

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Кафедра химии, технологии электрохимических производств  
и материалов электронной техники**

# **ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

**Программа, методические указания  
и контрольные задания для студентов специальности  
1-48 01 04 «Технология электрохимических производств»  
заочной формы обучения**

Минск 2013

УДК 544.6.018.2:544.4(075.4)

ББК 24.5я73

П75

Рассмотрены и рекомендованы редакционно-издательским советом университета

Составители:

*В. Г. Матыс, О. А. Слесаренко*

Рецензент

кандидат химических наук, доцент кафедры  
общей и неорганической химии

Белорусского государственного технологического университета

*И. И. Курило*

По тематическому плану изданий учебно-методической литературы университета на 2013 год. Поз. 209.

Предназначены для студентов специальности 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств» заочной формы обучения.

© УО «Белорусский государственный  
технологический университет», 2013

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Издание предназначено для студентов IV курса заочной формы обучения по специальности 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств» для выполнения контрольной работы по дисциплине «Приборы и методы исследования электрохимических систем».

Совершенствование существующих электрохимических производств, создание новых технологий, комплексная автоматизация процессов требуют от современного инженера-электрохимика-технолога прочных знаний и навыков в использовании различных методов электрохимических исследований и измерительных приборов. Учебная дисциплина «Приборы и методы исследования электрохимических систем» позволяет будущему инженеру приобрести такие знания и навыки, поскольку тесно взаимосвязана с основными дисциплинами специальности, выполнение лабораторных работ по которым требует знания принципов работы измерительных приборов и особенно приборов для электрических измерений. В то же время для усвоения принципов работы приборов и методов электрических измерений необходимо знание физики, электротехники, основ электроники и электрооборудования химических производств.

Многие методы электрохимических исследований нашли применение в анализе, что обуславливает связь настоящей дисциплины с дисциплиной «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа».

Представленные примеры и задачи способствуют закреплению теоретических знаний студентов заочной формы обучения, полученных при изучении специальной литературы, относящейся к дисциплине «Приборы и методы исследования электрохимических систем».

# ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

## Введение

Цель и задачи дисциплины. Место и роль ее в подготовке инженера-химика-технолога. Краткий обзор содержания дисциплины.

Электрохимическая система (цепь) как объект экспериментального исследования, ее составные элементы. Ионопроводящие среды различной природы. Границы раздела фаз в электрохимических системах.

## Раздел 1. Техника электрохимических исследований

### Тема 1.1. Особенности электрохимического эксперимента

Повышенные требования к чистоте используемых реактивов, растворителей, электродов, посуды и газов. Квалификации химических реактивов. Дополнительная очистка солей, растворов соляной, серной кислоты. Очистка инертных газов (азота, аргона, гелия). Очистка кислорода. Получение и очистка водорода.

Жидкие и твердые электроды. Ртутный капаящий электрод. Очистка ртути. Требования к материалу, геометрической форме и состоянию поверхности твердого электрода. Микроэлектроды: классификация, назначение. Наборные микроэлектроды.

### Тема 1.2. Методы очистки воды

Классификация методов очистки воды. Выбор метода очистки воды в зависимости от качества исходной воды и требований к качеству очищенной. Методы контроля качества очищенной воды.

Дистилляционный метод очистки воды: энергозатраты, причины неполного отделения нелетучих примесей и способы их устранения, удельная электропроводность дистиллята, дополнительная очистка от летучих органических примесей.

Ионообменный метод: принцип очистки, катиониты, аниониты, экологическая вредность.

Электродиализ: принцип метода, катионитовые и анионитовые мембраны, характеристики используемых мембран.

Обратный осмос: принцип метода, полупроницаемые мембраны, характеристики мембран, состав мембран.

### **Тема 1.3. Истинная поверхность и пористость электродов**

Понятие видимой (геометрической) и истинной поверхности. Пористость. Фактор шероховатости. Классификация методов определения истинной поверхности и пористости.

Метод БЭТ. Микроскопические и дифракционные методы. Объемометрический метод. Весовой метод. Проницаемость воздуха или жидкости. Ртутная порометрия.

Электрохимические методы измерения истинной поверхности: по весу (объему) капли, отношение емкостей, зависимость Парсонса – Цобеля, адсорбция водорода из раствора, адсорбция кислорода из раствора, осаждение металлов в области «недонапряжения», вольтамперометрия, отрицательная адсорбция, емкость ионного обмена, адсорбция пробных молекул из раствора, массоперенос.

### **Тема 1.4. Ячейки, электроды сравнения, капилляры Лuggина**

Общие требования к электрохимическим ячейкам. Двух- и трехэлектродные ячейки. Электрод сравнения, рабочий и вспомогательный электроды. Омическое падение потенциала в растворе электролита. Капилляр Лuggина. Общая эквивалентная электрическая схема трехэлектродной ячейки.

Различные конструкции капилляров Лuggина: погрешности измерения потенциала электрода, влияние на массоперенос у поверхности электрода.

Некоторые специальные электрохимические ячейки. Тонкослойные электрохимические ячейки: конструкция, применение, схемы подключения.

Электроды сравнения. Водородный электрод. Каломельные электроды: насыщенный, нормальный и децинормальный. Хлорсеребряный электрод. Оксидно-ртутный электрод.

## **Раздел 2. Приборы для электрохимических исследований**

### **Тема 2.1. Приборы и методы электрических измерений**

Электрические величины. Приборы сравнения и непосредственной оценки. Меры и эталоны электрических величин. Характеристики приборов и измерений: приведенная, абсолютная и относительная

погрешности, чувствительность прибора. Классификация приборов непосредственной оценки в зависимости от природы физического взаимодействия, происходящего в приборе.

Магнитоэлектрические, электромагнитные и электродинамические приборы: схема, принцип действия, достоинства и недостатки, применение.

Измерение тока и напряжения. Шунты. Добавочные сопротивления. Компенсационный метод измерения напряжений и ЭДС. Измерение сопротивлений: метод амперметра и вольтметра, мостовые методы.

## **Тема 2.2. Цифровые измерительные приборы**

Электронные аналоговые приборы: структурная схема, достоинства и недостатки. Структурная схема цифрового измерительного прибора. Аналоговый преобразователь. Аналого-цифровой преобразователь (АЦП).

Операционные усилители: эквивалентная схема, важнейшие характеристики, назначение основных выводов. Понятие идеального операционного усилителя.

Базовые схемные блоки на основе операционных усилителей: инвертирующий усилитель, неинвертирующий усилитель, повторитель напряжения, инструментальный (измерительный) усилитель, преобразователь ток-напряжение, сумматор, интегратор, дифференциатор, стабилизатор напряжения. Схема и принцип работы потенциостата.

Основные принципы преобразования сигналов в цифровой код. Двоичные коды. Схемы цифроаналоговых преобразователей (ЦАП). Важнейшие характеристики АЦП. Классификация АЦП: с динамической компенсацией, следящий, последовательного приближения, интегрирующий, с преобразованием напряжения в частоту, параллельного (мгновенного) преобразования. Источники опорного напряжения. Устройства выборки-хранения аналогового сигнала.

## **Раздел 3. Методы исследования электрохимических систем**

### **Тема 3.1. Граница раздела фаз электрохимической системы в равновесных условиях**

Методы и техника определения межфазной поверхностной энергии. Электрокапиллярные измерения. Методы измерения твердости по Ребиндеру и Венстрему. Метод краевого угла. Экспериментальные

методы измерения равновесного, компромиссного потенциалов. Методы расчета и измерения диффузионного потенциала, способы его снижения.

Теория, методы и приборы измерения емкости двойного электрического слоя. Импедансный метод измерения двойного электрического слоя.

Свободный и полный заряд электрода. Методы и аппаратура для определения потенциала незаряженной поверхности электродов. Кривые заряджения. Электрокапиллярные и адсорбционные методы. Экспериментальное определение и расчет нулевых точек металла в заданном растворителе.

Адсорбционный метод изучения двойного электрического слоя. Импедансный и потенциометрический методы исследования адсорбции на твердых и жидких электродах. Методы кривых дифференциальной емкости, электрокапиллярных измерений, кривых заряджения для изучения адсорбции водорода, кислорода, органических веществ.

### **Тема 3.2. Граница раздела фаз электрохимической системы в неравновесных условиях**

Кинетическое уравнение и основные кинетические параметры электродного процесса. Поляризационные измерения. Классификация методов и их возможности. Способы получения поляризационных кривых, форма кривых, предельные токи. Виды и способы определения предельных токов. Обработка поляризационных кривых при малых, средних и высоких перенапряжениях с учетом омической поляризации, обратной составляющей плотности тока и диффузии.

Вращающийся дисковый электрод, вращающийся дисковый электрод с кольцом. Возможности методов.

Определение тока обмена, коэффициента переноса, порядка реакции, эффективной энергии активации. Установление механизма и кинетики электродного процесса по значениям кинетических параметров.

Методы и экспериментальная техника определения вида перенапряжения. Выявление признаков перенапряжения перехода, диффузии, химической реакции, омической поляризации. Температурно-кинетический, переменного-токовый, циклический методы.

Полярография. Получение полярограмм. Уравнение полярографической кривой обратимого электродного процесса. Анодно-катодные волны. Анализ обратимых волн. Значение потенциалов полуволн и их установление. Определение состава комплексов. Необратимые электродные процессы. Анализ необратимых полярографических

волн. Определение коэффициента переноса и константы скорости электродной реакции. Квазиобратимые процессы.

Полярографы постоянного тока. Таст-полярографы. Осциллографические полярографы. Особенности схем приборов для производной, разностной и сравнительной полярографии. Полярографы переменного тока, ВЧ-полярографы второй и высших гармоник, квадратно-волновые и импульсные полярографы.

Хроновольтамперометрия. Обратимые электродные процессы, уравнение Рендлса – Шевчика. Критерии обратимости электродного процесса. Необратимые процессы. Потенциалы полупика и пика, величина тока пика. Определение кинетических параметров. Признаки необратимости процесса. Инверсионная вольтамперометрия.

Релаксационные методы. Основной потенциостатический метод. Метод ступенчатого изменения напряжения. Основной гальваностатический метод. Хронопотенциометрия. Уравнение Санда и Караоглава. Обратимые процессы. Переходное время. Необратимые электродные процессы. Определение кинетических параметров. Хронопотенциометры. Хронопотенциометры с реверсом по времени и потенциалу. Хронопотенциометрия с накоплением. Циклическая хронопотенциометрия.

Импедансные методы и приборы для их реализации.

Методы изучения продуктов электродных реакций: хронопотенциометрия, хроновольтамперометрия, метод вращающегося дискового электрода с кольцом.

## **Раздел 4. Обработка результатов электрохимических измерений**

Применение цифровых приборов и ЭВМ для обработки результатов исследований и управления электрохимическими измерениями. Использование экспертных систем и баз данных для электрохимических исследований.

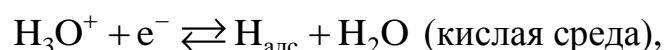
Метод наименьших квадратов. Методы нелинейной аппроксимации. Методы сглаживания экспериментальных данных.



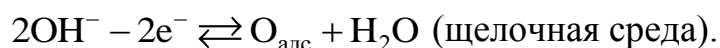
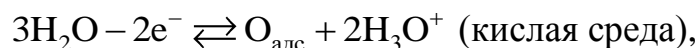
# МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

## Адсорбционные явления на металлах группы платины

*Кривые заряджения на металлах группы платины.* Электроды из металлов группы платины не являются идеально поляризуемыми, так как на границе их с водными растворами электролитов могут протекать электрохимические реакции адсорбции (десорбции) атомарного водорода:



и атомарного кислорода:



Однако в определенных условиях состояние поверхности электродов полностью определяется сообщенным электроду количеством электричества. Поэтому платиновые электроды называют совершенно поляризуемыми. Условия для снятия кривых заряджения на металлах платиновой группы следующие (чтобы электроды были совершенно поляризуемыми):

1) равновесие реакций адсорбции водорода и кислорода, а также ионов из раствора должно полностью устанавливаться;

2) количество растворенных молекулярных водорода и кислорода, взаимодействующих с поверхностью электрода, должно быть пренебрежимо мало по сравнению с количеством адсорбированного водорода.

Кривой заряджения называется зависимость потенциала электрода  $E$  от количества электричества  $\Delta Q$ , сообщенного электроду. Характерный вид кривой заряджения платинового электрода представлен на рис. 1.

