



Производство и поставка приборов для
электрохимических исследований

ООО "Элинс"

Электрохимические ячейки и методы исследований.

AN9-Electrochemical_Cels_and_Methods

Астафьев Е.А.

ООО "Элинс"

Черноголовка 2011

Содержание

1	Введение в метод электрохимического импеданса	4
2	Мост переменного тока	6
3	Потенциостат и анализатор частотного отклика (FRA)	8
4	Примеры простых спектров импеданса и эквивалентных схем	10
5	Типы электрохимических ячеек	14
6	Геометрические искажения импеданса электрохимических ячеек	21
7	Стационарные постоянноточковые электрохимические методы исследований	23
8	Циклическая вольтамперометрия	31

Уважаемый читатель, если этот документ оказался Вам полезен и интересен, то вероятно Вам также будет интересно ознакомиться с другим нашим примером использования №13, который также носит обучающий характер, но больше затрагивает особенности устройства и практической эксплуатации приборов – потенциостатов. Также в этом документе большое внимание уделяется типовым экспериментальным сложностям и проблемам в электрохимическом эксперименте.

1. Введение в метод электрохимического импеданса

В методе электрохимического импеданса к исследуемому объекту прикладывают переменное напряжение (потенциал) или ток и регистрируют протекающий переменный ток. Суть этого метода легче всего понять, рассмотрев эквивалентную схему рис. 1.



Рис. 1. Простейшая эквивалентная схема электрохимической ячейки.

Известно, что по отдельности, емкость и сопротивление ведут себя по-разному при протекании через них переменного тока. Так, на идеальной емкости всегда существует сдвиг фаз между током и напряжением равный 90° . На идеальном же резисторе сдвига фаз не наблюдается. В случае последовательного соединения емкости и сопротивления для полученной цепи будет наблюдаться некоторый сдвиг фаз между током и напряжением, зависящий от частоты переменного сигнала и величин рассматриваемых емкости и сопротивления (рис. 2).

Метод электрохимического импеданса можно определить как исследование частотной зависимости импеданса электрохимического объекта. Математически импеданс любой системы можно представить как:

$$Z = Re + iIm, \quad (1)$$

Где Re есть действительная, а Im мнимая составляющие полного импеданса рассматриваемой цепи, i – мнимая единица.

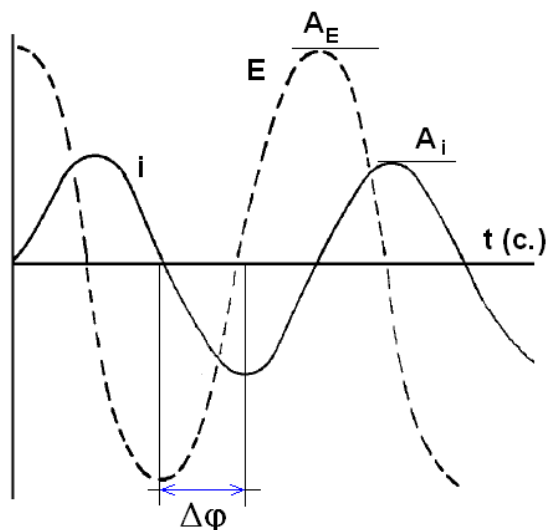


Рис. 2. Протекание переменного тока через электрохимическую систему. $\Delta\varphi$ - сдвиг фаз между током и напряжением (потенциалом), A_E – амплитуда переменного напряжения (потенциала), A_i – амплитуда переменного тока.

Для схемы рис. 1 будем иметь:

Импеданс резистора: $Z = R$ (2)

Импеданс емкости: $Z_C = i/\omega C$ (3)

Суммарный импеданс рассматриваемой цепи: $Z = R + i/\omega C$ (4)

2. Мост переменного тока

Из рассмотрения схемы, представленной на рис. 1, следует наиболее простой и наглядный метод измерения электрохимического импеданса на переменном токе: следует подобрать последовательно соединенные конденсатор и резистор таким образом, чтобы на выбранной частоте переменного сигнала сдвиг фаз между током и напряжением и величина протекающего переменного тока при одном и том же переменном напряжении для электрохимической системы и подбираемой RC цепи были одинаковы (чтобы электрохимическая система и подбираемая RC цепь вели себя одинаково на заданной частоте переменного тока, то есть имели одинаковый импеданс). Для этой цели используют такие приборы, как мост переменного тока (рис. 3).

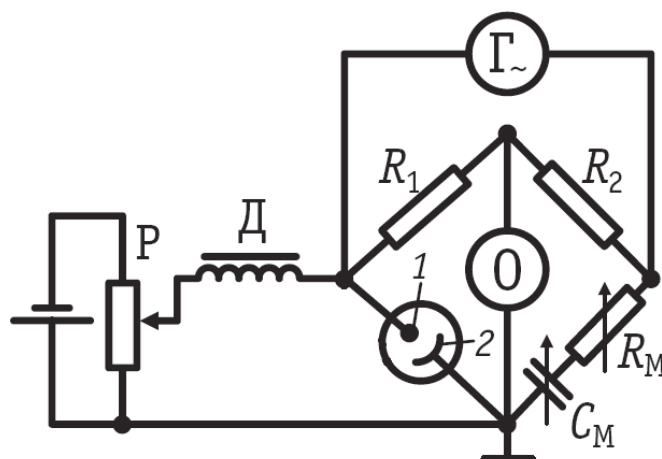


Рис. 3. Схема моста переменного тока. R_1 , R_2 – резисторы с идентичными импедансами, Г – генератор переменного сигнала, O – осциллограф, C_M , R_M – магазины конденсаторов и резисторов, Д – дроссель, P – реостат.

Мост переменного тока устроен следующим образом: электрохимическая ячейка подключается к магазину из конденсаторов C_M и резисторов R_M , через два резистора R_1 и R_2 с идентичными импедансами во всем рабочем интервале частот моста. С генератора переменного сигнала Г на два плеча моста подают переменное напряжение малой амплитуды. Дроссель Д служит для развязывания источника смещения постоянным напряжением на реостате P с батареей. Источник постоянного

смещения требуется в том случае, когда необходимо изучать импеданс рабочего электрода 1 электрохимической ячейки под определенным постоянным потенциалом.

В том случае, когда есть необходимость в изучении импеданса только одного электрода 1 измерительной ячейки, второй (вспомогательный электрод 2) выбирается с возможно меньшим импедансом, то есть как правило сильно более крупный по размеру и расположенный равноудаленно от всех рабочих областей рабочего электрода (например цилиндрический электрод, в центре которого находится небольшой рабочий электрод).

При помощи осциллографа О или другого нуль прибора с высоким входным импедансом следят за балансом моста. В ходе измерения подбирают конденсатор C_m и резистор R_m таким образом, чтобы нуль прибор показывал минимально возможное переменное напряжение, что будет означать равенство импедансов измеряемой ячейки и магазина конденсаторов с резисторами.

После измерения на одной частоте, задают другую и подбирают конденсаторы и резисторы заново.

3. Потенциостат и анализатор частотного отклика (FRA)

Мост переменного тока является весьма громоздким устройством, при этом является не самым удобным в работе прибором, практически не поддается автоматизации из-за чего на практике им пользоваться весьма сложно. Поэтому в современных исследованиях работают с другими более сложными установками. В состав этих приборов входит такое устройство как потенциостат и анализатор частотного отклика с генератором переменного сигнала.

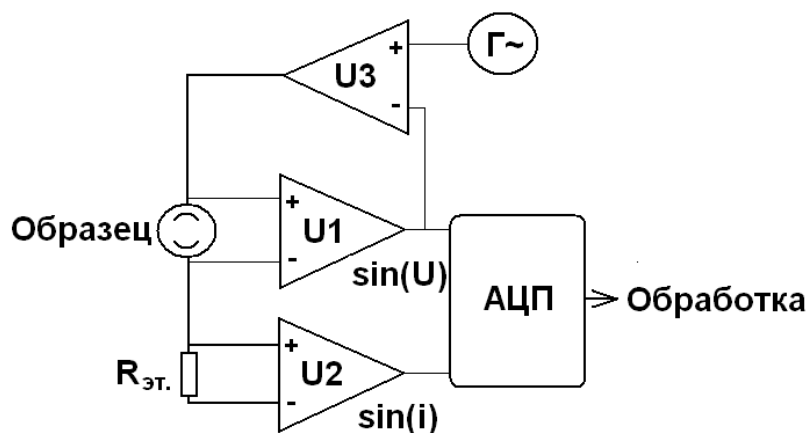


Рис. 4. Схема потенциостата с анализатором частотного отклика (Аналогово-цифровой преобразователь - АЦП и обработка) и генератором. Г – генератор переменного сигнала, U3 – выходной усилитель, U1, U2 – быстродействующие усилители с высоким входным импедансом, АЦП и обработка входят в анализатор частотного отклика.

Переменный сигнал от генератора подается на исследуемую электрохимическую ячейку через суммирующий усилитель U3. Переменный ток, протекая через исследуемый образец, создает на нем переменную разность потенциалов, а также на включенном последовательно с ним эталонном сопротивлении R_{эт.} Последний служит для измерения тока, протекающего через образец. Согласно закону Ома:

$$i = U_{R_{\text{эт}}} / R_{\text{эт}} \quad (5)$$

Усилители с высоким входным импедансом U_1 и U_2 усиливают сигналы напряжения и тока на образце соответственно. Далее один из этих сигналов подается на второй вход выходного усилителя для создания обратной связи. Последняя нужна для поддержания постоянной амплитуды переменного или постоянного сигнала на измеряемой ячейке в потенциостатическом или гальваностатическом режимах. Электроды, с которых сигнал подается от исследуемого образца на высокоомный усилитель измерения напряжения U_1 , называются потенциальными. Электроды, с которых через исследуемый образец пропускается ток, называются токовыми.

Переменные сигналы тока и напряжения передаются далее на АЦП и подвергаются последующей обработке, как правило, связанной с Фурье – преобразованиями для выделения мнимой и действительной составляющих импеданса исследуемого образца.

Описанное устройство без узлов обработки и задатчика называется потенциостатом и позволяет поддерживать на исследуемом образце постоянную разность потенциалов (потенциостатический режим) или ток (гальваностатический режим) как по переменному, так и по постоянному сигналу. Потенциостаты широко используются в большинстве электрохимических исследований и обеспечивают связь генератора (переменного, постоянного или другого сигнала) и анализатора частотного отклика (вольтметра, самописца или блока аналогово-цифрового преобразователя) с исследуемой электрохимической ячейкой.

