

УДК 543.08

**ИЗМЕРЕНИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЕМКОСТИ
НА ГРАНИЦЕ ЭЛЕКТРОД/РАСТВОР
В ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОМ ИМПУЛЬСНОМ
РЕЖИМЕ**

А.Г. Кагиров

Томский политехнический университет

E-mail: kagirov@tpu.ru

Кагиров Артур Геннадьевич,
ассистент кафедры экологии и
безопасности жизнедеятельности
Института неразрушающего
контроля ТПУ.

E-mail: kagirov@tpu.ru

Область научных интересов:
электроаналитическая химия,
приборы и методы неразрушающего
контроля.

Показана возможность построения зависимостей дифференциальной емкости двойного электрического слоя от потенциала электродов в гальваностатическом импульсном режиме по осциллограммам напряжения. Описана принципиальная электрическая схема устройства для измерения дифференциальной емкости на границе металл-раствор в гальваностатическом импульсном режиме.

Ключевые слова:

Двойной электрический слой, дифференциальная емкость, адсорбция, электрохимический импеданс.

Модельные представления о строении двойного слоя на границе электрод/раствор развивались в течение длительного времени. Первая работа относится к 1853 г., когда Г. Гельмгольц для описания границы между электродом и раствором предложил модель плоского конденсатора. Метод измерения емкости 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 емкости проводились на ртутном электроде (А. Н. Фрумкин и сотр., Д. Грэм), в дальнейшем этот метод был широко использован для изучения двойного электрического слоя на электродах из висмута, свинца, галлия, индия, сурьмы, олова, таллия, цинка, серебра, меди, золота и некоторых других металлов [1].

Двойной электрический слой в первом приближении можно рассматривать как конденсатор с удельной емкостью C . При определенных условиях эту емкость можно измерить и использовать для интерпретации свойств двойного слоя. Измерение емкости двойного слоя состоит в том, что электроду сообщается небольшое количество электричества Δq , которое вызывает малое изменение потенциала ΔE . Если электрод ведет себя как идеально поляризуемый, то отношение $\Delta q/\Delta E = C$ определяет емкость двойного электрического слоя. Если же электрод не является идеально поляризуемым, то часть подведенного электричества затрачивается на электрохимическую реакцию, и отношение $\Delta q/\Delta E$, называемое поляризационной емкостью, не равно емкости двойного слоя. Выделение последней из поляризационной емкости возможно при количественном учете фарадеевского процесса.

При уменьшении концентрации электролита на графиках зависимости дифференциальной емкости от потенциала появляется минимум, положение которого совпадает с потенциалом нулевого заряда. Наличие минимума емкости при потенциале нулевого заряда связано с тем, что в этих условиях ионная обкладка двойного слоя наиболее сильно размывается тепловым движением, эффективное расстояние между обкладками конденсатора увеличивается, и его емкость падает. Таким образом, измерения емкости в разбавленных растворах симметричного поверхностно неактивного электролита позволяют непосредственно определить потенциал нулевого заряда электрода. Зная потенциал нулевого заряда можно рассчитать заряд поверхности при любом потенциале: для этого необходимо вычислить интеграл:

$$q = \int_{E_{q=0}}^E C dE.$$

где q – заряд электрода, Кл; C – емкость двойного электрического слоя, мкФ; E – потенциал электрода, В; $E_{q=0}$ – потенциал нулевого заряда, В.

Измерение емкости можно проводить разнообразными приемами. Наиболее точные измерения основаны на использовании синусоидального переменного тока. Следует отметить, что равновесные значения дифференциальной емкости получаются только при достаточно низких частотах переменного тока. При увеличении частоты происходит уменьшение измеряемой емкости из-за того, что синусоидальные колебания потенциала электрода при наложении переменного напряжения вызывают соответствующие изменения адсорбции различных компонентов раствора. При низкой концентрации этих компонентов и достаточно высокой частоте ионы уже не успевают адсорбироваться симбатно изменению потенциала, что проявляется в уменьшении измеряемой емкости [2].

Построение C, E -кривых – длительный и трудоемкий процесс, требующий специального оборудования и программного обеспечения. Для построения развертки дифференциальной емкости от потенциала на измерительный электрод помимо синусоидального напряжения с изменяющейся частотой также подают поляризующее напряжение. Современные установки, автоматически регистрируют электрохимический импеданс с разверткой по частоте, т. е. частотную зависимость активной и реактивной составляющей электрохимического импеданса, при этом используется преобразование Фурье. Лучшие приборы этого типа позволяют регистрировать спектры электрохимического импеданса в интервале частот от 1 мГц до нескольких мегагерц, измерение осуществляется при помощи быстродействующего компьютера, однако такие измерительные комплексы дороги.

