



MD 2506 G2 2004.07.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 2506<sup>(13)</sup> G2  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: G 01 N 27/26;  
G 01 R 19/00

(12) BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: a 2003 0023 (22) Data depozit: 2003.01.27	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2004.07.31, BOPI nr. 7/2004
(71) Solicitant: COSOV Vilghelm, MD (72) Inventator: COSOV Vilghelm, MD (73) Titular: COSOV Vilghelm, MD	

(54) Metodă și dispozitiv pentru determinarea potențialului sarcinii zero a suprafeței electrodului metalic solid

(57) Rezumat:

1  
Invenția se referă la o metodă și un dispozitiv  
destinate determinării valorii potențialului sarcinii  
zero a suprafeței electrodului metalic solid în soluții  
apoase acide și poate fi aplicată la selectarea,  
determinarea și estimarea proprietăților tensioactive  
ale substanțelor purtătoare de sarcini pozitive și  
negative, în electrosinteză, la estimarea proceselor  
de adsorbție și desorbție a particulelor, la corectarea  
soluțiilor de electroliți în condiții de laborator și  
industriale.

Metoda, conform invenției, include polarizarea  
electrodului cu curent periodic cu impuls tur și retur,  
întreruperea rapidă a circuitului electric exterior în  
timpul trecerii impulsurilor tur și retur de curent cu  
obținerea concomitentă a oscilogramelor electro-  
nice, suprapunerea în timp a momentelor întreru-  
perii circuitului polarizator, determinarea punctului  
de apropiere a curbilor oscilogramelor, corespun-  
zătoare scăderii spontane a potențialelor după  
întreruperea circuitului polarizator și determinarea

2  
valorii potențialului sarcinii zero a suprafeței  
electrodului metalic solid în raport cu electrodul de  
comparație.

5  
Dispozitivul pentru realizarea metodei, conform  
invenției, include un ecran metalic, o cadă cu  
electrolit, un electrod de lucru, un electrod de  
comparație, o suprafață supusă cercetării, un  
rezistor, niște întrerupătoare, un releu cu tiratron, un  
10 aparat de alimentare cu curent periodic cu impuls  
tur și retur, un oscilograf electronic pentru  
măsurarea curentului și un oscilograf electronic  
pentru măsurarea potențialului.

15  
Rezultatul constă în sporirea exactității măsu-  
rării valorii potențialului sarcinii zero a suprafeței  
electrodului metalic solid.

Revendicări: 2  
Figuri: 5

MD 2506 G2 2004.07.31

## Descriere:

Invenția se referă la o metodă și un dispozitiv destinate determinării valorii potențialului sarcinii zero a suprafeței electrodului metalic solid în soluții apoase acide și poate fi aplicată la selectarea, determinarea și estimarea proprietăților tensioactive ale substanțelor purtătoare de sarcini pozitive și negative, în electrosinteză, la estimarea proceselor de absorbție și desorbție a particulelor, la corectarea soluțiilor de electroliți în condiții de laborator și industriale.

Sunt cunoscute metode de determinare indirectă a potențialului sarcinii zero a suprafețelor metalelor lichide și solide [1], bazate pe stabilirea maximumului pe curbele, care reflectă dependența potențial-sarcină (metoda electrometrului capilar), pe determinarea potențialului picăturii de mercur, când curentul este egal cu zero (metoda electrodului capilar), pe stabilirea minimumului capacității stratului electric dublu (metoda capacității diferențiale), pe determinarea potențialului când are loc trecerea de la absorbția excesivă a anionilor la absorbția excesivă a cationilor (metoda de absorbție), precum și la utilizarea metodelor unghiului limită, durității superficiale, limitei vibratoare, la determinarea potențialului electrodului, când viteza electroforezei este egală cu zero. La determinarea potențialului sarcinii zero a suprafeței metalelor prin metodele indirecte menționate eroarea atinge 100 mV, cu excepția metodei electrodului capilar pentru mercur.