На кривых можно различить три области. Область от 0 до примерно 0,4 В характеризуется высокой емкостью (малый наклон кривой). В этой области подводимый к электроду заряд затрачивается в основном на десорбцию атомов водорода. Поэтому данная область названа водородной. В области от 0,4 до 0,9 В емкость гораздо ниже (большой наклон кривой). Здесь подводимое к электроду количество

электричества затрачивается на зарядку двойного слоя. Поэтому область II называют двойнослойной областью. В области потенциалов, больших 0,9 В, наклон кривой зарядки опять уменьшается, что означает увеличение емкости. В данной области начинается протекать реакция адсорбции кислорода, поэтому она называется кислородной. Изменение направления тока в кислородной области приводит к возникновению гистерезиса, который указывает на необратимый характер адсорбции кислорода.

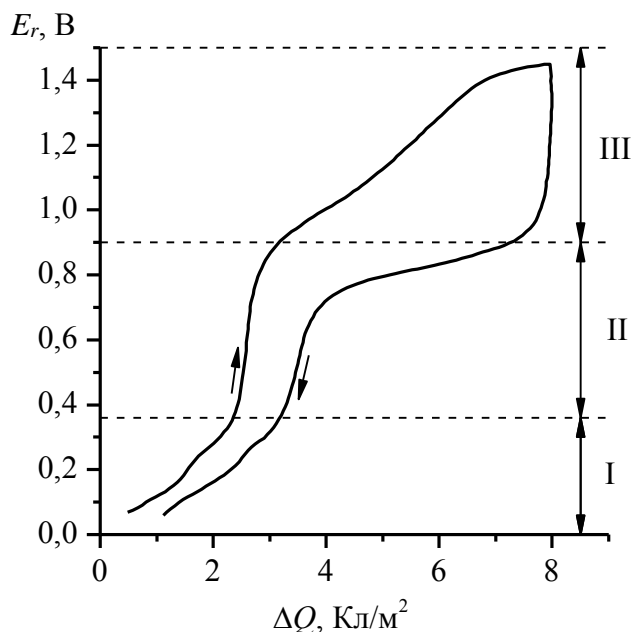


Рис. 1. Кривая зарядки платинового электрода в 0,5 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:  
 I – водородная область; II – область двойного слоя; III – кислородная область

Заряд, сообщенный электроду в водородной области, затрачивается на изменение концентрации атомарного водорода и зарядку двойного слоя. Однако последняя составляющая обычно невелика:

$$\Delta Q = -\Delta A_{\text{H}}SF + \Delta qS \approx -\Delta A_{\text{H}}SF, \quad (1)$$

где  $\Delta A_{\text{H}}$  – изменение количества адсорбированного водорода, моль/см<sup>2</sup>;  $S$  – истинная площадь поверхности электрода, см<sup>2</sup>;  $F$  – постоянная Фарадея, Кл/моль;  $\Delta q$  – изменение свободного заряда поверхности, Кл/см<sup>2</sup>.

Предполагается, что при давлении водорода, равном 1 атм, что соответствует потенциалу электрода  $E_r = 0$  В, на каждом поверхностном атоме платины адсорбирован один атом водорода. Известно, что на каждом квадратном сантиметре поверхности поликристаллической

платины находится  $\sim 1,31 \cdot 10^{15}$  атомов платины. Таким образом, при известном количестве электричества  $\Delta Q_{\text{H}}^0$ , затраченном на адсорбцию (десорбцию) монослоя атомарного водорода, можно определить истинную площадь поверхности платинового электрода:

$$S = \frac{\Delta Q_{\text{H}}^0}{e \cdot 1,31 \cdot 10^{15}}, \quad (2)$$

где  $e$  – заряд электрона, равный  $1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл.

Если обозначить количество электричества, затраченное на адсорбцию (десорбцию) монослоя атомарного водорода на  $1 \text{ см}^2$  истинной поверхности поликристаллической платины:

$$\begin{aligned} \Delta Q_{\text{H(Pt)}}^0 &= e \cdot 1,31 \cdot 10^{15} = 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 1,31 \cdot 10^{15} = \\ &= 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ Кл/см}^2 = 0,21 \text{ мКл/см}^2 = 210 \text{ мкКл/см}^2, \end{aligned} \quad (3)$$

то истинную поверхность поликристаллического платинового электрода можно найти также по формуле

$$S = \frac{\Delta Q_{\text{H}}^0}{\Delta Q_{\text{H(Pt)}}^0}. \quad (4)$$

Зная истинную площадь поверхности электрода, можно рассчитать фактор шероховатости:

$$f_{\text{ш}} = \frac{S}{S_{\text{г}}}, \quad (5)$$

где  $S_{\text{г}}$  – геометрическая (видимая) площадь поверхности электрода,  $\text{см}^2$ .

Количество электричества  $\Delta Q_{\text{H}}^0$  можно определить из кривой заряжения (граница между водородной областью и областью двойного слоя на рис. 1) при введении поправки на заряжение двойного слоя и проведя экстраполяцию кривой заряжения к  $E_r = 0 \text{ В}$ . Методика расчета  $\Delta Q_{\text{H}}^0$  будет приведена ниже в примере.

Ход кривой заряжения в водородной области в первом приближении можно считать линейным:

$$\Delta Q = kE_r. \quad (6)$$

Согласно уравнению Нернста, потенциал электрода относительно обратимого водородного электрода в том же растворе зависит от давления водорода  $p_{\text{H}_2}$ :

$$E_r = -0,0291 \lg p_{\text{H}_2}. \quad (7)$$

Поскольку заряд в водородной области пропорционален количеству адсорбированного водорода, то

$$-\Delta A_{\text{H}} SF \approx -k \cdot 0,0291 \lg p_{\text{H}_2}. \quad (8)$$

Из последнего соотношения следует, что количество адсорбированного водорода прямо пропорционально логарифму от давления водорода:

$$A_{\text{H}} \approx a + b \lg p_{\text{H}_2}. \quad (9)$$

Это означает, что адсорбция водорода на платине приближенно описывается логарифмической изотермой. Такая изотерма была выведена теоретически М. И. Темкиным на основе представления об энергетической неоднородности поверхности, а именно о линейном убывании теплоты адсорбции со степенью заполнения поверхности:

$$\theta = \text{const} + \frac{2,303}{f} \lg p_{\text{H}_2}, \quad (10)$$

где  $\theta$  – степень заполнения поверхности адсорбированным атомарным водородом;  $f$  – фактор энергетической неоднородности поверхности.

Фактор неоднородности характеризует разницу теплот адсорбции водорода на центрах с максимальной и минимальной теплотами адсорбции.

Степень заполнения поверхности при данном потенциале электрода (давлении водорода) может быть выражена как

$$\theta = 1 - \frac{\Delta Q_{\text{H}}}{\Delta Q_{\text{H}}^0}, \quad (11)$$

где  $\Delta Q_{\text{H}}$  – заряд, затраченный на десорбцию атомарного водорода при данном потенциале электрода, Кл;  $\Delta Q_{\text{H}}^0$  – общее количество электричества, затраченного на адсорбцию (десорбцию) монослоя атомарного водорода, Кл.

**Метод линейной вольтамперометрии.** В последнее время метод кривых заряжения потерял свое значение. Вместо него используют более чувствительный и удобный для интерпретации потенциодинамический метод, или метод линейной вольтамперометрии. Он состоит в наложении на электрод линейно изменяющегося во времени потенциала и измерении возникающего в цепи тока. Наиболее часто используют треугольную развертку потенциала, когда после достижения

заданного значения потенциала направление развертки меняется на противоположное. В этом случае метод называется циклической вольтамперометрией.

При скоростях развертки потенциала до 50 мВ/с для записи  $I$ ,  $E$ -кривых можно применять потенциометрический самописец. При скоростях развертки более 100 мВ/с необходимо использовать либо осциллограф, либо автоматизированные системы сбора данных на основе компьютера.

При потенциодинамических измерениях потенциал электрода зависит от времени  $t$ :

$$E = E_n + vt, \quad (12)$$

где  $E_n$  – начальный потенциал, В;  $v$  – скорость развертки потенциала, В/с.

Измеряемый ток в потенциодинамическом методе прямо пропорционален емкости электрода и скорости развертки потенциала:

$$I = C \frac{dE}{dt} = Cv. \quad (13)$$

Потенциодинамические кривые эквивалентны дифференциалу кривых заряжения. Любой дифференциальный метод измерения является более чувствительным. Повышая скорость развертки, можно повысить чувствительность определения емкости.

Рассмотрим потенциодинамическую кривую платинового электрода в растворе серной кислоты (рис. 2). Условия снятия потенциодинамической кривой такие же, как и кривых заряжения. Но поскольку измерения проводятся в потенциостатических условиях, необходимо учитывать возможность искажения кривой вследствие омического падения потенциала между кончиком капилляра Луггина и рабочим электродом. Кончик капилляра должен быть максимально приближен к поверхности электрода, и желательно использовать малые токи.

Сопоставляя данную кривую с кривой заряжения, отмечаем значительно более четко те же три участка: I – водородная область; II – двойнослойная область; III – кислородная область. На анодной кривой видны два пика окисления адсорбированного водорода (до потенциалов 0,4 В). В двойнослойной области анодной кривой (0,4–0,8 В) ток мал, не зависит от потенциала и затрачивается на заряжение двойного электрического слоя. Возрастание тока на анодной кривой при потенциалах, больших 0,8 В, связано с адсорбцией кислорода. Дальнейшее возрастание тока при потенциалах, больших 1,45 В, отвечает процессу выделения молекулярного кислорода. На катодной кривой наблюдается

четкий максимум восстановления адсорбированного кислорода, слабо выраженная двойнослойная область и максимумы адсорбции водорода.

Здесь четко видно, что водородный участок имеет сложное строение: состоит из двух максимумов. Причем важно отметить, что катодные и анодные участки кривых в водородной области практически симметричны, что указывает на обратимый характер адсорбции водорода. Максимумы при менее анодном потенциале называют максимумами слабо связанного водорода, а более анодные максимумы соответствуют более прочно связанному водороду.

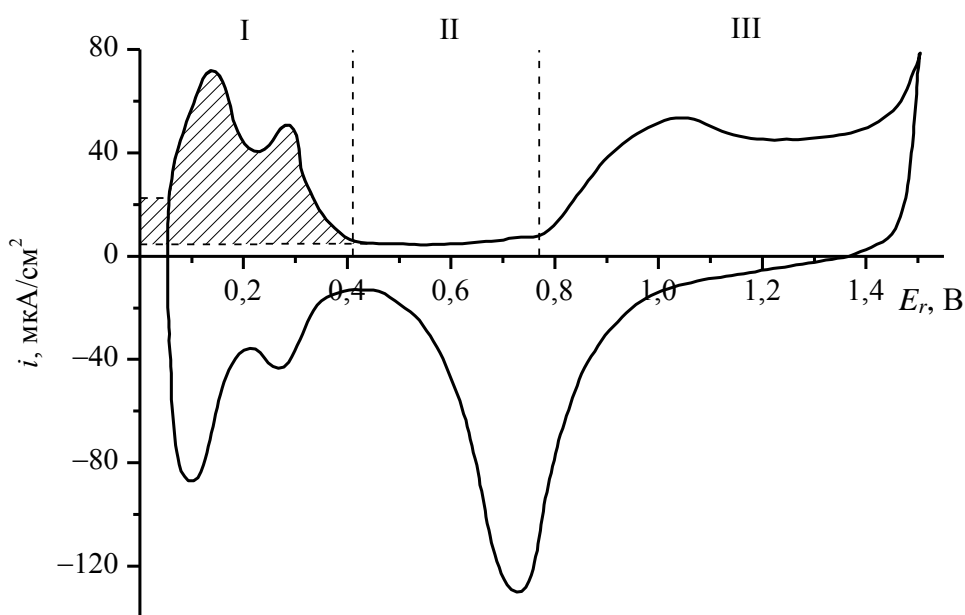


Рис. 2. Анодная и катодная потенциодинамические кривые поликристаллического платинового электрода в растворе 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 50 мВ/с

Максимумы адсорбции и десорбции кислорода сильно отличаются как по положению на оси потенциалов, так и по форме, что указывает на необратимый характер адсорбции кислорода.

Интегрированием анодной и катодной ветви потенциодинамической кривой можно получить кривую заряжения при прямом и обратном ходе соответственно (см. рис. 1 на с. 10). При этом количество электричества, сообщенное электроду при данном потенциале электрода  $E_r$ , будет равно

$$\Delta Q = \frac{A}{\nu}, \quad (14)$$

где  $A$  – результат интегрирования потенциодинамической кривой на участке, расположенном левее данного значения потенциала  $E_r$ ,  $\text{A} \cdot \text{В}$ .

