

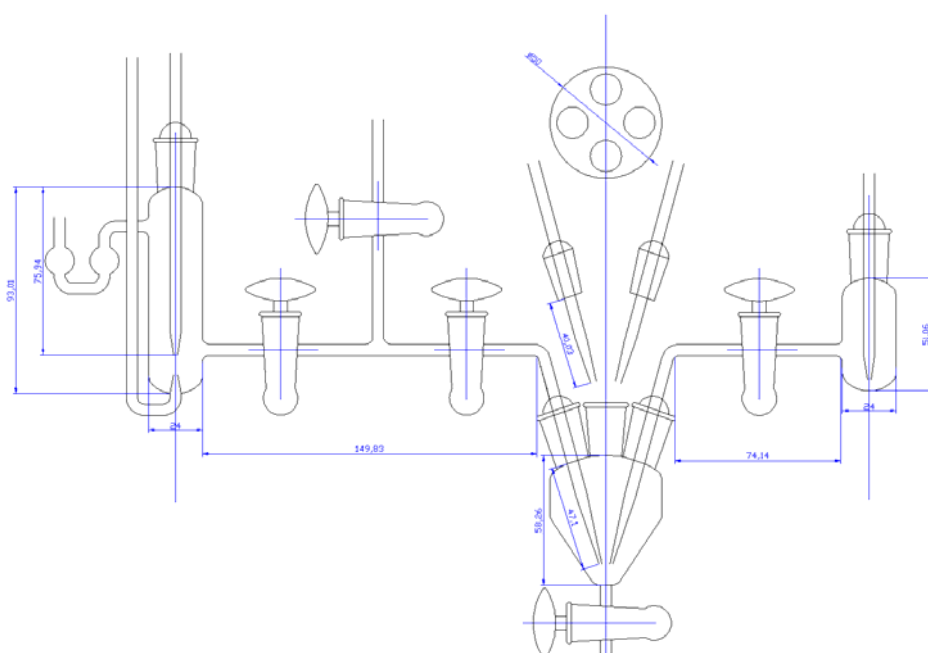


Производство и поставка приборов для
электрохимических исследований

“Electrochemical Instruments”

Жидкостные электрохимические ячейки и электроды – конструкции и материалы, практические советы и рекомендации, эксплуатация

AN22 – About Electrochemical Cells



Содержание

1. Электроды сравнения	3
2. Вспомогательные электроды	9
3. Основные типы электрохимических ячеек	14
4. Рекомендации по работе с жидкостными ячейками	20

Уважаемый коллега! Настоящий документ написан для того, чтобы помочь Вам разобраться в основных типах, устройстве и принципах работы жидкостных электрохимических ячеек. Здесь приведено множество практических рекомендаций и пояснений о конструкции и применении электрохимических ячеек.

К сожалению, не у всех нас и всегда есть возможность купить абсолютно все оборудование для лаборатории. Не на все есть средства, не всегда есть возможность дождаться прихода импортного оборудования, не все оборудование и материалы в принципе можно купить. Многое приходится делать самим и дорабатывать. Поэтому помимо описания электрохимических ячеек этот документ содержит некоторую практическую информацию о том, как и из каких материалов можно изготовить электрохимические ячейки и электроды.

Дополнительно рекомендуем изучить примеры использования AN 9, 13, 19, 23. Все они есть на диске с прибором и на нашем сайте www.potentiostat.ru в разделе загрузок.

1. Электроды сравнения

Электрод сравнения чаще всего используется в трехэлектродных жидкостных электрохимических ячейках. Его назначение состоит, во-первых, в том, чтобы иметь возможность, с помощью потенциостата задавать и измерять значение потенциала рабочего электрода.

Во-вторых, он является точкой (инструментом) выбора того потенциала, который необходимо измерить в исследуемой системе. То есть, например, в классической трехэлектродной ячейке, электрод сравнения можно подвести ближе к одному из двух одинаковых токовых электродов и сделать, таким образом, его рабочим и измерять потенциал этого рабочего электрода относительно имеющегося электрода сравнения (сильно упростив, пока что ситуацию, в общем, так и есть. Также необходимо правильно подключить провода прибора, см. примеры использования AN 9 и AN 13).



Рис. 1. Хлор-серебряный электрод сравнения. Отечественный типа Эср-10101-4,2.

Через электрод сравнения протекает очень малый ток. Он считается пренебрежимо малым, однако он не равен нулю, иначе бы с ним не смог работать потенциостат. Электрометр потенциостата, несмотря на высокое входное сопротивление, все же потребляет с электрода сравнения некоторый ток, обычно на уровне долей – десятков пикоампер. Зависит от типа, качества, стоимости и состояния прибора (а также сильно от температуры, чем холоднее, тем ток меньше, зависимость экспоненциальна).