Cea mai apropiată după esența și rezultatul obținut este metoda de inversare a potențialului Z[2], bazată pe ipoteza că schimbarea stratului dublu de ioni al sistemului electrod-soluție trebuie să conducă la inversarea efectului electroforetic în prezența potențialului sarcinii zero a suprafeței electrodului, ceea ce s-a confirmat prin abaterea conductorului din platină în acid diluat sub acțiunea câmpului electric, inversarea abaterii a fost asemănată cu mișcarea particulelor în procesul electroforezei, iar valoarea potențialului față de care s-a produs inversarea mișcării conductorului se baza pe lipsa stratului dublu de ioni în sistemul electrod-soluție și a fost admisă drept potențial al sarcinii zero, egal cu 0,15...0,18 V pentru platină, în plus ea depinde de metoda de măsurare consacrată.

Metoda dată se bazează pe presupunerile că o dată cu trecerea potențialului electrodului prin valoarea egală cu potențialul sarcinii zero, trebuie să apară inversarea efectului electroforetic și abaterea conductorului din platină în sens direct și opus, care are loc sub acțiunea particulelor încărcate ce se mișcă prin soluție, iar potențialul, în prezența căruia se schimbă sensul mișcării conductorului din platină în sens opus, corespunde potențialului căutat al sarcinii zero a suprafeței cu eroarea de 30 mV. Dar metoda aceasta nu este suficient de exactă, permițând de a obține date doar pentru demonstrarea indirectă a schimbării excesive în sistemul metal-soluție.

Este cunoscut dispozitivul pentru determinarea potențialului sarcinii zero care conține sursă de curent electric, cadă, electrod de lucru și electrod pentru experimentare, electrod de comparație, aparate de control al curentului și tensiunii, conductor din platină în calitate de indicator, care posedă inerțialitate și permite de a obține numai caracteristica neelectrică calitativă, și nu cantitativă, în formă de moment de inversare (de schimbare a sensului) a mișcării conductorului. Cel mai apropiat după esența tehnică și rezultatul obținut este dispozitivul care constă din partea de măsurare, ce include electrod auxiliar și electrod de comparație, bloc de comunicare cu întrerupătoare, sursă de curent, voltmetru și electrod de experimentare, care se folosește pentru măsurarea potențialului de polarizare al edificiilor metalice și nu permite de a măsura potențialul sarcinii zero a suprafeței lor datorită faptului că lipsește impulsul retur la curentul de polarizare [3].

Metoda, conform invenției, include polarizarea electrodului cu curent periodic cu impuls tur și retur, întreruperea rapidă a circuitului electric exterior în timpul trecerii impulsurilor tur și retur de curent cu obținerea concomitentă a oscilogramelor electronice, suprapunerea în timp a momentelor întreruperii circuitului polarizator, determinarea punctului de apropiere a curbelor oscilogramelor, corespunzătoare scăderii spontane a potențialelor după întreruperea circuitului polarizator și determinarea valorii potențialului sarcinii zero a suprafeței electrodului metalic solid în raport cu electrodul de comparație.

Dispozitivul pentru realizarea metodei, conform invenției, include un ecran metalic, o cadă cu electrolit, un electrod de lucru, un electrod de comparație, o suprafață supusă cercetării, un rezistor, niște întrerupătoare, un releu cu tiratron, un aparat de alimentare cu curent periodic cu impuls tur și retur, un oscilograf electronic pentru măsurarea curentului și un oscilograf electronic pentru măsurarea potențialului.

Rezultatul constă în sporirea exactității măsurării valorii potențialului sarcinii zero a suprafeței electrodului metalic solid.

Polarizarea preliminară a electrozilor cu curent periodic cu impuls retur contribuie la stabilizarea stării suprafețelor ambilor electrozi și conduce la mărirea reproductibilității rezultatelor măsurărilor, analiza oscilogramelor electronice permite de a stabili punctul de apropiere a curbelor scăderii