Для расчета величины  $\Delta Q_{\text{H}}^0$  исходя из анодной потенциодинамической кривой необходимо вычислить площадь под водородным участком кривой. Однако требуется введение поправки на зарядение двойного электрического слоя и на экстраполяцию начального участка кривой заряжения до  $E_r = 0$  В. Поправку на зарядение двойного слоя можно сделать, ограничив снизу площадь горизонтальной прямой с током, равным току в двойнослойной области.

Линейная экстраполяция начального участка кривой заряжения на  $E_r = 0$  В соответствует учету площади заштрихованного участка на рис. 2, расположенного левее  $E_r = 0,05$  В. Такая экстраполяция может быть легко осуществлена при выполнении процедуры численного интегрирования потенциодинамической кривой в рассматриваемом ниже примере.

**Пример 1.** В табл. 1 представлены численные значения тока и потенциала водородного участка анодной ветви потенциодинамической кривой поликристаллического платинового электрода (рис. 2) в растворе 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при скорости развертки потенциала 50 мВ/с.

Таблица 1

**Значения потенциала и тока водородного участка анодной ветви потенциодинамической кривой, полученной на поликристаллической платине в растворе 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при скорости развертки потенциала 50 мВ/с**

$E_r$ , В	$I$ , мкА	$E_r$ , В	$I$ , мкА	$E_r$ , В	$I$ , мкА
0,06	28,4	0,22	40,6	0,38	10,1
0,08	45,5	0,24	41,2	0,40	7,0
0,10	57,3	0,26	46,1	0,42	5,6
0,12	67,8	0,28	50,7	0,44	5,1
0,14	71,6	0,30	47,6	0,46	4,9
0,16	67,3	0,32	28,4	0,48	4,9
0,18	52,8	0,34	20,0	0,50	4,9
0,20	44,0	0,36	14,0		

Используя эти данные: а) рассчитать истинную площадь и фактор шероховатости поверхности электрода, если геометрическая площадь поверхности равна 0,8 см<sup>2</sup>; б) построить изотерму адсорбции водорода ( $\theta - \lg p_{\text{H}_2}$ ) и рассчитать фактор энергетической неоднородности поверхности электрода; в) построить кривую заряжения ( $E_r - \Delta Q$ ).

*Решение.* Проведем численное интегрирование участка кривой методом трапеций. Процедуру расчета представим в табличном виде

(табл. 2). Также в табл. 2 приведем данные, необходимые для построения изотермы адсорбции водорода (значения степени заполнения поверхности адсорбированным водородом и десятичного логарифма от давления водорода).

Таблица 2

**Расчетная таблица численного интегрирования и данных, необходимых для построения изотермы адсорбции водорода**

№ п/п	$E_r$ , В	$I$ , мкА	$I_{\Phi}$ , мкА	$\Delta Q_i$ , мкКл	$\Delta Q_H$ , мкКл	$\theta$	$\lg p_{H_2}$
1	0,00	–	–	0,00	0,00	1,00	0,00
2	0,02	–	–	12,82	12,82	0,96	–0,69
3	0,04	–	–	12,82	25,64	0,91	–1,38
4	0,06	28,4	23,5	12,82	38,46	0,87	–2,07
5	0,08	45,5	40,6	12,82	51,28	0,83	–2,76
6	0,10	57,3	52,4	18,60	69,88	0,76	–3,45
7	0,12	67,8	62,9	23,06	92,94	0,68	–4,14
8	0,14	71,6	66,7	25,92	118,86	0,60	–4,83
9	0,16	67,3	62,4	25,82	144,68	0,51	–5,52
10	0,18	52,8	47,9	22,06	166,74	0,43	–6,21
11	0,20	44,0	39,1	17,40	184,14	0,38	–6,90
12	0,22	40,6	35,7	14,96	199,10	0,33	–7,59
13	0,24	41,2	36,3	14,40	213,50	0,28	–8,28
14	0,26	46,1	41,2	15,50	229,00	0,22	–8,97
15	0,28	50,7	45,8	17,40	246,40	0,16	–9,66
16	0,30	47,6	42,7	17,70	264,10	0,10	–10,34
17	0,32	28,4	23,5	13,24	277,34	0,06	–11,03
18	0,34	20,0	15,1	7,72	285,06	0,03	–11,72
19	0,36	14,0	9,1	4,84	289,90	0,02	–12,41
20	0,38	10,1	5,2	2,86	292,76	0,01	–13,10
21	0,40	7,0	2,1	1,46	294,22	0,00	–13,79
22	0,42	5,6	0,7	0,56	294,78	0,00	–14,48
23	0,44	5,1	0,2	0,18	294,96	0,00	–15,17
24	0,46	4,9	0,0	0,04	295,00	0,00	–15,86
25	0,48	4,9	0,0	0,00	295,00	0,00	–16,55
26	0,50	4,9	0,0	0,00	295,00	0,00	–17,24

Для решения пункта (а) задачи следует рассчитать величину  $\Delta Q_H^0$ , для чего необходимо использовать первых пять столбцов табл. 2 (кроме порядкового номера):  $E_r$ ,  $I$ ,  $I_{\Phi}$ ,  $\Delta Q_i$ ,  $\Delta Q_H$ . При интегрировании кривой следует сделать поправку на заряджение двойного слоя. Для этого в табл. 2 присутствует столбец  $I_{\Phi}$  – фарадеевский ток, затрачи-



ваемый на процесс десорбции водорода. Значения фарадеевского тока находятся вычитанием из общего тока тока заряжения двойного электрического слоя (в соответствии с рис. 2 на с. 14):

$$I_{\Phi} = I - I_{\text{дЭС}},$$

где  $I_{\text{дЭС}}$  – ток заряжения двойного электрического слоя (ДЭС). Этот ток равен току в двойнослойной области анодной потенциодинамической кривой. Двойнослойная область находится в диапазоне  $E_r$  от  $\sim 0,4$  до  $0,8$  В. Согласно исходным данным задачи (столбцы  $E_r$  и  $I$  в табл. 2), видно, что при  $E_r > 0,4$  В ток постепенно уменьшается до постоянного значения  $4,9$  мкА. Это значение можно взять в качестве тока заряжения двойного слоя:

$$I_{\text{дЭС}} = 4,9 \text{ мкА.}$$

Интегрирование кривой необходимо проводить по величине  $I_{\Phi}$ . Столбцы  $\Delta Q_i$  и  $\Delta Q_n$  в табл. 2 используются для проведения численного интегрирования методом трапеций. Значение  $\Delta Q_i$  представляет собой выраженную в электрических единицах площадь под участком потенциодинамической кривой, ограниченным двумя соседними значениями  $E_r$ , расположенными в строках с индексами  $i$  и  $i-1$ . Для расчета  $\Delta Q_i$  применяется формула метода трапеций:

$$\Delta Q_i = \frac{(I_{\Phi})_i + (I_{\Phi})_{i-1}}{2v} \Delta E_r,$$

где  $\Delta E_r$  – разность значений  $E_r$  в строках  $i$  и  $i-1$ , одинаковая для всех строк в табл. 2 и равная  $0,02$  В;  $v$  – скорость развертки потенциала, равная согласно условию  $0,05$  В/с.

При интегрировании потенциодинамической кривой для расчета величины  $\Delta Q_n^0$  необходимо провести линейную экстраполяцию начального участка кривой заряжения на  $E_r = 0$  В. Для этого в начало табл. 2 добавлены три строки со значениями  $E_r$ , равномерно снижающимися с шагом  $0,02$  В до  $0$  В. По формуле трапеций можно рассчитать значения  $\Delta Q_i$ , начиная только с пятой строки в табл. 2. Линейная экстраполяция означает, что значения приращений заряда через равные интервалы  $E_r$  должны быть одинаковы. Поэтому значения  $\Delta Q_i$  в строках 2–4 были приравнены к значению в пятой строке, равному  $12,82$  мкКл.

$\Delta Q_n$  представляет собой заряд, затраченный на десорбцию атомарного водорода при данном потенциале электрода  $E_r$ . Значение  $\Delta Q_n$  в каждой  $n$ -й строке табл. 2 вычисляется как сумма значений  $\Delta Q_i$  в строках от первой до  $n$ -й включительно:

$$(\Delta Q_H)_n = \sum_{j=1}^n \Delta Q_j.$$

Тогда величина  $\Delta Q_H^0$  будет равна значению  $\Delta Q_H$  в последней строке табл. 2. В нашем случае

$$\Delta Q_H^0 = 295 \text{ мкКл.}$$

Теперь можно рассчитать истинную площадь поверхности электрода по формуле (4):

$$S = \frac{\Delta Q_H^0}{\Delta Q_{H(Pt)}^0} = \frac{295}{210} = 1,40 \text{ см}^2.$$

Поскольку геометрическая площадь поверхности электрода равна  $0,8 \text{ см}^2$ , то фактор шероховатости будет составлять:

$$f_{ш} = \frac{S}{S_r} = \frac{1,40}{0,8} = 1,75.$$

Для решения пункта (б) задачи – построения изотермы адсорбции водорода – в расчетную таблицу необходимо добавить два столбца: степень заполнения поверхности электрода атомарным водородом  $\theta$  и десятичный логарифм от давления водорода  $\lg p_{H_2}$ . Значения  $\theta$  вычисляются по уравнению (11), а  $\lg p_{H_2}$  можно выразить из формулы (7) через соответствующие значения  $E_r$ :

$$\lg p_{H_2} = -\frac{E_r}{0,029}.$$

График изотермы адсорбции будет иметь вид, показанный на рис. 3.

Аппроксимацией этой изотермы прямой линией в интервале степеней заполнения от 0,2 до 0,8 можно рассчитать фактор энергетической неоднородности в соответствии с уравнением (10). Линейную аппроксимацию желательно провести по методу наименьших квадратов, используя какую-нибудь компьютерную программу, например Microsoft Excel. На рис. 3 представлена такая прямая линия, полученная с помощью программы Origin. Тангенс угла наклона этой прямой равен 0,098. Тогда фактор энергетической неоднородности, согласно формуле (10), будет равен:

$$f = \frac{2,303}{0,098} = 23,5.$$

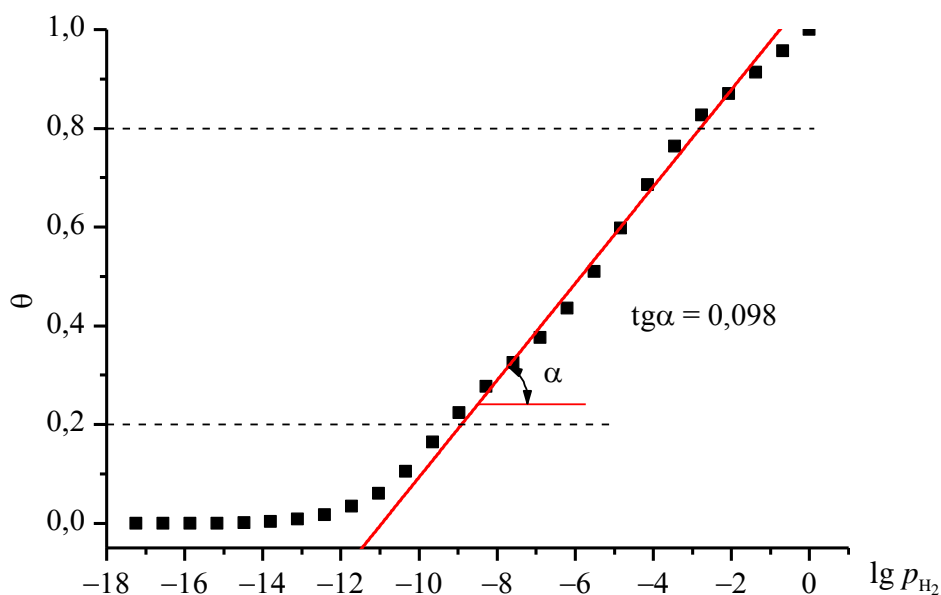


Рис. 3. Изотерма адсорбции атомарного водорода на платиновом электроде

При использовании миллиметровки необходимо вблизи точек из диапазона  $\theta$  от 0,2 до 0,8 провести прямую линию так, чтобы она проходила как можно ближе к этим точкам. Тангенс угла наклона этой прямой можно рассчитать, построив прямоугольный треугольник с гипотенузой, лежащей на данной прямой.