Обычно электроды сравнения укомплектованы неэкранированным кабелем с клеммой. Если Вы пользуетесь экраном ячейки (это необходимо!), то можно оставить этот кабель-провод как есть. Но лучше всего укоротить его до длины 4-6 см и зачистить на 1 см для подключения зажима крокодил провода потенциостата.

Также электроды сравнения бывают с экранированным проводом и внутренней трубкой – экраном самого электрода. Такие электроды имеют на своем конце стандартный BNC-разъем, который можно подключать сразу к потенциостату “Electrochemical Instruments”. Единственное ограничение – если в Вашем потенциостате есть модуль измерения электрохимического импеданса, то нужно проверить на импедансном эквиваленте – до каких частот сверху этот кабель не искажает спектр импеданса. Дело в том, что емкость каждого кабеля входит в калибровку прибора по импедансу, и если штатный кабель “Electrochemical Instruments” заменить на “чужой” кабель, то возможно сильная раскалибровка.

Зачастую, с электродами сравнения используют специальные мостики, ключи или другие элементы и узлы электрохимической ячейки. Практически всегда их назначение состоит в том, чтобы отделить механически друг от друга раствор рабочего электрода от того, которым заполнен рабочий объем электрода сравнения. Очень часто эти растворы сильно различаются по составу, и их взаимное проникновение недопустимо, так как может испортить эксперимент и/или электрод сравнения. Мостики электродов сравнения обычно используют несколько типов разделителей – стеклянные краны, пористое стекло или прессованную стеклянную крошку.



Рис. 2. Двухкрановый мостик электрода сравнения.

Одна важная особенность, всегда присутствующая именно у мостиков, предназначенных для электродов сравнения, это наличие капилляра Лuggина. Это тонкая вытянутая трубка на его конце, отогнутая и вытянутая в сторону. Она предназначена для того, чтобы подвести ее как можно ближе к поляризуемой поверхности рабочего электрода, при этом минимально ее экранировав. Это необходимо для снижения омического сопротивления раствора электролита, заключенного между поверхностью электрода и капилляром Лuggина (точкой ввода в рабочий раствор электрода сравнения). Подробнее об омическом сопротивлении и его компенсации (IR-компенсации) смотрите пример использования АН 23. К сожалению, этот капилляр очень хрупок, и чем лучше он выполняет свои функции, тем он тоньше и тем легче его сломать во время мытья мостика или при его установке в ячейку.

Самое главное, что необходимо знать при использовании мостиков с кранами это то, что кран необходим для механического разделения двух сред. Жизненно же необходимый, для работы прибора, электрический контакт растворов, находящихся по разные стороны этого крана, осуществляется через тонкую прослойку электролита по шлифу крана (через тонкую прослойку электролита, зажатую между пришлифованными поверхностями стационарной и поворачивающейся частей крана). Этот электролит (чаще всего водный, но это не принципиально) находится в микропорах шлифа (или можно сказать служит крану вместо смазки). В случае высыхания крана, этот контакт теряется, и прибор уже не сможет держать потенциал и, скорее всего, эксперимент будет испорчен, так как прибор вынужден будет потерять контроль над потенциалом и приложит к вспомогательному электроду максимальное напряжение (по мере того, как будет высыхать эта прослойка, будет расти ее сопротивление и прибор будет терять устойчивость, и в какой-то момент потеряет контроль над потенциалом).

В любом случае, чем меньше сопротивление этой прослойки электролита, то есть чем она толще (и чем она менее прервана различными пузырьками и пустотами), тем устойчивее и качественнее будет работать потенциостат. Фактически, рост сопротивления (импеданса) этой прослойки увеличивает импеданс электрода сравнения и тем самым снижает запас устойчивости потенциостата. На

вольтамперных кривых это проявляется в виде роста шума данных тока, и в совсем плохих случаях уже как рост шума потенциала. Поэтому, необходимо тщательно следить за тем, чтобы краны мостика электрода сравнения были хорошо смочены.



Рис. 3. Стекланный разделительный кран на шлифе.

Пористое стекло, как и стеклоткань или асбест (они также применяются для формирования разделителей в электролитических мостиках и ключах), обеспечивает наихудшее механическое разделение растворов, и поэтому не рекомендуется к применению в цепях электродов сравнения. Его можно применять в цепи вспомогательного электрода, опять же, если это не критично.

Пожалуй, наилучшим материалом для разделения цепей электрода сравнения является прессованная стеклянная крошка – фрит очень малого размера. В лабораторных условиях проще всего приготовить очень мелкий фрит можно выдуть стеклянный шарик с тонкими стенками, и затем разбив его (аккуратно!). Далее полученное стекло аккуратно (!) перетолочь и запрессовать в стеклянную трубку или капилляр. Разделители на основе пористого стекла обладают хорошими разделительными свойствами, быстро подготавливаются к работе, имеют приемлемый импеданс, достаточно неприхотливы. Единственный их недостаток - относительная недолговечность и сложность отмывки, а также невозможность применения в некоторых растворах. В электродах сравнения наиболее высокого качества применяют подобные материалы.

