
ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN—POLONIA

VOL. XLVIII/XLIX,1

SECTIO AA

1993/1994

Wydział Chemii
Uniwersytetu Warszawskiego

ZBIGNIEW KOCZOROWSKI

*Ogniwa voltaiczne**

Voltaic Cells**

1. WPROWADZENIE

Potencjał Volty jest to różnica zewnętrznych potencjałów elektrycznych dwóch faz skondensowanych w stanie równowagi elektrochemicznej. Pomiary tej i związanych z nią wielkości wykonuje się zwykle w układach złożonych z kilku skondensowanych faz i jednej fazy gazowej. Układ taki można nazwać *ogniwem voltaicznym*.

Metoda ogniw voltaicznych należy do najstarszych, makroskopowych technik pomiarowych i jest nadal źródłem ważnych informacji elektrochemicznych. Ogniwa voltaiczne mogą zawierać jako badany układ zarówno granice faz metal/metal, metal/roztwór elektrolitu, metal/stały elektrolit, jak i ciekłe oraz stałe układy roztworów w różnych rozpuszczalnikach. Rezultaty badań takich ogniw umożliwiają wyznaczenie m.in. różnic prac wyjścia elektronów z metali i elektrod, rzeczywistych energii solwatacji i sieci krystalicznej jonów oraz różnic potencjałów powierzchniowych i ich zmian w wyniku adsorpcji różnych cząsteczek i jonów.

* Artykuł oparty na wykładzie wygłoszonym we wrześniu 1995 roku w Lublinie na Zjeździe Naukowym PTChem i SITPChem (sekcja Elektrochemii).

** The article is based on the lecture delivered at the scientific Conference PTChem and SITPChem (electrochemistry section) in Lublin in September, 1995.

Celem artykułu jest przedstawienie podstaw działania ogniów voltaicznych oraz najważniejszych problemów i zastosowań tych ogniów w elektrochemii. Ponadto samo propagowanie określenia *ogniwa voltaiczne* było zachętą do przygotowania tej prezentacji. Z tego powodu załączono do niej krótkie przypomnienie sylwetek pierwszych elektrochemików — Luigi Galvaniego i Alessandro Volty.

2. MIĘDZYFAZOWE POTENCJAŁY ELEKTRYCZNE

Obecność elektrycznych potencjałów na granicach różnych faz skondensowanych i na ich swobodnych powierzchniach jest najbardziej charakterystyczną cechą każdej elektryzowanej granicy faz i powierzchni. Ta elektryzacja może być rezultatem przejścia ładunku (jonów lub elektronów), oraz adsorpcji i orientacji jonów i cząsteczek dipolowych [1–3]. Zjawiska te prowadzą do powstania tzw. elektrycznej warstwy podwójnej. Powszechnie stosowany system rozróżnienia oraz terminologii termodynamicznych i elektrycznych potencjałów nadaje się do opisu różnych powierzchni elektryzowanych i granic fazowych, tworzonych np. przez metale i roztwory elektrolitów [1–4]. Podstawowymi wielkościami tego systemu są termodynamiczne potencjały: elektrochemiczny i rzeczywisty oraz elektryczne: wewnętrzny, zewnętrzny i powierzchniowy.

Potencjał Volty, $\Delta\Psi$, często nazywany potencjałem kontaktowym, jest różnicą zewnętrznych potencjałów układu dwufazowego. Ten potencjał, w stanie równowagi elektrochemicznej względem elektronu lub jonu i np. dla układu dwóch nie mieszających się ze sobą roztworów elektrolitów w wodzie (*w*) i rozpuszczalniku organicznym (*s*), opisuje zależność [5]

$$\Delta_s^w\Psi = -z_i(\alpha_i^w - \alpha_i^s), \quad (1)$$

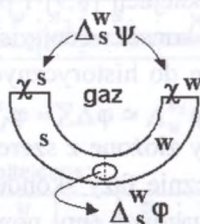
gdzie α_i^w i α_i^s to rzeczywiste potencjały *i*-tych naładowanych cząstek o liczbie ładunkowej z_i , zdefiniowane jako sumy ich potencjałów chemicznych i członów elektrycznych zawierających potencjały powierzchniowe obu faz. Na przykład dla fazy *s* potencjał rzeczywisty jest określony wzorem:

$$\alpha_i^s = \mu_i^s + z_i F \chi^s. \quad (2)$$

Zależności (1) i (2) łącznie z wyrażeniem

$$\Delta_s^w \Psi = \Delta_s^w \phi - \Delta_s^w \chi, \quad (3)$$

stanowią pełną charakterystykę elektrochemicznego układu dwufazowego umieszczonego w obojętnej przestrzeni gazowej. Potencjał $\Delta_s^w \phi$ jest różnicą wewnętrznych potencjałów obu faz, nazywaną potencjałem Galvaniego. Związek potencjału Galvaniego z potencjałem Volty i różnicą potencjałów powierzchniowych, $\Delta_s^w \chi = \chi^w - \chi^s$, przedstawia schematycznie rycina 1.



Ryc. 1. Elektryczne potencjały układu dwufazowego na granicy nie mieszających się ze sobą roztworów elektrolitów

Potencjał Volty, w odróżnieniu od potencjału Galvaniego, jest wielkością mierzalną. Zależy on nie tylko od składu i struktury stykających się faz, lecz również od stanu ich powierzchni, reprezentowanych przez potencjały χ (1). Rozkład jonów i dipoli na granicy faz jest zwykle inny, niż na swobodnych powierzchniach. Wygodnie jest zatem zapisać potencjał Galvaniego również jako sumę dwóch składowych jonowej i dipolowej [1–5].

$$\Delta_s^w \phi = g_s^w(jon) + g_s^w(dip), \quad (4)$$

przy czym $\Delta_s^w \phi(jon) \neq \Delta_s^w \Psi$ i $\Delta_s^w \phi(dip) \neq \Delta_s^w \chi$. W typowych warunkach doświadczalnych potencjały χ praktycznie nie zależą od stanu naładowania powierzchni, tj. od Ψ -potencjału. Natomiast potencjał $g(jon)$ wpływa na zmianę składowej dipolowej $g(dip)$, co wyraźnie obserwuje się w przypadku granicy faz metal/roztwór [1–6].

