

В.П. Косов

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА НУЛЕВОГО ЗАРЯДА ЭЛЕКТРОДА*

*Научно-исследовательская лаборатория по очистке сточных вод и получению покрытий,
ул. Некулче, 10, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

Разработка и совершенствование процессов осаждения и растворения металлов тесно связаны с изучением кинетики электродных реакций, свойств двойного электрического слоя (ДЭС) системы металл – раствор, энергетических показателей, зависящих от величины сопротивления, емкости, поляризации электродов, которые в свою очередь зависят от наличия взаимосвязанных фарадеевских и нефарадеевских процессов, заряда емкости ДЭС, концентрации реагирующих веществ в растворе, энергии активации электродного процесса и других электрокинетических характеристик.

Известно, что величина, например, интегральной емкости (C_u) ДЭС может быть определена из зависимости [1]:

$$C_u = \frac{\varepsilon}{\varphi - \varphi_{\varepsilon=0}}, \quad (1)$$

где ε – заряд поверхности электрода, численно равный площади под кривой зависимости емкости от потенциала в интервале между $\varphi_{\varepsilon=0}$ и φ , то есть между потенциалом нулевого заряда и принятым значением потенциала; $\varphi - \varphi_{\varepsilon=0}$ – потенциал электрода, отсчитанный от точки нулевого заряда (ТНЗ) поверхности электрода.

Для определения точки нулевого заряда электрода разработано более десяти методов. Наиболее широкое применение нашли адсорбционный и электрокапиллярный. Эти методы применяют в основном для идеально-поляризуемых жидких и твердых электродов, помещенных в различные растворы, содержащие ионы солей и кислот, как например, Na F, Na I, NaCl, FeCl₂, Na₂SO₄, HCl, HBr, H₂SO₄ и др.

Наши исследования по прямому определению точки нулевого заряда поверхности электрода проводились с использованием периодического тока с обратным импульсом, изменяющегося по известному закону $i = I_0 \sin(\omega t + \alpha)$. Изучалась возможность применения на практике различных форм кривых изменения во времени периодического тока, получаемого путем преобразования токов одной, двух и трех фаз промышленной частоты. Для сравнительных исследований использовались железный, платиновый, серебряный электроды и каломельный электрод сравнения. Результаты пересчитывались относительно водородного электрода. Температура применяемых солей и кислот поддерживалась постоянной и равной 298 К.

При изучении протекающих на электроде нестационарных процессов производился быстрый разрыв поляризующей цепи с помощью разработанного нами тиратронного реле [2]. Во время протекания катодного и анодного импульсов производилось синхронное фотографирование кривых изменения во времени потенциала (φ) и тока (i) на экранах электронных осциллографов, при различных скоростях развертки. Для повышения стабильности результатов электролизер помещался в заземленный металлический экран; цепи поляризующего тока выполнялись экранированными проводами с

* Доклад на заседании международной школы-семинара по прикладной электрохимии и электрическим методам, обработки материалов “Петровские чтения” 25 апреля 2002 г.

общим заземлением.

Исследования на платиновом, железном и серебряном электродах показали, что после разрыва цепи поляризующего тока (в растворах указанных выше солей и кислот) во время катодной и анодной частей цикла смещения потенциалов электрода происходят навстречу друг другу, то есть в противоположные стороны (рис. 1), что свидетельствует о возможном протекании на поверхности электрода в течение одного цикла процессов адсорбции и десорбции ионов, а при электролизе и наличии поверхностно-активных веществ – реакций разряда и ионизации (например железа и водорода). Кроме того, смещение во встречном направлении потенциалов твердых металлических электродов после разрыва поляризующей цепи указывает на перезарядку полной емкости двойного электрического слоя ($C_{дэс}$) в течение каждого периода тока.