Электроды сравнения бывают различных типов. Наиболее распространены так называемые хлор-серебрянные электроды. Промышленность, как России, так и за рубежом выпускает самые различные модели и марки электродов сравнения. Практически всегда импортные электроды обладают хорошими характеристиками, то есть имеют достаточно невысокий собственный импеданс для устойчивой работы потенциостата, а также при этом их рабочий объем как правило хорошо изолирован от внешней среды.

Также стоит отметить Российские электроды сравнения производства ООО “Измерительная Техника” г. Москва. По опыту эксплуатации и по результатам многочисленных сравнений, “Electrochemical Instruments” рекомендует именно эти электроды, например серии ЭСП-10101 (на 2015 год цена у производителя порядка 1000 руб. при том, что эти электроды имеют все те же достоинства, что и лучшие импортные, выполнены немного проще, но функционально практически ничем им не уступают) для работы с любыми моделями потенциостатов (рис.1). При этом эти электроды крайне доступны по цене (в десятки и более раз дешевле импортных) и не было случая, чтобы их не было в наличии у компании производителя. Единственная рекомендация, которую можно было бы дать – не нужно разматывать достаточно длинный неэкранированный кабель, идущий от электрода, чем он геометрически короче, тем меньше он сможет собрать на себя внешних помех (его можно обрезать до длины 4-5 см и зачистить на 1см для контакта с крокодилом провода потенциостата). В любом случае, он должен находиться внутри экрана ячейки для защиты от внешних помех и наводок.

“Electrochemical Instruments” не рекомендует использовать столь распространенные в России электроды Гомельского завода. Потенциостаты работают с ними, но не на столько устойчиво, как с более качественными. Это замечание относится как Российским, так и к импортным потенциостатам. Также, эти электроды не в достаточной степени изолированы от внешней среды, из них постепенно и всегда по-немногу сочится электролит.

Особенно, вероятно, стоит выделить водородный электрод. Должен заметить, что по молодости – на дипломе и в аспирантуре, автор этого документа работал только с ними, по ряду причин, в основном научно-эстетических (также в те времена хлорсеребрянные по-

всюду были только Гомельские, а они не лучшая альтернатива). Однако, они постоянно требовали водорода, то есть приходилось делать самодельные электролизеры (разумеется, практически всегда все промышленные электролизеры были заняты топливными элементами, в том числе и самим же автором). Самодельный электролизер легко изготавливается из высокого стакана на 2 литра, закрепленной в нем перевернутой делительной воронки, простого регулируемого блока питания на 1-3 ампера 10-18 В, раствора щелочи, пары стеклоуглеродных пластин (здесь - любого качества – проще всего нарезать в полосы крышки диаметром 10-13 см от тиглей). Периодически в нем нужно менять раствор. Можно также использовать никелевую проволоку и большой U-образный сосуд. Также периодически необходимо чистить и переплатинировать платиновую сетку самого электрода сравнения.

Все же стоит заметить, что использовать современные хлорсеребряные электроды проще и дешевле. Ведь для водородного электрода все равно, как и с хлорсеребряным электродом, необходим электролитический ключ (еще и с продувкой водорода). Платинирование сетки ведется из раствора гексахлорплатиновой кислоты, то есть опять же используется хлор-серебряный электрод.

Из полезных рекомендаций - можно использовать в водородных электродах промышленные отечественные или Белорусские (Гомельские) платиновые электроды (на основе губчатой платины, с большой темно-серой шершавой поверхностью размером практически с весь электрод) – их стоимость составляет 3-4 тысяч рублей и они не являются дефицитом в компаниях, поставляющих лабораторное оборудование. Их не нужно платинировать.

Из существенных недостатков водородного электрода стоит отметить сложность всей конструкции, а также его электрическую шумность из-за постоянно протекающих пузырьков газа (даже если для выпуска водорода используется пористое стекло и пузырьки идут мелко и очень часто). Также его сложнее экранировать, дольше запускать, труднее обслуживать.

2. Вспомогательные электроды

Основная, и в общем единственная задача вспомогательного электрода (он же поляризующий электрод, он же Counter электрод) в трехэлектродной ячейке состоит в том, чтобы пропустить ток через электрохимическую ячейку. Ведь при наличии только одного токового – рабочего электрода, и электрода сравнения (через который не течет рабочий ток) невозможно пропустить электрический ток через ячейку.