Potencjał powierzchniowy fazy np. ciekłego rozpuszczalnika s , χ^s , jest zdefiniowany jako różnica elektrycznych potencjałów pomiędzy wnętrzem rozpuszczalnika i fazą gazową, przy zerowej wartości potencjału zewnętrznego. Poten-

cjał χ^s jest wynikiem orientacji dipoli rozpuszczalnika w warstwie powierzchniowej. W przypadku wody wartość χ^s szacuje się na ok. $+0,13 \pm 0,02$ V [7]. Znak + oznacza preferowaną na powierzchni orientację cząsteczek wody protonami do wnętrza fazy.

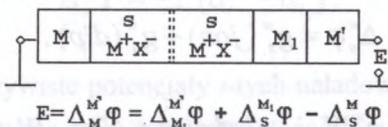
3. POTENCJAŁ VOLTY I OGNIWA WOLTAICZNE

Pomiar potencjału Volty danej granicy faz wymaga zestawienia takiego układu ogniwa, który można nazwać ogniwem voltaicznym. Uzasadnienie tej nazwy, zaproponowanej w publikacjach [8,9] i propagowanej przez autora niniejszego artykułu, jest logiczną konsekwencją istnienia i używania określenia *ogniwo galwaniczne*. Odniesienie do historycznych zasług Galwaniego i Volty zawiera pkt 9 (s. 16).

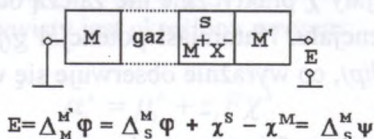
Ogniwa voltaiczne to układy złożone z szeregu granic fazowych utworzonych przez przewodzące elektrycznie fazy skondensowane i jedną fazę dielektryczną. W tej fazie — zwykle gazowej (np. powietrze lub argon), a niekiedy ciekłej — powstaje elektryczne pole Volty. W dokładnych badaniach ciał stałych przerwę dielektryczną stanowi próżnia. Obecność nieprzewodzącej fazy dielektrycznej wymaga użycia specjalnych metod badania ogniwa voltaicznego.

Zasadę działania ogniwa voltaicznych w porównaniu z ogniwami galwanicznymi przedstawiają odpowiednio ryciny 2 i 3 dla typowych ogniwa elektrochemicznych zawierających granice faz metal/roztwór (M/S) i nie mieszające się roztwory w wodzie i rozpuszczalniku organicznym (W/S) [5]. Symbole M i M' oznaczają jednakowe metalowe połączenia z przyrządem pomiarowym, a *Ref.el.* — elektrody wyprowadzające (np. kalomelowe).

Ogniwo galwaniczne:



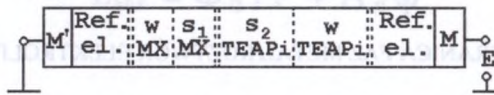
Ogniwo voltaiczne:



Ryc. 2. Porównanie ogniwa galwanicznych i voltaicznych zawierających granice faz metal/roztwór

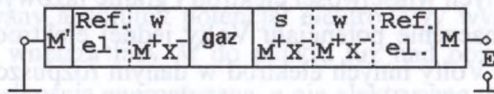
W prezentowanych diagramach ogniw pojedyncze kreski (|) symbolizują granice styku metali, metalu i cieczy, a także każdej z tych faz z fazą gazową. Pojedyncze kreski przerywane (:) reprezentują ciekłe połączenia, a podwójne (:) — ciekłe połączenia, w których potencjał dyfuzyjny nie wpływa praktycznie na mierzone napięcie elektryczne. W roztworach wodnych ten stan uzyskuje się zwykle przez zastosowania mostka solnego z nasyconym roztworem KCl. W roztworach niewodnych taką rolę może spełniać układ dwufazowy, zawierający pikrynian tetraetyloamoniowy (Ryc. 3) [5].

Ogniwo galwaniczne:



$$E = \Delta_M^M \Phi = \sum \Delta \Phi \approx \Delta_w^{s_1} \Phi(MX)$$

Ogniwo voltaiczne:



$$E = \Delta_M^M \Phi = \Delta_s^w \Phi + \chi^s - \chi^w = \Delta_s^w \Psi(MX)$$

Ryc. 3. Porównanie ogniw galwanicznych i voltaicznych z ciekłymi granicami fazowymi

W badaniach ogniw voltaicznych (Ryc. 2 i 3) zewnętrzne napięcie kompensujące E doprowadza do stanu, w którym natężenie pola Volty w przerwie gazowej jest równe zero. Ten stan oznacza, że potencjały Volty, $\Delta_s^M \Psi$ (Ryc.2) i $\Delta_s^w \Psi$ (Ryc. 3), są równe zero, a jednocześnie, że kompensujące napięcia E są równe sumom wszystkich potencjałów Galvaniego występujących w badanych ogniwach. Przewodzące fazy przedzielone gazową przestrzenią wnoszą jedynie wkłady $\Delta_s^M \chi$ i $\Delta_s^w \chi$. Zastosowanie identycznych elektrod odniesienia i mostków eliminujących potencjały dyfuzyjne znosi wkład $Ref.el.$ i prowadzi do rezultatu (Ryc. 2 i 3)

$$E = \Delta \Psi. \quad (5)$$

Potencjał Volty może być zatem operacyjnie zdefiniowany jako równy napięciu kompensującemu odpowiednich ogniw voltaicznych. Możliwość spro-

wadzenia do zera potencjału Volty jest doświadczalnym uzasadnieniem podziału potencjału Galwaniego na dwie składowe (3). Określenia *potencjał Volty* i *napięcie kompensujące* są zwykle używane zamiennie. Należy jednak podkreślić, że relacja (5) nie jest ogólna i nie zawsze napięcie E odpowiada ściśle potencjałowi Volty. W zależności od sposobu zestawienia faz, obecności lub braku mostków solnych, napięcie kompensujące może być na przykład bezpośrednią miarą potencjałów Galwaniego lub potencjałów powierzchniowych bądź ich zmian. Pomiar tych ostatnich są najbardziej popularnym zastosowaniem ogniwo voltaicznych.