Для построения кривой заряжения (пункт (в) задачи) следует провести интегрирование участка потенциодинамической кривой, заданного табл. 1 без учета поправок на заряжение двойного электрического слоя и линейной экстраполяции начального участка кривой заряжения на  $E_r = 0$  В. Для этого в расчетной табл. 3 необходимы только четыре столбца (кроме порядкового номера):  $E_r$ ,  $I$ ,  $\Delta Q_i$ ,  $\Delta Q$ . Причем значения  $\Delta Q_i$  вычисляются по формуле трапеций с использованием значений общего тока  $I$ :

$$\Delta Q_i = \frac{I_i + I_{i-1}}{2\nu} \Delta E_r.$$

Значения  $\Delta E_r$  и  $\nu$  те же, что и ранее, 0,02 В и 0,05 В/с соответственно.

Величина  $\Delta Q$  представляет собой заряд, сообщенный электроду при поляризации до данного значения потенциала электрода  $E_r$ . Он вычисляется аналогично величине  $\Delta Q_H$ , т. е. значение  $\Delta Q$  в  $n$ -й строке табл. 3 равно сумме значений  $\Delta Q_i$  в строках от первой до  $n$ -й:

$$(\Delta Q)_n = \sum_{j=1}^n \Delta Q_j.$$

**Расчетная таблица численного интегрирования  
для построения кривой заряжения**

№ п/п	$E_r$ , В	$I$ , мкА	$\Delta Q_i$ , мкКл	$\Delta Q$ , мкКл
1	0,06	28,4	0,00	0,00
2	0,08	45,5	14,78	14,78
3	0,10	57,3	20,56	35,34
4	0,12	67,8	25,02	60,36
5	0,14	71,6	27,88	88,24
6	0,16	67,3	27,78	116,02
7	0,18	52,8	24,02	140,04
8	0,20	44,0	19,36	159,40
9	0,22	40,6	16,92	176,32
10	0,24	41,2	16,36	192,68
11	0,26	46,1	17,46	210,14
12	0,28	50,7	19,36	229,50
13	0,30	47,6	19,66	249,16
14	0,32	28,4	15,20	264,36
15	0,34	20,0	9,68	274,04
16	0,36	14,0	6,80	280,84
17	0,38	10,1	4,82	285,66
18	0,40	7,0	3,42	289,08
19	0,42	5,6	2,52	291,60
20	0,44	5,1	2,14	293,74
21	0,46	4,9	2,00	295,74
22	0,48	4,9	1,96	297,70
23	0,50	4,9	1,96	299,66

Кривая заряжения, которая соответствует данному участку потенциодинамической кривой, будет иметь вид, представленный на рис. 4.

Графические изображения зависимостей можно представлять как на миллиметровке, так и в виде компьютерной распечатки.

**Ответ:** а)  $S = 1,40 \text{ см}^2$ ,  $f_{ш} = 1,75$ ;

б) рис. 3,  $f = 23,5$ ;

в) рис. 4.

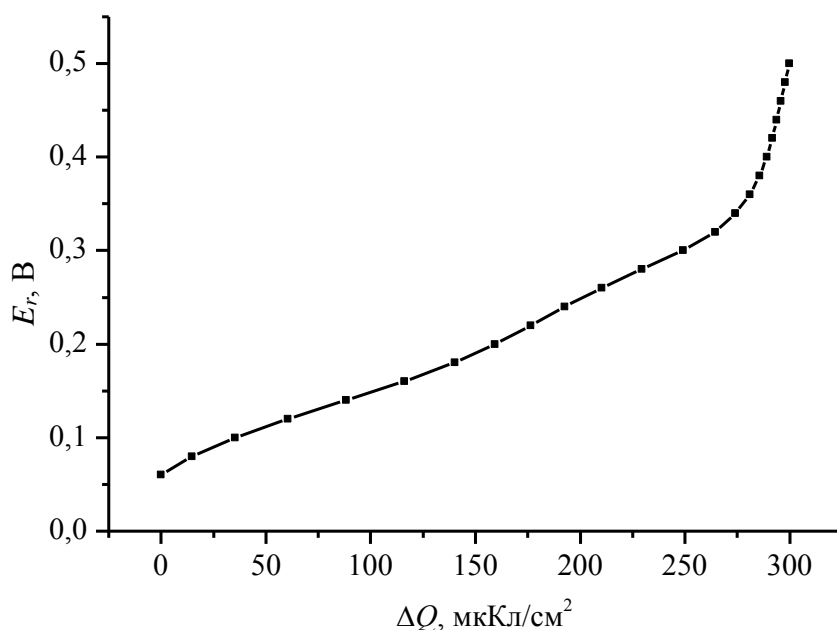


Рис. 4. Кривая заряжения, соответствующая данному участку потенциодинамической кривой

Расчеты, аналогичные приведенным в примере 1, можно провести, используя водородный участок катодной ветви потенциодинамической кривой. Для этого необходимо вычислить площадь (рис. 5), ограниченную снизу катодной ветвью потенциодинамической кривой ( $E_r < 0,4$  В), а сверху – горизонтальной прямой с током, равным току в двойнослойной области ( $0,4 < E_r < 0,45$  В). Линейная экстраполяция начального участка кривой заряжения на  $E_r = 0$  В соответствует учету площади заштрихованного участка на рис. 5 при  $E_r < 0,05$  В. Поскольку катодный ток – отрицательный, а количества электричества в расчетной таблице  $\Delta Q_i$ ,  $\Delta Q$  и  $\Delta Q_H$  желательно чтобы были положительными, то при расчете величину  $\Delta Q_i$  следует брать по модулю. В качестве тока заряжения двойного слоя  $I_{дэс}$  необходимо брать наименьшее значение катодного тока в области потенциалов заряжения двойного слоя ( $0,4 < E_r < 0,45$  В) катодной ветви потенциодинамической кривой.

На катодной ветви потенциодинамической кривой четко проявляется максимум тока в области потенциалов  $0,45 < E_r < 1,0$  В, соответствующий десорбции атомарного кислорода (рис. 5). Предполагая, что при поляризации до потенциала  $E_r = 1,5$  В атомарный кислород адсорбируется в виде монослоя, причем на один атом платины приходится один атом кислорода, по количеству электричества, затраченному на десорбцию кислорода  $\Delta Q_O^0$  (заштрихованная площадь в диапазоне потенциалов  $0,45 < E_r < 1,0$  В на рис. 5), можно рассчитать

истинную площадь поверхности электрода и фактор шероховатости по формуле (5). Поскольку при десорбции одного атома кислорода высвобождается два электрона и на  $1 \text{ см}^2$  поверхности поликристаллической платины содержится  $\sim 1,31 \cdot 10^{15}$  атомов платины, истинную площадь поверхности электрода можно найти из соотношения

$$S = \frac{\Delta Q_{\text{O}}^0}{2e \cdot 1,31 \cdot 10^{15}}, \quad (15)$$

где  $e$  – заряд электрона, равный  $1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл.

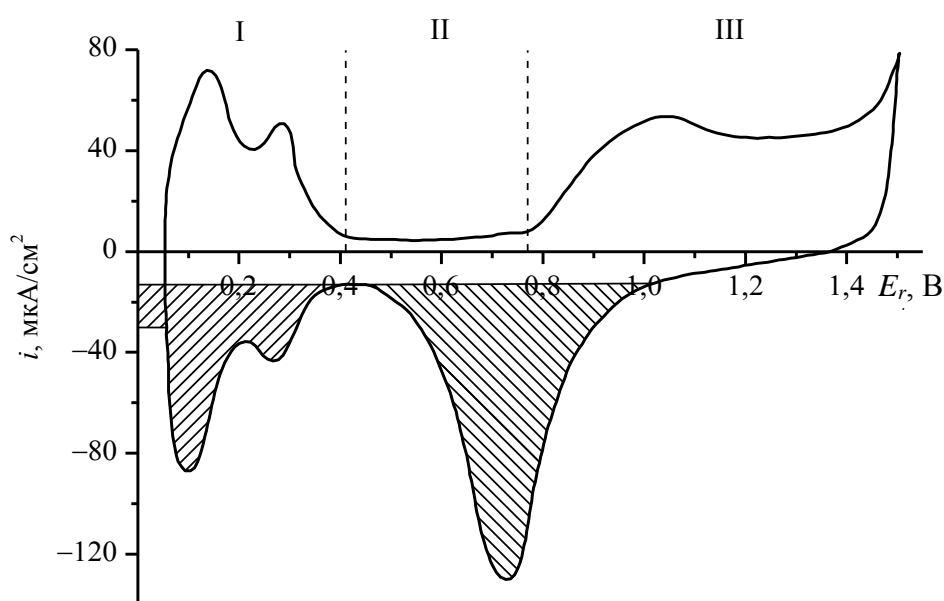


Рис. 5. Потенциодинамическая кривая поликристаллического платинового электрода в растворе  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  при  $50 \text{ мВ/с}$  (к расчету заряда адсорбции водорода и десорбции кислорода)

Если обозначить количество электричества, затраченное на десорбцию монослоя атомарного кислорода на  $1 \text{ см}^2$  истинной поверхности поликристаллической платины:

$$\begin{aligned} \Delta Q_{\text{O(Ртполи)}}^0 &= 2e \cdot 1,31 \cdot 10^{15} = 2 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 1,31 \cdot 10^{15} = \\ &= 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ Кл/см}^2 = 0,42 \text{ мКл/см}^3 = 420 \text{ мкКл/см}^2, \end{aligned} \quad (16)$$

то истинную поверхность поликристаллического платинового электрода можно определить также по формуле

$$S = \frac{\Delta Q_{\text{O}}^0}{\Delta Q_{\text{O(Ртполи)}}^0}. \quad (17)$$

Величину  $\Delta Q_0^0$  рассчитывают интегрированием участка катодной ветви потенциодинамической кривой в интервале потенциалов  $0,45 < E_r < 1,0$  В с учетом поправки на зарядение двойного слоя (рис. 5). Процедуру расчета можно провести аналогично примеру 1. В расчетную таблицу вместо величины  $\Delta Q_H$  следует включить величину  $\Delta Q_0$ , которая будет вычисляться точно также. При этом нет необходимости проводить линейную экстраполяцию на  $E_r = 0$  В. При расчете значения  $\Delta Q_i$  следует брать по модулю.

Ток заряжения двойного электрического слоя  $I_{дЭС}$  в рассматриваемом случае – наименьшее значение катодного тока в области потенциалов двойного слоя ( $0,4 < E_r < 0,45$  В) катодной ветви потенциодинамической кривой.

## **Основное оборудование для получения поляризационных характеристик**

Комплекс оборудования «потенциостат – программатор» предназначен для реализации различных методов исследования кинетики электрохимических реакций, как стационарных, так и нестационарных. Исследование любых электрохимических процессов, в частности процессов осаждения и растворения металлов, проведение электроанализа или характеристика коррозионной стойкости покрытий, требует использования основных электрохимических приборов – потенциостатов-гальваностатов.

В последнее время наряду с ранее выпускавшимися в СССР аналоговыми приборами – потенциостатами серии ПИ-50-1 – появились современные разработки электронных *потенциостатов*. Здесь следует отметить, прежде всего, российские потенциостаты серии РС, которые представляют собой измерительные комплексы, интегрированные с персональным компьютером и позволяющие проводить измерения в различных режимах. Потенциостаты серии РС имеют возможность задания потенциала или тока в стационарных и нестационарных режимах и регистрации стационарных и циклических вольтамперограмм, хроноамперограмм, хронопотенциограмм и проведения других электрохимических измерений. Программное обеспечение приборов включает управление измерениями на потенциостате-гальваностате, управление внешними устройствами, задание и редактирование программ – алгоритмов измерений, графическое представление и запись результатов

измерений в любом из режимов работ, первичный анализ данных в различных координатах (производная, интегрирование, логарифмическое представление), преобразования исходных файлов в формат, возможный для прочтения в других стандартных пакетах, процедуры сглаживания кривых, интерполяцию и суммирование (вычитание) кривых, автоматическое определение высот и площадей волн и пиков на циклических вольтамперограммах, аппроксимацию фоновых кривых линейной и полиномиальной зависимостью, статистическую обработку результатов измерений и т. д. Формат сохраняемых результатов измерений позволяет импортировать их в другие стандартные программные пакеты, такие как Excel, Origin, Grapher.

Принцип построения программ для электрохимических исследований для потенциостатов нового и старого поколения родственен. Рассмотрим основные этапы программирования на комплексе оборудования «потенциостат ПИ-50 – программатор ПР-8».

При помощи программатора исследователь задает необходимую функцию изменения параметра (потенциала электрода или токовой нагрузки на электрод). Изменение этого параметра будет представлено в виде изменения выходного напряжения программатора  $U$ , которое подается на разъем «вход» потенциостата (рис. 6).