Нами предлагается более простой алгоритм измерения дифференциальной емкости на границе электрод/раствор, который заключается в применении импульсного источника тока с постоянной амплитудой. Рассмотрим наиболее простую модель идеально поляризуемого электрода: она состоит из последовательно соединенных активного сопротивления раствора (R) и емкости двойного электрического слоя (C). Ток и напряжение в гальваностатическом режиме на идеально поляризуемом электроде связаны соотношением:

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

Если форма тока близка к прямоугольным импульсам (форма меандра), то выражение (1) упрощается:

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

Продифференцировав выражение (2) по переменной t , получим формулу для нахождения емкости двойного электрического слоя:

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

Для экспериментальной проверки возможности измерения дифференциальной емкости по тангенсу угла наклона касательной к осциллограмме напряжения была собрана измерительная схема, изображенная на рис. 1.

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 емкости двойного электрического слоя выбрана схема преобразователя напряжение–ток на операционном усилителе с незаземленной нагруз-

кой. Переменным резистором на 20 кОм задается амплитуда тока. Коэффициент преобразования напряжение–ток равен 5 мА/В и может варьироваться при замене резистора на 200 Ом.

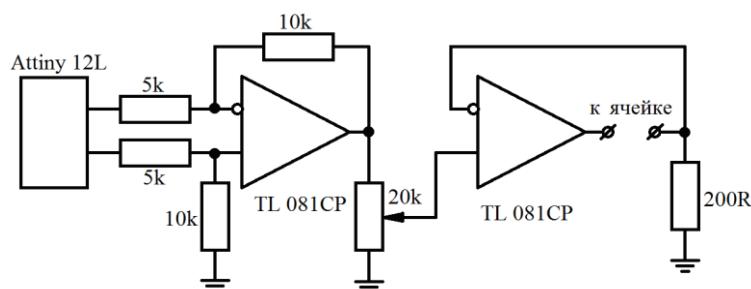


Рис. 1. Измерительная схема

Таким образом, 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. Необходимо отметить важное свойство полученного выражения (3) для нахождения дифференциальной емкости: на измерение емкости не влияет активное сопротивление раствора, поскольку при изменении сопротивления R происходит лишь линейный сдвиг кривой заряжения емкости двойного электрического слоя, а тангенс угла наклона касательной (C) не изменяется. Следовательно, измерительные электроды электрохимической ячейки могут быть подвижными.

На рис. 2 изображены осциллограммы напряжения на моделях электрохимической ячейки при различном соотношении активной и емкостной составляющей импеданса. Модели представляют собой последовательно соединенные резистор (300 или 100 Ом) и конденсатор (2,5 мкФ).

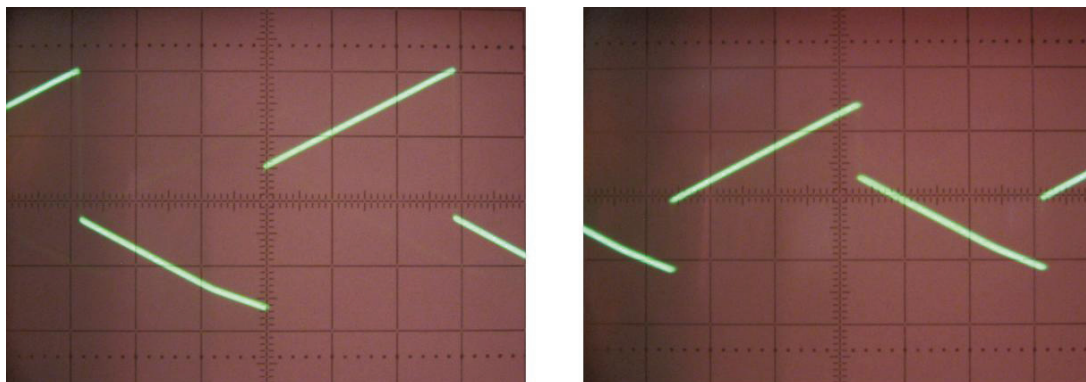


Рис. 2. Осциллограмма напряжения на модели электрохимической ячейки: 200 мкс/дел, 100 мВ/дел, (слева $C = 2,5$ мкФ, $R = 300$ Ом; справа $C = 2,5$ мкФ, $R = 150$ Ом)

Однако не всегда емкость двойного электрического слоя на границе электрод/раствор ведет себя как идеальный конденсатор. В случае адсорбции химических соединений на поверхности электрода емкость двойного электрического слоя является функционально зависимой от потенциала электрода. При этом на кривой C – E появляются максимумы дифференциальной емкости, а на осциллограммах напряжения кривые заряжения и разряжения двойного электрического слоя имеют отличную от нуля вторую производную по времени (переменный тангенс угла наклона касательной).

Поскольку двойной электрический слой образуется как на исследуемом рабочем (C_2), так и на вспомогательном (C_1) электродах, то их общий вклад в импеданс измерительной ячейки равен сумме последовательно соединенных конденсаторов:

$$C_{dl} = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2}, \lim_{C_1 \gg C_2} C_{dl} = C_2.$$

Чтобы исключить влияние емкости вспомогательного электрода, его изготавливают с гораздо большей площадью, так что $C_1 \gg C_2$. Таким образом, если на исследуемом электроде не протекают электрохимические реакции, а площадь его значительно меньше площади вспомогательного электрода, то импеданс электрохимической ячейки соответствует активному сопротивлению раствора емкости двойного электрического слоя исследуемого (поляризуемого) электрода.