Считается, что лучшим материалом для электрода сравнения является платина. Да, химически это так, но на практике, гораздо проще применить какую либо форму углерода, чаще всего стеклоуглерод. При работе потенциостата со стеклоуглеродом, по сравнению с платиной, теряется поляризующее напряжение не более 1-2 вольт (из общего выходного поляризующего напряжения потенциостата 15 или более вольт). И это в общем только при сопоставимых площадях. В том же случае, если площадь стеклоуглерода больше платины, то эта разница не составит более вольта. Самое главное, что это, никак не отражается на действиях экспериментатора, а целиком является заботой прибора и никоим образом ему не мешает. Несомненным же достоинством стеклоуглерода является то, что он дешевле, а для его официальной покупки, организации не требуется состоять на учете в Пробирной палате, как это необходимо в случае покупки драгметалла. В пересчете на площадь рабочей (даже видимой) поверхности стеклоуглерод получается гораздо дешевле.

Что же подразумевается под формой углерода в данном контексте? Чаще всего это упомянутый выше стеклоуглерод. Он наиболее стоек и удобен механически, хотя бывает совершенно разного качества и может осыпаться под действием электрохимической поляризации. Графит – наиболее легко и дешево доставаем (в самом, предельно простом, но, к сожалению, не всегда пригодном и рекомендуемом случае – из простых карандашей или графитовых стрижней для рисования), но он постепенно осыпается. В тех случаях, когда это не критично, можно применять его для простых экспериментов. Также можно использовать графлекс (в виде фольги), он же терморасширенный графит (он набухает при

интенсивной ЭХ поляризации, но в качестве одноразового электрода вполне годится из-за крайне низкой удельной стоимости). В России его производит Унихимтек.

С сожалением, вынуждены заметить, что в России в настоящий момент не обнаружено отечественного производителя стеклоглерида хорошего качества, пригодного для стабильной работы в электрохимических ячейках, поэтому “Electrochemical Instruments” не выпускает вспомогательные электроды. Импортные же материалы хорошего качества, по своей цене можно сказать не уступают драгметаллам.

Емкость вспомогательного электрода может быть, как и у электрода сравнения, отделена от емкости рабочего электрода или не отделена. Необходимость в разделении опять же может возникнуть из-за различных составов растворов при рабочем и вспомогательном электродах или из-за иной экспериментальной необходимости (например, на рабочем электроде синтезируется вещество, которое на вспомогательном может быть обратно переведено в исходную или иную форму).



Рис. 4. Разделитель для вспомогательного электрода на основе пористого стекла (ячейка “Electrochemical Instruments” Э-1С).

Разделители вспомогательных электродов могут быть выполнены на основе стеклянных кранов, пористого стекла, и иными способами и материалами. В зависимости от того, с какими токами планируется работать, выбирают тот или иной тип разделителя. “Electrochemical Instruments” выпускает ячейки с двумя типами разделителей вспомогательных электродов: на основе крана – для хорошего разделения и работы с малыми токами, а также на основе пористого стекла для более грубого разделения и работы с большими токами. Для того, чтобы раствор не

перетекал из одной емкости, отделенной от другой пористым стеклом, необходимо наполнять эти емкости до одинакового уровня.

Мостики вспомогательных электродов как правило крупнее, толще и в целом выглядят грубее мостиков электродов сравнения. У них нет капилляра Лuggина.

Применение разделителя в цепи вспомогательного электрода накладывает некоторые требования на максимальное поляризующее напряжение потенциостата. Дело в том, что разделитель (кран или пористое стекло), заполненный электролитом, имеет некоторое (достаточно большое) сопротивление. При прохождении через него электрического тока через электролит со вспомогательного электрода к рабочему электроду, на разделителе происходит падение напряжения. По закону Ома его можно рассчитать как $U_{\text{разд}} = I \cdot R_{\text{разд}}$. Из этого факта можно сделать вывод, что удвоение максимального поляризующего напряжения потенциостата, например, с 15 до 30 В позволит лишь увеличить рабочий ток в два раза (почти все напряжение прибора в этих случаях уходит на преодоление сопротивления разделителя). На практике же все же проще и дешевле изменить конструкцию ячейки так, чтобы снизить сопротивление разделителя, чем приобретать более высоковольтный прибор на 50-100 В (как правило они дороже и менее универсальны и менее доступны, чем низковольтные на 12-15 В).

Следует заметить, что падение напряжения в цепи вспомогательного электрода никак не влияет на искажения потенциала в цепи электрода сравнения (этот потенциал измеряется на выбранном пользователем диапазоне потенциала, он может быть 2 В или 5 В, тогда как максимальное поляризующее напряжение может быть 15 В, 50 В или более). Но это справедливо до тех пор, пока потенциостат не исчерпает все свое поляризующее напряжение. Когда же потенциостат использует все свое поляризующее напряжение (когда оно практически все будет падать на сопротивлении разделителя), он перестанет корректно держать и отрабатывать потенциал (или развертку). Вольтамперограмма в этом случае исказится. Достаточно подробно это явление и все что с ним связано, описано в примере использования AN 13 и специально в AN 23. Как правило, пользователь не имеет информации о том, какое напряжение в данный момент на вспомогательном электроде.