4. GRANICA FAZ METAL/ROZTWÓR ELEKTROLITU

Potencjały Volty elektrod odwracalnych są wielkościami służącymi do wyznaczania rzeczywistych energii solwatacji jonów oraz do fundamentalnych często dyskusji różnych właściwości elektrod i granic fazowych metal/roztwór.

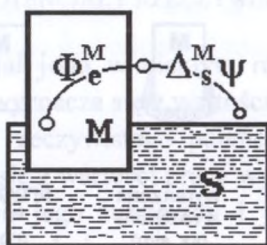
Dokładne wyznaczenie potencjału Volty jednej elektrody umożliwia obliczanie potencjałów Volty innych elektrod w danym rozpuszczalniku. Takie pomiary przeprowadzono głównie dla elektrod rtęciowych. Na przykład dla standardowej elektrody kalomelowej w wodzie $\Delta_s^M \Psi^0 = +0,210$ [9,10], a w metanolu $+0,24 + 0,24$ [11].

Towarzysząca rozwojowi elektrochemii, dyskusja na temat problemu absolutnego potencjału elektrodowego doprowadziła do określenia tej wielkości jako sumy pracy wyjścia elektronów z metalu i potencjału Volty metal/roztwór (Ryc. 4) [12,13]. Praca wyjścia ϕ_e^M jest równa (ze znakiem $-$) potencjałowi rzeczywistemu elektronów w metalu. Potencjał absolutny elektrody odwracalnej względem jonu o jednostkowej liczbie ładunkowej, alternatywnie wyrażony w formie

$$E_{abs}^M = \phi_e^M / F + \Delta_s^M \Psi = \Delta_s^M \phi - \mu_e^M / F + \chi^s, \quad (6)$$

można obliczyć również z danych termodynamicznych (tj. ze zmian swobodnych entalpii atomizacji i jonizacji metalu M oraz potencjału rzeczywistego jonu M^+ w rozpuszczalniku S):

$$E_{abs}^M = \left(\Delta_{at} G_M^0 + \Delta_j G_M^0 + \alpha_{M^+}^{s,0} \right) / F. \quad (7)$$



$$E_{\text{abs}}^M = \Phi_e^M / F + \Delta_s^M \psi$$

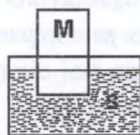
Ryc. 4. Sens fizyczny absolutnego potencjału elektrodowego

Tak zdefiniowany absolutny potencjał elektrodowy wyraża pracę przeniesienia elektronu z wnętrza fazy M do punktu tuż nad poziomem roztworu S . E_{abs}^M jest zatem wielkością energetyczną, a nie elektryczną. Możliwe są również inne, związane z zależnością (3) określenia E_{abs}^M . Jednakże tylko dla wersji wyrażonej zależnością (6) i przedstawionej na rycinie 4 stanem odniesienia jest punkt w próżni lub w obojętnym gazie. Jest to hipotetyczny stan odniesienia (elektron w spoczynku) stosowany w fizyce ciała stałego (np. dla zdefiniowania pracy wyjścia elektronów) [12,13].

Wartość potencjału standardowej elektrody wodorowej w absolutnej skali fizycznej wynosi $4,45 \pm 0,02$ eV ($-4,45$ V), standardowe potencjały na przykład elektrody tlenowej, zerowego ładunku rtęci i hydratowanego elektronu we względnej skali wodorowej równe odpowiednio $+1,229$, $-0,192$ i $-2,872$ wynoszą w skali fizycznej $-5,67$, $-4,25$ i $-1,57$ V [12].

Możliwość posługiwania się jednolitą energetycznie skalą sprzyja dalszemu rozwojowi elektrochemii i fizyki stałych powierzchni, ułatwiając wzajemne zrozumienie badaczy i wspólne badania wynurzonych (emersyjnych) elektrod [14,15], a także fizyczne badania elektrod przygotowanych w wysokiej próżni (UHV) [16–18]. Rycina 5 przedstawia porównanie elektrod *in situ* (tj. zwykle badanych w elektrochemii), *ex situ* (tj. po wyciągnięciu elektrody z roztworu) i *non situ* (tj. uzyskanych próżniowo).

elektrody:

zwykła
(in situ)wynurzona
z roztworu
(ex situ)przygotowana
w próżni
(non situ)

Ryc. 5. Rodzaje elektrod wspólnie badanych metodą ogniów voltaicznych

Ta ostatnia metoda polega na osadzeniu na powierzchni metalu stałego elektrolitu, a następnie stałej wody (lodu), która hydratuje elektrolit i strukturalizuje otrzymaną w ten sposób cienką warstwę stałego roztworu. Zarówno metoda *ex situ*, a więc badanie metalu z naturalnie zaadsorbowaną warstwą roztworu, jak i metoda *non situ* są próbami doświadczalnej symulacji sytuacji *in situ*, ale bez fazy roztworu. Ułatwia to bezpośrednie zastosowanie różnych, zwłaszcza spektroskopowych, technik badawczych.

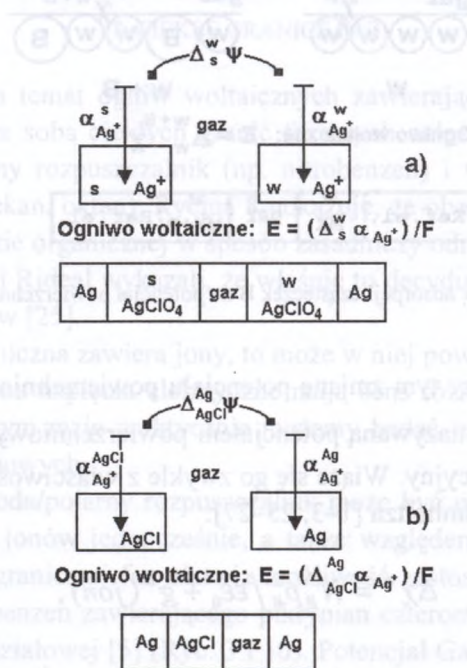
Zastrzeżenia elektrochemików podnoszone wobec UHV — techniki preparowania elektrod — są następujące: mało wody, zbyt niska temperatura (zwykle 150–200 K), brak kontroli potencjału elektrodowego, *pH* i aktywności innych składników oraz nieobecność rozmytej warstwy podwójnej [19]. Zarzuty te dotyczą głównych różnic między elektrodami typu *non situ* a zwykłymi elektrodami. Należy jednak stwierdzić, że pomimo tych zastrzeżeń dotychczasowe wyniki badań elektrod *non situ* już wniósł wiele do poznania i charakterystyki granic fazowych oraz mechanizmu ich powstawania [16–19]. Dalsze prace z różnymi elektrodami *ex situ* i *non situ* będą sprzyjać zarówno rozwojowi elektrochemii, jak i fizyki powierzchni ciała stałego.

