

Sull'errore della misura della capacità differenziale del doppio strato di elettrodi solidi con la tecnica degli impulsi galvanostatici (*) (**)

Riassunto: Si prende in esame la misura della capacità differenziale del doppio strato elettrico di elettrodi solidi eseguita con la tecnica degli impulsi di corrente continua e partendo dalla considerazione, che la letteratura riporta valori, ricavati con impulsi galvanostatici, generalmente affetti da errore positivo anche quando il sistema capacitivo sia privo di componente faradica dipendente dal tempo, si espone la teoria della misura e si analizza il relativo errore.

Si giunge così a stabilire, che esiste un valore critico del rapporto tra il « tempo di misura » t_1 e la costante di tempo τ , indicato con γ , al di sopra del quale una serie di misure avrà una media sempre superiore al valore reale della capacità.

Sulla base delle conclusioni tratte si spiega il segno dell'errore dei valori fin qui ricavati e si deducono criteri per migliorare la precisione della misura.

Résumé: On examine la mesure par la technique d'impulsions à courant continu de la capacité différentielle de double couche électrique d'électrodes solides. De la constatation que les valeurs obtenues avec impulsions galvanostatiques, reportées dans la littérature spécialisée, sont affectées d'erreurs positives, même lorsque les composants faradiques dépendantes du temps sont négligeables, on est amené à analyser l'erreur commise dans la mesure, après en avoir exposé la théorie.

On trouve ainsi qu'il y a une valeur critique γ du rapport du « temps de mesure » t_1 , à la constante de temps du système τ , au dessus de laquelle la valeur moyenne d'une série de mesures est en tout cas plus grande que la vraie valeur de la capacité.

On tire des conclusions qui expliquent la signe de l'erreur des valeurs jusqu'ici obtenues et on en déduit des critères pour améliorer la précision de la mesure.

Summary: The measure of the electric double layer differential capacity performed by a pulse technique is considered and as in the literature are reported values, obtained by galvanostatic pulses, generally affected with a positive error even when the circuit has no one time dependent faradaic impedance, the theory of the measure is outlined and the error is discussed.

So it is possible to fix a critical γ value as ratio between the « measure time » t_1 and the time constant τ above which to any set of measures will correspond an average always higher than the real value of the capacitance.

Conclusions are reached that explain the sign of the figures until now obtained and criteria are deduced to improve the precision of the measure.

(*) Memoria presentata dall'Accademico GIOVANNI BATTISTA BONINO.

(**) Lavoro eseguito col contributo finanziario del CNR.

1. — PREMESSA.

La misura della capacità differenziale del doppio strato viene eseguita su elettrodi metallici generalmente per studiare la formazione e l'evoluzione delle pellicole di ossido, che presentano conducibilità tanto soltanto ionica [come ad es. per il tantalio ed il titanio (¹)], quanto insieme ionica ed elettronica [come per il nickel (¹) ed il ferro (^{1, 2})].

Il metodo è molto proficuo perché consente di condurre lo studio, oltre che in funzione del tempo, anche in funzione della tensione di elettrodo ed in condizioni di polarizzazione anodica o catodica.

La misura può essere effettuata secondo due distinte tecniche sperimentali:

a) In corrente alternata a frequenza scelta in funzione delle condizioni, che si desidera mettere in evidenza.

b) Con impulsi di corrente continua.

La misura in corrente alternata per lo più viene eseguita con un ponte per la misura di impedenze opportunamente modificato. In effetti con tale sistema si determinano, a diverse frequenze, la componente ohmica e quella reattiva della impedenza rappresentata dal sistema in studio e con opportuna elaborazione si possono ricavare i valori dei vari componenti del circuito elettrico equivalente ipotizzato.

Questa tecnica sperimentale si è dimostrata molto fruttuosa ed è stata largamente adoperata. Essa presenta però l'inconveniente di richiedere un certo intervallo di tempo per l'azzerramento, durante il quale l'elettrodo rimane « caricato » con la corrente alternata di misura, per cui non è di agevole uso per indagini intese a ricavare il comportamento dell'elettrodo nel tempo a partire dai primi istanti di carico.

Con la tecnica degli impulsi, a seconda delle necessità e delle condizioni sperimentali, la misura viene eseguita o con una serie, di frequenza stabilita, di impulsi rettangolari, o con un singolo impulso rettangolare di data ampiezza e durata.

