

УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА СИНУСОИДАЛЬНОМ ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

А.Б. Килимник, Е.Ю. Никифорова

Кафедра «Химия», ГОУ ВПО «ТГТУ»;
chemistry@nnn.tstu.ru

Ключевые слова и фразы: генератор низкочастотных сигналов; компьютер; модуль «АЦП-ЦАП 16/16 Sigma USB»; переменный ток; потенциостат EP-22; электрод сравнения; электродный процесс.

Аннотация: На базе генератора низкочастотных сигналов ГЗ-118, потенциостата EP-22, модуля «АЦП-ЦАП 16/16 Sigma USB» и персонального компьютера разработана установка для изучения механизма электродных процессов на металлических электродах на синусоидальном переменном токе различной частоты. Показано, что при подаче сигналов от поляризирующей установки и от потенциостата EP-22 на входы 1 и 2 модуля «АЦП-ЦАП 16/16 Sigma USB» в режиме «осциллограф – X, Y » в память компьютера одновременно записываются в цифровом виде значения времени t , электродного потенциала E и электрического тока I , протекающего через измерительную ячейку. Полученные значения использованы для построения с помощью программы Microsoft Excel необходимых для исследования электродного процесса графиков зависимостей $I - E$, $E - t$ и $I - t$.

Введение

В литературе [1, 2] имеются сведения о применении осциллографического метода для аналитических целей и изучения механизма электродных реакций на твердых микроэлектродах. В работе [1] описана схема для съемки осциллограмм катодных процессов в координатах $E - t$, $dE/dt - t$ или $dE/dt - E$. Авторами предложено использовать электронный осциллограф ЭО-7 для получения осциллограмм с ручным копированием кривых с экрана осциллографа. Отличительной особенностью другой установки [2] является использование цифровой камеры Nikon и переключателей, позволяющих изменять направление поляризации исследуемого электрода (анодная или катодная) и осуществлять различные режимы измерения. Однако обе схемы имеют недостаточную точность переноса осциллограмм на бумажный или электронный носитель (в первом случае неточность связана с трудностью копирования кривой на кальку с экрана осциллографа, а во втором – сложностью юстировки цифровой камеры и экрана осциллографа). В работе [3] описана установка для осциллографических исследований на переменном токе. Недостатком этой схемы является получение искомых зависимостей с применением двухэлектродной электрохимической ячейки. Практический интерес представляет собой возможность получения зависимостей $I - E$, $E - t$ и $I - t$ в трехэлектродной ячейке относительно потенциала электрода сравнения.

Целью данной работы было разработать установку для изучения механизма электродных процессов на твердых электродах на базе генератора низкочастотных сигналов ГЗ-118, потенциостата EP-22, модуля «АЦП-ЦАП 16/16 Sigma USB» и персонального компьютера, лишенную указанных выше недостатков.

Экспериментальная часть

Анализ технических характеристик модуля «АЦП-ЦАП 16/16 Sigma USB» и потенциостата EP-22 позволил нам предложить схему установки, показанную на рис. 1. Ее особенностью является использование потенциостата EP-22, согласующего разделительного трансформатора и модуля «АЦП-ЦАП 16/16 Sigma USB» в комплекте с персональным компьютером.

Как нами установлено, необходимость в согласующем разделительном трансформаторе обусловлена тем, что выходы генератора низкочастотных сигналов, потенциостата EP-22 и модуля «АЦП-ЦАП 16/16 Sigma USB» имеют заземленные выходные и входные контакты. В отсутствие разделительного трансформатора резистор R_1 замыкается накоротко, что приводит к невозможности регистрации тока, протекающего через измерительную ячейку. Использование потенциостата в режиме измерения стационарного потенциала вызвано тем, что для замера электродного потенциала необходим прибор с высоким входным сопротивлением. Потенциостат EP-22 отвечает этому требованию. В качестве электрода сравнения применен хлоридсеребряный электрод ($\text{Ag}|\text{AgCl}| \text{насыщ. KCl}$).