Рис. 5. Разделение двух растворов с помощью крана в цепи вспомогательного электрода (ячейка “Electrochemical Instruments” Э-2С).

Наиболее простые способы снижения сопротивления разделителя:

1. Увеличить площадь разделителя (размер, калибр крана).
2. В случае крана проще всего (и вернее всего) ослабить его, создав более толстую прослойку электролита в его шлифе (это самый действенный и лучший способ. Нет ничего хуже сопротивления сохнувшего крана, на него можно потратить не один десяток вольт, причем совершенно впустую – очень частая проблема).
3. Можно ввести в ячейку параллельно еще один такой же разделитель (или более одного, пропорционально снизив сопротивление, то есть увеличив максимальный ток).
4. Можно перейти на более грубый диапазон тока прибора (ограничить выбор автоматического диапазона тока более грубым, чем использует прибор, не давая прибору переходить на более тонкий диапазон, если конечно при этом качество вольтамперограммы остается на высоком уровне, так можно сэкономить 1-2 вольта поляризующего напряжения).
5. Можно пересмотреть тип разделителя (каскадно, то есть последовательно соединенные два пористых разделителя могут создать меньшее падение напряжения, чем один кран). Если есть возможность, можно использовать электролит с большей проводимостью (например, более концентрированный).

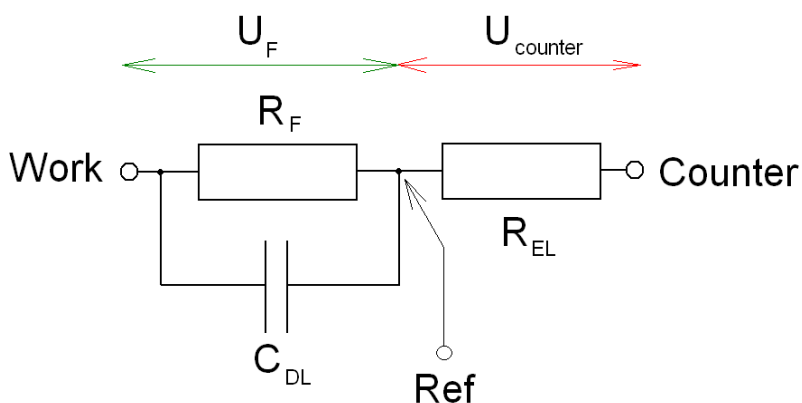


Рис. 6. Простая эквивалентная схема трехэлектродной электрохимической ячейки с электродом сравнения (элементы диффузионного импеданса и иные – не показаны).

На рис. 6 приведена упрощенная эквивалентная схема трехэлектродной электрохимической ячейки. В ней U_F – полезное падение напряжения, израсходованное прибором на исследуемый электрохимический процесс, именно это напряжение измеряется потенциостатом как потенциал рабочего электрода. U_{counter} – это (вредное) падение напряжения израсходованное потенциостатом на преодоление сопротивления электролита, в которое входит сопротивление разделителя. Черной стрелкой показана точка ввода электрода сравнения.

Также существует падение напряжения и (или) потенциала на так называемом омическом сопротивлении. Дело в том, что на практике, ввести электрод сравнения как показано на рис. 6 – невозможно, обязательно часть сопротивления электролита будет захвачена в левую (показанную зеленой стрелкой) – полезную часть электрохимической системы. Это падение потенциала сильно искажает задаваемый и измеряемый потенциал (так как на этом омическом сопротивлении падает дополнительное напряжение, которое суммируется с полезным падением потенциала и все вместе измеряется прибором). Подробнее это явление описано в примере использования AN 13, а также в этом документе в следующей главе. Достаточно подробно электрохимические ячейки и падения напряжений и потенциалов в них, а также различные схемы подключения, описаны также в примере использования AN 9.

3. Основные типы электрохимических ячеек

Самой простой электрохимической ячейкой является устройство, которое в общем можно назвать **“Ячейка типа Стакан”**. В простейшем случае это действительно может быть обычный химический (или иной) стакан или сосуд, в который погружены электроды. Такую ячейку невозможно продуть инертным газом или наоборот насытить каким-либо – водородом, кислородом или иным. В ней нет разделения вспомогательного и рабочего электродов, то есть, в общем, она не пригодна для проведения серьезных электросинтезов. В такой ячейке можно снимать вольтамперограммы простых фарадеевских процессов. Можно проводить электроосаждение (при соответствующей геометрии электродов), поляризационную очистку электродов. Можно проводить простые электросинтезы. В некоторых случаях проводить простые электроаналитические эксперименты, измерять pH. При необходимости такую ячейку можно оснастить разделительными мостиками и ключами. Именно применение этих специфических узлов делает ячейку уникальной, и уже отличающейся от обычного стакана.