В зависимости от выбранного режима работы потенциостата («гальваностат» или «потенциостат») это устройство преобразует входное напряжение в потенциал рабочего электрода относительно выбранного электрода сравнения  $E$  (режим «потенциостат») или в ток, протекающий через ячейку  $I$  (режим «гальваностат»). Если при помощи программатора задают токовые нагрузки на электрохимической ячейке, выходное напряжение программатора переводится в ток с коэффициентом, называемым «крутизна преобразования» (КП, мА/В, А/В):

$$I = \text{КП} \cdot U. \quad (18)$$

Величина КП подбирается нажатием соответствующей кнопки включения ячейки на панели потенциостата в области «управление».



Рис. 6. Лицевая панель потенциостата ПИ-50-1



Контроль параметров электролиза (и задаваемых параметров, и функций отклика) возможен по цифровому индикатору на лицевой панели потенциостата. Если же регистрация отклика вручную невозможна, следует воспользоваться регистрирующими устройствами. Их можно подсоединить к разъемам «регистрация I» и «регистрация  $\varphi$ » потенциостата. Одним из таких устройств является двухкоординатный потенциометр. Напряжение, подаваемое на вход  $X$  или на вход  $Y$  потенциометра, приводит к пропорциональному сдвигу каретки самописца от выбранного нулевого положения по соответствующей оси. Тогда при проведении, например, потенциодинамических исследований требуемая зависимость тока от потенциала будет изображаться на диаграммном бланке непосредственно в процессе поляризации.

**Программатор**, например ПР-8, служит для формирования ступенчато (рис. 7, *а*), линейно изменяющихся во времени напряжений (рис. 7, *б*), а также для комбинирования вышеперечисленных режимов (рис. 7, *в*).

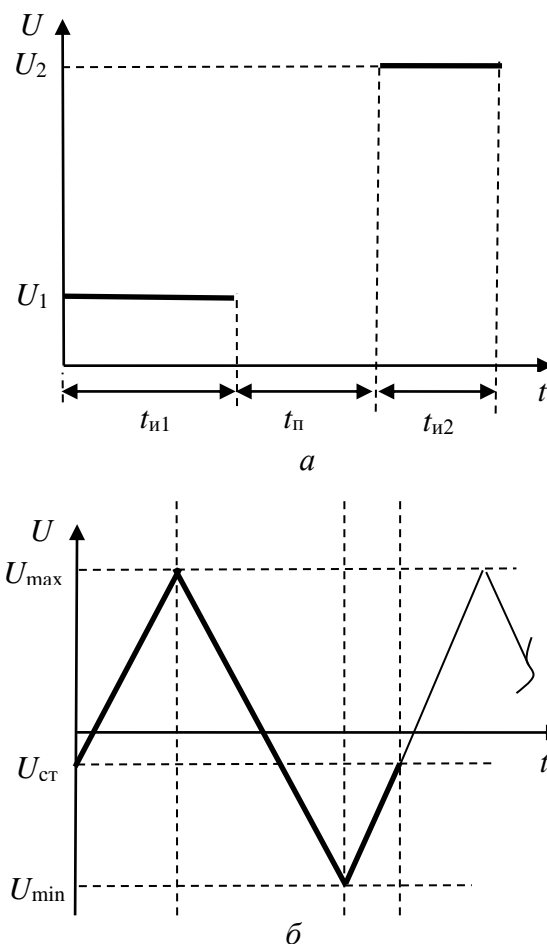


Рис. 7. Программы изменения напряжения (окончание см. на с. 26):  
*а* – ступенчатая; *б* – линейная

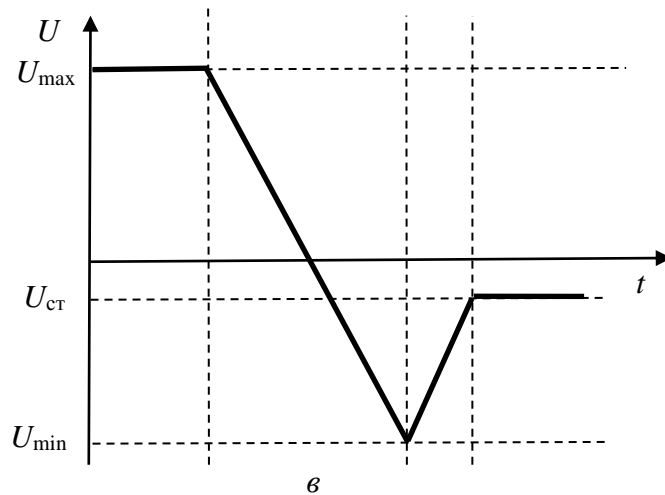


Рис. 7. Окончание (начало см. на с. 25):  
 $\epsilon$  – комбинированная

Органы управления лицевой панели программатора разбиты на 8 частей – шагов программы (рис. 8).

Шаги 1–4 предназначены для выполнения ступенчатых участков рабочей программы (СП), шаги 5–8 – линейных участков линейной программы (ЛП) (нажата кнопка «S/t»). Для шагов ЛП предусмотрен также режим с нулевой скоростью развертки – режим «t» (отжатое положение красной кнопки «S/t»). В этом режиме в течение заданного времени поддерживается значение напряжения, достигнутое в предыдущем шаге. При запуске программы кнопкой «Пуск» шаги выполняются последовательно, от 1-го к 8-му.



Рис. 8. Лицевая панель программатора ПР-8

При помощи органов управления шагов 1–4 задаются:

- напряжения шагов СП, мВ (четырёхразрядный десятичный переключатель « $U_{ш}$ , мВ»);
- полярность напряжения (задается кнопочным переключателем «+/-»; в нажатом положении «+»);
- длительность шага СП, с. Задается десятипозиционным галетным переключателем «t (s)» и трехкнопочным переключателем  $\times 1$ ,  $\times 2$ ,  $\times 5$ , который увеличивает длительность в соответствующее число раз.

Органы управления шагов 5–8 позволяют установить:

- 1) конечные напряжения шагов ЛП, мВ, и их полярность (аналогично СП). Начальные напряжения линейных участков программы – начальное напряжение  $U_n$  или напряжение, достигнутое при выполнении предыдущего шага программы;
- 2) режим шага ЛП «S/t» (развертка потенциала S – нажатое положение кнопки «S/t», нулевая скорость развертки – ее отжатое положение);
- 3) если шаг работает в режиме развертки потенциала (выходного напряжения), следует указать направление изменения этого напряжения (уменьшение « $\searrow$ », увеличение « $\swarrow$ »);
- 4) скорость развертки потенциала в режиме «S» или длительность шага в режиме «t» (галетный переключатель «S, V/s; t (s)» с трехкнопочным переключателем).

*В пределах одной программы первый и второй шаги СП и все шаги ЛП могут быть повторены независимо друг от друга (переключатели «Повтор»). Число повторов шагов СП задается на двухразрядном переключателе «СП» в соответствии с формулой  $n \times 10^m$ , где n меняется от 1 до 9, m – от 1 до 4. Такие повторы нужны при проведении импульсного электролиза, при снятии статических поляризационных кривых. Число повторов шагов ЛП задаются таким же двухразрядным переключателем «ЛП» в соответствии с той же формулой. Повторы шагов линейной программы необходимы для организации циклирования потенциала.*

*Число повторов для неработающих шагов желательно выставить на нуль, а для работающих это число должно быть подсчитано или качественно оценено.*

Вся программа может выполняться 1 раз, а может автоматически повторяться любое количество раз. Это определяется положением кнопки «Запуск» – 1 раз или N раз.

Четырёхкнопочный переключатель «Делитель» служит для уменьшения выходного напряжения, по сравнению с заданным на шаге, в 2, 5,

10 раз или снижения скорости развертки в соответствующее число раз. Это необходимо, если требуются выходные напряжения меньше 1 мВ или для уменьшения погрешности эксперимента.

Кнопка «Пуск» предназначена для запуска программы.

Кнопка «Сдвиг» позволяет перейти к выполнению следующего шага работающей программы до момента окончания предыдущего (или запускает программу).

Кнопка «Сброс» прерывает выполнение программы, выходное напряжение сбрасывается до  $U_n$ .

На панели прибора находится также цифровой индикатор «Шаг», который показывает, какой шаг программы в данный момент выполняется (при времени работы шага более 0,2 с). При работающей программе можно изменять параметры тех шагов, которые в данный момент не выполняются.

Индикатор «Ошибка» загорается, если в одной и той же рабочей программе ЛП задано недопустимое сочетание значений скорости развертки (длительности) шагов. Например,  $S_5 = 10^{-2}$ ,  $S_6 = 10^{-4}$ ,  $S_7 = 10^2$ . Следует помнить также, что установка  $S = 10^{-5}$  в любом из шагов ЛП не допускается, это значение возможно только при работе шага в режиме «t». Полный перечень ограничений можно найти в паспорте прибора ПР-8.

При составлении программы исследования для программатора важно помнить, что до запуска программы выходное напряжение программатора равно начальному напряжению  $U_n$ , устанавливаемому на 8-м шаге. Это позволяет избежать скачков тока и потенциала на электроде при подключении электрохимической ячейки.

При выполнении программы выходное напряжение программатора  $U$  равно алгебраической сумме напряжения, установленного на 8-м шаге программатора  $U_n$ , и напряжения выполняемого шага  $U_{ш}$ :

$$U = U_n + U_{ш}. \quad (19)$$

До запуска программы выходное напряжение равно  $U_n$ , и при включении электрохимической ячейки именно это напряжение будет рабочим для потенциостата. Поэтому для *гальваностатического режима следует обязательно проверить наличие нулевого напряжения на 8-м шаге*. Это важно, так как при включении ячейки, до запуска программы на программаторе, напряжение 8-го шага будет преобразовываться в токовую нагрузку на ячейке, т. е. сразу начнется нежелательный электролиз. Если случайное значение токовой нагрузки велико (например, на 8-м шаге «забыли» +1,2 В, т. е. ток составит 1,2 А при крутизне преобразования 1 А/В), может разрушиться электрод, изменится состав электролита и т. п.

Для *потенциостатического режима*, как правило, выставляют значение *стационарного электродного потенциала* из окна индикации параметров ячейки ( $\varphi$ ) на ПИ-50-1.1.

Для правильного составления программы поляризации электрода нужно совершить приблизительно такие действия:

- построить графическое изображение функции задаваемого параметра, найти число линейных или постоянных участков (определить число работающих шагов и их характер);

- определить перечисленные выше параметры шагов – участков программы;

- выбрать шаги, на которых будут реализовываться эти участки, ненужные шаги выключить ( $U_{ш} = 0,000$  В,  $t = 1 \cdot 10^{-5}$ , шаги 5–8 переводятся в режим «t»);

- задать параметры программы, установить нужное число повторов отдельных ее частей. Число повторов неработающих шагов – 0.

Правильность составления программы контролируется *без подключения ячейки* следующим образом: нажав кнопку «Пуск», следят за правильностью чередования шагов в окошке «Шаг». Далее правильность задания полярности, величины и направления развертки потенциала проверяют по окну индикации параметров на лицевой панели потенциостата при нажатой кнопке « $U_{вх}$ » в области «контроль, мВ (мА)».

## **Задания по программированию функции фактора возбуждения для реализации базовых методов исследования электрохимических систем на комплексе оборудования «потенциостат – программатор»**

Для каждого метода исследования электрохимической системы есть определенный набор *исходных параметров*, численные значения которых нужно определить экспериментально до начала исследования либо подобрать на основании литературных данных.

**Потенциостатический метод.** Суть метода заключается в ступенчатом (пошаговом) повышении поляризации электрода, с записью токовых нагрузок для каждого значения потенциала. Для проведения исследований нужно знать:

- 1) равновесный (стационарный) потенциал;
- 2) максимальное значение потенциала (или тока), при котором следует прекратить исследования;
- 3) шаг изменения потенциала или число экспериментальных точек в заданном диапазоне потенциалов.

**Гальваностатический метод.** Суть метода состоит в ступенчатом (пошаговом) повышении тока, протекающего через поверхность рабочего электрода, с записью соответствующих значений потенциала. Для проведения исследований необходимо знать:

- максимальное значение тока (или потенциала), при котором следует прекратить исследование;
- шаг изменения тока или число экспериментальных точек в заданном диапазоне токов.

Для **импульсных методов** исследования (хронопотенциометрии, хроноамперометрии) или импульсного электролиза важно знать:

- 1) величину тока (потенциала) импульса;
- 2) длительность импульса;
- 3) длительность паузы (перерывов между импульсами).

