

КОЛЬЦЕВОЙ МИКРОЭЛЕКТРОД ИЗ МЕДНОЙ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ФОЛЬГИ

Е.И. Иванов, А.Г. Рябухин, Е.В. Шарлай

Предложена кольцевая конструкция микроэлектрода для электрохимических исследований, позволяющая получать воспроизводимые результаты с четко фиксируемым током диффузии. Electroды могут использоваться в аналитической и физической химии.

Введение

Возможности вольтамперометрии как метода физико-химических и аналитических исследований существенно увеличиваются при использовании электродов с малыми размерами (доли мкм – десятки мкм) – микроэлектродов (МЭ). Они привлекают равнодоступностью рабочей поверхности в диффузионном отношении даже в перемешиваемом растворе. Малая емкость двойного слоя и малое омическое падение напряжения позволяют работать с такими электродами при высоких скоростях развертки потенциала и в плохо проводящих средах. В то же время возрастают требования к используемой аппаратуре и оборудованию, так как возникает необходимость регистрации очень малых токов. Возможный выход – применение электродов, к микрообласти у которых относятся линейные размеры только в одном из направлений. Такие электроды сохраняют основные преимущества МЭ, но обеспечивают значительно большие величины аналитического сигнала и лучшее соотношение «сигнал – шум».

Ранее [1] в качестве варианта практической реализации МЭ была предложена конструкция из листа медной гальванической фольги, помещенного между пластинами из диэлектрика – стекла или пластика. Рабочей поверхностью такого МЭ является линейная торцевая часть листа фольги. Однако при малой толщине листа (10 мкм) для увеличения рабочей поверхности и, соответственно, величины аналитического сигнала, приходится существенно увеличивать продольный размер электрода, а это затрудняет работу с ним. В связи с этим разработана конструкция кольцевого МЭ, в которой лист фольги свернут в цилиндр и вмонтирован в матрицу из эпоксидной композиции. При этом рабочая поверхность может быть существенно увеличена без увеличения габаритов электрода.

1. Методика исследования

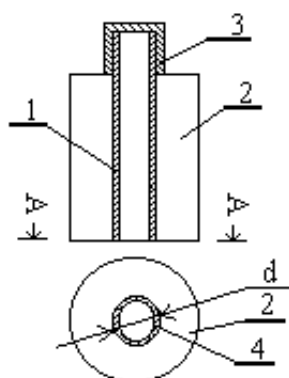
Общий вид модифицированного МЭ представлен на рис. 1. Проводящей металлической основой предлагаемых электродов являлись прямоугольные полоски (16 мм×75 мм) медной фольги толщиной 10 мкм. Фольгу протравливали в 20 %-ной серной кислоте 5–10 секунд, промывали дистиллированной водой и осушали ацетоном. Далее изготавливали цилиндры склеиванием фольги эпоксидным клеем с использованием стеклянной формы.

Основной трудностью при изготовлении рабочих электродов было достижение достаточной степени пропитки пор металлического цилиндра изолятором. В ходе многочисленных экспериментов была выяснена следующая оптимальная последовательность операций:

- 1) максимальная вытяжка воздуха из пор с помощью водоструйного насоса;
- 2) погружение цилиндра в эпоксидную смолу с отвердителем (15:1) (температура смеси 40 °С) и выдерживание в ней без нарушения разряжения в течении 2 ч;
- 3) погружение цилиндра в основной эпоксидный состав (10:1);
- 4) после отвердевания изолирующей матрицы торец электрода шлифовывали до кольца из медной фольги на шлифовальном станке, а токоподвод обрабатывали оловом.

Оценку пригодности изготовленных и исследуемых электродов на основе медной гальванической фольги проводили путем анализа вольтамперограмм, полученных в потенциодинамических условиях при линейной развертке потенциала. Поддержание потенциала рабочего электрода на заданном уровне и его развертку осуществляли с помощью потенциостата П-5827М. Для записи вольтамперограмм использовали двухкоординатный электронный самописец типа ПДП-4.

Электролитическая ячейка представляла собой стандартную трехэлектродную систему. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод (ХСЭ). Вспомогательным электродом служил графитовый стержень ($d = 5 \text{ мм}$, $l = 50 \text{ мм}$).



