости дифференциальной ёмкости ДЭС от потенциала.

Список информационных источников

1. Фрумкин. А.Н. Потенциалы нулевого заряда. – М.: Наука, – 1979. – 259 с.
2. Н. L. F. von Helmholtz. On Some Laws of the Distribution of Electrical Currents in Material Conductors with Application to Experiments in Animal Electricity // *Ann. Physik und Chemie.* – 1853. – V. 89. – P. 211–233.
3. Н. L. F. von Helmholtz. Studies on Electrical Boundary Layers // *Wiedemann's Annalen der Physik.* – 1879. – V. 7. –P. 337–382.
4. M. Gouy. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un electrolyte // *J. Phys. Theor. Appl.* – 1910. – V. 9. P. 457–468.
5. Robert de Levie. Notes on Gouy diffuse-layer theory // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry.* – 1990. – V. 278. Is. 1–2. – P. 17–24.
6. D. L. Chapman. A contribution to the theory of electrocapillarity // *Philosophical Magazine.* – 1913. – V. 25. – P. 475–481.
7. Stern O. Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht // *Elektrochem.* – 1924. V. 30. – P. 508–16.
8. David C. Grahame. The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity // *Chemical Reviews.* – 1947. – V. 41. Is. 3. – P. 421–598.
9. J. O'M. Bockris. On the Structure of Charged Interfaces / Bockris J. O'M., Devanathan M. A. V., Muller K. // *Proceedings the Royal Society: A.* – 1963. – V. 274. Is. 1356. – P. 55–79.
10. Кагиров А.Г. Измерение дифференциальной емкости на границе электрод/раствор в гальваностатическом импульсном режиме // *Вестник науки Сибири. Сер.: Инженерные науки.* – 2012. – №4(5). – С. 113–117.