Работоспособность предложенной нами установки (рис. 2) была проверена в исследованиях электрохимического поведения никелевого электрода в щелочной среде. Опыты проводились по известной методике [3] с использованием трехэлектродной электрохимической ячейки. Рабочий электрод имел площадь поверхности $3,14 \text{ мм}^2$, а вспомогательный платиновый – 16 мм^2 . В работе применен химически чистый гидроксид натрия. Потенциалы приведены по стандартной водородной шкале.

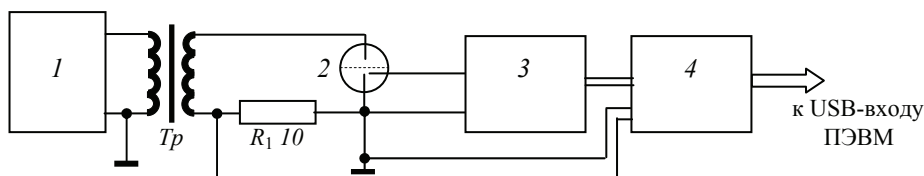


Рис. 1. Схема установки для получения циклических вольтамперных кривых на синусоидальном переменном токе с измерителем электродного потенциала: 1 – генератор низкочастотный ГЗ-118; 2 – электрохимическая ячейка с электродом сравнения и разделенными отсеками; 3 – потенциостат EP-22; 4 – модуль «АЦП-ЦАП 16/16 Sigma USB»

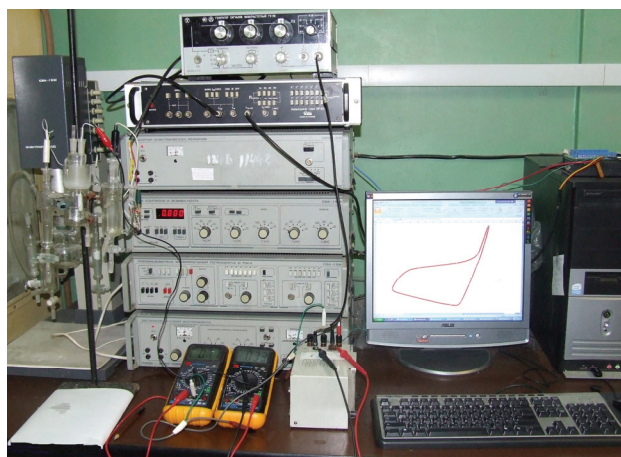


Рис. 2. Установка для исследования процессов на синусоидальном токе

Результаты эксперимента и их обсуждение

Осциллограммы ($I - E$, $E - \tau$, $I - \tau$), полученные на никелевом электроде в 17 М NaOH при различных частотах синусоидального тока и температурах водного раствора, показаны на рис. 3–6.

Потенциалы начала подъема тока на осциллограммах $I - E$ и $E - \tau$ можно сопоставлять с термодинамическими данными диаграммы Пурбэ и делать выводы о природе процессов, протекающих на электроде при различных условиях (состав раствора, температура, частота переменного тока). На осциллограммах наблюдаются участки, отвечающие процессам обновления поверхности электрода, окисления никеля, выделения кислорода, а также восстановления кислорода, оксидов, гидроксидов никеля и молекул воды до газообразного водорода.

При частотах 50 Гц и ниже образуется больше оксида Ni_2O_3 , чем при частотах выше 50 Гц, так как в последнем случае потенциал образования Ni_2O_3 не достигается. При меньших частотах происходит смещение в отрицательную сторону катодного пика восстановления продуктов, образовавшихся в анодный полупериод тока, что свидетельствует об упрочнении связи образующихся оксидов с поверхностью электрода при повышении частоты тока (см. рис. 3). В зависимости от частоты переменного тока изменяется цвет продуктов разрушения никеля. Электролиз на частоте более 50 Гц приводит к продуктам зеленоватого оттенка, что является подтверждением образования смеси оксидов никеля NiO и Ni_3O_4 . При меньших частотах происходит осыпание черного порошка оксида никеля Ni_2O_3 .