В методе импедансометрии выходными данными эксперимента является набор частот, для каждой из которых имеется значение емкости (или мнимой части) и сопротивления (действительной части). Как мы уже указывали ранее, значение емкости легко может быть пересчитано в так называемую мнимую составляющую полного импеданса рассматриваемого объекта (уравнение 4).

4. Примеры простых спектров импеданса и эквивалентных схем

Теперь рассмотрим несколько примеров спектров импеданса для различных электрохимических систем. При работе с такими электрохимическими системами как топливный элемент наиболее простым примером для эквивалентной схемы рис. 1. будет мембрана Nafion в контакте с электродами из плоского полированного стеклоглерода в инертной атмосфере. Годограф импеданса (зависимость мнимой части от действительной) приведен на рис. 5.



Рис. 5. Годограф импеданса и эквивалентная схема... $Rel = 10 \text{ Ом}$, $Cdl = 0.12 \text{ мкФ}$.

В рассматриваемой электрохимической системе мы имеем активное сопротивление Rel соответствующее объемной проводимости мембраны Nafion, и в данном случае равное 4 Ом , а также емкость двойного слоя Cdl , соответствующее емкости двойного электрического слоя на границе электрод электролит. Для плоских стеклоглеродных пластин характерно то, что на них практически не идут никакие фарадеевские или адсорбционные процессы в инертной среде со сколь заметной скоростью, то есть этот материал весьма инертен в рассматриваемых условиях,

поэтому, например, его иногда используют для изготовления биполярных пластин топливных элементов.

Годограф импеданса в данном случае представляет собой прямую вертикальную линию, которая на максимально высокой частоте отсекает на действительной оси объемное протонное сопротивление мембраны, а с понижением частоты уходит в бесконечность по мнимой части, действительная же часть остается той же. Небольшое искажение от идеально вертикальной прямой обусловлено наличием очень медленного кислородного процесса на стеклоуглеродном электроде. В данном случае мы получили пример практически идеально неполяризуемого электрода.

Несколько более сложной является та же система, но уже с платиновыми электродами в атмосфере водорода. В этом случае на платине будут иметь место обратимые процессы электровосстановления протонов и электроокисления водорода (водородный процесс). Годограф импеданса для такой электрохимической ячейки приведен на рис. 8. В этом случае левая высокочастотная отсечка на действительной оси, как и раньше, будет соответствовать объемному сопротивлению электролита. Однако, в отличие от предыдущего случая, теперь с понижением частоты переменного сигнала, годограф импеданса не уходит в бесконечность, а представляет собой полуокружность с правой низкочастотной отсечкой, соответствующей сумме фарадеевского сопротивления и объемного сопротивления электролита. Емкость двойного слоя может быть рассчитана из максимального значения мнимой части годографа импеданса.

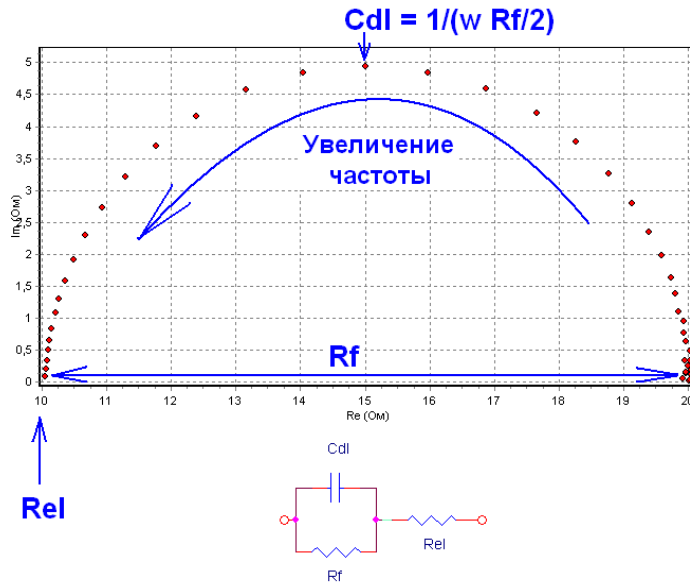


Рис. 6. Годограф импеданса и эквивалентная схема для электрохимической системы с фарадеевским процессом.

В случае электродов, на которых может иметь место некоторый обратимый фарадеевский процесс при наличии диффузии, годограф импеданса и эквивалентная схема ячейки выглядят следующим образом (рис. 7):

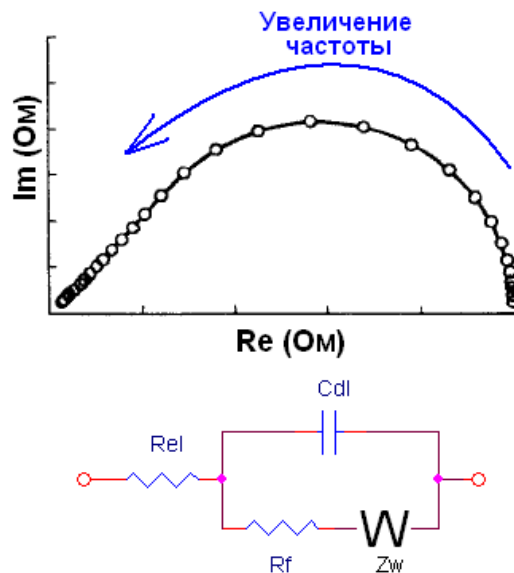


Рис. 7. годограф импеданса при наличии фарадеевского процесса и диффузии.

При этом на годографе импеданса в высокочастотной области имеется прямая импеданса Варбурга, обусловленная наличием процессов диффузии реагента в приэлектродном слое электролита.

Также часто встречаются случаи, когда в электролите имеются частицы, которые не могут при заданных условиях вступать в фарадеевские процессы на электроде, однако могут на нем адсорбироваться с переносом заряда, а движение этих частиц сопряжено с диффузионными затруднениями. В этом случае на эквивалентной схеме появляется дополнительная RC цепь, состоящая из последовательно соединенных сопротивления R_a и емкости адсорбции C_a . Последовательно с этой цепью также находится диффузионный импеданс Варбурга, отвечающий процессу диффузии адсорбирующихся на электроде частиц.

5. Типы электрохимических ячеек

Полный импеданс электрохимической ячейки в простейшем случае можно представить как сумму последовательно включенных импедансов первого электрода, электролита, и второго электрода (рис. 8). При этом все приложенное к электрохимической ячейке напряжение также разделится на сумму из перенапряжения первого электрода $\eta_{э1}$, падение напряжения на объеме электролита – $iR_{эл}$ и перенапряжения второго электрода $\eta_{э2}$.

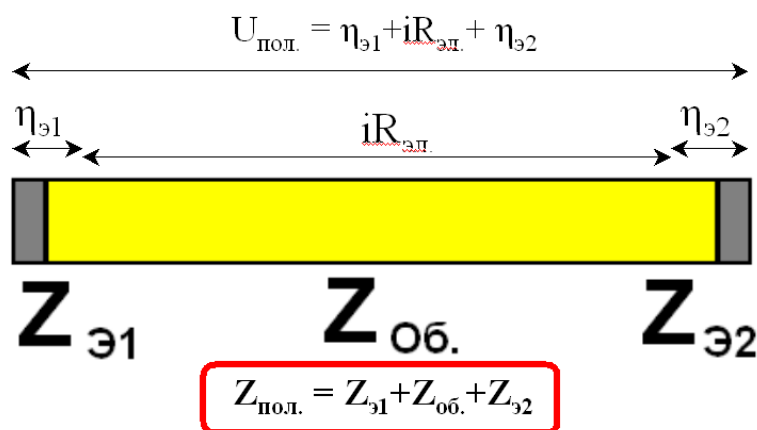


Рис. 8. Полный импеданс электрохимической ячейки. $U_{\text{пол}}$ – полное напряжение приложенное к ячейке, $\eta_{э1}$ – перенапряжение первого электрода, $iR_{эл}$ – падение напряжения в объеме электролита, $\eta_{э2}$ – перенапряжения второго электрода, $Z_{э1}$ – импеданс первого электрода, $Z_{э2}$ – импеданс второго электрода, $Z_{об}$ – импеданс объема электролита.

Наиболее распространенным вариантом при работе с твердыми электролитами является двухэлектродный метод. В нем электрохимическая ячейка состоит из электролита и двух рабочих электродов. При этом потенциальные электроды прибора объединены с соответствующими им токовыми электродами на токоподводах измерительной ячейки. Исследуемым свойством системы, как видно из рис. 9, является полный импеданс электрохимической ячейки, состоящий из импеданса первого электрода, импеданса электролита и импеданса второго электрода.

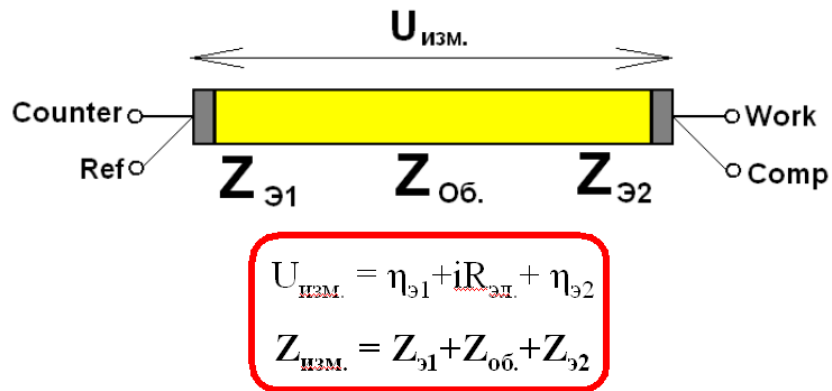


Рис. 9. Двухэлектродный метод подключения исследуемого образца. $U_{\text{пол}}$ – полное напряжение приложенное к ячейке, $U_{\text{изм}}$ – измеряемое напряжение, $\eta_{\text{э1}}$ – перенапряжение первого электрода, $iR_{\text{эл}}$ – падение напряжения в объеме электролита, $\eta_{\text{э2}}$ – перенапряжения второго электрода, $Z_{\text{э1}}$ – импеданс первого электрода, $Z_{\text{э2}}$ – импеданс второго электрода, $Z_{\text{об}}$ – импеданс объема электролита.

Определенным недостатком двухэлектродного метода является то, что порой оказывается очень сложно выделить из полного импеданса ячейки отдельные его составляющие – по отдельности импедансы электродов или импеданс электролита, а уж тем более отдельные компоненты этих составляющих. Поэтому существуют более сложные варианты подключения электрохимических ячеек.

Для исследования импедансов электродов или процессов имеющих место на границе электрод-электролит используют трехэлектродную схему (рис. 11). Этот метод является общепринятым и основным при работе с жидкими электролитами, так как чаще всего в этом случае исследуются электродные процессы. В этом методе в электрохимическую ячейку помимо двух токовых электродов вводится еще один потенциальный, называемый электродом сравнения (Ref). Этот электрод располагают максимально близко к тому электроду, на котором протекает исследуемый процесс, при этом последний называют рабочим электродом (Work). Для его поляризации используется так называемый вспомогательный электрод (Counter).