Для **потенциодинамического метода** в любых его вариациях необходимо знать следующие параметры исследований:

- равновесный (стационарный) потенциал рабочего электрода;
- максимальное значение электродного потенциала;
- минимальное значение электродного потенциала;
- скорость развертки потенциала;
- форму развертки потенциала;
- число циклов поляризации (в циклическом потенциодинамическом методе).

По форме развертки наиболее распространены линейный метод, метод с треугольной разверткой и циклически потенциодинамический с треугольной разверткой потенциала (циклическая хроновольтамперометрия). Однако есть и другие виды разверток – пилообразная, трапециевидная и др. При необходимости и такие виды развертки могут быть заданы при помощи программатора.

При составлении программы исследований, в которых задаваемым параметром (параметром возбуждения) является потенциал электрода, следует учитывать тип электрода сравнения, который применяется в данном исследовании или данной лабораторной установке. Чаще всего в лаборатории можно встретить насыщенные хлоридсеребряные электроды сравнения (х. с. э.) заводского изготовления. По-

тенциал такого электрода в насыщенном растворе хлорида калия при 298,2 К равен 0,2 В (в шкале стандартного водородного электрода, т. е. отн. с. в. э.), что следует учитывать при организации исследования. Применение солевых мостиков и промежуточных сосудов, заполненных рабочим электролитом, позволяет адаптировать хлоридсеребряные электроды к любым рабочим растворам.

В изложенных ниже примерах значения электродных потенциалов по умолчанию приведены именно в шкале хлоридсеребряного электрода сравнения.

## Примеры составления программ

**Пример 2.** Поляризовать электрод при потенциале, равном +0,3 В (отн. х. с. э.), в течение 200 с. Стационарный потенциал этого электрода составляет +0,9 В.

*Решение.* Построим графическое изображение временной функции задаваемого параметра. По условию задания необходимо поддерживать постоянным потенциал электрода, следовательно, временная функция  $E = f(t)$ . Потенциостат будет работать в режиме «потенциостат», а выходное напряжение программатора  $U_{\text{вых}}$  должно быть равно потенциалу рабочего электрода  $E$  относительно лабораторного электрода сравнения. На оси  $Y$  откладываем значения стационарного потенциала  $E_{\text{ст}} = +0,9$  В при  $t = 0$  и рабочего потенциала  $E = +0,3$  В. На оси  $X$  отмечаем необходимое время поляризации  $t = 200$  с (рис. 9).

На данной временной функции один участок, соответствующий ступенчатой программе, значит, для выполнения программы поляризации электрода потребуется только один шаг СП (например, первый), остальные семь должны быть выключены ( $U_{\text{ш}} = 0,000$  В,  $t = 1 \cdot 10^{-5}$ , шаги 5–8 переводятся в режим «t»).

Определим значения параметров начального шага 8 и рабочего шага СП1. Поскольку потенциостат работает в режиме потенциостатирования, напряжение 8-го шага программатора  $U_{\text{н}}$  задается равным стационарному потенциалу электрода:

$$U_{\text{н}} = +900 \text{ мВ},$$

т. е. в четырехразрядном десятичном переключателе выставляем значение «0900», полярность напряжения задается кнопочным переключателем «+/-» (в нажатом положении «+»).

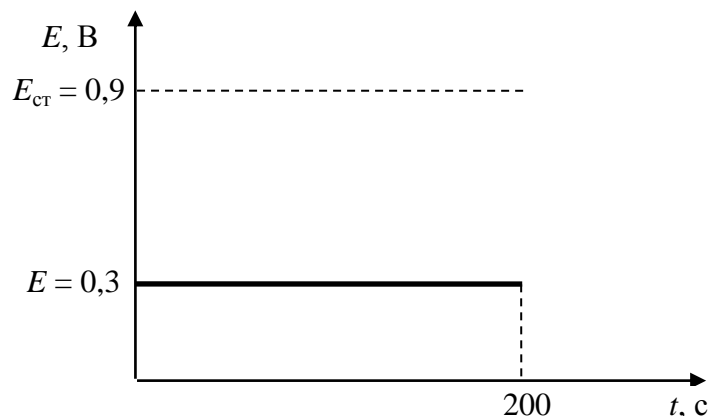


Рис. 9. Графическое изображение временной функции задаваемого параметра

Рассчитаем необходимые параметры рабочего шага программатора. При расчете напряжения шага  $U_{\text{ш}}$  (1) учитываем следующее: напряжение выполняемого шага  $U_{\text{ш}}$  равно алгебраической разности выходного напряжения программатора  $U_{\text{вых}}$  и напряжения, установленного на 8-м шаге программатора  $U_{\text{н}}$ :

$$U_{\text{ш}} = U_{\text{вых}} - U_{\text{н}}$$

Выходное напряжение программатора равно необходимому значению электродного потенциала, т. е.  $+0,3 \text{ В}$ , тогда шаговое напряжение составит:

$$U_1 = U_{\text{вых}} - U_{\text{н}} = 0,3 - 0,9 = -0,6 \text{ В},$$

т. е. в четырехразрядном десятичном переключателе выставляем значение «0600», полярность напряжения задается кнопочным переключателем « $+/-$ » (в отжатом положении « $-$ »). Отметим шаговое напряжение на графике (рис. 10).

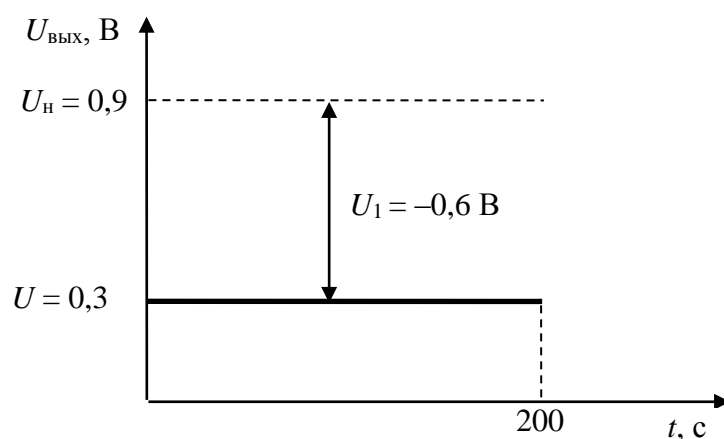


Рис. 10. Временная функция выходного напряжения с указанием значения напряжения шага СП1



Длительность шага СП, с, задается десятипозиционным галетным переключателем «t (s)» и трехкнопочным переключателем  $\times 1$ ,  $\times 2$ ,  $\times 5$ , который увеличивает длительность в соответствующее число раз.

Длительность шага для рассматриваемого случая 200 с, т. е.  $2 \cdot 10^2$ . Десятипозиционным переключателем выставляем  $10^2$ , кнопочным –  $\times 2$ . Число повторов шагов равно нулю, запуск программы – 1 раз.

**Пример 3.** Получить циклическую хроновольтамперограмму некоего электрода в диапазоне потенциалов термодинамической устойчивости воды; рН электролита равен 7. Электрод сравнения лабораторной установки – насыщенный хлоридсеребряный. Измеренный в лабораторных условиях стационарный потенциал электрода равен  $-0,1$  В. Необходимая скорость развертки потенциала составляет 50 мВ/с.

*Решение.* Построим графическое изображение временной функции задаваемого параметра. По условию задания в ходе исследований необходимо циклировать потенциал электрода, следовательно, временная функция  $E = f(t)$ . Потенциостат будет работать в режиме «потенциостат», а выходное напряжение программатора  $U_{\text{вых}}$  должно быть равно потенциалу рабочего электрода  $E$  относительно лабораторного электрода сравнения.

Рассчитаем численные значения границ диапазона циклирования электродного потенциала ( $E_{\text{min}}$ ,  $E_{\text{max}}$ ). По условию задания циклирование должно происходить в диапазоне потенциалов термодинамической устойчивости воды, т. е. от потенциала выделения водорода до потенциала выделения кислорода.

Потенциал водородного электрода, или  $E_{\text{min}}$ :

$$E_{\text{min}} = -0,059\text{pH} = -0,059 \cdot 7 = -0,413 \text{ В (отн. с. в. э.)}.$$

Относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода эта величина составит:

$$E_{\text{min}} = -0,413 - 0,2 = -0,613 \text{ В (отн. х. с. э.)}.$$

Здесь 0,2 В – потенциал хлоридсеребряного электрода сравнения в насыщенном растворе хлорида калия при 298,2 К.

Потенциал кислородного электрода, или  $E_{\text{max}}$ :

$$E_{\text{max}} = 1,23 - 0,059\text{pH} = 1,23 - 0,059 \cdot 7 = 0,817 \text{ В (отн. с. в. э.)}.$$

Относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода данная величина составит:

$$E_{\text{max}} = 0,817 - 0,2 = 0,617 \text{ В (отн. х. с. э.)}.$$

На оси  $Y$  откладываем стационарный потенциал  $E_{ст} = -0,1$  В при  $t = 0$ , минимальное ( $E_{min} = -0,613$  В) и максимальное ( $E_{max} = 0,617$  В) значения потенциала. В указанных границах потенциал должен изменяться линейно с оговоренной в задании скоростью развертки потенциала, т. е. вначале потенциал увеличивается от  $E_{ст}$  до  $E_{max}$ , затем снижается до  $E_{min}$ , затем вновь повышается до  $E_{ст}$ . На этом один цикл изменения потенциала заканчивается, далее следуют повторы такого же цикла (рис. 11).

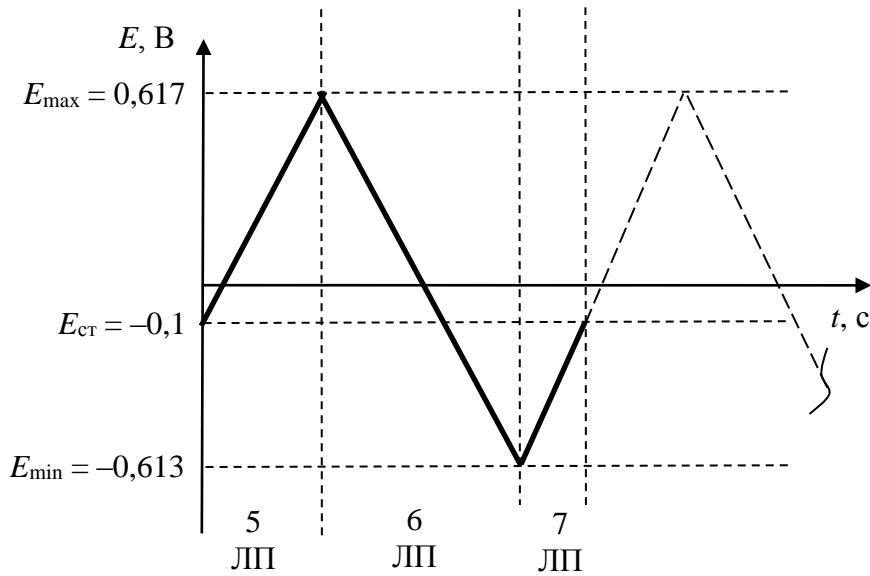


Рис. 11. Графическое изображение временной функции потенциала электрода

На данной временной функции можно выделить три участка линейного изменения потенциала, соответствующих линейной программе. Следовательно, для выполнения программы поляризации электрода потребуется три шага ЛП в режиме «s» (например, 5–7), остальные пять должны быть выключены ( $U_{ш} = 0,000$  В,  $t = 1 \cdot 10^{-5}$  с, шаг 8 переводится в режим «t»).

Определим значения параметров рабочих шагов ЛП5, ЛП6, ЛП7 и начального шага 8. Поскольку потенциостат работает в режиме потенциостатирования, напряжение 8-го шага программатора  $U_H$  задается равным стационарному потенциалу электрода:

$$U_H = -100 \text{ мВ},$$

т. е. в четырехразрядном десятичном переключателе выставляем значение «0100», полярность напряжения задается кнопчным переключателем «+/-» (в отжатом положении «->»).

Рассчитаем необходимые параметры рабочих шагов программатора. При расчете напряжения шага  $U_{ш}$  (5–7) учитываем следующее: напряжение выполняемого шага  $U_{ш}$  равно алгебраической разности выходного напряжения программатора  $U_{вых}$  и напряжения, установленного на 8-м шаге программатора  $U_{н}$ :

$$U_{ш} = U_{вых} - U_{н}.$$

Выходное напряжение программатора равно необходимому значению электродного потенциала. Для линейных шагов здесь задается конечное напряжение шага. Тогда выходное напряжение 5-го шага равно  $E_{max}$ , 6-го –  $E_{min}$ , 7-го –  $E_{ст}$ , т. е. +0,3 В. Шаговые напряжения составят:

$$\begin{aligned} U_5 &= U_{вых} - U_{н} = 0,617 - (-0,1) = 0,717 \text{ В}; \\ U_6 &= U_{вых} - U_{н} = -0,613 - (-0,1) = -0,513 \text{ В}; \\ U_7 &= U_{вых} - U_{н} = -0,1 - (-0,1) = 0,000 \text{ В}. \end{aligned}$$

Соответствующие значения выставляем на четырехразрядном десятичном переключателе (мВ), устанавливаем необходимую полярность кнопочным переключателем. Отмечаем шаговые напряжения и направление изменения потенциала на графике (рис. 12).