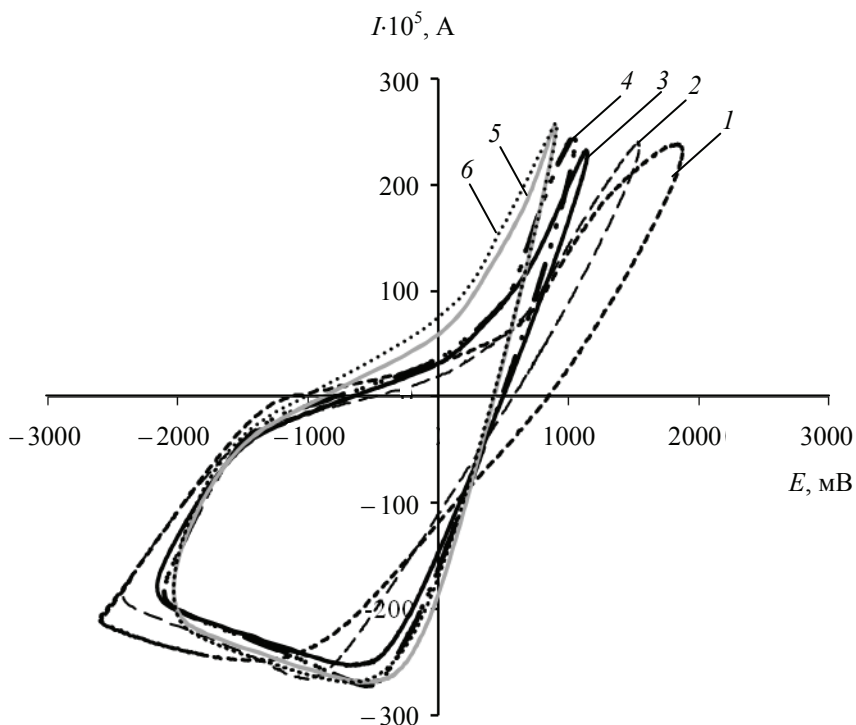


Рис. 3. Циклические вольтамперные кривые, снятые на никелевом электроде, (среднеквадратичная плотность синусоидального тока $0,5 \text{ A/cm}^2$) в 17 М NaOH при различных частотах переменного тока, Гц:

1 – 20; 2 – 30; 3 – 50; 4 – 70; 5 – 100; 6 – 200

При низких температурах максимальное значение потенциала смещено в анодную область (см. рис. 4, кривые 1, 2). В этих условиях формируется плотная пленка оксида никеля с большим электрическим сопротивлением. При повышении температуры потенциал, который достигается в анодный полупериод тока, смещен в отрицательную сторону (см. рис. 4, кривые 3, 4), а образовавшиеся на поверхности электрода рыхлые слои оксидов легко удаляются водородом.

Зависимость тока от времени на никелевом электроде (см. рис. 5) позволяет найти количество электричества, затраченного на образование и восстановление оксидов никеля. Область времени, отвечающая образованию или восстановлению соответствующего оксида, устанавливается на основании циклических вольтамперных кривых (кривая 1 на рис. 3, кривая 5 на рис. 4) и зависимости потенциала от времени (см. рис. 6).

Области потенциалов и токов, соответствующие образованию тех или иных оксидов никеля в соответствии с диаграммой Пурбэ, определяются по характерным изменениям (изломам) на кривых (см. рис. 3–6).