Как видно из рис. 10 в этом методе измеряется разница потенциалов между рабочим и вспомогательным электродом, поэтому регистрируемым является импеданс рабочего электрода. Импеданс электролита и второго электрода, а также

процессы происходящие на них, оказываются исключены из регистрируемого импедансного спектра.

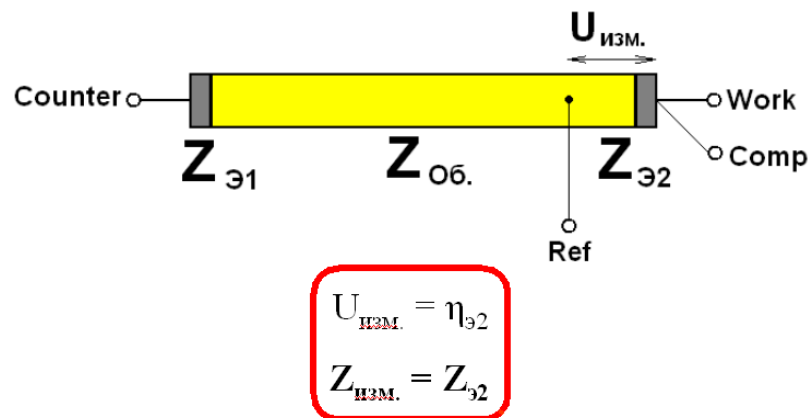


Рис. 10. Трехэлектродный метод подключения исследуемого образца. $U_{изм}$ – измеряемое напряжение, $\eta_{э2}$ – перенапряжения второго электрода, $Z_{э2}$ – импеданс второго электрода.

Однако есть случаи, когда интерес представляют только свойства электролита, или в его объеме имеет место некоторый процесс. В таких случаях применяют четырехэлектродный метод. В нем, помимо двух токовых электродов, имеется два электрода сравнения, при этом измеряется разность потенциалов между этими потенциальными электродами, то есть импеданс электролита (рис. 11). Импедансы электродов при этом оказываются исключены из регистрируемого спектра импеданса.

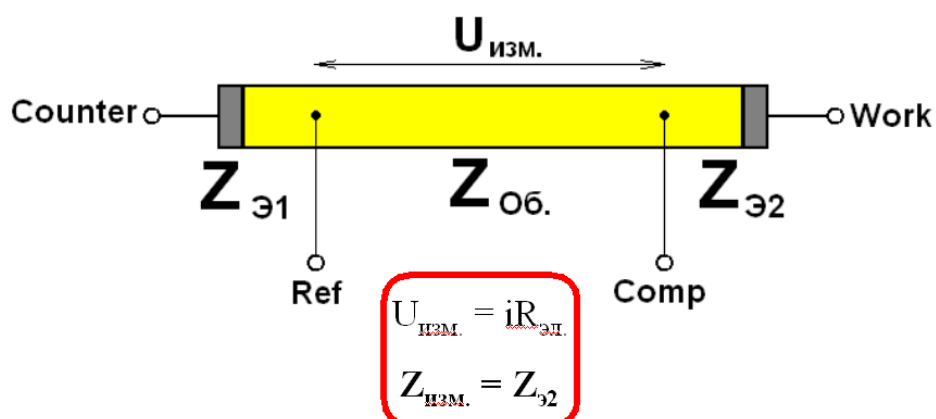


Рис. 11. Четырехэлектродный метод подключения исследуемого образца. $U_{изм}$ – измеряемое напряжение, $iR_{эл}$ – падение напряжения на объеме электролита, $Z_{об}$ – импеданс объема электролита.

Определенной сложностью последних двух методов является наличие электродов сравнения. В жидкостной электрохимии существует множество вариантов и типов их исполнения. Наиболее распространенный вариант жидкостной электрохимической ячейки с электродом сравнения изображен на рис. 12а. Более сложные случаи жидкостных ячеек изображены на рис 12б-в. В случае твердых электролитов тоже существуют свои типы электродов сравнения и методы их применения отличаются от жидкостных лишь конструкционно (рис. 13).

Ячейка, приведенная на рис.12а используется обычно в самых простых случаях. Разделения пространств рабочего и вспомогательного электродов может и не быть. Обычно оно нужно для того, чтобы те продукты, которые побочно образуются на вспомогательном электроде, механически не смешивались с теми реагентами, которые находятся, образуются на рабочем электроде, а также, не вступали в электрохимические или другие реакции на нем.

На рис. 12б приведен чертеж исследовательской жидкостной ячейки с водородным электродом сравнения. При этом два – три крана в его мостике используются для отделения емкости электрода сравнения от рабочего объема, а также для заполнения системы электролитом. Вспомогательный электрод также отделен, и находится в своем сосуде. Также в состав этой ячейки может входить рубашка охлаждения (термостатирования) рабочей емкости, дополнительные емкости для продувки (подготовки) рабочего электролита, но они бы сильно усложнили и без того в общем на первый взгляд не простую схему. Подобные ячейки могут успешно использоваться в большинстве электрохимических экспериментов. При соответствующей доработке с этой ячейкой может использоваться дисковый электрод.

На рис. 12в изображена жидкостная электрохимическая полуячейка. Главной ее особенностью является то, что геометрический размер (площадь) рабочего электрода определяются отверстием в стенке ячейки, к которой снаружи поджимается электрод. Поэтому он всегда строго воспроизводим. Такие ячейки используются, например, при испытании электрокатализаторов для ХИТ, а также для коррозионных исследований.

Существует также большое множество других типов электрохимических ячеек, в том числе и custom-designed (создаваемые самими исследователями для решения конкретных экспериментальных задач).

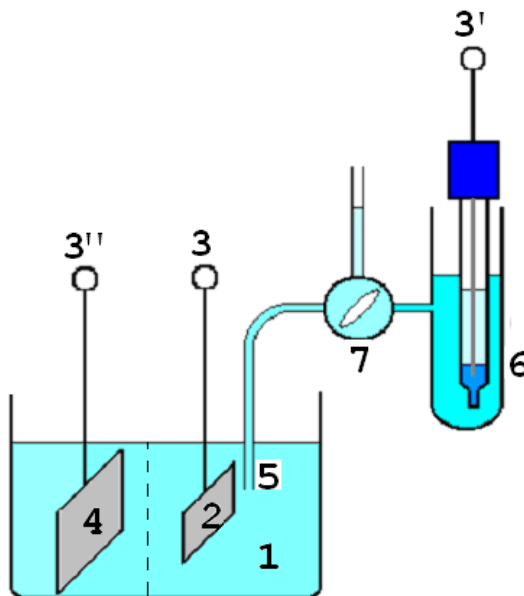


Рис. 12а. Простая жидкостная электрохимическая ячейка с электродом сравнения. 1 - рабочий электролит, 2 - рабочий электрод, 3 – токоподвод рабочего электрода, 4 – вспомогательный электрод (может быть отделен пористым стеклом или краном от рабочего электрода), 5 – капилляр электрода сравнения, 6 – электрод сравнения, 7 – разделительный кран емкостей рабочего электрода и электрода сравнения

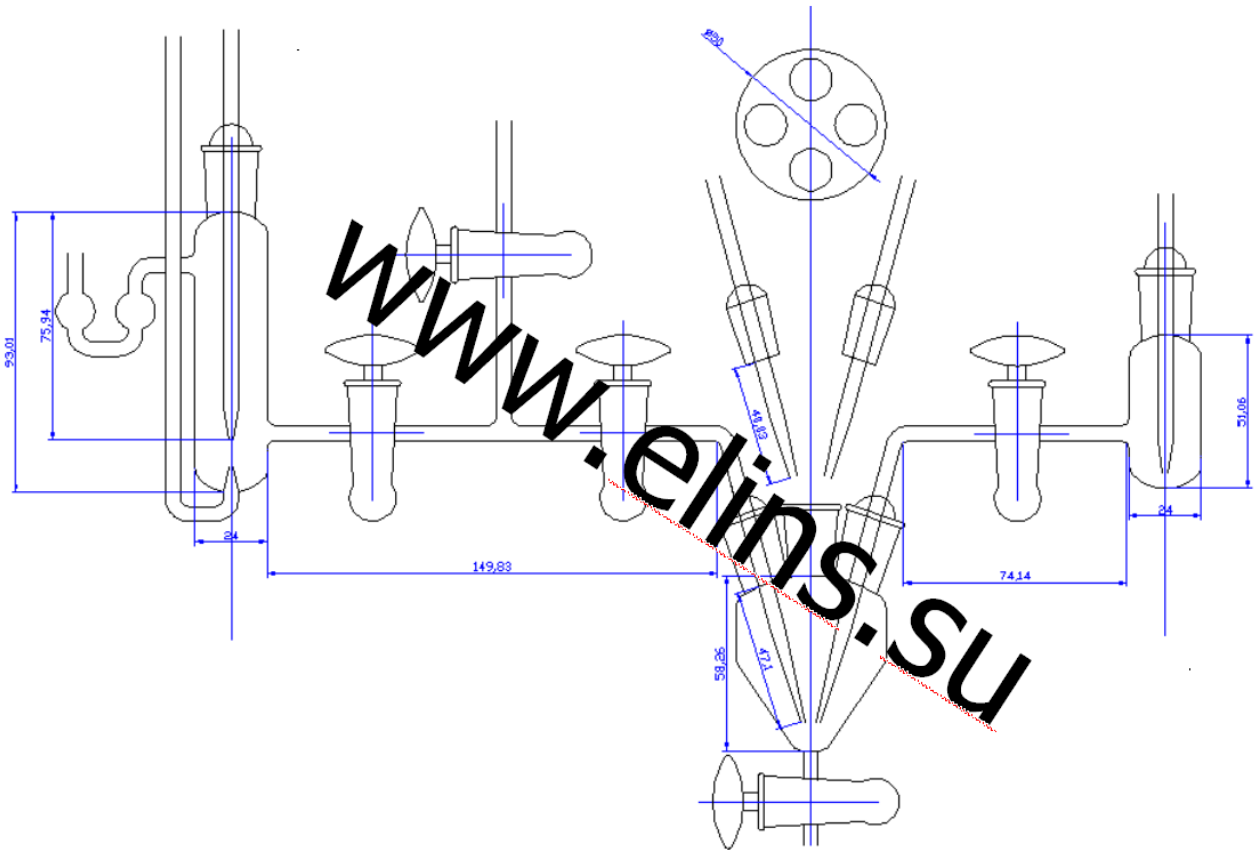


Рис. 12б. Чертеж жидкостной электрохимической ячейки с водородным электродом сравнения и отделенным пространством вспомогательного электрода.