- 1-гальваническая фольга
- 2-эпоксидная композиция
- 3-оловянный припой
- 4-рабочая поверхность электрода

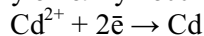
Рис. 1. Практическая конструкция кольцевого МЭ

Практические испытания разработанной кольцевой конструкции микроэлектрода проводились совместно с испытаниями дискового микроэлектрода из медной проволоки диаметром 2 мм, вмонтированной в аналогичную матрицу из эпоксидного клея. Рабочей поверхностью являлся диск из торца проволоки. При реализации такого сравнительного подхода наиболее ярко выявились различия в поведении предлагаемых МЭ и обычных твердых электродов.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Исследование поведения кольцевого микроэлектрода в электролите сернокислого кадмирования

Предварительные испытания разработанной конструкции осуществлялись в растворе $0,1 \text{ М CdSO}_4 + 0,5 \text{ М HCl} + 0,5 \text{ М KCl}$ ($\text{pH} = 1$). Толщина фольги микроэлектрода составляла 10 мкм. Все измерения велись при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Серии вольтамперограмм, снятые на кольцевом МЭ, показали соответствие последнему требованиям к обычным микроэлектродам (рис. 2) – кривые МЭ имеют характерную S-образную волну восстановления кадмия даже при высоких скоростях развертки потенциала без каких-либо бросковых токов, присущих твердым электродам с большой инерционностью двойного слоя. Предельная сила тока имеет диффузионную природу и хорошо воспроизводится при повторных съемках вольтамперограмм. Особое значение при этом имеет тщательная и единообразная регенерация поверхности электрода. Соответствующая статистическая обработка данных, полученных на медном МЭ представлена в табл. 1.



Вольтамперограммы, полученные в аналогичных условиях для медного микроэлектрода в виде торцевой поверхности цилиндрической медной проволоки приведены на рис. 3. Видно, что при всех скоростях линейной развертки потенциала наблюдается пологий максимум в области первой волны, причем его высота резко увеличивается с ростом скорости развертки потенциала, а положение смещается в отрицательную сторону.

Таким образом, рассмотренная конструкция МЭ позволяет получить для кислого электролита кадмирования простые по форме, характерные для диффузионных ограничений в условиях стационарной диффузии S-образные вольтамперные кривые в использованном диапазоне скоростей развертки потенциала с хорошо фиксированным предельным током диффузии.

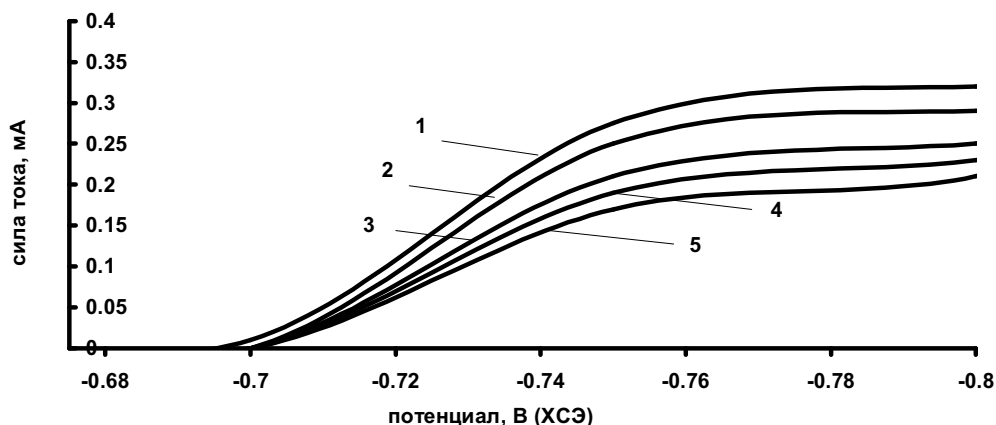


Рис. 2. Вольтамперограммы, снятые в электролите 0,1 М CdSO₄+0,5 М HCl+0,5 М KCl на кольцевом медном МЭ (10 мкм×1,6 см) с обновлением рабочей поверхности при различных скоростях развертки (V_p) (1 – 80 мВ/с, 2 – 40 мВ/с, 3 – 20 мВ/с, 4 – 10 мВ/с, 5 – 5 мВ/с)