È evidente, che dal punto di vista del carico dell'elettrodo, la misura eseguita con le onde rettangolari non differisce sostanzialmente dalla misura eseguita con le onde sinusoidali (corrente alternata).

Quindi per valutare la capacità differenziale in maniera indipendente dalle grandezze variabili nel tempo, è particolarmente indicata la tecnica del singolo impulso galvanostatico o potenziostatico. Così è possibile ricavare direttamente la capacità del doppio strato, in quanto la determinazione può essere già effettuata nei primi istanti di carico dell'elettrodo.

In letteratura si trovano riportate misure con corrente alternata (^{1, 3, 4, 5}), misure con onde rettangolari (^{6, 7, 8, 9}), misure con impulsi singoli (^{1, 10}).

Inoltre, la precisione e la riproducibilità della misura sono state oggetto di studio da parte di vari Autori, i quali hanno rivolto la loro attenzione principalmente agli errori ed alla dispersione dei dati derivanti dal sistema elettrodo-elettrolita: Influenza delle impurezze (¹¹); depurazione delle soluzioni (¹²); pulizia

degli elettrodi (4); area reale degli elettrodi stessi (12, 14, 15, 16, 17); posizione e forma del LUGGIN (18, 19, 20, 21).

Non sono altrettanto frequenti e conclusive le analisi degli errori derivanti dalla strumentazione e dal tipo di circuito impiegato.

Sotto questo aspetto, la misura con il ponte di impedenza, largamente adoperata, dà luogo a risultati più precisi e riproducibili in quanto, essendo stato questo strumento oggetto di profondi studi sin da quando KOHLRAUSCH lo applicò agli elettroliti, attualmente si conoscono sufficientemente le condizioni per spingere al massimo la precisione della misura stessa (22).

Per la tecnica degli impulsi (ripetitivi o singoli) una tale indagine non sembra essere sufficientemente approfondita. Infatti per le misure con onde rettangolari, MAC MULLEN ed HACKERMAN (4) nel 1959, lavorando con capacità note e prive di componente faradica, hanno ritenuto soddisfacenti errori del 7,4% e del 8,1% e ancora BARRADAS e VALERIOTE (7) nel 1965, sperimentando su otto condensatori di capacità comprese tra 20 e 300 μ F hanno giudicato favorevolmente in accordo con i risultati precedenti (4) un errore massimo del 8% con una media del 3%.

Per le misure con impulso singolo galvanostatico RINEY ed Altri (19) nel 1961 hanno ritenuto soddisfacente il fatto, che i risultati delle loro misure non si discostassero eccessivamente da quelli ottenuti da precedenti sperimentatori con altri metodi.

Tutto ciò ci indica che la causa di errore più determinante nelle misure di capacità con impulsi non è da ricercarsi nella componente faradica dipendente dal tempo o nell'alto tempo di salita dell'impulso, bensì è quella che deriva dalla valutazione della pendenza della tangente nel punto corrispondente all'inizio dell'impulso. Tale errore, già individuato da RAMALAY ed ENKE (8) nel 1965, non risulta che sia stato preso in considerazione fino ad oggi.

In questo lavoro, che fa parte di un più ampio programma d'indagine, sulla precisione e sulla riproducibilità dei vari metodi di misura della capacità differenziale del doppio strato nel quadro dello studio del comportamento di elettrodi solidi, si presentano appunto i risultati cui si è pervenuti studiando l'errore, che comporta la misura eseguita con l'impiego di un gradino di corrente (impulso galvanostatico).

2. — TEORIA DELLA MISURA DELLA CAPACITÀ DIFFERENZIALE CON IMPULSO SINGOLO GALVANOSTATICO.

La parte di una cella elettrolitica, compresa fra l'elettrodo di lavoro e la zona della soluzione ove è situata la punta del capillare LUGGIN dell'elettrodo di riferimento, può essere rappresentata dallo schema della Fig. 1, in cui la resistenza faradica R_p ha una componente derivante dai fenomeni di diffusione e dipendente quindi dal tempo. Poiché nella trattazione che segue, si eseguirà una estrapolazione a $t \rightarrow 0$, tale componente sarà trascurata.