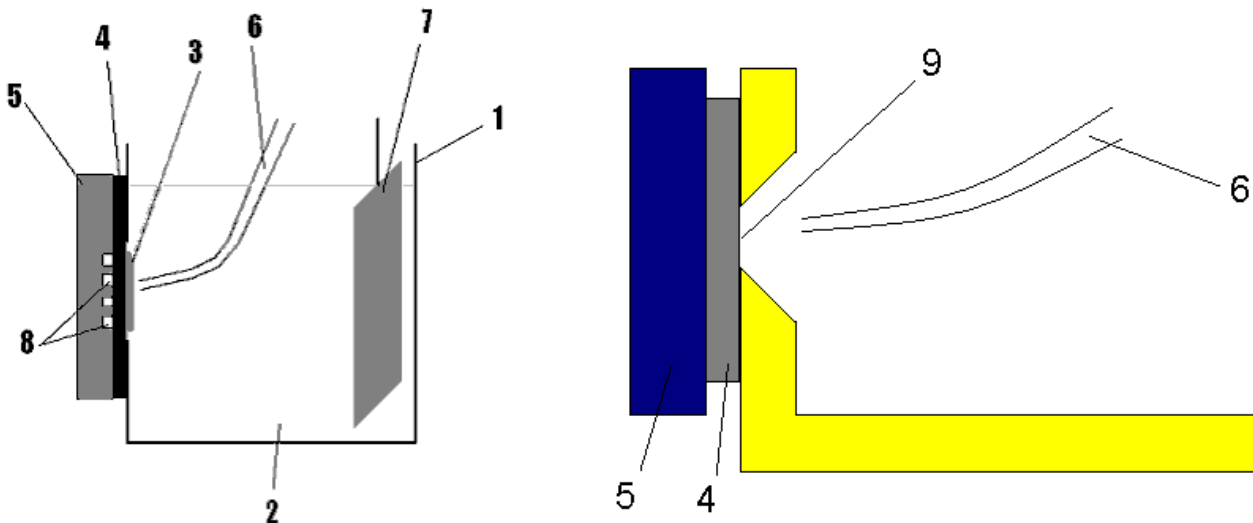


Рис. 12в. Схема жидкостной газодиффузионной полуячейки.

1-корпус ячейки, 2-жидкий электролит, 3-электрокатализатор, нанесенный на газодиффузионный слой 4, 5-токоподвод рабочего электрода с газовыми каналами 8, 6-капилляр электрода сравнения, 7-вспомогательный электрод, 9 – рабочая

поверхность исследуемого электрода в случае использования сплошного электрода без подвода газа.

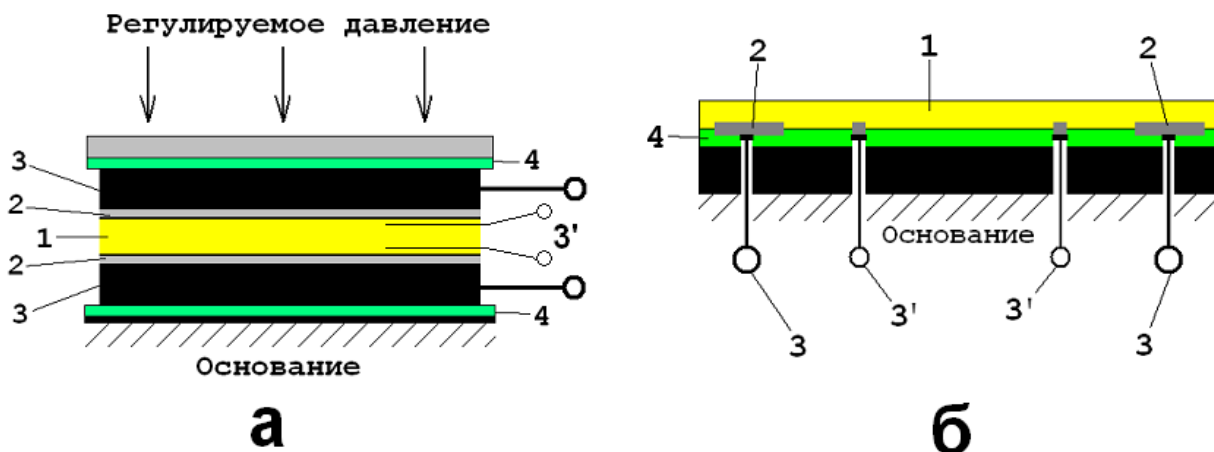


Рис. 13. Примеры твердотельных измерительных ячеек, зажимная (а) и планарная конструкции (б). 1- электролит, 2-токовые электроды, 3, 3' – токоподводы токовых и соответствующих им потенциальных электродов соответственно, 4 – изолятор.

При работе с твердыми электролитами можно выделить два основных типа электрохимических ячеек. Приведенная на рис. 13-а зажимная ячейка используется в основном при работе по двухэлектродным методам. В случае, когда она имеет вытянутую вертикально конструкцию, в электролит могут быть введены один или более электродов сравнения 3'.

Планарная конструкция (рис. 13-б) используется, как правило, при работе по четырехэлектродному методу для измерения проводимостей электролитов. В обеих конструкциях ячеек необходимо точно знать рабочую площадь токовых электродов, расстояние между ними, а в случае применения электродов сравнения расстояния от них до токовых электродов, что необходимо для точного расчета характеристик исследуемого материала.

6. Геометрические искажения импеданса электрохимических ячеек

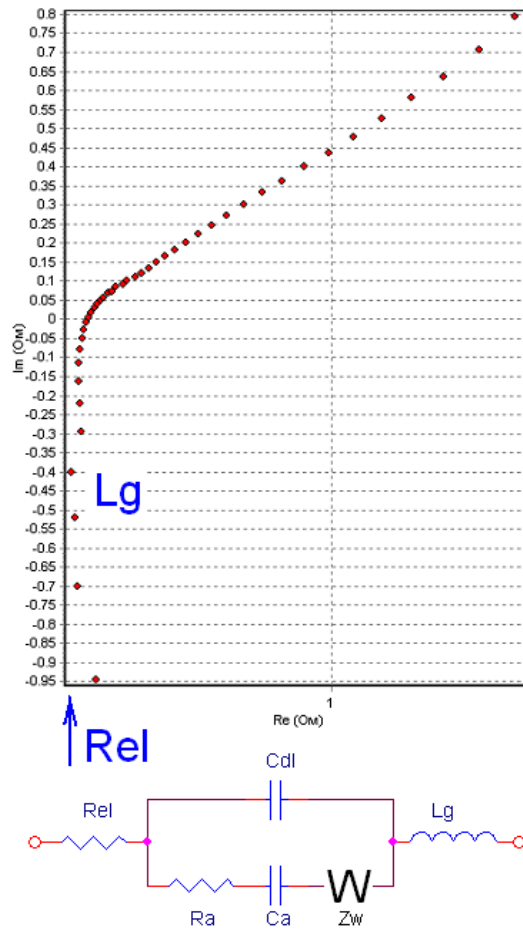


Рис. 14. Годограф импеданса и эквивалентная схема ячейки с высокопроводящим электролитом.

На рис. 14 и 15 приведены годографы импеданса и эквивалентные схемы с элементами Варбурга для двух различных случаев возникновения паразитных импедансов в измерительной ячейке. На рис. 14 приведен импедансный спектр для ячейки с высокопроводящим (низкоомным) электролитом. В этом случае в высокочастотной области годограф импеданса начинается с паразитной индуктивной части, которая выходит из отрицательной области по мнимой оси и идет параллельно ей.

Вторым случаем является возникновение так называемой геометрической емкости, которая обусловлена тем, что электроды ячейки разделены низкопроводящим электролитом и по сути система представляет собой плоский конденсатор.

Наличие индуктивных и емкостных искажений следует учитывать в расчетах эквивалентных схем, так как они не являются свойствами рассматриваемой электрохимической системы, а представляют собой импеданс измерительной ячейки.

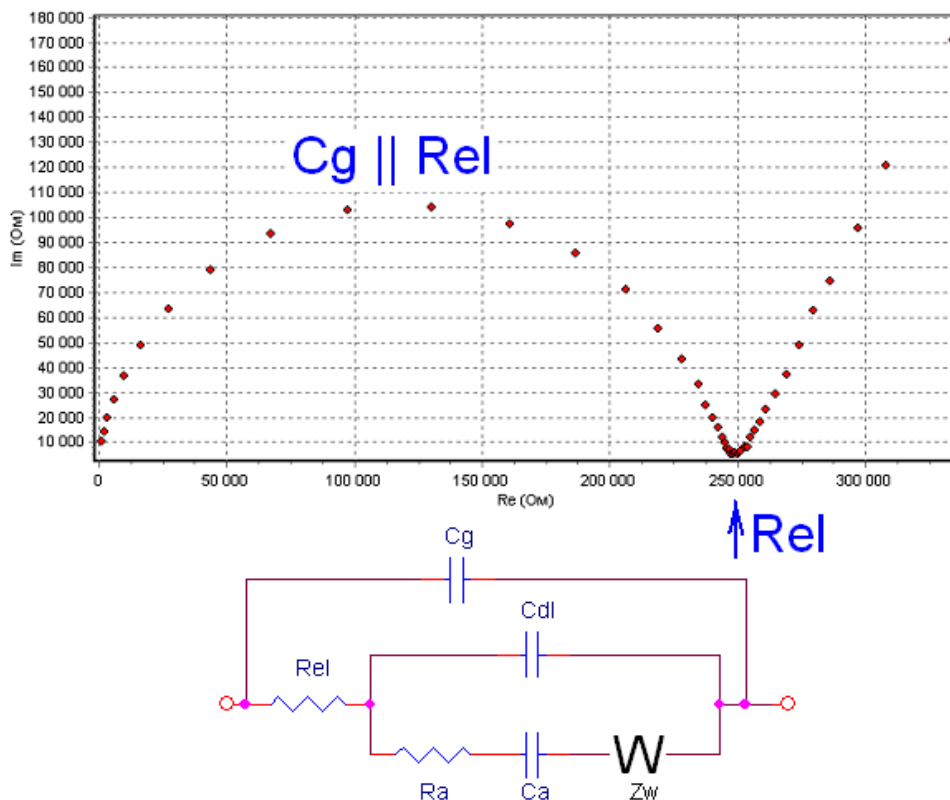


Рис. 15. Годограф импеданса и эквивалентная схема ячейки с низкопроводящим электролитом.

