



Пример использования ANS13-Potentiostat Cell Connection Types in Voltammetry

Схемы подключения электрохимических ячеек в вольтамперометрических методах

2024

www.smart-stat.ru

Уважаемый Коллега! Этот пример использования является одним из разделов книги «Оборудование для электрохимических исследований, практическое руководство» Астафьева Е.А.. Эта книга распространяется только в бумажном виде. Если вы заинтересовались ею, пожалуйста обратитесь в службу поддержки компании SmartStat на сайте www.smart-stat.ru или www.potentiostat.ru.

Напомним, что современный потенциостат имеет 4 основных измерительных разъема (провода) для подключения электрохимической ячейки, и дополнительный пятый – заземление, используемый для подключения экрана. В зависимости от того, как будут подключены 4 измерительных провода, будет получена одна из трех конструкций электрохимических ячеек. 2 потенциальных входа Ref и Comp служат для измерения между ними разности потенциалов. Ток через эти электроды пренебрежимо мал (составляет доли - единицы пА) по сравнению с рабочим током электрохимической ячейки. Два токовых выхода потенциостата Work и Counter служат для пропускания и измерения рабочего тока через электрохимическую ячейку. Среди некоторых упрощенных (но не всегда недорогих) коммерческих потенциостатов существуют также модели, не предназначенные для работы с 4-электродными ячейками, тк как в них отсутствует второй потенциальный вход Comp, а четвертым проводом такого потенциостата считают заземляющий. Все потенциостаты SmartStat в такой терминологии имеют по 5 электродов, так как обязательно содержат второй потенциальный вход Comp в дополнение к традиционному Ref (его название происходит от английского Reference – опорный, эталонный электрод).

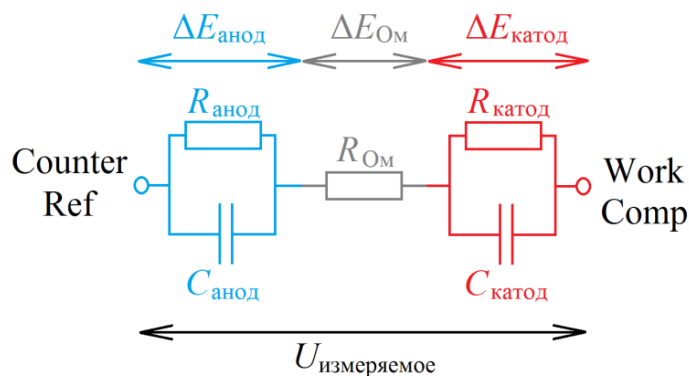


Рис. 1. Схематическое изображение эквивалентной схемы электрохимической системы из двух токовых электродов и электролита (схема двухэлектродной ячейки).

Простейшая электрохимическая ячейка состоит из двух границ и электролита между ними. Схематически ее можно представить, как показано на рис. 1. В этом разделе мы будем придерживаться той идеи, что через рассматриваемую ячейку в общем случае может протекать как емкостной ток, идущий на схеме рис. 1 через двойнослойную емкость $C_{\text{электрода}}$, а также фарадеевский ток, текущий через сопротивление переноса заряда $R_{\text{электрода}}$, а также, что в системе присутствует омическое сопротивление $R_{\text{Ом}}$. Транспортные явления, связанные с процессами диффузии, для простоты не рассматриваются. В общем случае ячейка несимметричная, то есть

указанные сопротивления и емкости отвечают возможно различным электродным процессам и свойствам границ.

Если начать прикладывать некоторый ток к электрохимической ячейке, изображенной в виде эквивалентной схемы на рис. 1, то напряжение на всей ячейке между ее токовыми электродами $U_{\text{полное}}$ разделится на три составляющие – поляризацию анода, поляризацию катода, а также на падение потенциала на омическом сопротивлении, или еще его называют (когда электронным сопротивлением электродов можно пренебречь) – объемное сопротивление электролита (как и показано на рис. 1). Измерить представляется возможным разницу потенциалов только между двумя имеющимися электродами, то есть $U_{\text{полное}}$ не разделяя, какая часть падения потенциала пришлась на какую составляющую ячейки. То есть в рассматриваемой ячейке невозможно выделить поляризацию каждого из электродов (падение потенциала на каждом из электродных импедансов $R_{\text{анод}}$ или $R_{\text{катод}}$). Такие измерения проводятся, например, когда снимается вольтамперная или разрядная характеристика химического источника тока. В этом случае интерес представляют параметры всего тестируемого электрохимического устройства. При этом не требуется знать то, какая часть общего падения напряжения пришлась на какую из его составляющих.

Также такие измерения проводят и в тех случаях, когда интерес представляют свойства электролита, а падения потенциалов на границах электрод-электролит (на $R_{\text{анод}}$ и $R_{\text{катод}}$) оказываются пренебрежимо малы. Такие ситуации имеют место, например, в твердотельных ячейках, при измерении проводимостей твердых электролитов. Но правда, при этом чаще используют метод электрохимического импеданса.