Следующей по сложности является **закрытая неразделенная электрохимическая ячейка**. В общем, самом простом случае, в качестве такой ячейки можно использовать обычные химические колбы подходящего объема с несколькими горлами, применяющиеся обычно для органического синтеза. В самом деле – если взять четырехгорлую колбу с 14ми шлифами, то можно в три из них вставить электроды, а в четвертое горло – продувку. При этом, электроды без шлифов можно вставить в полиуретановые пробки и получить таким образом герметичную конструкцию (совершенно нормальное, применяемое на практике, бюджетное, простое и удобное решение). Такую ячейку можно с помощью продувки – вакуумировать (с помощью вакуумного насоса – быстро деаэрировать рабочий раствор – удалить из него растворенные газы, например, кислород), насытить инертным или рабочим газом, продуть.



Рис. 7. Колба с несколькими горлами.

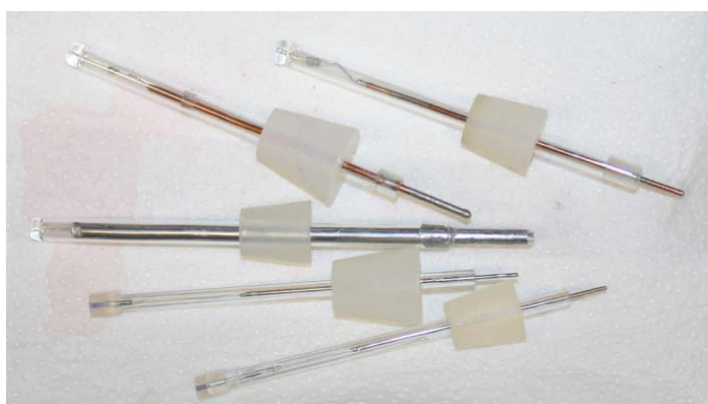


Рис. 8. Самодельные рабочие и вспомогательные электроды. Используются полиуретановые лабораторные пробки (можно использовать и полиэтиленовые).

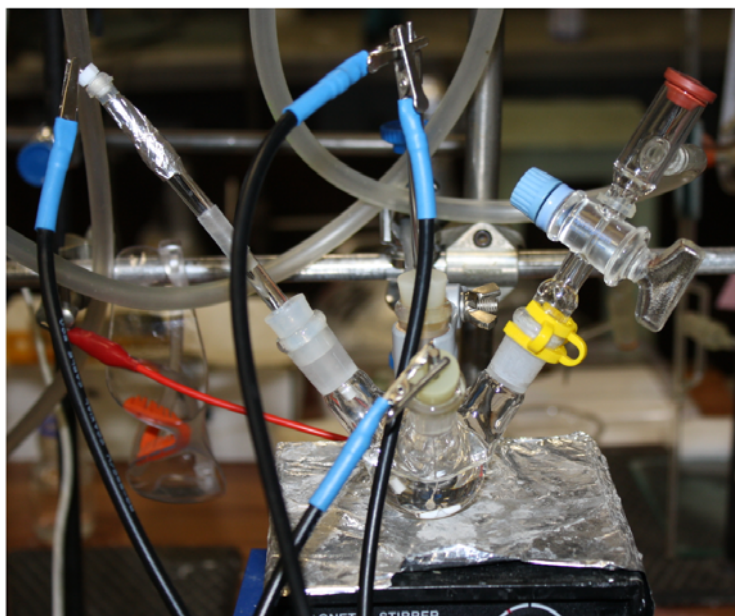


Рис. 9. Самодельная электрохимическая ячейка в работе.

Единственное уникальное изделие в этом случае это продувка. Ее можно заказать на изготовление стеклoduву, купить в “Electrochemical Instruments”, или изготовить самостоятельно из той же полиуретановой пробки и двух кранов с трубками (краны с трубками, колбы и пробки продаются в крупных компаниях, поставляющих лабораторное оборудование). Закрытые неразделенные ячейки можно использовать уже для проведения большого числа исследований с самыми различными электролитами. При необходимости такую ячейку можно дооснастить различными мостиками для цепей рабочего или вспомогательного электродов и получить более совершенную и универсальную электрохимическую ячейку. При необходимости, ее можно погрузить в жидкостной термостат и нагреть до нужной температуры. Термостат при этом должен быть заземлен так же, как и потенциостат, тогда он будет выступать в роли некоторого экрана ячейки.



Рис. 10. Изделие продувка. Используется для вакуумирования, откачки ячейки, а также для насыщения ее и рабочего раствора инертным или иным газом (входит в комплектацию ячеек “Electrochemical Instruments” моделей Э - 1, 2, 3 С).