7. Стационарные постоянноточковые электрохимические методы исследований

Наиболее простыми постоянноточковыми методами исследований являются стационарные потенциостатическая или гальваностатическая вольтамперометрии. В первом случае к исследуемому образцу прикладывается постоянный потенциал или разница потенциалов и регистрируется во времени протекающий ток. В гальваностатическом методе через исследуемый образец пропускают постоянный ток заданной величины и регистрируют потенциал рабочего электрода или разницу между рабочими электродами. Как и в случае импедансометрии существует несколько вариантов проведения стационарных электрохимических методов исследований.

Аппаратурно, в стационарных исследованиях используется потенциостат, в котором генератор переменного сигнала заменен регулируемым источником постоянного напряжения.

Наиболее простым является двухэлектродный метод. Как и в методе импедансометрии регистрируются характеристики всей электрохимической ячейки. В этом случае, при симметричном варианте, (одинаковые электроды в одинаковых условиях) каждый из электродов находится под одним и тем же потенциалом, значение которого, как правило, точно не известно. Однако, можно, например, считать, что в случае использования платиновых электродов, в атмосфере водорода и протонного электролита потенциал электродов установится близким к обратимому водородному для данной системы.

Рассмотрим простейшую эквивалентную схему электрохимической системы с одним фарадеевским процессом в условиях отсутствия диффузионных ограничений (Рис. 2). При пропускании постоянного тока через некоторое время произойдет зарядка емкостей двойных слоев каждого из электродов, и весь протекающий через исследуемый объект ток будет последовательно течь через сопротивление электролита и фарадеевские сопротивления одного и другого электродов. После зарядки емкостей двойных слоев обоих электродов мы получим постоянное

значение тока, называемого стационарным током при заданной разнице потенциалов.

В рассматриваемом случае, на примере водородной реакции, (высокообратимого процесса) можно с некоторой степенью точности утверждать, что потенциал каждого из электродов отклонится от равновесного для данной системы на одну и ту же величину – в положительную для одного электрода, и в отрицательную для другого. Соответственно в этом случае на первом электроде будет происходить окисление молекулярного водорода с образованием катионов водорода, а на другом наоборот его выделение. Внутри же мембраны протоны будут двигаться от второго к первому.

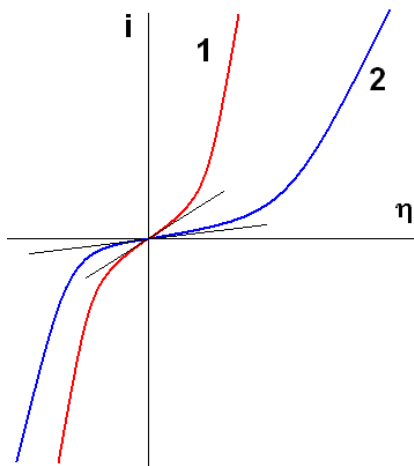


Рис. 16. поляризационные кривые высокообратимого процесса (1) и низкообратимого (2).

Построив зависимость тока от приложенного потенциала в этом случае мы получим зависимость, похожую на приведенную на рис. 16 (1). Учитывая, что сопротивление электролита, как правило, не зависит от тока, протекающего через электролит, можно сделать вывод о том, что нелинейный характер вольтамперной кривой обусловлен зависимостью фарадеевского сопротивления от приложенного потенциала. На рис. 17 приведены зависимости тока от времени с изменением задаваемого потенциала во времени в качестве примера для подобной системы.

В случае замены платиновых электродов на стеклоуглеродные (то есть инертные) и атмосферы водорода на инертный газ мы бы получили спады тока до нуля при каждом потенциале за некоторое весьма продолжительное время, соответствующие полному заряду емкости двойного слоя при отсутствии

фарадеевских процессов. Стационарные токи в этом случае теоретически будут близки к нулю и обусловлены лишь утечками постоянного тока через электролит или недостаточным временем перезаряда емкостей двойных слоев. Использование инертных (блокирующих) электродов может быть полезно как раз для измерения подобных утечек через электролит.

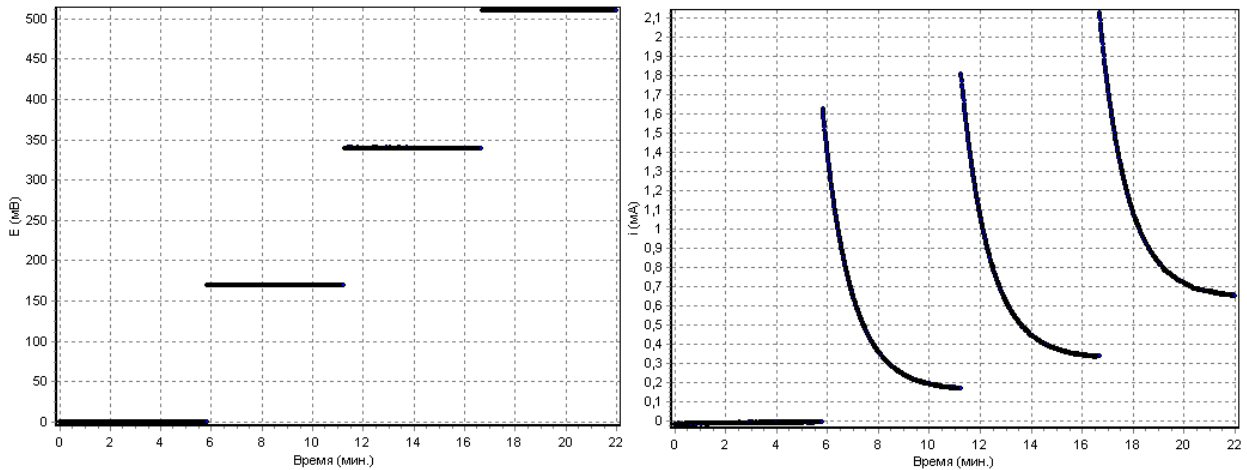


Рис. 17. Зависимости тока от времени при наличии фарадеевского процесса. Зависимость потенциала от времени и отвечающие им изменения тока во времени.

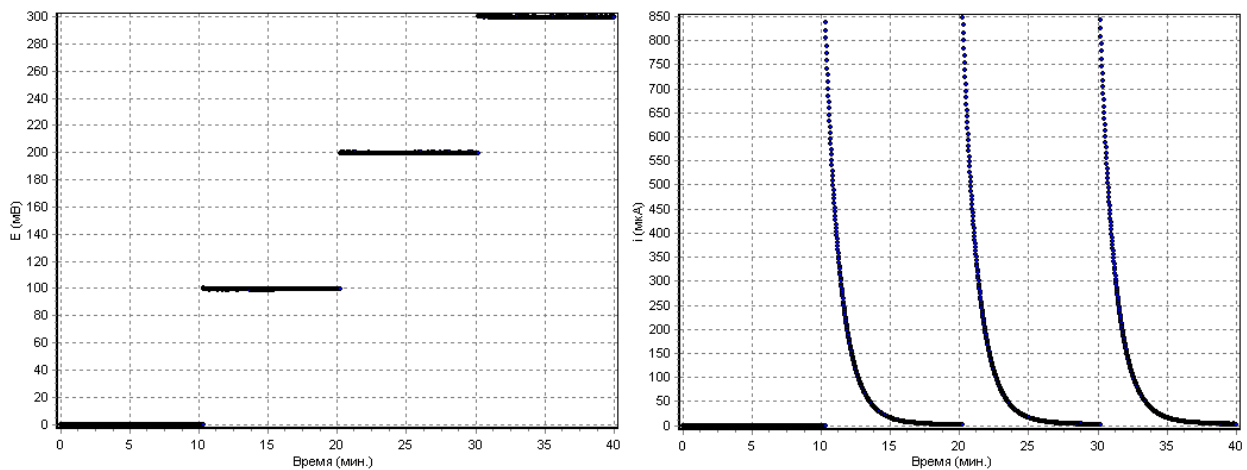


Рис. 18. Зависимости потенциала и тока от времени для электрохимической ячейки с блокирующими электродами. Зависимость потенциала от времени и отвечающие им изменения тока во времени.

Двухэлектродный метод является достаточно удобным в том случае, когда исследуется либо только поведение электролита, либо, фарадеевские процессы, имеющие место на электродах являются хорошо обратимыми, как в случае

водородного процесса. В случае же замены водорода на кислород картина бы несколько осложнилась. Ввиду того, что кислородный процесс значительно менее обратим, для обеспечения одного и того же тока прямой и обратной реакций потребуется затратить на них различные перенапряжения, то есть отклонения потенциалов от равновесного значения будут различны для катода и анода (рис. 16, кривая 2). В этом случае все приложенное к ячейке внешнее напряжение неравномерно разделится на поляризацию одного и другого электрода (за вычетом падения напряжения на сопротивлении электролита). В этом случае точно сказать на какой потенциал отклонился один электрод и другой от равновесного состояния невозможно. На приведенной на рис. 8. схеме в случае обратимого фарадеевского процесса $\eta_1 = \eta_2$, так как $R_{f1} = R_{f2}$, в случае же необратимого процесса эти значения неравны друг другу.

Поэтому на практике, для изучения электродных процессов используют более сложные методы, например трехэлектродный.

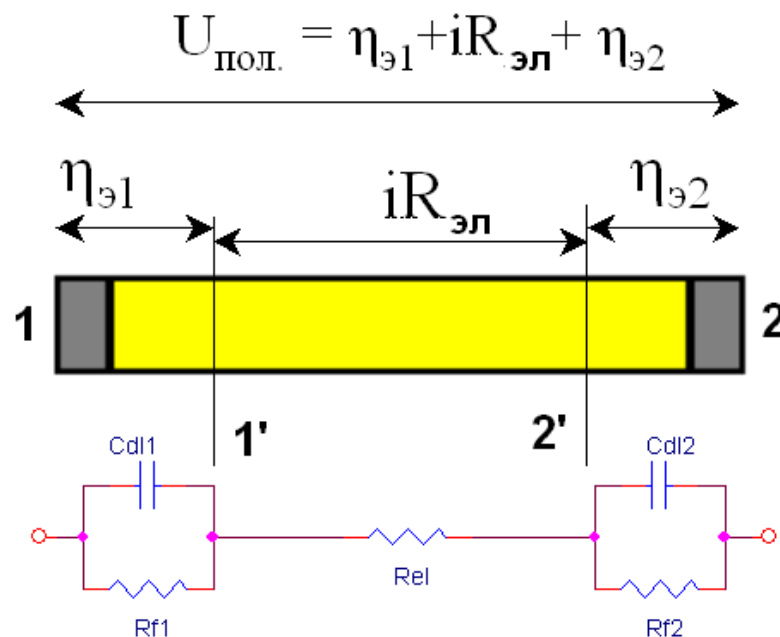


Рис. 19. Распределение падений потенциалов в электрохимической ячейке на постоянном токе.