Rycina 5 wskazuje, że zarówno wynurzone, jak i próżniowo przygotowane elektrody mogą być łatwo badane w ogniach voltaicznych. Modelowo są one bardzo bliskie koncepcji absolutnego potencjału elektrody (Ryc. 4). Wyniki przeprowadzonych dotąd badań elektrod *ex situ* i *non situ* prowadzą do wniosku, że absolutny potencjał elektrody wodorowej jest wyższy o ok. 0,3 V od wartości oszacowanej na podstawie badań *in situ* [19].

5. POTENCJAŁY RZECZYWISTE JONÓW

Rzeczywisty potencjał jonu w ciekłym rozpuszczalniku (tj. rzeczywistą energię solwatacji jonu) wyznacza się z wartości potencjału Volty odpowiedniej elektrody odwracalnej i rzeczywistego potencjału jonu w metalu. Tę drugą wielkość na ogół oblicza się z wartości pracy wyjścia elektronu z danego metalu oraz swobodnych entalpii jego sublimacji i jonizacji [10,20]. Oszacowanie wartości potencjału powierzchniowego rozpuszczalnika umożliwia obliczenie, na podstawie zależności (2), używanych zwykle chemicznych energii solwatacji. Uzyskane w ten sposób chemiczne energie hydratacji są bardziej pewne niż obliczone w oparciu o teoretyczne modele.

Zależność (1) jest podstawą praktycznego wykorzystania ogniw voltaicznych do pomiaru różnic rzeczywistych energii solwatacji jonów [20–22] (Ryc. 6a) i potencjałów rzeczywistych jonów w stałych elektrolitach [23] (Ryc. 6b). Tego typu badania wykonano dla różnych rozpuszczalników (m.in. wody, metanolu, glikolu etylenowego i γ -butyrolaktanu, różnych soli srebra).



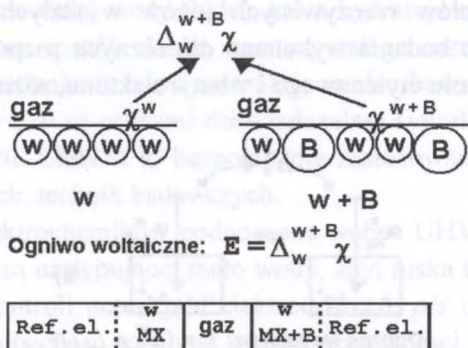
Ryc. 6. Różnice potencjałów rzeczywistych jonu Ag^+ w układach w / s i Ag / AgCl

Swobodna entalpia (energia Gibbsa) sieci krystalicznej soli jest sumą rzeczywistych potencjałów jonów tej soli. Zatem doświadczalne wyznaczenie wartości $\alpha_{M^+}^{MX}$ jest podstawą podziału swobodnej entalpii soli na składowe jonne [23].

Zapewnienie w trakcie pomiarów stałości potencjałów powierzchniowych roztworów elektrolitu w danym rozpuszczalniku umożliwia pomiary rzeczywistych aktywności jonów [24] i rzeczywistych potencjałów dyfuzyjnych.

6. WPLYW ADSORPCJI

Adsorpcja jonów, a zwłaszcza amfipatycznych cząsteczek związków organicznych B , wyraźnie wpływa na potencjał powierzchniowy wody (Ryc. 7).



Ryc. 7. Wpływ adsorpcji cząsteczek B na potencjał powierzchniowy wody

Rejestrowaną przy tym zmianę potencjału powierzchniowego $\Delta_w^{w+B} \chi$ (lub krócej $\Delta \chi^w$), często nazywaną potencjałem powierzchniowym, należy określić jako potencjał adsorpcyjny. Wiąże się go zwykle z właściwościami adsorbentu za pomocą równania Helmholtza [1–3, 25–27]:

$$\Delta \chi^w = N_B p_B^\perp / \epsilon \epsilon_0 + g^w(\text{jon}), \quad (8)$$

gdzie: N_B — stężenie powierzchniowe cząsteczek B ; p_B^\perp — składowa normalna ich momentu dipolowego w przypadku idealnym, ϵ_0 i ϵ — odpowiednio elektryczna przenikalność próżni i stała elektryczna warstwy powierzchniowej.

Potencjał jonowej warstwy podwójnej $g^w(jon)$ odgrywa rolę w przypadku jonowego charakteru cząsteczki B .

Doświadczalne badania zależności $\Delta\chi^w$ w funkcji N_B umożliwiają znalezienie momentu $p = p_B^\perp / \epsilon\epsilon_0$. Jego interpretacja umożliwia modelowanie adsorpcji i powierzchniowych oddziaływań w obecności substancji B [25, 28–31].

Pomiary potencjałów adsorpcyjnych są ważną techniką stosowaną w badaniach różnych substancji organicznych, w tym także o znaczeniu biologicznym i technicznym [26,27]. Zainteresowanie badaniami adsorpcyjnych potencjałów monomolekularnych błonek i warstw typu Langmuira i Blodgett wyraźnie wzrasta w ostatnich latach.