Nelle condizioni di regime, C_p è carico e la corrente di intensità I erogata dal generatore, circola nel solo ramo resistivo.

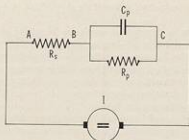


Fig. 1. - Schema equivalente dell'elettrodo di lavoro

- R_s resistenza ohmica dell'elettrolita, compreso tra l'elettrodo e la punta del Luggin
- C_p capacità del doppio strato
- R_p resistenza faradica
- I generatore di corrente.

Indicando con $(V_{AC})_0$ la tensione ai capi del circuito, si ha:

$$I = \frac{(V_{AC})_0}{(R_s + R_p)} \quad (1)$$

Se al tempo $t=0$ la corrente del generatore passa istantaneamente dal valore I al valore $I + \Delta I$, scrivendo le grandezze in trasformata di LAPLACE si ha:

$$\frac{I + \Delta I}{s} \quad \text{corrente al nodo B ;}$$

$$\left[\bar{V}_{BC} - \frac{R_p I}{s} \right] s C_p \quad \text{corrente nel ramo capacitivo ;}$$

$$\frac{\bar{V}_{BC}}{R_p} \quad \text{corrente nel ramo resistivo ;}$$

dove s è la variabile della trasformata e \bar{V}_{BC} è la trasformata della tensione tra B e C.

Applichiamo ora il principio di KIRCHHOFF nel nodo B:

$$\frac{I + \Delta I}{s} - s C_p \left[\bar{V}_{BC} - \frac{R_p I}{s} \right] - \frac{\bar{V}_{BC}}{R_p} = 0 \quad (2)$$

da cui, ponendo $R_p C_p = \tau$ si ha:

$$\bar{V}_{BC} = \frac{R_p (I + \Delta I)}{\tau} \cdot \frac{1}{s(s + \frac{1}{\tau})} + \frac{R_p I}{s + \frac{1}{\tau}} \quad (3)$$

e quindi:

$$\bar{V}_{AC} = \bar{V}_{BC} + R_s \frac{I + \Delta I}{s} = R_s \frac{I + \Delta I}{s} + \frac{R_p (I + \Delta I)}{\tau s (s + \frac{1}{\tau})} + \frac{R_p I}{(s + \frac{1}{\tau})} \quad (4)$$

Invertendo la (4) in funzione del tempo t e tenuto conto della (1) si ha infine:

$$V_{AC} = (V_{AC})_0 + R_s \Delta I + R_p \Delta I (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (5)$$

La tensione di elettrodo subisce una variazione istantanea:

$$v_1 = R_s \Delta I$$

ed una variazione dipendente dal tempo:

$$v_{BC} = R_p \Delta I (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (6)$$

la cui derivata all'istante $t = 0$ vale:

$$m_0 = \left(\frac{\partial V_{BC}}{\partial t} \right)_{t=0} = \frac{\Delta I}{C_p}$$

e quindi:

$$C_p = \frac{\Delta I}{m_0} \quad (7)$$

Per ottenere il valore di C_p si deve valutare la pendenza m_0 della tangente tracciata nel punto corrispondente a $t = 0$, della curva, che rappresenta la variazione v_{BC} .

Le difficoltà grafiche, che ciò comporta si possono ridurre con qualche accorgimento sperimentale.

Per $t \gg \tau$, questa curva si può confondere con la propria tangente nel punto corrispondente a $t = 0$. Infatti si può porre:

$$e^{-\frac{t}{\tau}} \approx 1 - \frac{t}{\tau}$$

e la (6) diventa:

$$V_{BC} \approx \frac{\Delta I}{C_p} t \quad (8)$$

equazione di una retta con pendenza:

$$m = \frac{\Delta I}{C_p} \quad (9)$$

e quindi in tal caso:

$$C_p = \frac{\Delta I}{m} \quad (10)$$

Questo accorgimento tuttavia può costituire un aiuto e può ridurre in parte le difficoltà, ma non può portare ad una misura esente da errore.

3. — ERRORE DELLA MISURA.

L'errore relativo, che si commette nella misura di C_p per bassi tempi di salita dell'impulso ed anche in assenza di componente faradica, risulta dato dalla somma di due termini:

$$\frac{\delta C_p}{C_p} = \frac{\delta m_0}{m_0} + \frac{\delta \Delta I}{\Delta I} \quad (11)$$

dove δ indica l'errore assoluto.