Таблица 1
Статистическая обработка результатов измерений предельного тока восстановления Cd²⁺ на медном микроэлектроде с рабочей поверхностью 1,6 см²×10 мкм при различных скоростях линейной развертки потенциала; n = 5 – число значений, $\alpha = 0,95$ – доверительная вероятность, Δ – полуширина доверительного интервала

Скорость линейной развертки потенциала, мВ/с	$I_{пред} \pm \Delta$, мА
80	0,272 ± 0,006
40	0,259 ± 0,011
20	0,232 ± 0,009
10	0,215 ± 0,009
5	0,195 ± 0,004

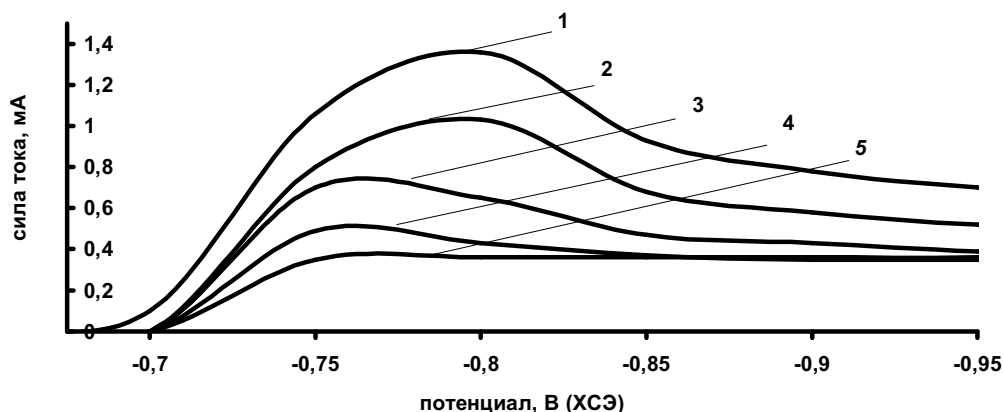


Рис. 3. Вольтамперограммы, снятые в электролите 0,1 М CdSO₄+0,5 М HCl+0,5 М KCl на дисковом МЭ (d = 2 мм) с обновлением рабочей поверхности при различных V_p (1 – 80 мВ/с, 2 – 40 мВ/с, 3 – 20 мВ/с, 4 – 10 мВ/с, 5 – 5 мВ/с)

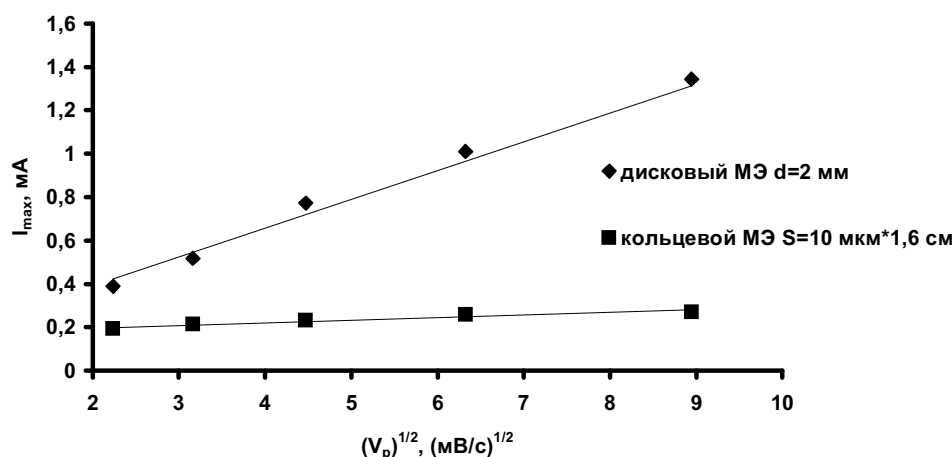


Рис. 4. Зависимость максимального или предельного тока восстановления кадмия от корня квадратного из скорости развертки

На рис. 4 видно, что в изученной части диапазона изменения величины $\sqrt{V_p}$ предельный ток меняется прямолинейно как для кольцевого, так и дискового МЭ. Это свидетельствует о фазовой природе образующегося осадка [2] и хорошо согласуется с теоретическими представлениями о природе наблюдаемого предельного тока, который связан с диффузионными ограничениями процесса.