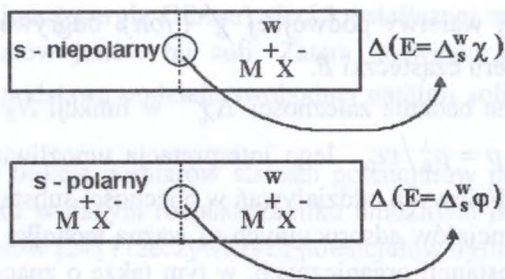
W niektórych badaniach $\Delta\chi^w$ stosuje się niepolarny rozpuszczalnik (np. dekan) zamiast fazy gazowej [25]. Granica faz niepolarny rozpuszczalnik/woda jest lepszym od swobodnej powierzchni analogiem wielu rzeczywistych układów (np. membranowych i ekstrakcyjnych).

7. CIEKŁE GRANICE FAZ

W dyskusji na temat ogniów voltaicznych zawierających granice faz nie mieszających się ze sobą ciekłych granic fazowych należy wyróżnić dwie ich grupy: woda/polarny rozpuszczalnik (np. nitrobenzen) i woda/niepolarny rozpuszczalnik (np. dekan, oktan). Rycina 8 pokazuje, że obecność zdysocjowanego elektrolitu w fazie organicznej w sposób zasadniczy odróżnia pierwszą grupę od drugiej. Davies i Rideal wykazali, że właśnie to decyduje o charakterze mierzonych potencjałów [25].

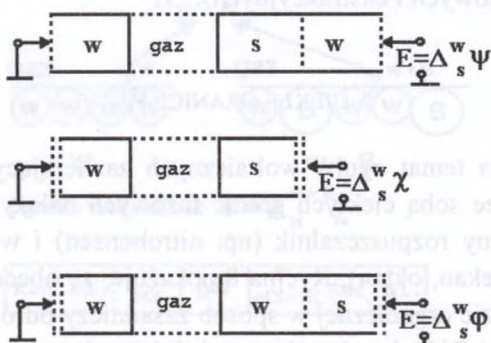
Jeśli faza organiczna zawiera jony, to może w niej powstać jonowa warstwa podwójna i mierzone napięcia elektryczne mają sens różnic potencjału Galwaniego. W przeciwnym razie praktycznie możemy badać jedynie zmiany potencjałów powierzchniowych.

Granica faz woda/polarny rozpuszczalnik może być odwracalna względem jednego lub wielu jonów jednocześnie, a także względem elektronu. Badania ogniów z ciekłymi granicami faz ułatwia możliwość zastosowania mostkowego układu woda/nitrobenzen zawierającego pikrynian czteroetyloamoniowy w stanie równowagi podziałowej [5] (Ryc. 3 i 10). Potencjał Galwaniego tego układu i dyfuzyjny potencjał na styku fazy nitrobenzenowej z różnymi rozpuszczalnikami są praktycznie równe zeru.



Ryc. 8. Różnice potencjałów na granicach faz wody z polarnym i niepolarnym rozpuszczalnikiem

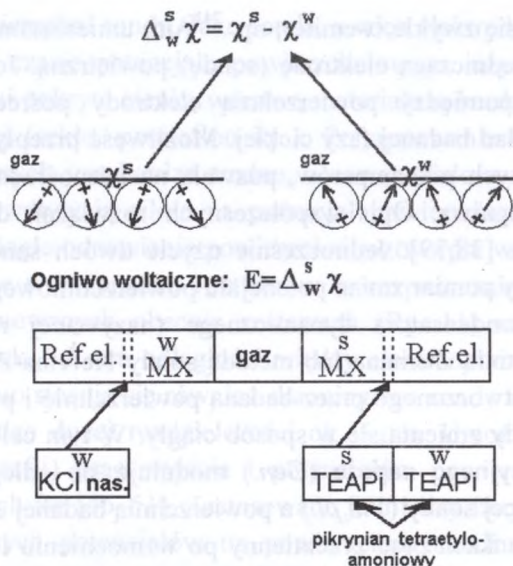
Podano już, że napięcie kompensujące nie w każdym ogniwie woltaicznym jest bezpośrednią miarą potencjału Volty. Można to bardzo wyraźnie wykazać właśnie w przypadku ciekłych ogniw (Ryc. 9).



Ryc. 9. Woltaiczne ogniwa z ciekłymi granicami fazowymi

Napięcie kompensujące wyraża odpowiednio zmiany $\Delta\psi$, $\Delta\chi$ i $\Delta\phi$ w zależności od zestawienia ciekłych faz, zastosowania układów odwracalnych bądź mostków solnych. Wszystkie wersje ogniw przedstawionych na rycinie 9 były już przedmiotem badań. Badania potencjałów Volty (Ryc. 3) i Galvaniego zostały wykorzystane do wyznaczania granicznych współczynników podziału badanych jonów i ich energii przejścia z wody do organicznego rozpuszczalnika (np. nitrobenzenu, nitroetanu i 1,2-dichloroetanu) [5, 32–35].

Zasadę pomiaru różnicy potencjałów powierzchniowych woda/rozsuszczałnik (Ryc. 9) bardziej szczegółowo ilustruje rycina 10.



Ryc. 10. Różnica potencjałów powierzchniowych woda – rozpuszczalnik organiczny

Pomiary także przeprowadzono dla wielu rozpuszczalników organicznych (m.in. dla kilku alkoholi, eterów i nityli) [5,22,33,36,37]. Wykonano również badania różnic potencjałów powierzchniowych pomiędzy wzajemnie nasyconymi wodą i rozpuszczalnikami organicznymi, takimi jak nitrobenzen, nitroetan, 1,2-dichloroetan i keton izobutylometylowy. Stwierdzono silny wpływ obecności rozpuszczalnika organicznego na potencjał powierzchniowy wody i praktycznie brak wpływu obecności wody w fazie organicznej na jej χ^s -potencjał.

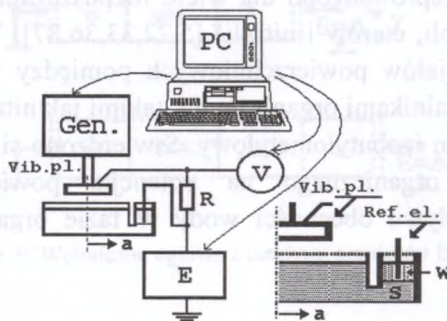
8. DOŚWIADCZALNE METODY BADANIA OGNIW WOLTAICZNYCH

Głównym problemem w pomiarach napięcia kompensującego ogniwa voltaicznych jest bardzo duża rezystancja tych układów, a ściślej fazy dielektrycznej, zwykle gazowej. Możliwe są dwa alternatywne podejścia pomiarowe: 1. zmniejszenie rezystancji i zapewnienie przepływu prądu; 2. statyczne bądź dynamiczne przeniesienie ładunku. Pierwszą możliwość wykorzystuje się w metodzie jonizacyjnej, a drugą w metodzie kondensatorowej i spływowej.