## MD 2506 G2 2004.07.31

potențialelor și de a estima viteza schimbării potențialelor la scara standardizată provizorie, determinată prin două puncte învecinate, care se află într-o fază asemănătoare pe curbele schimbării în timp a potențialului electrodului, adică prin punctele amplasate la distanța corespunzătoare unei perioade de curent aplicat, suprapunerea în timp a momentelor de întrerupere a circuitului permite de a compara vitezele decurgerii pe electrod a reacțiilor de reducere și de oxidare în decursul unuia și  
5 aceluiași interval de timp (unei perioade de curent) după deconectarea electrodului, de a micșora eroarea, antrenată de reacții în schimbarea stării suprafeței lui o dată cu trecerea timpului, și de a mări exactitatea măsurării potențialului corespunzător, determinarea punctului de apropiere a curbelor scăderii potențialelor opuse permite de a găsi granița neutră dintre sarcinile pozitive și negative ale  
10 sistemului metal-soluție, adică de a găsi valoarea potențialului sarcinii zero.

Aplicarea alternanței periodice a proceselor de oxidare și de reducere a particulelor pe suprafața electrodului conduce, datorită schimbării corespunzătoare a semnului sarcinii ( $\varepsilon$ ) pe parcursul unei perioade de curent de la  $\varepsilon > 0$  până la  $\varepsilon < 0$  și invers, la starea reproductibilă a suprafeței acestuia și mărește veridicitatea rezultatelor măsurării.

15 Invenția se explică prin desenele din fig. 1-5, care reprezintă:

- fig. 1, schema dispozitivului pentru depistarea și măsurarea potențialului sarcinii zero a metalului;

- fig. 2, oscilograma schimbării formei curbei curentului de impulsuri tur și retur, conform amplitudinii și duratei;

20 - fig. 3 și 4, oscilogramele schimbării potențialelor electrodului de fier după întreruperea circuitului polarizator în timpul trecerii impulsurilor tur și retur prin soluție uninormală de acid sulfuric la temperatura de 293 K;

- fig. 5, scara distribuirii potențialelor electrodului de fier în soluție uninormală de acid sulfuric la temperatura de 293 K (cu folosirea în experimente a curentului de trei faze de frecvență industrială), unde:  $\varphi_{\max}^{\text{II}}$  este valoarea maximă a potențialului impulsului tur;  $\varphi_{\varepsilon=0}$  – potențialul sarcinii zero a suprafeței electrodului;  $\varphi_s$  – potențialul staționar al electrodului;  $\varphi_{\max}^{\text{I}}$  – valoarea maximă a potențialului impulsului retur;  $\varphi_{\text{e.n.h.}}$  – valoarea potențialului electrodului normal de hidrogen;  $\varphi_{\text{e.n.c.}}$  – potențialul electrodului de calomel.

Dispozitivul pentru realizarea metodei conform invenției conține (fig. 1): ecran metalic 1, cadă 2, soluție pentru experimentare 3, metodă de lucru 4, ramă 5 cu element conducător de curent pentru plasarea în soluție a modelului pentru experimentare 6, punte din agar-agar 7, celulă pentru electrodul de comparație 8, soluție conducătoare de curent 9, electrod de comparație 10, întrerupător 12, rezistor etalon 13, oscilograf electronic pentru măsurarea curentului 15, oscilograf electronic pentru  
35 măsurarea potențialului 16 și conține suplimentar releu cu tiratron 14 [Тиратронное реле, применяемое при осциллографическом изучении электронных процессов. Журн. "Электронная обработка материалов", 1965, № 5-6, с. 183-184] și dispozitiv 11 pentru alimentarea electrolizoarelor cu curent periodic cu impuls retur.

Dispozitivul funcționează în felul următor. La închiderea întrerupătorului 12 prin rezistorul etalon 13 și contactul închis al releului cu tiratron 14 pe electrodul de lucru 4 și pe modelul pentru  
40 experimentare 6 de la dispozitivul 11 se aplică tensiune periodică cu impuls retur și prin soluția pentru experimentare 3 trece curent electric (fig. 2, curbele 17 și 18) cu impuls retur (fig. 2, curbele 19 și 20), forma și valoarea căruia se înregistrează cu oscilograful 15, iar scăderea tensiunii dintre modelul pentru experimentare 6 și soluția pentru experimentare 3 unite prin puntea din agar-agar 7 și soluția conducătoare de curent 9 cu electrodul de comparație 10 se înregistrează cu oscilograful 16 (fig. 3, curba 21 și fig. 4, curba 23), iar după întreruperea rapidă a circuitului electric cu folosirea releului cu tiratron 14 curbele scăderii potențialelor de la impulsul tur (fig. 3, curba 22) și impulsul retur (fig. 4, curba 24) ale tensiunii se fixează de asemenea prin fotografiere de pe ecranul oscilografului 16.