В трехэлектродном методе, как и в случае импедансометрии, вводится электрод сравнения, например при изучении электрода 1 в точку 1' на рис. 19. В этом случае прибор измеряет разницу потенциалов между электродом сравнения 1' и рабочим электродом 1, то есть его поляризацию без поляризации второго электрода

2 и падения потенциала на объеме электролита. Такой вариант подключения позволяет изучать электрохимические процессы только на одном электроде, то есть в целом картина очень похожа на трехэлектродный метод в методе импедансометрии. Рассмотрим некоторые основные отличия, связанные прежде всего с большим отклонением системы от равновесного состояния.

В первую очередь следует обратить внимание на то, что параметры эквивалентной схемы, определенные методом импедансометрии будут отличны от тех, что получаются в стационарных методах. Это явление обусловлено нелинейностью электрохимических процессов, то есть нелинейным ростом тока с потенциалом (электрохимическая система может очень сильно изменить свое поведение при переходе от одного потенциала к другому). Исключение в общем случае составляет лишь объемное сопротивление электролита, но только в том случае если электролит не подвержен влиянию электрохимических процессов на электродах и в нем самом под действием приложенного электрического поля не происходит никаких изменений. Также относительно постоянной можно считать емкость двойного слоя, но только в том случае если она не подвержена влиянию фарадеевских процессов (что обычно соблюдается в простых системах в некоторой области потенциалов).

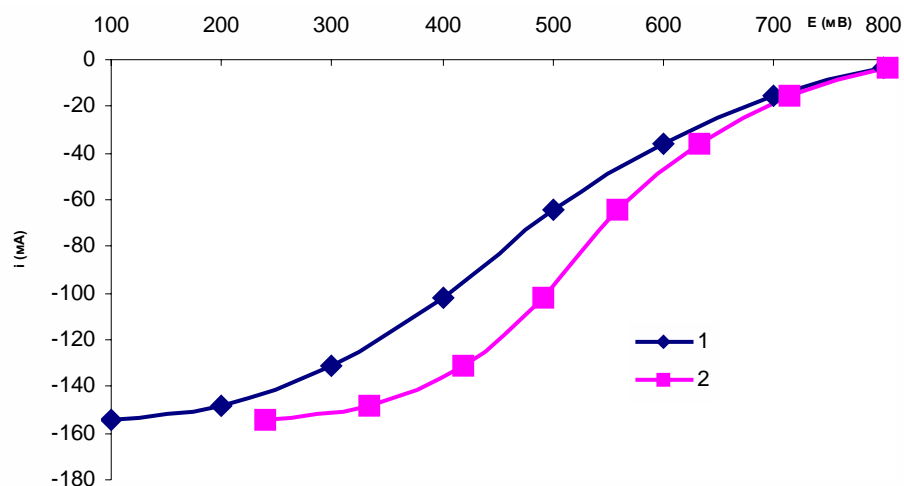


Рис. 20. Стационарная вольтамперная (1) и поляризационная (2) кривые.

На рис. 20 приведены типичные вольтамперная и поляризационная кривые на примере процесса электровосстановления кислорода с диффузионными

ограничениями. На этом рисунке первая кривая есть зависимость стационарных токов от потенциала, а вторая – она же, но с учетом поправки на сопротивление электролита.

На практике невозможно подвести электрод сравнения близко к электроду сравнения настолько близко, чтобы между ними не осталось прослойки электролита. Эта прослойка, обладает некоторым конечным сопротивлением, и поэтому когда через электролит протекает ток, то на этом участке, так же как и в объеме электролита, возникает определенное падение потенциала, называемое омическими потерями. Как видно из рис. 20, в некоторых случаях эти потери могут вызвать существенное искажение реальной поляризационной кривой. При аккуратном рассмотрении электрохимических процессов следует учитывать омические потери, особенно при больших токах. Для измерения омических потерь существует несколько методов (можно использовать импедансометрию или импульсные методы), которые могут быть реализованы экспериментатором, либо измерительной установкой.

Также при рассмотрении поляризационной кривой рис. 20 можно отметить, что с понижением потенциала от максимального его значения сначала происходит рост тока, то есть ускорение электрохимического процесса с ростом поляризации электрода (равновесному потенциалу соответствует значение 1000 мВ, при котором ток равен нулю), а затем ток выходит на некоторую постоянную величину. Эта величина называется предельным диффузионным током. При дальнейшем уменьшении потенциала, то есть с ростом поляризации электрода, (при попытке повысить скорость процесса, то есть ток), роста тока не наблюдается.

Для понимания этого явления рассмотрим, что происходит с реагирующим веществом во времени после изменения потенциала электрода от равновесного значения до некоторого, при котором может протекать изучаемый процесс (например, скачек потенциала от 1000 мВ до 500).

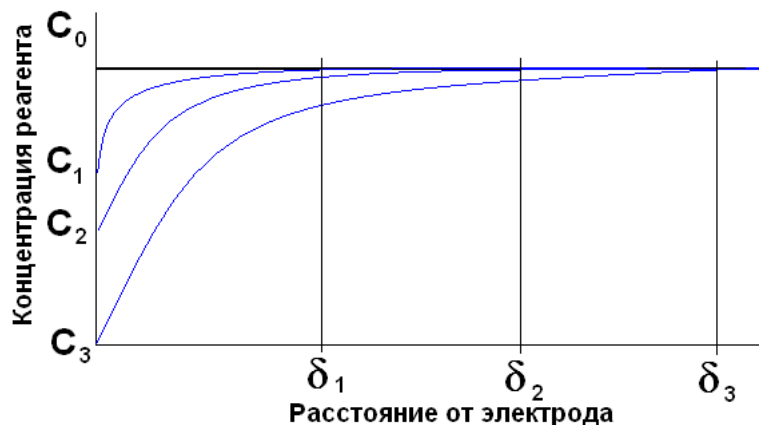


Рис. 21. Профили концентрации реагента при различных временах от момента изменения потенциала электрода. δ_x – толщина диффузионного слоя на момент времени X , C_x – концентрация реагента у поверхности электрода в тот же момент времени.

В начальный момент (в равновесном состоянии) концентрация реагента вблизи электрода практически такая же, как и в объеме электролита (в нашем случае это растворенный в фоновом электролите кислород). Как только мы устанавливаем некоторый неравновесный потенциал, например 600 мВ растворенный кислород вблизи электрода восстанавливается на нем, и происходит снижение его концентрации, то есть возникает разница концентраций растворенного кислорода вблизи электрода и в объеме электролита. Из-за наличия этой разницы концентраций кислород начинает диффундировать из объема электролита к электроду и на нем восстанавливается. Постепенно в этот процесс вовлекается все более удаленные от электрода объемы электролита (от C_1 с фронтом диффузии на расстоянии δ_1 к концентрации C_2 с фронтом диффузии на расстоянии δ_2). Процесс продолжается во времени, при этом происходит падение тока, а в некоторый момент достигает того состояния, когда изменений концентрации больше не происходит, концентрация растворенного кислорода вблизи электрода держится постоянной и фронт диффузии тоже остается постоянным. Это состояние соответствует стационарному состоянию системы и одноименному измеряемому току этого электрохимического процесса.

Если бы приложенный к электроду потенциал соответствовал большим перенапряжениям, в приведенном примере скажем потенциалу около 200 мВ, то

через некоторое время концентрация растворенного кислорода вблизи электрода упала бы до нуля (C_3) и тогда, ток восстановления кислорода определялся бы только скоростью подвода растворенного кислорода из объема электролита. Такое состояние соответствует предельному диффузионному току, а дальнейшее повышение перенапряжения приводит только к углублению фронта диффузии вглубь раствора, но не к росту тока. Слой электролита, в котором происходит изменение концентрации реагирующего вещества в описываемом случае называется диффузионным слоем (δ).

8. Циклическая вольтамперометрия

Более сложным методом электрохимических исследований является циклическая вольтамперометрия. В этом методе к исследуемому образцу прикладывается линейная циклическая развертка или разницы потенциалов и регистрируется зависимость тока от потенциала. Различают методы линейной развертки и циклической развертки потенциала. В первом из них задают начальный и конечный потенциалы, а также скорость развертки во времени. Во втором случае потенциал циклируют с линейной разверткой в некотором интервале достаточно продолжительное время (несколько периодов циклирования). При этом можно отслеживать изменение вольтамперограммы или достижение ею некоторого неизменного состояния. Метод может быть реализован как с разверткой потенциала (в потенциостатическом режиме), так и с разверткой тока (в гальваностатическом режиме).

В методе циклической или линейной развертки потенциала также используется потенциостат, но теперь в качестве задатчика потенциала или тока используется регулируемый генератор пилообразного напряжения.

Как и в других методах, в зависимости от того, какая из составных частей электрохимической системы представляет интерес, может быть реализован один из нескольких вариантов подключения исследуемого образца.

Так, в случае двухэлектродного метода, на исследуемую электрохимическую ячейку подается развертка напряжения. Причины использования такого метода остаются такими же как и в стационарном методе, однако, получаемая от него информация сильно отличается.

Рассмотрим простейшую электрохимическую систему, состоящую из двух одинаковых блокирующих электродов с электролитом. Циклическая вольтамперная кривая для такой системы и ее эквивалентная схема будут иметь следующий вид:

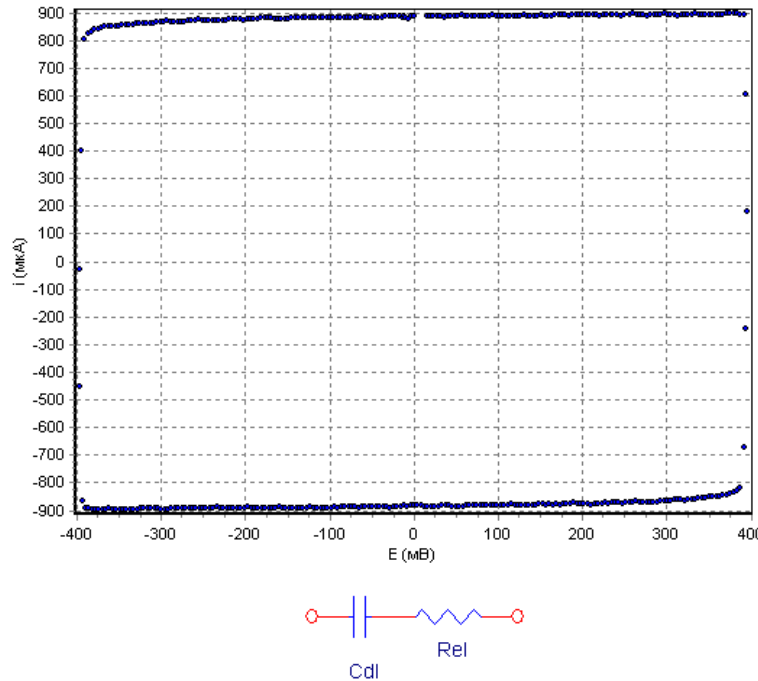


Рис. 22. Циклическая вольтамперограмма электрохимической системы с идеально поляризуемыми электродами, двухэлектродный метод.