2.2. Исследование поведения кольцевого микроэлектрода в электролите сернокислого меднения

Для изучения электрохимического меднения был выбран электролит состава: 0,1 М CuSO_4 + 0,25 М H_2SO_4 + 0,25 М K_2SO_4 (pH=2,5).

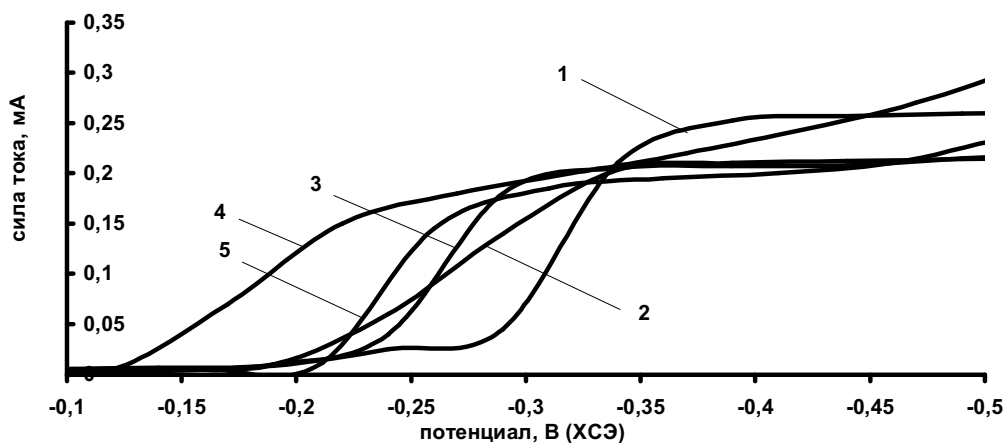


Рис. 5. Вольтамперограммы, снятые в электролите 0,1 М CuSO_4 +0,25 М H_2SO_4 +0,25 М K_2SO_4 на кольцевом медном МЭ (10 мкм*1,6 см) с обновлением рабочей поверхности при различных V_p (1 – 80 мВ/с, 2 – 40 мВ/с, 3 – 20 мВ/с, 4 – 10 мВ/с, 5 – 5 мВ/с)

Вольтамперограммы, снятые в данном электролите на МЭ (рис. 5), имеют S-образную форму с $I_{\text{пред}}$. При сравнении этих результатов с аналогичными кривыми на медном дисковом микроэлектроде (рис. 6) можно видеть, что вольтамперограммы последнего при любых скоростях развертки потенциала имеют максимумы, обусловленные замедленным формированием диффузионного слоя. На кривых МЭ при 80 мВ/с и кривых дискового микроэлектрода при всех V_p фиксируется предволна, потенциал полуволны которой равен для кольцевого МЭ $-0,255$ В (ХСЭ), для

дискового МЭ $-0,095$ В (ХСЭ, $V_p = 80$ мВ/с). Основная волна находится при потенциале полу-волны $-0,315$ В (ХСЭ, 80 мВ/с) для кольцевого МЭ, $-0,235$ В (ХСЭ, 80 мВ/с) для дискового МЭ. Статистическая обработка данных по катодному восстановлению меди на кольцевом медном МЭ представлена в табл. 2.