L'errore che si commette nella valutazione della tangente $\frac{\delta m_0}{m_0}$ è a sua volta ancora somma di due termini: ε_m ed ε_t .

— L'errore ε_m deriva dallo approssimare il primo tratto della curva espressa dall'equazione (6) con la propria tangente nel punto corrispondente a $t = 0$.

Questa approssimazione è pressoché inevitabile ed il seguente ragionamento lo dimostra:

Nella pratica esecuzione della misura, un impulso di corrente viene inviato all'elettrodo di lavoro con un tempo di salita, che si considera qui quasi nullo si da causare la variazione istantanea v_i della tensione di elettrodo. Da questo istante il segnale, che giunge all'oscilloscopio, rappresenta l'andamento della tensione dello stesso elettrodo al variare del tempo, per cui il pannello elettronico dello strumento traccia sullo schermo la curva espressa dalla (6).

Sia che questa traccia venga fotografata, sia che venga « memorizzata » sullo stesso schermo dell'oscilloscopio, la sua immagine risulta sempre « ispessita » come inevitabile conseguenza dei sistemi di riproduzione.

Ora, nella trattazione teorica precedente è stato mostrato come questa curva espressa dalla (6), nella sua prima parte si può confondere con una retta, dunque il primo tratto di essa può apparire rettilineo.

Lo spessore della traccia, a sua volta, fa apparire questo tratto, che sembra lineare, ancor più lungo di quanto in realtà non sia.

Per la sua apparente linearità, esso viene utilizzato per tracciare la tangente, la quale, per quanto detto, può risultare piuttosto una secante.

La Fig. 2 (*) vuol mostrare come, per le cause su esposte non sia possibile distinguere la tangente r di pendenza m_0 dalla secante r_1 , che passa per i due punti di ascissa $t = 0$ e $t = t_1$.

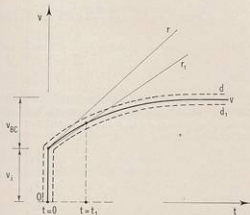
Con t_1 si indica l'intervallo di tempo corrispondente al primo tratto « apparente » della curva espressa dalla (6) e d'ora innanzi il tempo $t = t_1$ sarà chiamato « tempo di misura ».

Si può affermare, che lo stesso desiderio, che anima ciascun sperimentatore di individuare la vera tangente, porta inevitabilmente a valutare una pendenza inferiore a quella della tangente teorica.

(*) Per la chiarezza della figura, il rapporto tra i vari elementi è alterato; per di più è ben difficile, che nella realtà la traccia teorica si trovi al centro dello spessore come in figura.

Fig. 2. - Riproduzione schematica dell'immagine, che si ottiene sullo schermo dell'oscilloscopio e dell'errore, che si commette nella valutazione della pendenza m

0 posizione di riposo del pennello elettronico
 v traccia teorica
 dl spessore della traccia
 r tangente teorica
 r_1 secante.



Si commette quindi un errore ϵ_m in questa valutazione, così espresso :

$$\epsilon_m = \frac{\frac{\Delta I}{C_p} t_1 - R_p \Delta I (1 - e^{-\frac{t_1}{\tau}})}{\frac{\Delta I}{C_p} t_1} = 1 - \frac{1 - e^{-\frac{t_1}{\tau}}}{\frac{t_1}{\tau}} \quad (12)$$

L'errore ϵ_m è sempre positivo ed aumenta al crescere del rapporto $\frac{t_1}{\tau}$ variando tra zero e uno per $\frac{t_1}{\tau}$ che vari da zero all'infinito. Inoltre, per un dato valore di τ , esso dipende dalla scala dei tempi adoperata e dal valore dell'ingrandimento fotografico (*).

— L'errore ϵ_1 è uguale alla somma degli errori commessi nella lettura dei tempi e delle tensioni (ascisse ed ordinate dell'oscilloscopio).

Naturalmente se, come generalmente si fa, ΔI è misurato con lo stesso oscilloscopio, anche il termine $\frac{\delta \Delta I}{\Delta I}$ della (11) risulta uguale all'errore delle ordinate dello strumento.