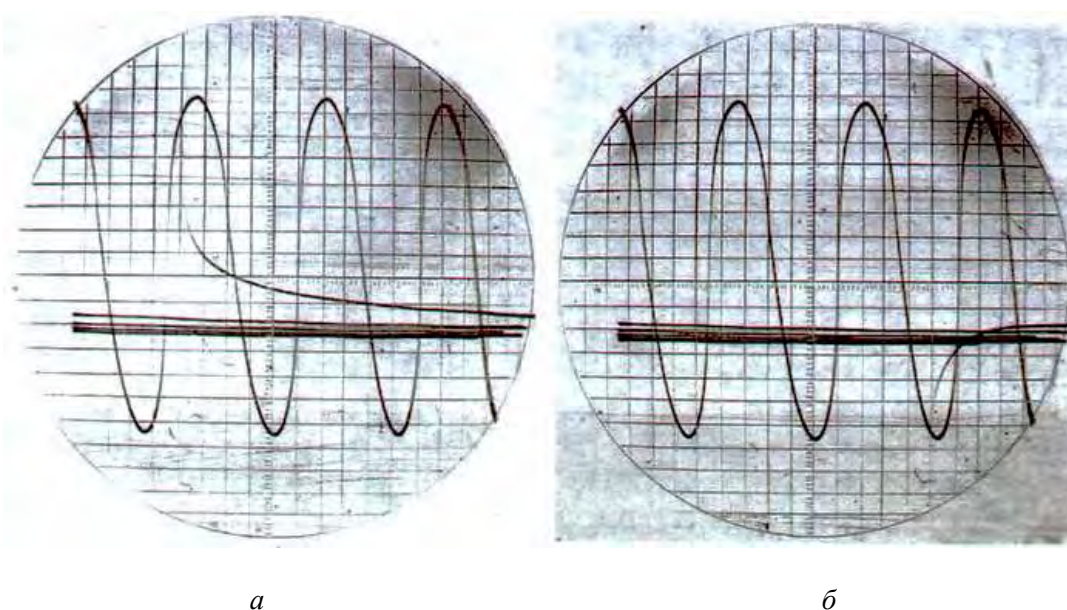


Рис. 1. Осциллограммы кривых изменения во времени потенциала электрода после разрыва электрической цепи во время катодного (а) и анодного (б) импульсов в 1 N растворе H_2SO_4 при 298 K.

Заряд этой емкости (dQ) может быть определен по осциллографическим данным изменения тока во времени, то есть по аналогу кривой заряжения ($i-\tau$), изменяющейся по известной гармонической функции.

Однако метод определения точки нулевого заряда (ТНЗ) металлов по минимуму интегральной и дифференциальной емкости на C, φ -кривых не может быть использован в активных концентрированных растворах, применяемых на производстве, так как при этом минимум на этих кривых исчезает. Кроме того, одним из препятствий в применении этого метода измерений является появление электрохимических реакций в системе электрод – раствор [1]. Использование среднего значения потенциала (например, в [1, стр. 61]) для характеристики дифференциальной емкости двойного слоя при мостовом переменного-токовым методе измерений вряд ли можно считать оправданным, так как при одной и той же средней величине потенциала могут протекать различные реакции (рис. 2).

Предлагаемый подход к определению потенциала нулевого заряда двойного слоя поверхности твердого металлического электрода несколько снижает указанные выше недостатки.

Сущность быстрого метода состоит в следующем: в процессе поляризации помещенного в раствор электрода периодическим током с обратным импульсом производят разрыв электрической цепи во время протекания катодной (рис. 1,а) и анодной (рис. 1,б) частей цикла, фотографируют осциллограммы кривых $\varphi_k - \tau$ и $\varphi_a - \tau$ и через 1 период после момента разрыва электрической цепи определяют в установленном масштабе величины потенциалов электрода, соответствующие точкам (c и m), то есть φ_c и φ_m (рис. 2).

Потенциал или точку нулевого заряда $\varphi_{\varepsilon=0}$ определяют по формуле:

$$\varphi_{\varepsilon=0} = \frac{\varphi_c + \varphi_m}{2}. \quad (2)$$

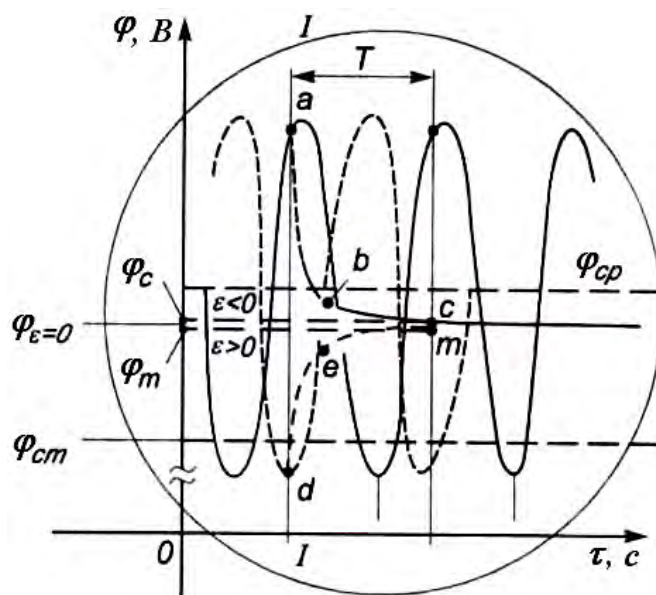


Рис. 2. Осциллограммы изменения во времени потенциалов в катодной (кривая *abc*) и анодной (кривая *det*) частях цикла, при совмещении моментов разрыва электрической цепи, (прямая *I-I*, точки *a, d*).

$\varphi_{ср}$ – средняя за период величина потенциала электрода; φ_c и φ_m – потенциалы, соответствующие точкам *c* и *m*, установленным через *I* период после разрыва электрической цепи; $\varphi_{\varepsilon=0}$ – потенциал нулевого заряда поверхности электрода; $\varphi_{см}$ – стационарный потенциал электрода в растворе.

Как правило, при температуре растворов $T=298\text{ K}$, кривые *abc* и *dcm*, после совмещения их начала по времени через *I* период тока практически сливаются в одну линию (точка *c* совпадает с точкой *m*). Измеренный при этом потенциал соответствует $\varphi_{\varepsilon=0}$; погрешность определения $\varphi_{\varepsilon=0}$ данным способом в отдельных случаях не превышает $\pm 1\text{ мВ}$.

Асимметричность кривой изменения потенциала электрода в течение одного периода тока относительно $\varphi_{\varepsilon=0}$, вероятно, вызвана тем, что анионы и катионы имеют различные размеры радиусов и в связи с этим при переходе от отрицательного к положительному заряду периодически изменяется и общая величина заряда емкости двойного слоя; при этом она не является постоянной величиной. В то же время периодическое окисление и восстановление электрода приводят к воспроизводимому состоянию его поверхности и повышает достоверность экспериментальных результатов.

Экспериментальные результаты определения $\varphi_{\varepsilon=0}$ с использованием периодического тока с обратным импульсом представлены в таблице (для 1 N раствора H_2SO_4 при 298 K).

Потенциалы нулевого заряда электродов из различных металлов

Металл	Значения $\varphi_{\varepsilon=0}$ (В), полученные с помощью		
	расчета по Л. Антропову [4]	экспериментальных измерений другими методами	предлагаемого метода
Железо кубическое	-0,4	-0,35 [4] – 0,37 [3]	-0,385
Железо гексагональное	–		-0,410
Платина	+ 0,2	+0,02 [4] – +0,27 [3]	+0,310
Серебро	-0,4	+0,02 – +0,05 [3] -0,44 [4]	-0,695

Экспериментально установленное смещение в одном и том же растворе потенциала нулевого заряда железного электрода гексагональной сингонии в отрицательную сторону относительно электрода кубической сингонии, очевидно, связано с различием в распределении электронного газа в металле (рис. 3,а и 3,б).

Способ прямого измерения $\varphi_{\varepsilon=0}$ испытан при указанных выше формах кривых изменения периодического тока при условии, когда количества электричества в обратном импульсе достаточно для того, чтобы произвести перезарядку емкости ДЭС. Это условие контролируется по моменту

появления $\varphi_a - \tau$ – кривой. Определение потенциала $\varphi_{\varepsilon=0}$ поверхности электрода позволяет оценить величину дифференциальной ($C_{диф.}$), интегральной ($C_{инт.}$) емкостей и псевдоемкости ($C_{пс.}$) ДЭС с учетом того, что при этом справедливо равенство

$$C_{инт.} = C_{диф.} = \frac{dQ}{d\varphi},$$

где dQ – приращение заряда емкости ДЭС, определяемое по $i - \tau$ кривой; $d\varphi$ – соответствующее приращение потенциала электрода.