Metoda jonizacyjna, nazywana także radioaktywną lub metodą sondy jonizacyjnej, wymaga źródła radioaktywnego do jonizacji fazy gazowej [2,3].

W tym celu stosuje się zwykle α -emiter, np. ^{241}Am , umieszczony na złotej płytce stanowiącej pośredniczącą elektrodę (sondę) powietrzną. Jonizuje on przestrzeń powietrzną pomiędzy powierzchnią elektrody pośredniczącej i powierzchnią na przykład badanej fazy ciekłej. Możliwość przepływu prądu, zwykle rzędu pojedynczych pikoamperów, pozwala na bezpośrednią kompensację i pomiar napięcia ogniwa. Opis współczesnych rozwiązań doświadczalnych zawierają publikacje [38,39]. Jednocześnie użycie dwóch sond jonizacyjnych umożliwi różnicowy pomiar zmian potencjału powierzchniowego [39,40].

W metodzie kondensatora dynamicznego (nazywanej również metodą drgającej płytki, metodą Zismana lub metodą sondy Kelvina-Zismana) pojemność kondensatora utworzonego przez badaną powierzchnię i powierzchnię pośredniczącej elektrody zmienia się w sposób ciągły. W tym celu zwykle za pośrednictwem wibracyjnego napędu (*Gen.*) moduluje się odległość pomiędzy powierzchnią drgającej sondy (*Vib.pl.*) a powierzchnią badanej elektrody. Generowany w tych warunkach prąd przemienny po wzmocnieniu i wyprostowaniu (*V*) steruje kompensatorem *E* [41–45]. Ogólny schemat metody kondensatora dynamicznego w wersji procesorowej (do badań voltaicznych) przedstawia przykładowo dla ciekłej granicy faz *S/W* rycina 11.



Ryc. 11. Schemat blokowy metody kondensatora dynamicznego do pomiarów voltaicznych (objaśnienia w tekście)

Metoda dynamicznego kondensatora, w odróżnieniu od metody jonizacyjnej, oparta jest na ścisłych podstawach teoretycznych i umożliwia wykonanie pomiarów w warunkach kwazirównowagowych. Dokładność metody zależy od poziomu szumów termicznych, pojemności pasożytniczych i fluktuacji wartości potencjałów powierzchniowych. O precyzji pomiarów — przy obecnym stanie techniki — decyduje praktycznie natura oraz przygotowanie badanej po-

wierzchni i powierzchni sondy. Jako sonda, a więc elektroda powietrzna o możliwie stałym w czasie potencjale powierzchniowym, używane są metaliczne płytki lub pręciki pokryte cienką warstwą materiału o bardzo małej aktywności powierzchniowej (szkło, permaflon itp.). Przygotowanie czystej powierzchni roztworów wodnych jest bardzo trudne, a nawet śladowe ilości organicznych zanieczyszczeń wpływają silnie na potencjał powierzchniowy wody. Zwykle konieczne jest ciągle odnawianie powierzchni roztworów wodnych. Na ogół nie jest to potrzebne w przypadku roztworów w rozpuszczalnikach organicznych [44]. W konstruowanych obecnie zestawach (Ryc.11) uzyskuje się czułość $\pm 0,05$ mV przy ok. 0,5 mm odległości między elektrodami i odtwarzalność ok. $\pm 0,1$ mV. Ostatnio stosuje się również skanningowe sondy i mikrosondy pojemnościowe o bardzo dużej rozdzielczości ok. 5 μm . Umożliwiają one badania rozkładu (topografii) prac wyjścia i potencjałów powierzchniowych na powierzchni różnych faz [46–51]. Zastosowano je między innymi do wyznaczania „map” korozyjnych potencjałów na powierzchni metali i półprzewodników (pokrytych cienką warstwą roztworu) [47] oraz do badania warstw naładowanych elektrycznie polimerów [48–51].

Stosuje się również metodę statycznego kondensatora, która w istocie odpowiada oryginalnej technice zaproponowanej przez Kelvina. W metodzie tej monitoruje się przepływ ładunku przy skokowych zmianach odległości lub napięcia pomiędzy badanymi powierzchniami [52–54]. Dyskusję na temat teoretycznych podstaw metody jonizacyjnej i metod kondensatorowych zawiera publikacja [54].

Stosowana jest również cieczowa wersja cylindrycznego kondensatora stałego zaproponowana przez Kenricka, ulepszona przez Randlea [10], a następnie przez Mc Tigue *et. al.* [9]. W metodzie tej cienki strumień roztworu zwykle badanego spływa pionowo wzdłuż osi rurki (np. szklanej), po której wewnętrznych ściankach płynie inna ciecz (np. roztwór porównawczy). Różnica zewnętrznych potencjałów obu cieczy, przy jednakowych elektrodach wyprawdzających, prowadzi do powstania elektrycznego pola Volty w warstwie gazu rozdzielającego obie ciecze. Rozpad środkowego strumienia na krople powoduje ciągły przepływ ładunku w obwodzie pomiarowym. Zaletą tej, w istocie dynamicznej, metody jest ciągle odnawianie powierzchni cieczy, bardzo ważne przy badaniu roztworów wodnych. Metoda ta nie nadaje się do badania wpływu adsorpcji dużych cząsteczek. Metoda spływowa może być również stosowana w wersji o poziomych strumieniach. Z kolei w metodzie kondensatora dynamicznego niekiedy bada się powierzchnie z płynących pionowo roztworów [55].