Причины использования именно линейной развертки потенциала легче всего понять рассмотрев эквивалентную схему, приведенную на рис. 10 сделав пока предположение о пренебрежимо малой величине сопротивления электролита. В этом случае, ток, протекающий через электрохимическую ячейку, будет определяться только перезарядом емкости, а так как изменение заряда емкости при изменении потенциала на величину ΔE может быть представлен как:

$$\Delta Q = C \Delta E \quad (6)$$

Где C есть величина емкости, а ΔE – изменение разности потенциалов на ее обкладках, то, учитывая, что скорость развертки можно определить как:

$$w = \Delta E / \Delta t \quad (7)$$

будем иметь:

$$i = \Delta Q / \Delta t = C \Delta E / \Delta t = Cw \quad (8)$$

Таким образом, получается, что для такой простейшей электрохимической системы величина тока будет зависеть только от направления развертки потенциала (знак тока), величины емкости и скорости развертки потенциала. Отсюда становится

очевидным и внешний вид циклической вольтамперограммы для такой системы (Рис. 22).

Следует отметить, что наличие последовательно включенного с емкостью сопротивления электролита приводит к небольшим искажениям на вольтамперной кривой (левый верхний и правый нижний углы вольтамперограммы на рис. 22). Очевидно, что параллельное с емкостью фарадеевское сопротивление (если бы его величина не зависела от потенциала) проявило бы себя как наличие некоторого дополнительного наклона всей кривой (так как в один и тот же момент суммарный ток тек бы параллельно заряжая емкость и через сопротивление).

Ввиду же того, что фарадеевское сопротивление нелинейно зависит от потенциала, для обратимого фарадеевского процесса получается вольтамперограмма подобная приведенной на рис. 23. По уравнению 8 из такой симметричной вольтамперограммы может быть рассчитана величина емкости двойного слоя по гистерезису прямого-обратного хода кривой. Также, в некоторых случаях, когда диффузионными ограничениями можно пренебречь, такая вольтамперная кривая для фарадеевского процесса может быть сопоставлена со стационарной кривой.

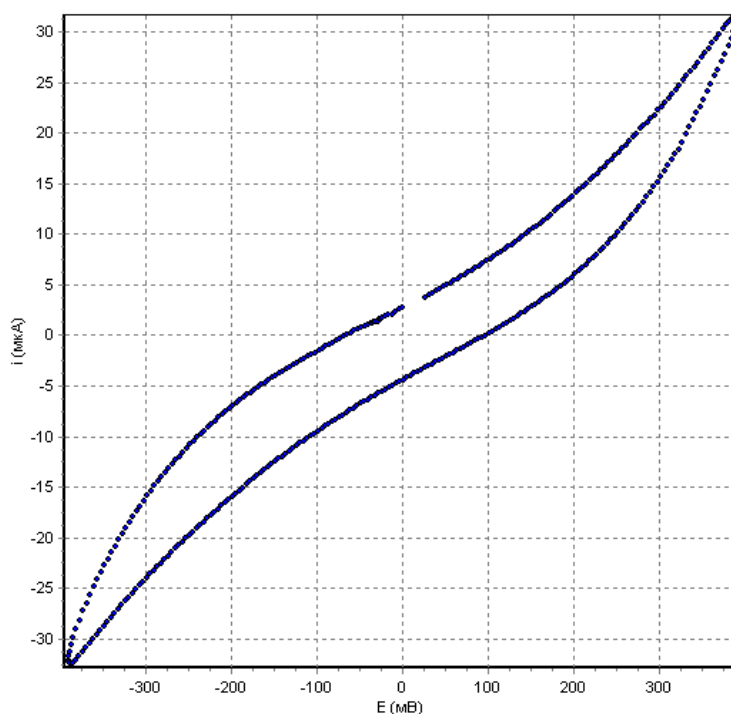


Рис. 23. циклическая вольтамперограмма при наличии фарадеевского процесса. Скорость развертки напряжения 400 мВ/с, двухэлектродный метод.

Однако, в подавляющем большинстве случаев такое сопоставление оказывается некорректно и в отличие от стационарной кривой динамическая кривая может быть использована только для предварительной экспериментальной оценки скорости электрохимического процесса или для отслеживания состояния электрода путем сравнения его циклических вольтамперограмм до его использования и после.

Для понимания причин этого явления лучше всего рассмотреть метод циклической вольтамперометрии в трехэлектродном варианте. В этом методе используется электрод сравнения, рабочий и вспомогательный электроды, как и в методе стационарных исследований.

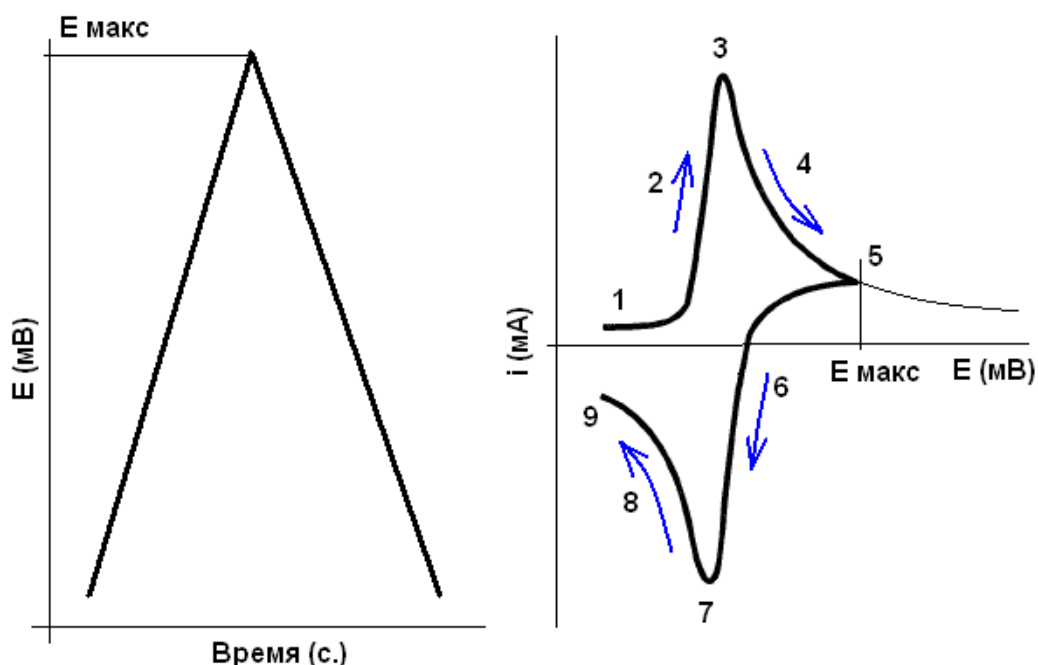


Рис. 24. Внешний вид зависимости потенциала от времени и циклической вольтамперограммы для обратимого электрохимического процесса.

Допустим, что на рассматриваемом рабочем электроде может иметь место некоторый обратимый фарадеевский процесс. Приложим к этому электроду развертку потенциала от определенного стартового значения, при котором еще нет процесса электроокисления, до некоторого максимального значения и обратно до стартового значения (рис. 12). При этом сначала (плато 1) будет наблюдаться только ток заряжения двойного слоя. Затем (рост тока 2) будет иметь место рост тока с ростом поляризации процесса электроокисления. Этот ток дойдет до максимального

значения 3. В это время вблизи электрода, как и в случае стационарных измерений, будет происходить снижение концентрации реагирующих частиц вблизи электрода (восстановленной формы) и начиная с некоторого момента ток начнет падать (спад тока 4). Если бы мы продолжили развертку выше максимального значения потенциала 5, то ток изучаемого процесса и дальше продолжал бы падать до некоторого значения (стремящегося к предельному диффузионному току).

Если бы развертка остановилась в точке 5 (или в любой другой точке), то ток стал бы падать (уже при фиксированном потенциале) и со временем пришел бы к стационарному значению. Однако в нашем случае в точке 5 направление развертки потенциала меняется на противоположное и происходит сначала падение тока, а затем его рост в отрицательную сторону из-за преобладания процесса электровосстановления (рост тока в отрицательную сторону 6).

Так же как и в случае прямого хода на обратном ходе потенциала наблюдается максимум тока с дальнейшим его снижением до токов заряжения в двойнослойной области потенциалов 9. Это явление обусловлено снижением концентрации восстанавливаемой формы реагента, накопленной во время прямого хода вольтамперограммы.

Таким образом получается, что токи, регистрируемые методом циклической вольтамперометрии практически всегда оказываются завышенными по сравнению со стационарными.

Существует множество различных вариантов подобных кривых для различных типов электрохимических процессов, однако во всех случаях потенциодинамическая кривая подчиняется определенным математическим закономерностям, из которых могут быть рассчитаны некоторые характеристики наблюдаемого электрохимического процесса.

В рамках метода циклической вольтамперометрии могут быть выделены два основных типа регистрируемых электрохимических процессов. К первым относятся электрохимические процессы, носящие характер заряжения, ко вторым фарадеевские процессы.

Одними из наиболее наглядных электрохимических процессов, носящих характер заряжения, то есть ведущий себя как емкость, являются процессы адсорбции-десорбции водорода или кислорода на металлах платиновой группы.

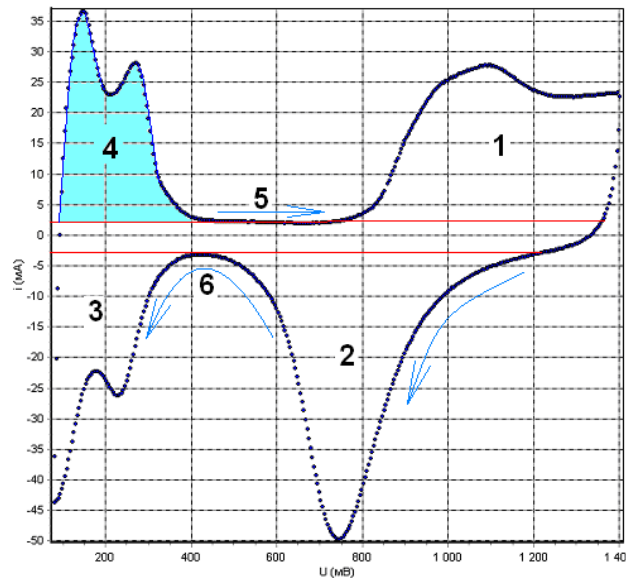


Рис. 25. Циклическая вольтамперограмма платинового электрода в фоновом растворе серной кислоты. Скорость развертки потенциала 500 мВ/с.