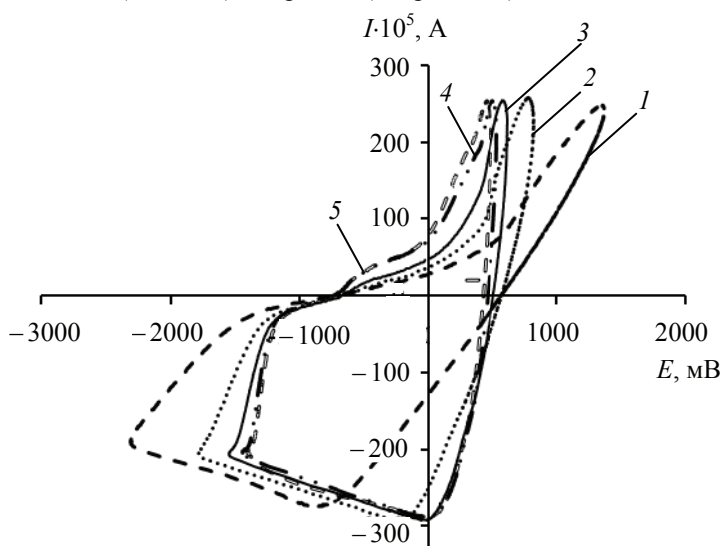


Рис. 4. Циклические вольтамперные кривые, снятые на никеле в 17 М NaOH (среднеквадратичная плотность синусоидального тока 0,5 А/см², частота 20 Гц) при различных температурах, °С:
 1 – 25; 2 – 40; 3 – 60; 4 – 70; 5 – 90

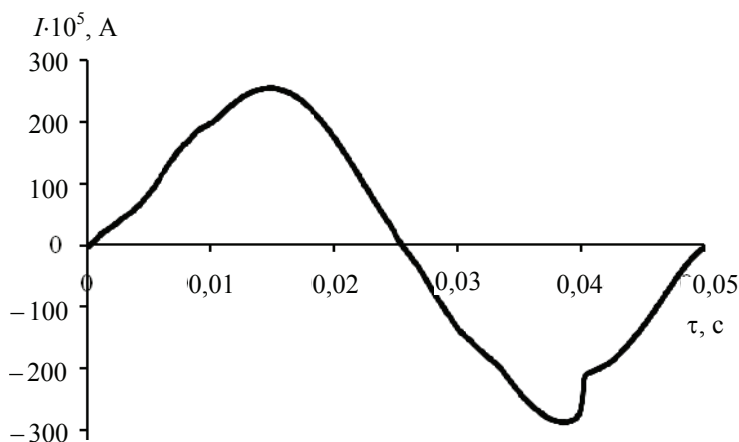


Рис. 5. Зависимость тока от времени на никелевом электроде в 17 М NaOH при частоте 20 Гц и температуре 90 °С

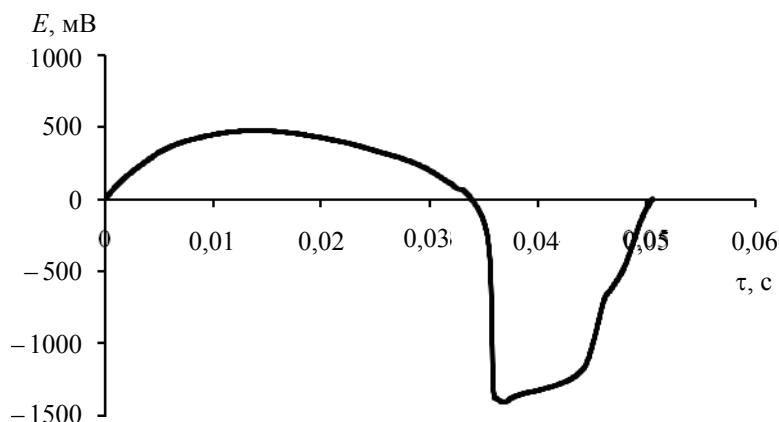


Рис. 6. Зависимость потенциала от времени при частоте 20 Гц и температуре 90 °С

Заключение

Таким образом, на базе генератора низкочастотных сигналов ГЗ-118, согласующего разделительного трансформатора, потенциостата EP-22, модуля «АЦП-ЦАП 16/16 Sigma USB» и персонального компьютера разработана установка для съемки зависимостей $I - E$, $I - \tau$ и $E - \tau$ на синусоидальном переменном токе при различных частотах и температурах раствора электролита, позволяющая изучать механизм электродного процесса на металлах и сплавах.