Например, на рис. 3 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.

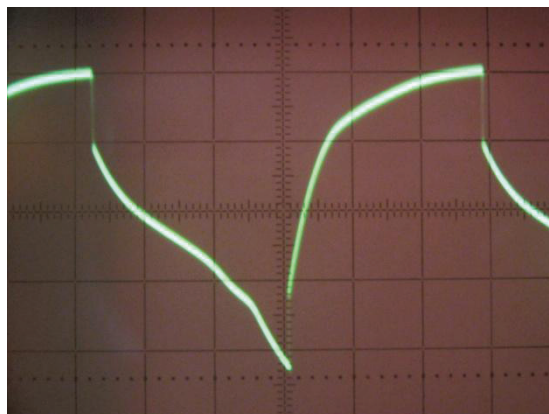


Рис. 3. Осциллограмма напряжения на оловянном электроде в растворе 0,1 М NaCl: 200 мкс/дел, 0,5 В/дел

На рис. 4 изображена C, E -кривая построенная путем графического дифференцирования осциллограммы напряжения (рис. 3) по вышеописанному алгоритму.

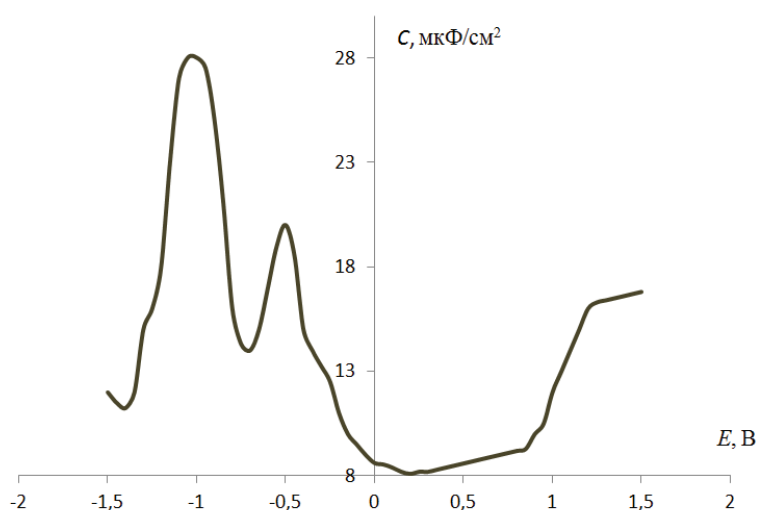


Рис. 4. Зависимость дифференциальной емкости оловянного электрода в растворе 0,1 моль/дм³ хлорида натрия

Емкость двойного электрического слоя находили графическим дифференцированием осциллограммы. Анализ C, E -кривой показывает соответствие теоретических расчетов и экспериментальных данных, что составляет 5–50 мкФ/см² для большинства металлов в водных растворах индифферентных электролитов [3–5].

График зависимости дифференциальной емкости двойного электрического слоя на границе электрод/раствор для олова в 0,1 моль/дм³ имеет своеобразную форму. Характерные мак-

симумы на этой кривой отражают процессы адсорбции–десорбции химических соединений. При протекании таких процессов поверхностная концентрация a , следовательно, заряд электрода резко изменяются с потенциалом, а поскольку $C = dq/dE$, это вызывает значительное возрастание емкости.

Таким образом, описанный в настоящей работе способ позволяет упростить процедуру измерения зависимости дифференциальной емкости двойного электрического слоя от потенциала. Определенные трудности, связанные с ручной обработкой большого массива данных, возникают на стадии графического дифференцирования осциллограмм напряжения на электрохимической ячейке, однако применение современных цифровых осциллографов и математических пакетов для обработки графической информации может в большой степени облегчить эту задачу. Другим способом упрощения математических вычислений может быть дополнение аналоговой части схемы (рис. 1) высокоскоростным аналогово-цифровым преобразователем для оцифровки выходного сигнала переменного напряжения на электрохимической ячейке и микроконтроллером для дальнейшего численного дифференцирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрумкин. А.Н. Потенциалы нулевого заряда. – М.: Наука, – 1979. – 259 с.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – М.: Химия, КолосС, 2006. – 672 с.
3. Попова А.А., Паланджянц Л.Ж. Возникновение пиков дифференциальной емкости на поверхности переходных металлов при анодной поляризации // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2009. – № 1. – С. 32–35.
4. Попова А.А., Паланджянц Л.Ж. Расчет кривых дифференциальной емкости при адсорбции насыщенных спиртов из нейтральных растворов на поверхности некоторых переходных металлов // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2010. – Т. 12. – № 4. – С. 386–393.
5. Бахматюк Б.П., Курепа А.С. Электрохимические свойства активированного древесного угля в щелочном электролите // Электрохимическая энергетика. – 2011. – Т. 11. – № 4. – С. 206–212.

Поступила 11.07.2012 г.