Рассмотрим циклическую вольтамперограмму платинового электрода в фоновом растворе разбавленной серной кислоты (рис. 25). В двойнослойной области 5 происходит заряд емкости двойного слоя. По мере повышения потенциала ток начинает расти из-за адсорбции кислорода (область 1). Как только направление развертки потенциала меняется на противоположное (потенциал 1400 мВ) ток снижается и затем растет в отрицательную сторону (область 2), что соответствует десорбции ранее адсорбированного кислорода с поверхности платины. Следует отметить, что процессы адсорбции десорбции кислорода носят сильно необратимый характер, поэтому область 2 не является симметричной области 1.

В области 6 происходит заряд емкости двойного слоя. Далее начинается адсорбция водорода (область 3). После смены направления развертки потенциала (потенциал 50 мВ) отрицательный ток сначала снижается по абсолютному значению, а затем растет в положительную сторону, что соответствует процессу десорбции водорода (область 4). Водородные процессы являются высокообратимыми, поэтому пики адсорбции-десорбции водорода симметричны друг другу. При этом имеются два характерных максимума адсорбции и десорбции водорода на платине, соответствующие сильно и слабосвязанному водороду.

Следует отметить, что при регистрации такой вольтамперограммы не происходит выделения молекулярного водорода или кислорода. Выделение

кислорода происходило бы при более положительных потенциалах (выше 1300 мВ), а выделение водорода при потенциалах ниже нуля, так как рассматриваемая вольтамперограмма зарегистрирована относительно обратимого водородного электрода в том же фоновом растворе.

При регистрации такой вольтамперограммы стационарными методами в той же области потенциалов были бы получены токи близкие к нулю, так как в ходе установления стационарного тока происходит как заряд двойнослойной емкости, так и адсорбционной. После того, как емкости обоих типов оказываются заряженными, постоянный ток через электрод более практически не протекает. При выходе же за рассматриваемую рабочую область потенциалов были бы получены стационарные токи выделения кислорода при положительных потенциалах и водорода при отрицательных.

При обработке такой вольтамперограммы считается, что емкость двойного слоя не зависит от потенциала. Например, для расчета количества адсорбированного водорода необходимо рассчитать заряд области 4 или 3 (за вычетом емкости двойного слоя) в координатах ток-время.

Если зарегистрировать такие вольтамперограммы при нескольких скоростях развертки потенциала, то окажется, что при некоторых не слишком больших скоростях заряд адсорбции или десорбции водорода или кислорода постоянен, а соответствующая ему площадь на кривой рис. 18 (в координатах ток-потенциал) линейно зависит от скорости развертки. Это явление вытекает из того, что на каждый атом платины адсорбируются один атом водорода или кислорода, что приводит к тому, что на всю поверхность электрода может адсорбироваться лишь строго определенное количество водорода или кислорода. То есть можно считать, что электрод обладает некоторой адсорбционной емкостью по водороду и кислороду, а как мы показывали ранее ток заряжения емкости зависит от скорости развертки линейно.

Такие методы расчетов часто используют, например, для определения количества электроактивного катализатора на электроде, в данном случае платины.

Ко второму типу электрохимических процессов относятся фарадеевские. Примером в данном случае может являться электровосстановление растворенного кислорода.

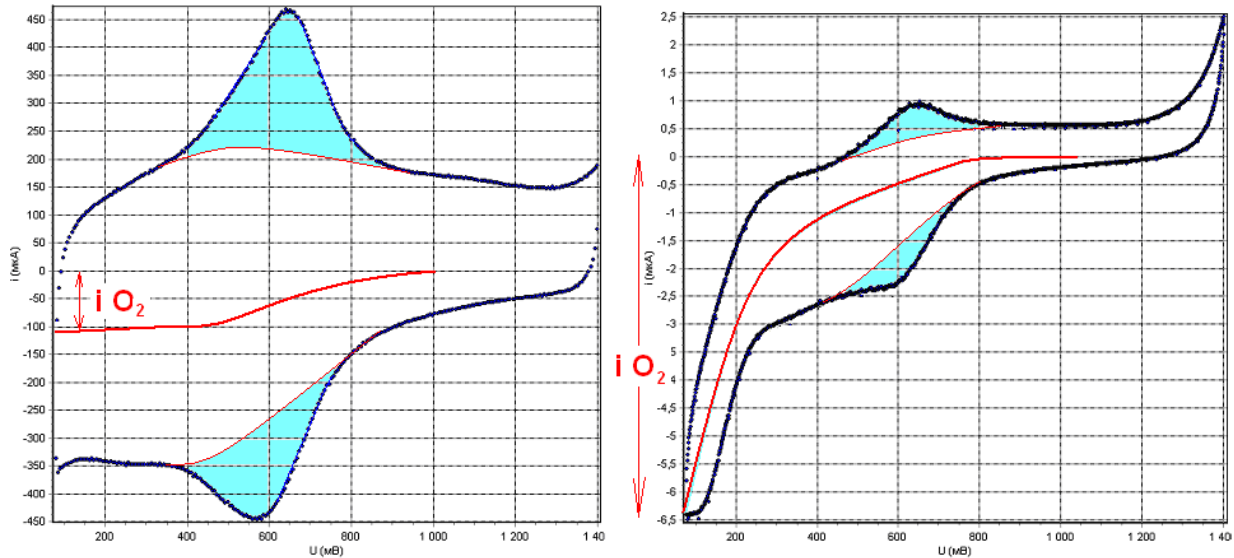


Рис. 26. циклические вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода в фоновом растворе серной кислоты с растворенным в ней кислородом при различных скоростях развертки потенциала (500 и 1 мВ/с).

Рассмотрим циклические вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода в фоновом растворе серной кислоты с небольшим количеством растворенного кислорода. Электровосстановление кислорода на стеклоуглероде идет достаточно медленно, но все же его можно наблюдать.

На вольтамперограммах (рис. 26) заштрихованные области пиков соответствуют обратимому взаимодействию углерода с фоновым электролитом и носят емкостной характер. Это описание можно подтвердить следующим расчетом: при изменении скорости развертки в 500 раз амплитуды этих пиков за вычетом тока перезаряда двойного слоя (в простых случаях токи с оценочной точностью можно отождествлять с площадью) относятся примерно как 250 мкА / 0,5 мкА, то есть, так же как и скорость развертки потенциала (отношение скоростей развертки тоже составляет 500 раз).

Красная линия, идущая практически по центру гистерезиса перезаряда емкости двойного слоя, соответствуют нестационарному току фарадеевского процесса электровосстановления кислорода. Она может быть получена вычитанием из приведенной вольтамперограммы такой же, но зарегистрированной без растворенного кислорода.

При этом отношение токов восстановления кислорода для этих вольтамперограмм составляет оценочно $110 \text{ мкА} / 6.4 \text{ мкА}$, то есть примерно 17 раз, тогда, как скорости развертки по прежнему отличаются в 500 раз. Также видно, что при большой скорости развертки наблюдается предельный ток (выход на плато подобно тому, как и в случае стационарных исследований), а при малой практически не наблюдается.

Для фарадеевских процессов характерно то, что при некоторых достаточно низких скоростях развертки потенциала при малых диффузионных ограничениях ток практически не зависит от скорости развертки и равен стационарному (рис. 27). С повышением скорости развертки потенциала начиная с некоторой скорости токи растут с ней пропорционально корню квадратному из увеличения скорости развертки при наличии диффузионных ограничений. С еще большим повышением скорости развертки происходит, как и в случае емкостных процессов, насыщение, при котором электрохимический процесс не успевает за изменением потенциала электрода и токи все в меньшей степени, а затем и вовсе перестают зависеть от скорости развертки. Поэтому циклические вольтамперограммы обычно регистрируют при нескольких скоростях развертки потенциала. Конкретные скорости развертки потенциала выбираются исходя из свойств рассматриваемой системы.

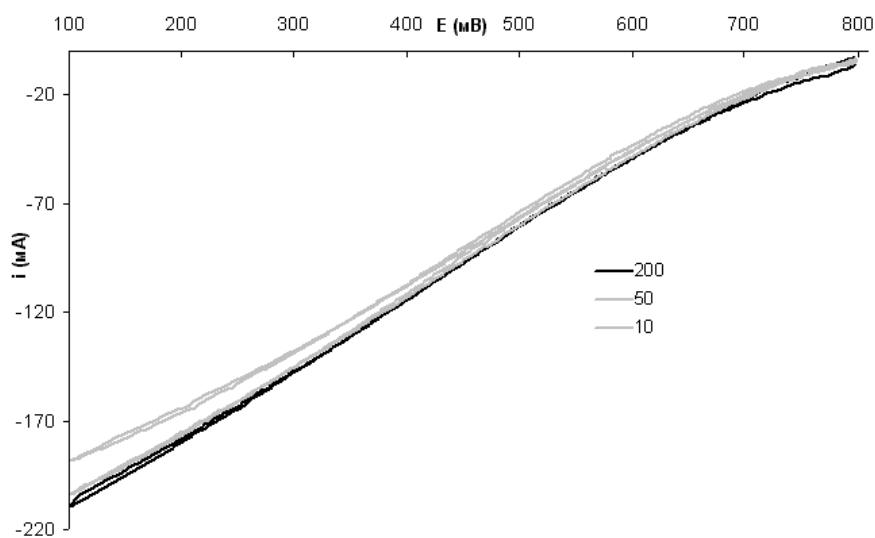


Рис. 27. Циклические вольтамперограммы электровосстановления кислорода на платиновом электроде при различных скоростях развертки потенциала (мВ/с) в условиях очень низких диффузионных ограничений.

Для максимально точной обработки циклических вольтамперограмм, как и в случае стационарных исследований, следует сначала регистрировать вольтамперограмму с фоновым электролитом или инертным реагентом, а затем в тех же условиях, но с реагентом, связанный с которым электрохимический процесс исследуется. Далее необходимо вычесть из рабочей вольтамперограммы фоновую кривую, и полученная разность будет более точно соответствовать изучаемому электрохимическому процессу.

Большинство описанных явлений характерны как для электрохимических систем как с жидкими, так и с твердыми электролитами для любых рассмотренных методов исследований. Разница применения методов и извлечения из них полезной информации как правило заключается в конструкционном исполнении измерительных ячеек и частными особенностями исследуемых электрохимических систем.