În calitate de materiale pentru realizarea electrodului de experimentare se folosește fier, platină, argint, plasate în soluții apoase, ce conțin săruri și acizi, de exemplu,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaF}$  și  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  cu calificativul "pur pentru analiză" și "pur din punct de vedere chimic" la temperatura de 298 K având concentrația de la 0,001 până la concentrația uninormală.

Aplicarea curentului periodic cu impuls retur contribuie la activarea ciclică a suprafeței electrodului și la mărirea reproductibilității rezultatelor măsurării. În plus, pentru mărirea stabilității rezultatelor măsurărilor cada se plasează în cadrul ecranului metalic 1 legat la pământ, iar circuitele dispozitivului se efectuează din conductori ecranati cu legare totală la pământ.

Determinarea potențialului sarcinii zero a suprafeței electrodului solid se realizează în felul următor: prin cadă se lasă să treacă timp de 40...45 s curent periodic cu impuls retur (fig. 2), obținut prin transformarea curentului cu trei faze din rețeaua industrială, se efectuează întreruperea rapidă a circuitului cu ajutorul aparatului 14 și se efectuează fotografierea sincronă a ecranului oscilografulor  
60 în timpul întreruperii atât a impulsului tur (fig. 3, curba 21), cât și a impulsului retur (fig. 4, curba 23) de curent, se suprapun în timp momentele întreruperii circuitului (fig. 4, dreapta 1-1, punctele a și d)

## MD 2506 G2 2004.07.31

5

și după o perioadă de curent se stabilește punctul de întâlnire a curbelor (PIC) scăderii potențialelor (punctele  $c$  și  $m$ ), pe axa potențialelor se citește valoarea potențialului căutat al sarcinii zero a suprafeței ( $\varphi_{\varepsilon=0}$ ), corespunzătoare punctelor care s-au apropiat  $c$  și  $m$ , amplasate pe curbele scăderii potențialelor  $abc$  și  $dem$ , în condițiile în care punctele  $c$  și  $m$  nu se contopesc, valoarea potențialului sarcinii zero se determină conform formulei:

$$\varphi_{\varepsilon=0} = \frac{\varphi_c + \varphi_m}{2},$$

unde  $\varphi_c$  și  $\varphi_m$  sunt valorile numerice ale potențialelor ce corespund  $c$  și  $m$ , numărate de la electrodul de comparație cu hidrogen.

### *Exemplu*

Electrozii din fier, platină și argint au fost plasați consecutiv în soluție uninormală de acid sulfuric cu calificativul "pur din punct de vedere chimic" la temperatura de 298 K, în care se afla electrodul de lucru din titan, ținându-i sub acțiunea curentului periodic cu densitatea amplitudinii de curent cu impuls tur de 400...500 A/m<sup>2</sup> și densitatea curentului cu impuls retur de 200...300 A/m<sup>2</sup> timp de 40...45 s se deconectau prin întreruperea rapidă a circuitului exterior polarizator cu fotografierea curbilor scăderii potențialelor de la impulsul tur (fig. 3, curba 22) și impulsul retur (fig. 4, curba 24) apărute pe ecranul oscilografului C1-19Б cu iluminarea ulterioară îndelungată a ecranului, densitatea amplitudinii de curent cu impuls retur s-a stabilit de o așa valoare, la care cantitatea de electricitate de impuls retur a fost suficientă pentru reîncărcarea capacității stratului electric dublu și această condiție se verifică o dată cu apariția pe ecranul oscilografului 6 a unei curbe a scăderii potențialului de la impulsul retur (vezi rezultatele în tabel).