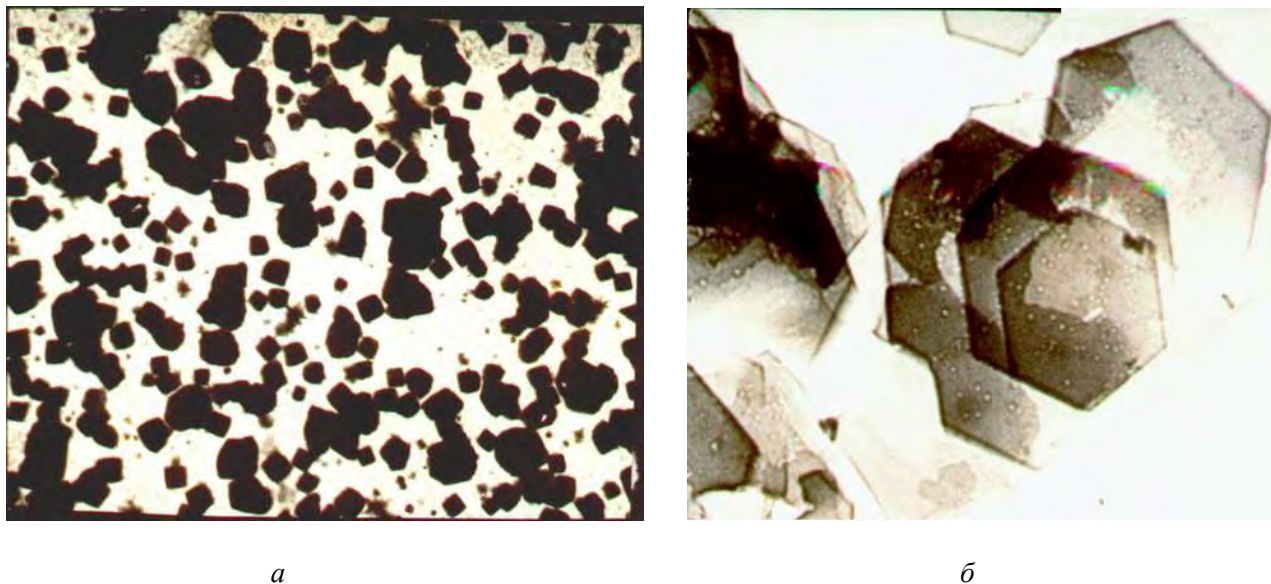


Рис. 3. Электронные микрофотографии кристаллов электролитического железа преимущественно кубической (а) и гексагональной (б) формы.

Такое разграничение емкостей, как показал П. Делахей, носит условный характер, так как емкость зависит не только от потенциала, но и от природы и концентрации компонента, его специфической адсорбции.

Способ прямого измерения $\varphi_{\varepsilon=0}$ может быть использован, кроме изучения ДЭС, при исследовании окислительно-восстановительных реакций, процессов адсорбции и десорбции поверхностно-активных веществ при электролизе, исследование коррозионных процессов, а также – при корректировке электролитов в лабораторных и заводских условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М., 1965. С. 56–73.
2. Косов В.П., Зайдман Г.Н., Петров Ю.Н., Белонучкин П.П. Тиратронное реле, применяемое при осциллографическом изучении электродных процессов // Электронная обработка материалов. 1965. № 5–6. С. 183–184.
3. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М., 1967.
4. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М., 1975. С. 276–283.

Поступила 25.04.2002

Summary

Method for determination of zero charge potential at using of polarization of electrode by periodic current with reversed pulse and fast breakdown of polarizing circuit has been presented. It is shown that after electric circuit was broken a displacement of potentials in anodic and cathodic parts of cycle happens by going to meet each other. The potential, at which the displacement of corresponding curves occurs, corresponds to zero charge point. This method can be used in investigation of redox reactions, adsorption and desorption of active-on-surface substances during electrolyze process; for correcting composition of electrolytes in labs and factories.