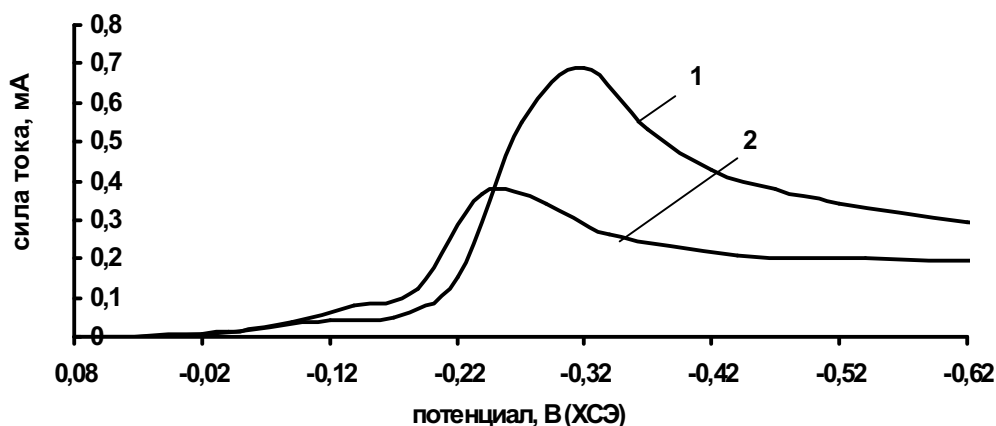


Рис. 6. Вольтамперограммы, снятые на медном дисковом микроэлектроде ($d = 2$ мм) с обновлением рабочей поверхности в электролите $0,1$ М $\text{CuSO}_4 + 0,25$ М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,25$ М K_2SO_4 (1– 80 мВ/с, 2– 20 мВ/с)

Таблица 2
Статистическая обработка результатов измерений предельного тока восстановления Cu^{2+} на медном микроэлектроде (рабочая поверхность 10 мкм \times $1,6$ см) при различных скоростях развертки потенциала; $n = 5$, $\alpha = 0,95$, Δ – полуширина доверительного интервала

Скорость линейной развертки потенциала, мВ/с	$I_{\text{пред}} \pm \Delta$, мА
80	$0,209 \pm 0,017$
40	$0,199 \pm 0,009$
20	$0,172 \pm 0,010$
10	$0,144 \pm 0,010$
5	$0,143 \pm 0,006$

Следует отметить, что предельная сила тока зависит от применяемой скорости развертки отличным образом от рассмотренного ранее процесса кадмирования – график зависимости предельного тока от корня квадратного из V_p (рис. 7) непрямолинеен, что свидетельствует об адсорбционной природе образующегося осадка [2].

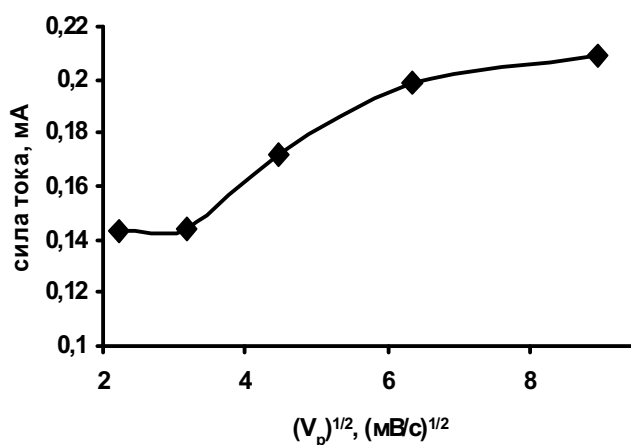


Рис. 7. Зависимость предельного тока восстановления меди на медном микроэлектроде от корня квадратного из скорости развертки

Заключение

Результаты работы показали преимущества кольцевого варианта МЭ перед обычными электродами в электрохимических исследованиях различных объектов (равнодоступность рабочей поверхности в диффузионном отношении даже в неперемешиваемом растворе, малое время установления стационарного диффузионного слоя, малое омическое падение напряжения в растворе, высокий уровень аналитического сигнала). Данные, получаемые на разработанной конструкции, имеют высокую воспроизводимость и достаточно легко интерпретируются.

Электроды могут использоваться в практике аналитической и физической химии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Челябинской области.

Литература

1. Браткевич А.В., Сагайдак А.В. Исследование электрода из медной гальванической фольги с обновляемой поверхностью // IV Зауральский фестиваль научно-исследовательского, технического и прикладного творчества молодежи: Тез. докл. обл. научно-практ. конф. – Курган, 2002. – Т.2. – С.118.
2. Новосельский И.М., Менглишева Н.Р. Метод вольтамперометрии многостадийного процесса пассивации металлов // Электрохимия. – 1981. – Т.17. – С. 1621.

Поступила в редакцию 25 октября 2005 г.