Potențialele sarcinii zero a electrozilor din diferite metale

Denumirea metalului	Valorile $\varphi_{\varepsilon=0}$ (V) obținute cu ajutorul		
	calculului după Antropov L.I.	măsurărilor prin alte metode	metodei propuse
Fier	- 0,4 [1, p. 283]	+ 0,00; -0,37 [1, p. 276]; -0,37 [2, p. 113]	-0,385...-0,386
Platină	+0,2	+0,2; +0,28 [1]; +0,11; +0,27 [2]	+0,309...+0,311
Argint	-0,4	+0,05; -0,70; -0,80 [1]; +0,02; +0,05 [2]; -0,66; -0,64	-0,694...-0,696

Cele mai apropiate valori ale potențialelor sarcinii zero pentru argint, menționate în tabel, -0,66 V și -0,64 V sunt luate, respectiv, din sursele: Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М., "Высшая школа", 1985, с. 63, Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. М., "Наука", 1979, с. 60.

După cum reiese din rezultate, valorile obținute ale potențialelor sarcinii zero a suprafeței electrozilor din fier, platină și argint se deosebesc de cele mai apropiate valori cunoscute, respectiv cu 15, 31 și 5 mV, aceste diferențe fiind mai mici decât valoarea cunoscută, egală cu 100 mV, ceea ce confirmă posibilitatea aplicării noii metode de măsurare directă.

La utilizarea invenției propuse se mărește exactitatea măsurării valorilor potențialului sarcinii zero a suprafeței electrodului metalic solid până la  $\pm$ mV (vezi tabelul) și devine posibilă determinarea directă a acestora.

Așadar, rezultatele experimentelor confirmă mărirea exactității determinării valorii potențialului sarcinii zero a suprafeței metalelor solide cu ajutorul dispozitivului propus.

Aplicarea metodei de măsurare și a dispozitivului propuse permite prin divizarea unei perioade de trecere a curentului (sau a potențialului), de exemplu, în 20 de părți egale, de a evalua fenomenele ce au loc pe electrod la scara provizorie cu exactitatea de până la  $10^{-3}$  s, fiind cunoscută frecvența curentului aplicat (50 Hz).

45

# MD 2506 G2 2004.07.31

6

## (57) Revendicări:

1. Metodă de determinare a potențialului sarcinii zero a suprafeței electrodului metalic solid, care include polarizarea electrodului cu curent electric, fixarea momentului stabilirii sarcinii zero a suprafeței și determinarea potențialului acesteia, **caracterizată prin aceea că** include suplimentar polarizarea electrodului cu curent periodic cu impuls retur timp de 40...45 s, întreruperea rapidă a circuitului electric exterior în timpul trecerii impulsurilor tur și retur de curent periodic cu obținerea concomitentă a oscilogramelor electronice, fixarea momentului stabilirii sarcinii zero a suprafeței se efectuează prin suprapunerea în timp a momentelor întreruperii circuitului polarizator și determinarea punctului de apropiere a curbilor oscilogramelor, corespunzătoare scăderii spontane a potențialelor după întreruperea circuitului polarizator, iar determinarea valorii potențialului sarcinii zero a suprafeței electrodului metalic solid se efectuează în raport cu electrodul de comparație.

2. Dispozitiv pentru realizarea metodei definite în rev.1, care include cadă cu electrolit, electrod de lucru, electrod de comparație, suprafață cercetată, rezistor, întrerupătoare, aparate de măsurare, sursă de curent electric, **caracterizat prin aceea că** include suplimentar un ecran metalic și un releu cu tiratron, în calitate de sursă de curent include aparat de alimentare cu curent periodic cu impuls retur, iar în calitate de aparate de măsurare include oscilograf electronic pentru măsurarea curentului și oscilograf electronic pentru măsurarea potențialului.