При необходимости такую ячейку также можно дооснастить мостиками и ключами, а также пробоподготовительными емкостями. Ячейку с плоским дном можно использовать совместно с электрической магнитной мешалкой.

Электрохимическая ячейка с окном



Рис. 11. Электрохимическая ячейка с окном (производство “Electrochemical Instruments”).

В самом простом случае такая ячейка это то же, что и ячейка типа стакан, но с отверстием в дне. Это отверстие нужно для того, чтобы закрыть его плоскостью тестируемого материала (рабочего электрода). Обычно это отверстие круглое, с точно известной площадью, также имеется набор прокладок для его уплотнения. Цель введения отверстия состоит в том, чтобы через него с раствором контактировала всегда одна и та же видимая площадь (геометрическая, видимая площадь поверхности) тестируемого материала. Также при этом исключен контакт с рабочим раствором каких либо механических или электрических зажимов, держателей (они просто не нужны) или проводов и зажимов-контактов потенциостата (и иных материалов, не имеющих отношения к исследуемым процессам и материалам). Таким образом, Вы не только устраняете электрохимический отклик от посторонних объектов, но и обеспечиваете максимальную повторяемость всех экспериментов, а также удобство работы. В случае использования образцов не обладающих плоскостью, например, трубы, их крепят к ячейке при помощи герметика. Но все же предпочтительнее пластинчатые образцы. Их просто зажимают между двумя плоскими частями ячейки. Как правило, в ячейке с окном тестируют коррозионную стойкость материалов. Но также можно измерять электрокаталитическую активность, проводить электроосаждение, исследовать емкостные свойства материалов. Такие ячейки бывают

термостатируемыми. В этом случае вокруг рабочей емкости имеется рубашка для теплоносителя.

Электрохимическая полуячейка

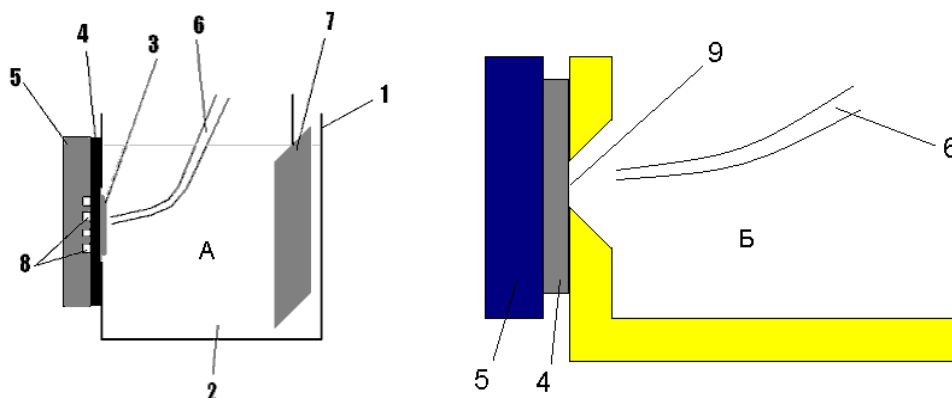


Рис. 12. А – полуячейка, Б- ячейка с окном, в разрезе. Производство “Electrochemical Instruments”.

Этот тип ячейки похож на ячейку с окном, но вместо прижимной пластины образца (рис. 12 Б) используется токоотвод с газовыми или жидкостными каналами. Этот узел – токоотвод с каналами, фактически является половинкой конструкции твердополимерного топливного элемента. Собственно этим и определяется основное из назначений такой ячейки – исследование электрохимических процессов, например, катода топливного элемента без самого топливного элемента, то есть в условиях отсутствия процессов на втором электроде (то есть по трехэлектродной схеме, а не по двухэлектродной). В такой ячейке можно, например, изучить отдельно процессы и поведение электродных материалов на катоде или на аноде до того, как они будут использованы в составе топливного элемента. Более подробно информацию на эту тему Вы можете почерпнуть в примере использования “Electrochemical Instruments” номер 7 (AN7-GDS cell Z++.pdf). Такие ячейки бывают также термостатируемыми, но крайне редко бывают герметичными. Изготавливать их проще всего из оргстекла, клеить – с помощью дихлорэтана (дихлорметана, можно хлороформом!) с растворенными в нем опилками оргстекла. Газоподводящие каналы проще всего изготовить из граффлекса прессованием или вырезанием острым

ножом и складыванием из стопки. Тот же графлекс в виде пластины вдоль всей противоположной стенки полуячейки можно в некоторых случаях использовать как вспомогательный электрод в полуячейке.

Классические жидкостные электрохимические ячейки

Такие ячейки, как правило, основаны на герметизируемой стеклянной емкости, в которой имеется несколько шлифов для установки электродов, мостиков, продувок, емкостей подготовки реагентов. Также они могут иметь рубашки термостатирования. К таким ячейкам относятся жидкостные ячейки “Electrochemical Instruments” Э-1С, Э-2С, Э-3С. Такую ячейку может изготовить только опытный стеклодув.