W praktyce badań ogniów voltaicznych (Ryc. 2–10) metodą jonizacyjną i kondensatorową zestawia się je w formie dwóch oddzielnych ogniów, które tworzy się z grup faz przedzielonych fazą gazową i z pośredniczącej elektrody powietrznej — np. *Vib.el.* (Ryc.11) w metodzie kondensatora dynamicznego. Przykładowo: napięcie kompensujące ogniwa przedstawionego na rycinie 6a stanowi różnicę napięć kompensujących następujących dwóch ogniów $\text{Ag|Vib.el.}|_{\text{gaz}}|\text{Ag,E}_1$; $\text{Ag|Vib.el.}|_{\text{gaz}}|\text{AgCl}|\text{Ag,E}_2$.

Takie podejście nie jest potrzebne w pomiarach metodą jonizacyjną z dwiema sondami, metodą stałego kondensatora oraz oczywiście metodą spływową.

9. WIELCY UCZENI — GALVANI I VOLTA

Zasługi Luigi Galvaniego (1737–1798) i Alessandro Volty (1745–1827) — wielkich uczonych i inicjatorów badań bioelektrochemicznych i elektrochemicznych [56,57] — zostały trwale uhonorowane w elektrochemicznym nazewnictwie: potencjał Galvaniego; ogniwo galwaniczne; galwanizm; galwanizacja; galwanometr; galwanoterapia; galwanostegia; galwanoplastyka; galwanochromia; galwanoakustyka; galwanostereotypia; galwanokorozja; galwanostat; galwanostyczna krzywa; galwanomagnetyzm; potencjał Volty; ogniwo voltaiczne; wolt; woltomierz; woltometr; woltamper; woltometria; woltamperomierz.

Profesor anatomii Uniwersytetu w Bolonii Luigi Galvani zasłynął badaniami elektrofizjologicznymi, zwłaszcza obserwacjami skurczów mięśni żaby przy dotykaniu ich przedmiotami metalowymi. Publikacja Galvaniego (r. 1791) wzbudziła zainteresowanie Alessandro Volty, profesora fizyki Uniwersytetu w Pavii, i zachęciła do podjęcia badań tego zjawiska, które nazwał *galwanizmem*. Wkrótce potem (r. 1796) Volta wyjaśnił, że źródłem galwanizmu nie jest generowanie elektryczności przez organizm zwierzęcy (jak uważał Galvani), lecz kontakt różnych metali z tkankami zwierzęcia. Kontynuacja badań doprowadziła Voltę do epokowego odkrycia i budowy elektrochemicznych źródeł energii, nazywanych *ogniwami galwanicznymi*. Informujący o tym list Volty, który w r. 1800 otrzymało Brytyjskie Towarzystwo Królewskie, uważa się zwykle za datę narodzin elektrochemii. Osiągnięcia Volty zostały w pełni docenione już za Jego życia, zarówno przez innych badaczy, jak i mężów stanu (np. Napoleona I). Volta został rektorem Uniwersytetu w Pavii, podróżował po Europie z pokazami swoich ogniów i cieszył się sławą jednego z najświetniejszych uczonych.

Zupełnie inne były ostatnie lata życia Galvaniego. Śmierć ukochanej żony, gorycz spowodowana krytyką i triumfem poglądów Volty oraz usunięcie z Uniwersytetu za odmowę aktu lojalności wobec Napoleona doprowadziły Go do niedostatku i przedwczesnej śmierci. Uhonorowanie Galvaniego nadaniem licznym terminom elektrochemicznym nazw pochodzących od Jego nazwiska jest wyrazem docenienia prac Galvaniego, bez których nie doszłoby do odkrycia Volty. Wszakże Volta zasługuje na większą niż dotąd obecność w elektrochemicznej nomenklaturze. Warto zatem propagować określenie *ogniwo voltaiczne* jako logiczny analog terminu *ogniwo galwaniczne*, zwłaszcza w zestawieniu z terminami *potencjał Volty* i *potencjał Galvaniego*.

10. UWAGI KOŃCOWE

Przedstawiony tu przegląd badań różnych ogniów voltaicznych pokazuje ich znaczenie w rozwoju elektrochemii i fizykochemii zjawisk powierzchniowych. Największą wadą metody ogniów voltaicznych, charakterystyczną zresztą dla większości technik elektrochemicznych, jest jej makroskopowy — molekularnie niespecyficzny — charakter. Lepsze wykorzystanie tej metody wymaga zatem sprzężenia jej z innymi technikami, zwłaszcza spektroskopowymi. Można sądzić, że wyniki dalszych badań ogniów voltaicznych będą nadal interesować specjalistów różnych dyscyplin naukowych.

PODZIĘKOWANIE

Autor wyraża podziękowanie Komitetowi Badań Naukowych za finansowanie badań (Grant No. 3 T09A 009 08), które przyczyniły się do napisania tego artykułu.

LITERATURA

- [1] Parsons R., [w:] *Modern Aspects of Electrochemistry*, I, London 1954, chap. 3.
- [2] Llopis J., [w:] *Modern Aspects of Electrochemistry*, IV, New York 1971, 71.
- [3] Aveyard R., Haydon D.A., *An Introduction to the Principles of Surface Chemistry*, London 1973, chaps 2, 3.
- [4] Trasatti S., Parsons R., *Pure Appl.Chem.*, 58, 437 (1986).
- [5] Koczorowski Z., [w:] *The Interface Structure and Electrochemical Processes at the Boundary Between Two Immiscible Liquids*, Berlin 1987, 179.