Такое подключение электрохимической ячейки, как на рис.1, называется **двухэлектродной схемой**. В ней каждый потенциальный вход потенциостата (Ref и Comp) подключается на соответствующий ему электрод ячейки (с подключенными к ним токовыми выходами потенциостата Counter и Work). Прибор измеряет полную разность потенциалов на всей ячейке. Вольтамперметрические измерения с такой ячейкой проводить с целью изучения электродных процессов, большого интереса не представляет, так как невозможно выделить поляризацию какого либо из электродов. Исключение составляют ситуации, когда падение потенциала на одном из электродов оказывается очень мало (на первом электроде с малым импедансом), и измеряемое напряжение $U_{\text{полное}}$ оказывается практически полностью равно падению потенциала на одной из границ (на втором электроде). Такая ситуация реализуется в некоторых химических источниках тока, например в водородо-воздушных топливных элементах и некоторых первичных элементах. Также, чтобы один электрод поляризовался меньше другого, можно сделать его более крупным (большей площади из-за которой его импеданс, а значит и падение потенциала на нем будут снижены) и расположить вокруг второго электрода малой площади. Примерами таких конструкций являются кольцевые ячейки с точечным (например, сферическим) рабочим (изучаемым) электродом по центру (а кольцевой второй электрод расположен вокруг в качестве вспомогательного). Но все же для исследования свойств одной из границ используют трехэлектродную схему.

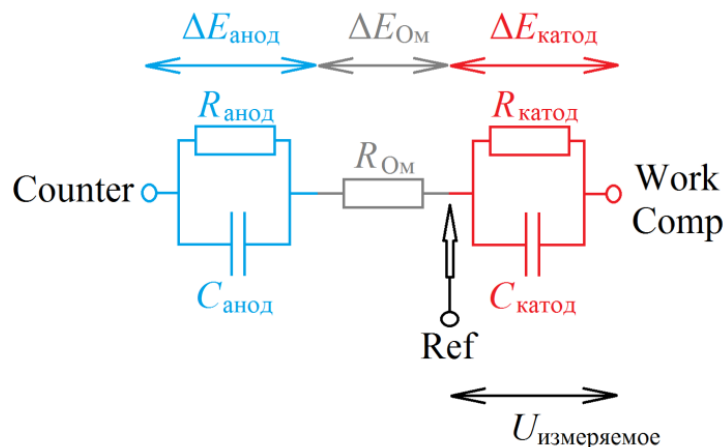


Рис. 2. Схема трехэлектродной электрохимической ячейки (с электродом сравнения).

Трехэлектродная ячейка получается из двухэлектродной путем введения одного электрода сравнения. Электрод сравнения это отдельное устройство, в котором имеется специальный электродный материал, находящийся в контакте с электролитом определенного состава. На получающейся в электроде сравнения границе поддерживается постоянное электродное равновесие со стабильным равновесным потенциалом. Электрод сравнения имеет возможность электрического контакта с другими, чаще жидкими электролитами через специальный узел, называемый электролитическим ключом (или мостиком), который исключает механическое смешивание внутреннего электролита электрода сравнения с рабочим электролитом электрохимической ячейки. Так как в цепи электрода сравнения практически не течет ток, то поляризация электрода сравнения отсутствует и на нем поддерживается потенциал, максимально близкий к равновесному, который можно рассчитать по уравнению Нернста зная химический состав и концентрации используемых в нем реагентов.

К электроду сравнения в трехэлектродной ячейке подключается референсный потенциальный вход потенциостата Ref. Второй потенциальный вход потенциостата Comp подключается к тому токовому электроду ячейки, который считается рабочим, то есть свойства границы электрод-электролит которого изучаются. К этому (рабочему) электроду подключается токовый выход потенциостата Work (от английского Работа, Рабочий (как прилагательное)). Провод Comp (его название исторически происходит от английского Compensation) служит в этой схеме для компенсации падения паразитного потенциала на сопротивлении провода Work и на всех его контактах, что становится актуальным при токах уже 100-200 мА. Так как потенциостат измеряет разницу потенциалов между входами Ref и Comp, то она оказывается соответствующей поляризации одного из электродов ($\Delta E_{\text{катод}}$ на рис. 2). Второй токовый электрод называется при этом вспомогательным и к нему подключается только токовый выход Counter потенциостата.

По своей конструкции трехэлектродные ячейки устроены так, чтобы электрод сравнения был расположен как можно ближе к рабочему электроду для максимального исключения сопротивления электролита. Часть же его все равно остается между точкой введения электрода сравнения (капилляра Лuggина в жидкостной ячейке) и рабочим электродом, и она называется омическим

сопротивлением. Падение потенциала на нем искажает измеряемый потенциал и в некоторых случаях может внести заметные погрешности в регистрируемые параметры исследуемого электродного процесса, например в значения перенапряжения, или в параметры коррозионных процессов из-за искажений линейных участков в тафелевских координатах. Чаще всего трехэлектродная схема используется в классической жидкостной электрохимии, где в основном исследуются процессы на рабочем электроде. В твердотельной электрохимии одним из основных методов исследований является метод электрохимического импеданса, а трехэлектродные ячейки применяются реже, чем в жидкостной, из-за сложностей связанных с конструированием хорошего электрода сравнения.