Рис. 13. Жидкостная ячейка “Electrochemical Instruments” Э-3С с рубашкой термостатирования и мостиками электрода сравнения и вспомогательного электрода.

4. Рекомендации по работе с жидкостными ячейками

1. Обязательно экранируйте трехэлектродную ячейку. Подробнее об этом в документе AN19-how to use potentiostat to measure good voltamperograms. Это очень сильно влияет на качество работы потенциостата. Не стоит думать, что если окружающие не используют экран, то это правильно. Это НЕ правильно! При отсутствии экрана или какого либо его заменителя, соедините заземляющий разъем потенциостата хотя бы со штативом ячейки (подробнее об экранировании см. пример использования 19).



Рис.14. Ящик Фарадея в качестве экрана ячейки – прекрасно организует рабочее место и экранирует ячейку. Лапка закреплена на шпильке М12 ввинченной между противоположными стенками ящика. Использован стальной шкаф Российского производства для монтажа серверного оборудования, куплен в комп. магазине Никс (Москва) по цене порядка 4000 руб в 2015 году (хороший Российский штатив стоит от 2000 руб). Ножки приклеены на толстый двусторонний скотч и куплены в хоз. магазине вместе со шпилькой. Более простой и еще более бюджетный вариант это электромонтажный подходящего размера ящик-щиток с дверцей (в магазине стройматериалов).

2. Используйте качественные электроды сравнения и следите за их состоянием. Высокое сопротивление в цепи электрода сравнения и испорченная его рабочая поверхность сильно портят работу потенциостата. В 90% случаях причиной некачественной работы

потенциостата, сбоев и других проблем является электрод сравнения.

3. Следите за чистотой Вашей электрохимической ячейки. В общем случае рекомендуется сначала ополаскивание водопроводной водой, затем мытье концентрированной серной кислотой (или “хромпиком”), затем содой, затем водопроводной водой, затем многократное ополаскивание той водой или растворителем, на котором приготовлены рабочие растворы (дистиллят, тридистиллят, миллипоровская или иная вода, рабочий апротонный, безводный или иной растворитель).
4. Храните ячейку чистой в отдельной стеклянной или пластиковой закрываемой емкости, например в эксикаторе подходящего размера или в чистой пластиковой таре для пищевых продуктов. Это не только убережет ее от механических повреждений, но и сохранит ее чистой и комплектной.
5. Храните электроды чистыми. Электроды сравнения в соответствующих растворах. Следите за тем, чтобы не пересыхали их пористые разделители, иначе их сопротивление вырастет и они не будут работать или будут работать плохо.
6. Следите за тем, чтобы разделительные краны не пересыхали во время работы. Они должны легко проворачиваться усилием руки, но не должны свободно вращаться. Пересохший кран может утратить проводимость и привести к испорченному эксперименту.
7. Не допускайте контакта зажимов Крокодил проводов прибора с рабочим раствором электрохимической ячейки. Это не только испортит их, но и внесет в раствор ненужные оксиды и соли металлов материала этих зажимов.
8. Не допускайте контакта потенциостата с агрессивными жидкими и газовыми средами. Не стоит хранить его рядом с кислотами и иными парящими агрессивными жидкостями. От этого прибор со временем может не только выйти из строя, но могут окислиться контакты

электронных компонентов, снизиться входной импеданс электрометров потенциала.

9. Следите за омическим сопротивлением, оно, как правило, положительно влияет на работу прибора (до некоторой степени это действительно так), но может сильно искажать реальный потенциал рабочего электрода. При необходимости пользуйтесь IR-компенсацией прибора, или в программе на стадии обработки.
10. Перед тем, как подключить к ячейке провода потенциостат, проверьте визуально – нет ли обрывов и пузырей в носике электрода сравнения (в его мостике очень часто образуются и скапливаются пузыри, которые разрывают контакт).
11. Перед тем, как запустить работу потенциостата со включенной ячейкой (развертку, электролиз и тп), запустите мониторинг. Он покажет вам потенциал разомкнутой цепи. По его значению обычно можно сказать – все ли в порядке с ячейкой или нет. Если он сильно колеблется (более нескольких милливольт), то скорее всего имеется обрыв контакта в цепи рабочего электрода или электрода сравнения. Такая проверка убережет Ваш эксперимент от запуска с остановкой в аварийном режиме, если вдруг с ячейкой что-то не так.
12. Более подробную и частную информацию по жидкостным и твердотельным электрохимическим ячейкам, а также методам исследований, Вы можете найти в других примерах использования “Electrochemical Instruments”. Они имеются на диске с прибором, а также в разделе загрузок на сайте в интернете www.potentiostat.ru.