- [6] Pethica B.A., Standish M.M., Mingins J., Smart C., Fles D.H., Feinstein M.E., Hossain S.A., Pethica J.B., [w:] *Advances in Chemistry*, 144, New York 1975, 123.
- [7] Trasatti S., *J. Chem. Soc. Faraday*, I, 70, 1752 (1974).
- [8] Rybkin Yu.F., *Russ. Chem. Rev.*, 44, 625 (1975).
- [9] Farrel J.R., Mc Tigue P., *J. Electroanal. Chem.*, 139, 37 (1982).
- [10] Randles J.E.B., *Trans. Faraday Soc.*, 52, 1573 (1956).
- [11] Minc S., Zagórska I., *Electrochim. Acta*, 16, 609 (1971).
- [12] Trasatti S., *Pure Appl. Chem.*, 58, 621 (1986).
- [13] Trasatti S., *Electrochim. Acta*, 35, 269 (1990).
- [14] Hansen W.N., Wang C.L., Humphreys T.W., *J. Electroanal. Chem.*, 90, 137 (1978).
- [15] Hansen W.N., Kolb D.M., *J. Electroanal. Chem.*, 100, 493 (1979).
- [16] Sass J.K., Lackey D., Schott J., *Electrochim. Acta*, 36, 1883 (1991).
- [17] Wagner F.T., [w:] *Structure of Electrified Interfaces*, New York 1992, 309.
- [18] Stuve E.M., Krasnopoler A., Sauer D.E., *Surf. Sci.*, 335, 177 (1995).
- [19] Trasatti S., *Surf. Sci.*, 335, 1 (1995).
- [20] Zagórska I., Koczorowski Z., *Rocz. Chem.*, 44, 1559 (1970).
- [21] Case B., Parsons R., *Trans. Faraday Soc.*, 63, 1224 (1967).
- [22] Koczorowski Z., Zagórska I., *J. Electroanal. Chem.*, 193, 113 (1985).
- [23] Zagórska I., Koczorowski Z., *J. Electroanal. Chem.*, 101, 317 (1979).
- [24] Rybkin Yu.F., Karpenko M.G., *Electrochim. Acta*, 11, 1135 (1966).
- [25] Davies J.T., Rideal E.K., *Interfacial Phenomena*, New York 1963, chaps 2,4,5,6.
- [26] Adamson A.W., *Physical Chemistry of Surfaces*, New York 1982, chaps 4,5.
- [27] Birdi K.S., *Lipid and Biopolymer Monolayers at Liquid Interfaces*, New York 1988, chaps 4,5.
- [28] Demchak R.J., Fort Jr.T., *J. Colloid Interface Sci.*, 46, 191 (1974).
- [29] Dynarowicz P., Paluch M., *J. Colloid Interface Sci.*, 107, 75 (1985).
- [30] Koczorowski Z., Kurowski S., Trasatti S., *J. Electroanal. Chem.*, 329, 25 (1992).
- [31] Dynarowicz P., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 28, 135 (1988).
- [32] Minc S., Koczorowski Z., *Electrochim. Acta*, 8, 575 (1963).
- [33] Koczorowski Z., Zagórska I., *J. Electroanal. Chem.*, 159, 183 (1983).
- [34] Zagórska I., Koczorowski Z., *J. Electroanal. Chem.*, 204, 273 (1986).
- [35] Zagórska I., Koczorowski Z., Paleska I., *J. Electroanal. Chem.*, 282, 51 (1990).
- [36] Koczorowski Z., Zagórska I., Kalińska A., *Electrochim. Acta*, 34, 1857 (1989).
- [37] Koczorowski Z., Zagórska I., Trasatti S., *J. Electroanal. Chem.*, 194, 211 (1994).
- [38] Dragčević D., Milunović M., *Kem. Ind.*, 36, 429 (1987).
- [39] Hühnerfuss H., *J. Colloid Interface Sci.*, 128, 237 (1989).
- [40] Plaisance M., Ter-Minassian-Saraga L., *C. R. Acad. Sc. Paris*, 270, 1269 (1970).
- [41] Jamins H.G., Zisman W.A., *J. Chem. Phys.*, 1, 656 (1933).

- [42] Minc S., Zagórska I., Koczorowski Z., *Rocz. Chem.*, 41, 1983 (1967).
- [43] Surplice N.A., D'Arcy R.J., *J. Phys. E. Sci. Instrum.*, 3, 477 (1970).
- [44] Engelhardt H.A., Feulner P., Pfnür H., Menzel D., *J. Phys. E. Sci. Instrum.*, 10, 1133 (1984).
- [45] Harris L.B., Fiason J., *J. Phys. E. Instrum.*, 17, 788 (1984).
- [46] Palau J.M., Bonnet J., *J. Phys. E. Sci. Instrum.*, 21, 674 (1988).
- [47] Yee S., Orani R.A., Stramann M., *J. Electrochem. Soc.*, 138, 55 (1991).
- [48] Liess H.D., Mäckel R., Baumgartner H., Ren J., *Sensors and Actuators B*, 13–14, 739 (1993).
- [49] Huang S.M., Atanasoski R.T., Oriani R.A., *J. Electrochem. Soc.*, 140, 1065 (1993).
- [50] Fujihira M., Hirotsuke K., *Thin Solid Films*, 242, 163 (1994).
- [51] Nguyen M.T., Kanazawa K.K., Brock P., Diaz A.F., *Langmuir*, 10, 597 (1994).
- [52] Delchar T., Eberhagen A., Tomkins F.C., *J. Sci. Instrum.*, 40, 105 (1963).
- [53] Jacobs J.C., Buuron A.J.M., Renders P.J.M., Snik A.F.M., *J. Colloid Interface Sci.*, 84, 270 (1981).
- [54] Wenselaar J.L.M., Kruger A.J., Verbakel L.M.H., Poulis J.A., *J. Colloid Interface Sci.*, 70, 149 (1979).
- [55] Doblhofer K., Cappadonia M., *J. Electroanal. Chem.*, 243, 337 (1988).
- [56] Trasatti S., *J. Electroanal. Chem.*, 197, 1 (1986).
- [57] *Encyclopedia of Electrochemistry*, New York 1964.

SUMMARY

The aim of this paper is to clarify the basis of the Volta-potential measurements, and to show the present state of various voltaic cells investigations and their applications in different electrochemical systems. The results of these investigations enable to estimate differences of the electron work function of metals, semiconductors and electrodes (including also emersed and vacuum-prepared systems), differences of surface potentials of solvents, and real solvation energies, as well as real potentials of ions in solid electrolytes.

Very popular applications of the voltaic cell technics are those dealing with the surface potential changes at the metal/vacuum, water/gas and water/hydrocarbon interfaces — where adsorption of various substances appears.

The principles of the various methods used for the measurements of voltaic cells and a comparison with galvanic cells are presented.

A short elaboration of the scientific activities of L. Galvani and A. Volta, and on the contradictions between them is included.