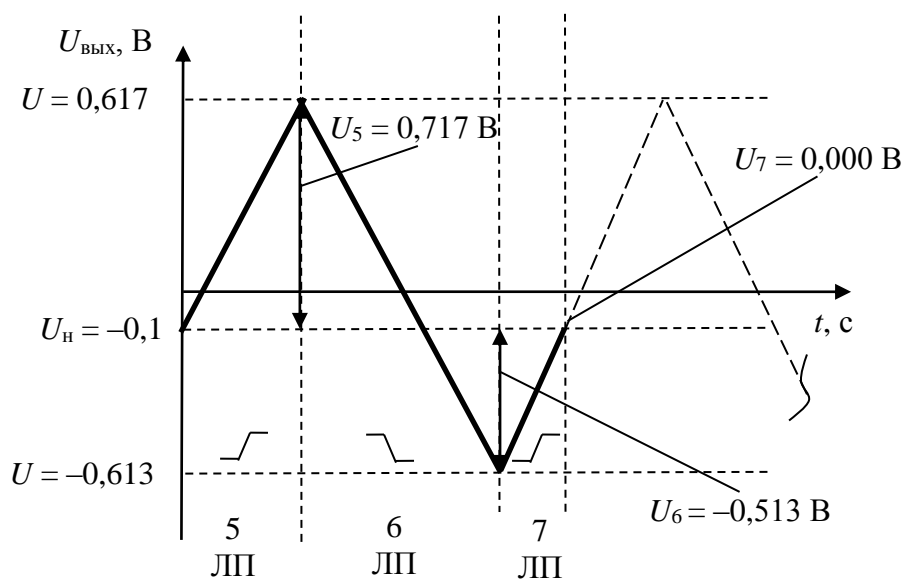


Рис. 12. Временная функция выходного напряжения с указанием шаговых напряжений

Скорость развертки потенциала для рассматриваемого случая 50 мВ/с, т. е.  $5 \cdot 10^{-2} \text{ В/с}$ . Десятипозиционным переключателем выставляем  $10^{-2}$ , кнопочным –  $\times 5$ .

Число повторов шагов СП равно нулю, для ЛП –  $5 \cdot 10^4$  раз, так как условия прекращения циклирования не оговорены. Возможно, кривая должна сниматься до воспроизводимости, т. е. число циклов заранее неизвестно. Запуск программы – 1 раз.

**Пример 4.** Получить анодную гальваностатическую поляризационную кривую с шагом изменения плотности тока  $\Delta i = 0,1 \text{ А/см}^2$ ; площадь исследуемого электрода  $S = 1 \text{ см}^2$ . На кривой должно быть 7 точек или потенциал не должен превышать потенциала начала выделения кислорода в данном электролите (рН = 2).

*Решение.* Построим графическое изображение временной функции задаваемого параметра. По условию задания следует поддерживать необходимую токовую нагрузку на электроде, следовательно, временная функция  $I = f(t)$ . Потенциостат будет работать в режиме «гальваностат», а выходное напряжение программатора  $U_{\text{вых}}$  должно быть пропорционально току  $I$ , протекающему через рабочую поверхность электрода:

$$U_{\text{вых}} = \frac{I}{\text{КП}}.$$

Рассчитаем шаг изменения токовых нагрузок на электроде, зная шаг изменения плотности тока, его полярность (анодная поляризация) и площадь электрода:

$$\Delta I = \Delta i S = 0,1 \text{ А/см}^2 \cdot 1 \text{ см}^2 = +0,1 \text{ А}.$$

Тогда токовые нагрузки будут равны:

$$\begin{aligned} I_1 &= 1\Delta I = +0,1 \text{ А}; \\ I_2 &= 2\Delta I = +0,2 \text{ А}; \\ I_3 &= 3\Delta I = +0,3 \text{ А и т. д.} \end{aligned}$$

На оси  $Y$  откладываем значения токовых нагрузок. Поскольку при снятии статических поляризационных кривых для каждого значения тока необходимо фиксировать установившееся значение потенциала, продолжительность пропускания тока заранее неизвестна, и на оси  $X$  необходимое время поляризации не отмечаем (рис. 13).

На данной временной функции много участков, соответствующих ступенчатой программе, с одинаковым смещением значения задаваемого параметра. В таких случаях рекомендовано работать с двумя шагами ступенчатой программы СП (например, первым и вторым), остальные шесть должны быть выключены ( $U_{\text{ш}} = 0,000 \text{ В}$ ,  $t = 1 \cdot 10^{-5}$ , шаги 5–8 переводятся в режим «t»).

Определим значения параметров рабочих шагов СП1, СП2 и начального шага 8. Поскольку потенциостат работает в режиме гальваностатирования, напряжение 8-го шага программатора  $U_H$  задается равным нулю:

$$U_H = 0 \text{ мВ},$$

т. е. в четырехразрядном десятичном переключателе выставляем значение «0000» при любой полярности.

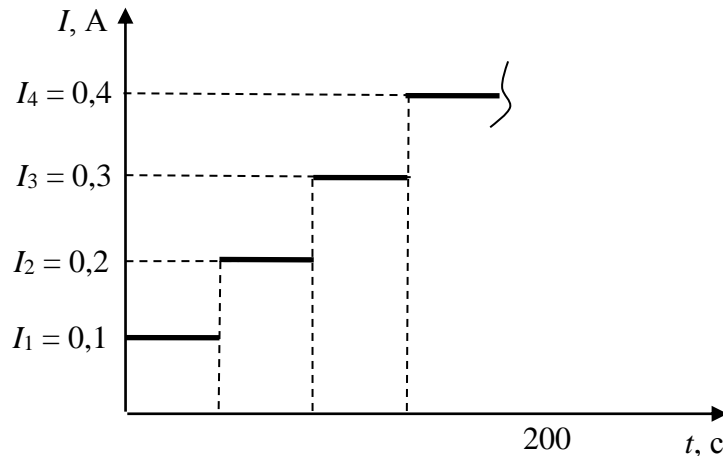


Рис. 13. Графическое изображение временной функции тока

Поскольку токовые нагрузки достаточно велики, в дальнейших расчетах принимаем крутизну преобразования КП, равной 1 А/В, и, соответственно, величину программируемого выходного напряжения программатора, численно равной необходимой силе тока:

$$U_{\text{вых}} = \frac{I}{\text{КП}} = I.$$

Рассчитаем необходимые параметры рабочих шагов программатора с учетом вышесказанного:

$$U_{\text{ш}} = U_{\text{вых}} - U_H = U_{\text{вых}} = I (\text{А});$$

$$U_1 = 0,1 \text{ В};$$

$$U_2 = 0,2 \text{ В},$$

т. е. в четырехразрядном десятичном переключателе выставляем значения «0100» и «0200» соответственно, полярность напряжения задается кнопочным переключателем «+/-» (в нажатом положении «+»). Длительность отработки шага устанавливаем на знак «бесконечность», а переход от 1-го шага ко 2-му будем осуществлять кнопкой

«Сдвиг» на панели программатора в тот момент, когда будет достигнуто и зафиксировано стационарное значение потенциала электрода.

Для получения точек 3, 4, 5 и др. во время выполнения шага 2 в окне неработающего шага 1 задаем следующее значение шагового напряжения  $U_3 = 300$  мВ. По окончании выполнения шага 2 после нажатия кнопки «Сдвиг» происходит переход к выполнению шага 1. В это время в окне шага 2 задаем следующее значение шагового напряжения  $U_4 = 400$  мВ, производим измерения. Описанную процедуру повторяем до достижения максимальной плотности тока (ток 0,7 А в данном задании) или до достижения оговоренного в условии значения измеряемой величины потенциала электрода – потенциала начала выделения кислорода:

$$E_{\max} = 1,23 - 0,059\rho\text{H} = 1,23 - 0,059 \cdot 2 = 1,112 \text{ В (отн. с. в. э.)} = \\ = 1,112 - 0,2 = 0,912 \text{ В (отн. х. с. э.),}$$

где 0,2 В – потенциал хлоридсеребряного электрода сравнения в насыщенном растворе хлорида калия.

Число повторов шагов СП равно  $2 \cdot 10^4$ , шагов ЛП – нуль. Запуск программы – 1 раз.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Используя данные табл. 4, рассчитать истинную площадь поверхности платины и фактор шероховатости поверхности электрода, если геометрическая площадь поверхности равна  $1,2 \text{ см}^2$ .

2. На основании данных табл. 4 построить изотерму адсорбции водорода ( $\theta - \lg p_{\text{H}_2}$ ) и вычислить фактор энергетической неоднородности поверхности электрода.

3. Используя данные табл. 4, построить кривую заряжения ( $E_r - \Delta Q$ ) водородного участка.

Таблица 4

**Значения потенциала и тока водородного участка анодной ветви потенциодинамической кривой, полученной на платиносодержащем электроде в растворе  $0,5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$  при скорости развертки потенциала  $100 \text{ мВ/с}$**

$E_r, \text{ В}$	$I, \text{ мкА}$	$E_r, \text{ В}$	$I, \text{ мкА}$	$E_r, \text{ В}$	$I, \text{ мкА}$
0,04	516	0,20	502	0,36	36
0,06	629	0,22	481	0,38	31
0,08	728	0,24	238	0,40	31
0,10	522	0,26	131	0,42	30
0,12	385	0,28	94	0,44	30
0,14	391	0,30	75	0,46	29
0,16	463	0,32	60	0,48	29
0,18	439	0,34	43		

4. На основании данных табл. 5 рассчитать истинную площадь поверхности платины и фактор шероховатости поверхности электрода, если геометрическая площадь поверхности равна  $0,8 \text{ см}^2$ .

Таблица 5

**Значения потенциала и тока водородного участка (см. рис. 5 на с. 22) катодной ветви потенциодинамической кривой, полученной на поликристаллической платине в растворе  $0,5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$  при скорости развертки потенциала  $50 \text{ мВ/с}$**

$E_r, \text{ В}$	$I, \text{ мкА}$	$E_r, \text{ В}$	$I, \text{ мкА}$	$E_r, \text{ В}$	$I, \text{ мкА}$
0,06	-43,7	0,20	-36,5	0,34	-19,4
0,08	-83,2	0,22	-35,8	0,36	-16,0
0,10	-87,0	0,24	-39,4	0,38	-14,3
0,12	-82,3	0,26	-43,0	0,40	-13,2
0,14	-66,6	0,28	-42,3	0,42	-13,0
0,16	-50,3	0,30	-36,1	0,44	-13,0
0,18	-41,0	0,32	-26,9		

5. Используя данные табл. 5 построить изотерму адсорбции водорода ( $\theta - \lg p_{\text{H}_2}$ ) и определить фактор энергетической неоднородности поверхности электрода.

6. На основании данных табл. 5 построить кривую заряжения ( $E_r - Q$ ) водородного участка.

7. Рассчитать истинную площадь поверхности поликристаллического платинового электрода по величине заряда десорбции кислорода (см. рис. 5 на с. 22). Для численного интегрирования использовать данные табл. 6.

8. Используя данные табл. 6, вычислить химическое количество адсорбированного кислорода на поверхности поликристаллического платинового электрода.

9. На основании данных табл. 6 построить катодную ветвь кривой заряжения ( $E_r - \Delta Q$ ) кислородного участка.

10. Определить коэффициент шероховатости поликристаллического платинового электрода по величине заряда десорбции кислорода (см. рис. 5 на с. 22). Для численного интегрирования использовать данные табл. 6. Геометрическая площадь поверхности равна  $0,3 \text{ см}^2$ .