Работа проведена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

Список литературы

1. Делимарский, Ю.К. Полярография на твердых электродах / Ю.К. Делимарский, Е.М. Скобец. – Киев : Техника, 1970. – 220 с.
2. Дегтярёва, Е.Э. Влияние 5-метил-2-гексанола на процесс анодного окисления 2-меркаптобензтиазола / Е.Э. Дегтярёва, А.Б. Килимник // Тр. ТГТУ. – Тамбов, 2006. – Вып. 19. – С. 57–59.
3. Дегтярёва, Е. Э. Установка для изучения механизма электродных процессов методом осциллографической вольтамперометрии / Е.Э. Дегтярёва, А.Б. Килимник // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2007. – Т. 13, № 4. – С. 913–918.

Device for Studying Electrode Processes on the Sinusoidal Alternative Current

A.B. Kilimnik, E.Yu. Nikiforova

Department «Chemistry», TSTU;
chemistry@nnn.tstu.ru

Key words and phrases: alternative current; electrode process; generator of low-frequency signals; module «ACP-CAP 16/16 Sigma USB»; personal computer; potentiostate EP-22; reference electrode.

Abstract: On the basis of the generator of low-frequency signals GS-118, the potentiostat EP-22, module «ACP-CAP 16/16 Sigma USB» and personal computer the device for studying the electrode processes on the metals electrode on the various frequencies sinusoidal alternative current is developed.

It is shown that when applying signals from polarization set and from potentiostat EP-22 to inputs 1 and 2 of module «ACP-CAP 16/16 Sigma USB» in the mode «oscillograph – X, Y » the values of time τ , electrode potentials E and electrical current I , flowing from measuring cell is recorded in digital format into the computer memory.

With the help of Microsoft Excel package the produced values are used to construct the plot $I - E$, $E - \tau$ и $I - \tau$ necessary to examine the electrode processes.

Anlage für das Erlernen der Elektrodenprozesse auf dem sinoidalen Wechselstrom

Zusammenfassung: Auf Grund des Generators der Niederfrequenzsignale GS-118, des Potentiostates EP-22, des Modules «ACP-CAP 16/16 Sigma USB» und des Personalcomputers ist die Anlage für das Erlernen des Mechanismus der Elektrodenprozesse auf den Metallelektroden auf dem sinoidalen Wechselstrom der verschiedenen Frequenz erarbeitet. Es ist gezeigt, daß bei der Zuführung der Signale von der Polarisationsanlage und vom Potentiostat EP-22 auf die Eingänge 1 und 2 des Modules «ACP-CAP 16/16 Sigma USB» im Regime «Oszillograph – X, Y » in den Computerspeicher in den Zahlenangaben die Zeitwerte τ , des Elektrodenpotentials E und des elektrischen Stromes I aufgeschrieben werden. Die erhaltenen Werte werden für den Bau mit Hilfe des Programms Microsoft Excel der für die Untersuchung des Elektrodenprozesses nötigen Schaubildabhängigkeiten $I - E$, $E - \tau$ und $I - \tau$ benutzt.

Installation pour l'étude des processus électrodes sur un courant sinusoidal continu

Résumé: A la base du générateur des basses fréquences GS-118 du potentiostat EP-22, du module «ACP-CAP 16/16 Sigma USB» et du PC est élaborée une installation pour l'étude du mécanisme des processus électrodes sur les électrodes métalliques sur un courant sinusoïdal continu de la fréquence différente. Est montré que lors de l'application des signaux à partir de l'installation polarisante et du potentiostat EP-22 sur les entrées 1 et 2 du module «ACP-CAP 16/16 Sigma USB» dans le régime «oscillographe – X, Y » dans la mémoire de l'ordinateur sont simultanément enregistrées dans une vue numérique les grandeurs du temps τ , du potentiel électrode E et du courant continu I , écoulant à travers la cellule de mesure. Les grandeurs reçues sont utilisées pour la construction à l'aide du programme Microsoft Excel des graphiques des dépendances $I - E$, $E - \tau$ et $I - \tau$ nécessaires pour l'étude du processus électrode.

Авторы: *Килимник Александр Борисович* – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия»; *Никифорова Елена Юрьевна* – аспирант кафедры «Химия», ГОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Химическая инженерия», ГОУ ВПО «ТГТУ».