Также бывают ситуации, когда требуется исследовать электропроводящие свойства электролита. В этом случае в ячейку вводится еще один электрод сравнения и получается **четырёхэлектродная ячейка**. Потенциальные входы потенциостата подключаются к электродам сравнения для регистрации разницы потенциалов между ними. При этом из рассмотрения оказываются исключенными поляризации обоих токовых электродов. Свойства хорошо проводящих электролитов можно исследовать только в такой ячейке. Чаще всего эта схема применяется при исследовании твердых электролитов и расплавов (например, их проводимости, чтобы исключить падение потенциала на электродах или токоподводах, причем как при очень высоких, так и наоборот при очень низких сопротивлениях).

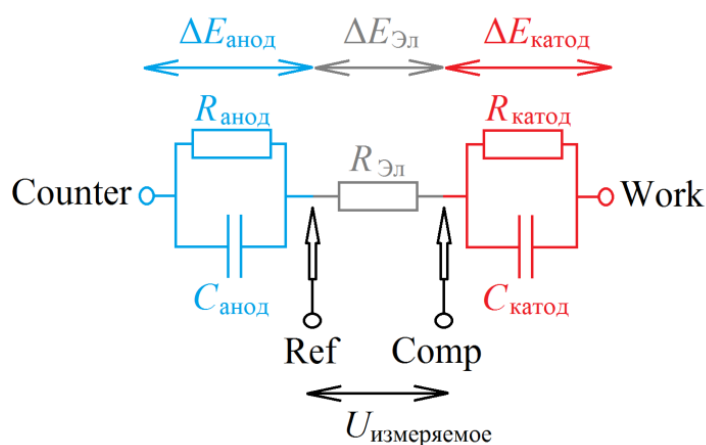


Рис. 3. Схема четырехэлектродной электрохимической ячейки (с двумя электродами сравнения).

Резюмируя, можно сказать, что в электрохимических ячейках используются три типа электродов:

- Рабочий электрод – токовый электрод на котором происходит изучаемый (целевой) процесс электролиза, электроосаждения, коррозии, электрокаталитический, интеркаляционный или иной процесс, поляризация (или импеданс) которого измеряется.
- Индикаторный электрод – разновидность легко-поляризуемого рабочего электрода, потенциал которого обратимо зависит от активности (концентрации) определенного иона в растворе в соответствии с уравнением Нернста. На нем происходит реакция окисления-восстановления с

участием этих ионов. Индикаторные электроды используются как в аналитических целях (при определении концентраций различных веществ по значениям потенциала разомкнутой цепи или по характеристикам поляризационных кривых), так и для обнаружения и количественной характеристики различных явлений и процессов (в качестве электрохимических датчиков или преобразователей сигналов). От индикаторных электродов требуется воспроизводимость, стабильность и определенная химическая устойчивость. Выступает в роли рабочего электрода.

- Электрод сравнения (референсный электрод) – неполяризуемый потенциальный электрод, используемый в качестве эталона, относительно которого измеряется потенциал. Он имеет стабильное и воспроизводимое значение потенциала, имеющее минимальную зависимость от внешних условий. Также он является точкой ввода сигнала обратной связи в потенциостат, поэтому от его качества и состояния зависит аккуратность и качество регистрации вольтамперных данных.
- Вспомогательный электрод (поляризующий электрод, противоэлектрод) – второй токовый электрод в электрохимической ячейке, служащий для пропускания через нее электрического тока, с целью поляризации рабочего электрода.

Также можно выделить следующие особенности некоторых ячеек (в плане их симметрии):

- Двухэлектродная ячейка, если она симметрична, имеет два одинаковых рабочих (токовых) электрода.
- Если она несимметрична, то обычно с целью того, чтобы минимизировать (маскировать) поляризацию одного из электродов, чтобы регистрировать поляризацию второго. Это достигается химически или увеличением его площади. Она имеет вспомогательный и рабочий электроды. Вспомогательный электрод при этом также выполняет функции электрода сравнения.
- Трехэлектродная ячейка имеет в своем составе все три вида электродов и является несимметричной.
- Четырехэлектродная ячейка содержит два вспомогательных электрода и два электрода сравнения. Обычно она предназначена для измерения проводимости и поэтому имеет симметричную конструкцию.
- Ячейка для потенциометрических (бестоковых) измерений имеет два разных потенциальных электрода – сравнения и индикаторный (потенциал которого зависит от состава анализируемого раствора, точнее от концентрации или активности определяемых ионов). Токовых электродов в ней нет. Однако, для корректной работы потенциостата недостаточно подключить только потенциальные входы Ref и Comp. К последнему обязательно должен быть подключен токовый выход Work, чтобы задать потенциостату точку отсчета нулевого потенциала. Без этого измерение провести не удастся. Ток же в ячейке протекать не будет, так как не подключен вспомогательный электрод.

Высокоточное оборудование для электрохимических исследований

SmartStat®

Изготовитель: Electrochemical Instruments

Россия, Московская область, г. Черноголовка

Телефон: 8(495)720-31-57

Адрес тех. поддержки: potentiostat@mail.ru

www.smart-stat.ru