Таблица 6

**Значения потенциала и тока участка катодной ветви потенциодинамической кривой, соответствующей десорбции кислорода на поликристаллической платине в растворе  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  при скорости развертки потенциала  $50 \text{ мВ/с}$**

$E_r, \text{ В}$	$I, \text{ мкА}$	$E_r, \text{ В}$	$I, \text{ мкА}$	$E_r, \text{ В}$	$I, \text{ мкА}$
0,40	-13,0	0,62	-58,4	0,84	-51,4
0,42	-13,0	0,64	-73,2	0,86	-42,4
0,44	-13,1	0,66	-92,4	0,88	-35,7
0,46	-13,5	0,68	-112,6	0,90	-29,8
0,48	-15,5	0,70	-124,2	0,92	-25,7
0,50	-18,5	0,72	-129,4	0,94	-21,5
0,52	-21,4	0,74	-129,0	0,96	-18,3
0,54	-25,1	0,76	-119,0	0,98	-15,9
0,56	-31,1	0,78	-95,9	1,00	-14,0
0,58	-38,2	0,80	-77,7	1,02	-12,5
0,60	-47,4	0,82	-63,6		

11. а) Задать шаговые параметры на ПР-8, соответствующие импульсному гальваностатическому методу исследования, если время импульса тока  $\tau_{\text{и}} = 0,05 \text{ с}$ , время паузы  $\tau_{\text{п}} = 0,1 \text{ с}$ , плотность тока в импульсе  $8 \text{ А/дм}^2$ , площадь рабочего электрода  $1 \text{ см}^2$ .



б) Получить потенциодинамическую кривую некоего электрода в интервале потенциалов  $-0,05 \dots +0,6$  В (отн. с. в. э.) со скоростью развертки  $100$  мВ/с. Стационарный электродный потенциал равен  $+0,1$  В. Электродом сравнения в лаборатории является насыщенный хлоридсеребряный электрод.

12. а) Получить поляризационную характеристику электрода гальваностатическим методом; максимальная допустимая токовая нагрузка для этого электрода  $I_{\max} = 400$  мА.

б) Получить потенциодинамическую поляризационную кривую электрода, изменяя потенциал от стационарного  $E_{\text{ст}} = 0,0$  В до потенциала, на  $100$  мВ превышающего потенциал начала выделения кислорода в данном электролите ( $\text{pH} = 1$ ). Скорость развертки потенциала  $10$  мВ/с. Электродом сравнения в лаборатории является насыщенный хлоридсеребряный электрод.

13. а) Получить потенциостатическую поляризационную кривую в диапазоне потенциалов от стационарного  $E_{\text{ст}} = +0,2$  В до потенциала начала выделения водорода ( $\text{pH} = 10$ , электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод). На кривой – не менее  $11$  точек.

б) Составить программу изменения выходного напряжения программатора, необходимую для получения потенциодинамической кривой поляризации электрода от  $E_{\text{ст}} = +0,3$  В до  $+2,3$  В, затем до  $-0,5$  В. Скорость развертки потенциала  $100$  мВ/с.

14. а) Составить программу для поляризации электрода катодными потенциостатическими импульсами в течение  $\sim 3$  мин, если стационарный электродный потенциал  $E_{\text{ст}} = +100$  мВ, потенциал в импульсе  $E_{\text{и}} = -400$  мВ (отн. с. в. э.), время импульса  $\tau_{\text{и}} = 0,5$  с, время паузы  $\tau_{\text{п}} = 2$  с.

б) Получить циклическую хроновольтамперограмму некоего электрода, если  $E_{\text{ст}} = +0,5$  В,  $E_{\max} = +1,4$  В,  $E_{\min} = -1,4$  В, скорость развертки потенциала  $50$  мВ/с.

15. а) Получить гальваностатическую катодную поляризационную кривую в интервале плотностей тока  $0-5$  А/дм<sup>2</sup>; площадь электрода  $4$  см<sup>2</sup>.

б) Получить циклическую хроновольтамперограмму электрода в интервале потенциалов от  $E_{\text{ст}} = -300$  мВ (отн. х. с. э.) до  $E_{\max} = +0,5$  В (отн. с. в. э.) со скоростью развертки потенциала  $100$  мВ/с.

16. а) Составить программу для получения хроновольтамперограммы электрода, если  $E_{\text{ст}} = +200$  мВ,  $E_{\max}$  на  $200$  мВ превышает потенциал начала выделения кислорода ( $\text{pH}$  электролита равен  $3$ ),  $E_{\min} = -0,8$  В (отн. с. в. э.). Скорость развертки потенциала  $100$  мВ/с.

б) Составить программу для получения хронопотенциограммы электрода при  $i_a = 3 \text{ А/дм}^2$ . Длительность поляризации  $\sim 3$  ч. Площадь поверхности электрода  $0,5 \text{ см}^2$ .

17. а) Составить программу для импульсной гальваностатической поляризации электрода, если плотность тока в импульсе  $10 \text{ А/дм}^2$ , длительность импульса  $\tau_{\text{и}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ с}$ , длительность паузы  $\tau_{\text{п}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ с}$ . Рабочая площадь электрода  $1 \text{ см}^2$ .

б) Циклировать потенциал от  $+0,3$  до  $+1,8 \text{ В}$ , если стационарный электродный потенциал  $+0,6 \text{ В}$ , скорость развертки потенциала  $100 \text{ мВ/с}$ .

18. а) Поляризовать электрод в течение  $\sim 10$  мин при катодной плотности тока  $i_{\text{к}} = 1 \text{ А/дм}^2$ , затем  $\sim 15$  мин при анодной плотности тока  $i_a = 2 \text{ А/дм}^2$ . Площадь электрода  $1 \text{ см}^2$ .

б) Получить анодную потенциодинамическую поляризационную кривую для электрода со стационарным электродным потенциалом  $E_{\text{ст}} = -0,3 \text{ В}$ . Скорость развертки  $10 \text{ мВ/с}$ , максимальная величина потенциала электрода должна на  $300 \text{ мВ}$  превышать потенциал начала выделения кислорода ( $\text{pH} = 1$ ).

19. а) Составить программу изменения выходного напряжения программатора, необходимую для поляризации электрода в течение  $\sim 4$  мин анодным током  $0,5 \text{ А}$ , затем катодным током  $100 \text{ мА}$  на протяжении  $\sim 20$  мин.

б) Получить потенциодинамическую кривую с треугольной разверткой потенциала, если стационарный электродный потенциал  $E_{\text{ст}} = +0,5 \text{ В}$ ,  $E_{\text{max}} = +1,5 \text{ В}$ ,  $E_{\text{min}} = -0,2 \text{ В}$ , скорость развертки потенциала  $50 \text{ мВ/с}$ .

20. а) Получить анодную потенциостатическую поляризационную кривую в диапазоне потенциалов от  $E_{\text{ст}} = +0,3 \text{ В}$  до  $E_{\text{max}} = +1,8 \text{ В}$  (отн. с. в. э.). Число точек на кривой – не менее 11. Электродом сравнения в лаборатории является насыщенный хлоридсеребряный электрод.

б) Поляризовать электрод потенциалом, меняющимся линейно от  $E_{\text{ст}} = -0,3 \text{ В}$  до  $E_{\text{max}} = -1,8 \text{ В}$  (отн. х. с. э.) со скоростью развертки  $5 \text{ мВ/с}$ .

21. Требования к чистоте используемых реактивов, растворителей, электродов, посуды и газов при исследовании электрохимических систем.

22. Основные методы очистки воды: дистилляция, ионный обмен, электродиализ, обратный осмос. Принципы методов, преимущества и недостатки.

23. Адсорбционный метод (БЭТ) определения истинной поверхности материалов.

24. Электрохимические методы определения истинной поверхности электродов: отношение емкостей и зависимость Парсонса – Цобеля.
25. Электрохимические методы определения истинной поверхности электродов: адсорбция водорода, кислорода и осаждение атомов металлов.
26. Электрохимические методы определения истинной поверхности электродов: отрицательная адсорбция, емкость ионного обмена, адсорбция пробных молекул из раствора.
27. Трехэлектродные ячейки для исследования электрохимических систем: электроды, омическое падение потенциала, капилляры Лuggина.
28. Электроды сравнения: водородный, каломельные, хлорсеребряный, оксидно-ртутный.
29. Тонкослойные электрохимические ячейки.
30. Микроэлектроды: особенности, применение.
31. Электрические измерения и электроизмерительные приборы: классификация, меры, эталоны, характеристики.
32. Магнитоэлектрические, электромагнитные и электродинамические приборы: схема, принцип действия, достоинства и недостатки, применение.
33. Методы измерения тока и напряжения.
34. Методы измерения сопротивлений.
35. Операционный усилитель как один из основных элементов цифровых измерительных приборов.
36. Базовые схемные блоки на основе операционных усилителей: инвертирующий усилитель, неинвертирующий усилитель, повторитель напряжения, инструментальный (измерительный) усилитель, преобразователь ток-напряжение.
37. Базовые схемные блоки на основе операционных усилителей: сумматор, интегратор, дифференциатор, стабилизатор напряжения.
38. Базовые схемы и принцип работы потенциостата.
39. Основные принципы преобразования сигналов в цифровой код. Виды цифровых кодов.
40. Аналого-цифровые преобразователи как один из основных элементов цифровых измерительных приборов: классификация, важнейшие характеристики.
41. Электрокапиллярный метод изучения строения двойного электрического слоя на ртути.
42. Совершенно поляризуемые электроды: адсорбционные явления на металлах группы платины.

43. Общая характеристика стадии диффузионного массопереноса электрохимического процесса.

44. Общая характеристика стадии разряда-ионизации электрохимического процесса.

45. Основные закономерности конвективной диффузии в электрохимических процессах.

46. Основные закономерности полярографии. Уравнение Ильковича. Уравнение обратимой полярографической волны Гейровского.

47. Хроноамперометрия обратимого процесса. Уравнение Коттреля.

48. Хронопотенциометрия обратимого процесса. Уравнение Санда и Караоглава.

49. Хроновольтамперометрия обратимого процесса. Уравнение Рендлса – Шевчика.

50. Особенности конструкции и применение вращающегося дискового электрода.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Матыс, В. Г. Приборы и методы исследования электрохимических систем: конспект лекций по одноименному курсу для студентов специальности 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств» / В. Г. Матыс, О. А. Слесаренко. – Минск: БГТУ, 2010. – 47 с.
2. Практикум по электрохимии: учеб. пособие / Б. Б. Дамаскин [и др.]; под ред. Б. Б. Дамаскина. – М.: Высш. шк., 1991. – 288 с.
3. Дамаскин, Б. Б. Электрохимия: учебник для вузов / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. – М.: Химия, 2006. – 624 с.
4. Дамаскин, Б. Б. Введение в электрохимическую кинетику / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий. – М.: Высш. шк., 1983. – 412 с.
5. Галюс, З. Теоретические основы электрохимического анализа / З. Галюс. – М.: Мир, 1974. – 552 с.
6. Плэмбек, Дж. Электрохимические методы анализа. Основы теории и применение / Дж. Плэмбек. – М.: Мир, 1985. – 320 с.
7. Методы измерения в электрохимии. В 2 т. Т. 2 / под ред. Э. Егера, А. Залкинда. – М.: Мир, 1971. – 585 с.
8. Плесков, Ю. В. Вращающийся дисковый электрод / Ю. В. Плесков, В. Ю. Филиновский. – М.: Наука, 1972. – 344 с.
9. Трасатти, С. Измерения истинной площади поверхности в электрохимии / С. Трасатти, О. А. Петрий // Электрохимия. – 1993. – Т. 29, № 4. – С. 557–574.
10. Тюрин, Р. С. Тонкослойная электрохимия / Р. С. Тюрин, Ю. С. Ляликов, С. И. Жданов // Успехи химии. – 1972. – Т. ХLI, вып. 12. – С. 2272–2299.
11. Ротинян, А. Л. Теоретическая электрохимия / А. Л. Ротинян, К. И. Тихонов, И. А. Шошина. – М.: Высш. шк., 1984. – 519 с.
12. Сухотин, А. М. Справочник по электрохимии / А. М. Сухотин. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
13. Мейзда, Ф. Электронные измерительные приборы и методы измерений / Ф. Мейзда. – М.: Мир, 1990. – 535 с.
14. Сопряжение датчиков и устройств ввода данных с компьютерами IBM PC / под ред. У. Томпкинса и Дж. Уэбстера. – М.: Мир, 1992. – 592 с.
15. Графов, Б. М. Электрохимические цепи переменного тока / Б. М. Графов, Е. А. Укше. – М.: Наука, 1973. – 128 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
Программа дисциплины .....	4
Методические указания.....	9
Контрольные задания.....	40
Литература .....	45

# ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Составители: **Матыс** Владимир Генрихович  
**Слесаренко** Ольга Александровна

Редактор *Е. С. Ватеичкина*  
Компьютерная верстка *Я. Ч. Болбот*  
Корректор *Е. С. Ватеичкина*

Издатель:  
УО «Белорусский государственный технологический университет».  
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.  
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.