20

## (56) Referințe bibliografice:

1. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. Высшая школа, М., 1975, p. 271...283
2. Феттер К. Электрохимическая кинетика. Химия, М., 1967, p. 110...115
3. RU 2109086 C1 1998.04.20

**Director-adjunct**

**Departament:**

JOVMIR Tudor

**Examinator:**

GUȘAN Ala

**Redactor:**

LOZOVANU Maria

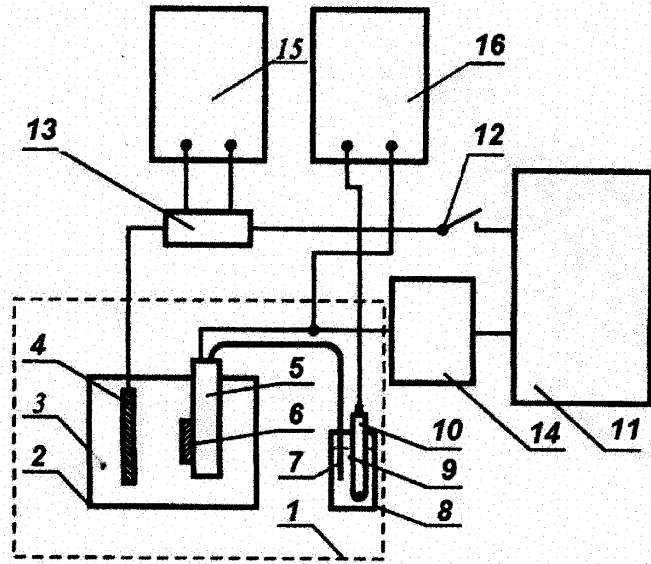


Fig. 1

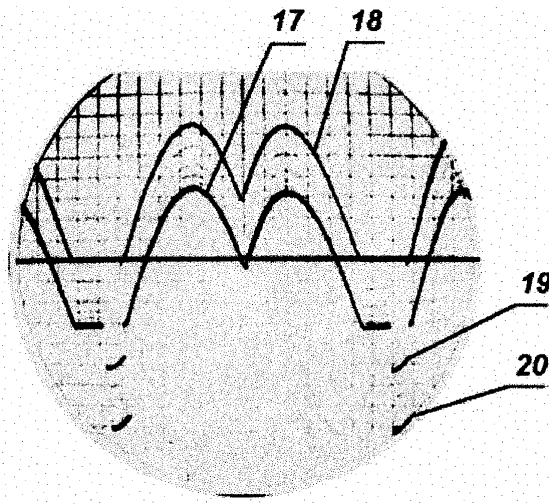


Fig. 2

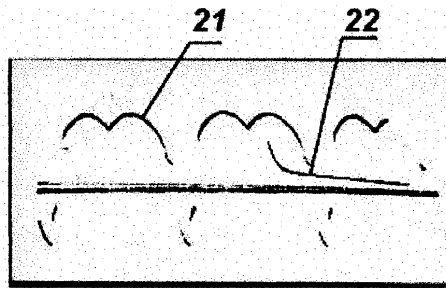


Fig. 3

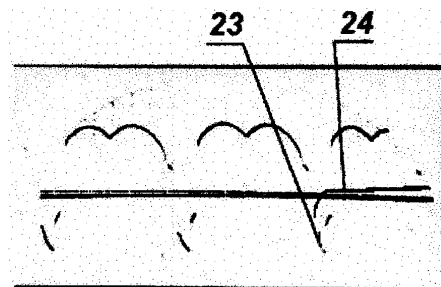


Fig. 4

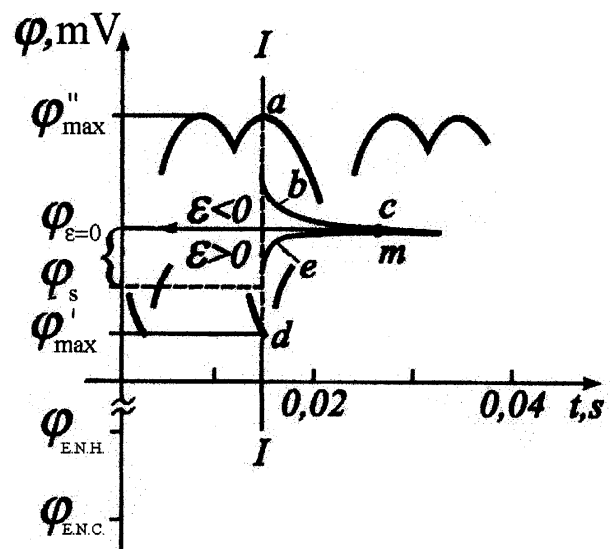


Fig. 5