ϵ_1 e $\frac{\delta \Delta I}{\Delta I}$ derivando dalla classe della strumentazione adoperata possono assumere valori positivi o negativi.

(*) Si noti che l'aumento dell'ingrandimento fotografico al di là di certi limiti non comporta ulteriori vantaggi in quanto aumenta anche lo spessore della traccia.

Se si pone $\varepsilon_s = \pm \varepsilon_t \pm \frac{\delta \Delta I}{\Delta I}$ dalla (11) e dalla (12) si ricava:

$$\frac{\delta C_p}{C_p} = 1 - \left(\frac{1 - e^{-\frac{t_1}{\tau}}}{\frac{t_1}{\tau}} \right) + \varepsilon_s \quad (13)$$

È possibile ricavare dalla equazione (12) l'andamento di ε_m al variare del rapporto t_1/τ : come è possibile individuare una fascia di errore, i cui limiti sono dati da $\varepsilon_m + |\varepsilon_s|$ e da $\varepsilon_m - |\varepsilon_s|$ e la Fig. 3 mostra un tale andamento ricavato per un valore di ε_s fissato al 6%.

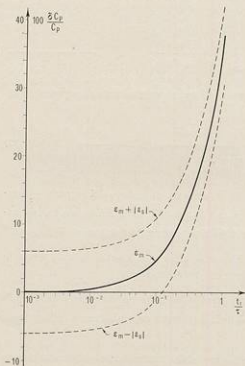


Fig. 3. - Andamento di ε_m in funzione di t_1/τ e fascia di errore della capacità misurata. L'ampiezza della fascia dipende dall'errore della strumentazione.

In sede di verifica sperimentale, entro quella fascia di errore devono venire a trovarsi tutti i valori degli errori delle capacità misurate perché si dimostri valida l'impostazione qui data.

Ora, per quanto prima detto e per il valore sempre positivo assunto da ϵ_m si avrà quanto segue:

- Quando si ha $\epsilon_s > 0$, l'errore $\frac{\delta C_p}{C_p}$ è sempre positivo e C_p è sempre valutata in eccesso.
- Quando si ha $\epsilon_s = 0$, l'errore $\frac{\delta C}{C_p}$ può essere nullo se si riesce ad individuare la vera tangente teorica, altrimenti è positivo e C_p è ancora valutata in eccesso.
- Quando si ha $\epsilon_s < 0$, per ciascun valore di ϵ_s esiste un valore critico del rapporto $t_{1/2}$, che indicheremo con χ , per il quale l'errore $\frac{\delta C_p}{C_p}$ è nullo.

χ dipende da ϵ_s e cresce al diminuire di ϵ_s , come appare dalla Fig. 4 nella quale i valori di χ sono riportati in funzione dell'errore ϵ_s percentuale.

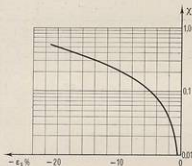


Fig. 4. - Variazione del valore χ del rapporto $t_{1/2}$ in funzione dell'errore ϵ_s percentuale.

Per valori di $t_{1/2} > \chi$ l'errore $\frac{\delta C_p}{C_p}$ è ancora una volta positivo, qualunque sia il segno di ϵ_s .

Poiché l'analisi dell'errore qui eseguita si può applicare anche quando la corrente di misura è costituita da una serie di onde rettangolari di ampiezza costante, le considerazioni ora svolte potrebbero spiegare il segno positivo dell'errore riscontrato su circuito analogico da McMULLEN e HACKERMAN (4) e da BARRADAS e VALERIO (17).

4. — CONCLUSIONE.

La trattazione teorica della tecnica degli impulsi e del relativo errore ci consente di affermare quanto segue:

- Per un dato valore di ϵ , l'errore, che si commette nella determinazione della C_p diminuisce al diminuire del rapporto $t_{1/2}$, per cui è conveniente eseguire misure a valori di t_1 sufficientemente piccoli.

Appare altresì chiaro il fatto, che nella realtà tale convenienza trova un limite nella considerazione, che è inutile tanto ridurre eccessivamente il tempo t_1 quanto abbassare di molto il tempo di salita dell'impulso, se alla maggiore delicatezza del circuito non corrisponde una maggiore precisione della strumentazione di misura (valore di ϵ , più piccolo).

- Una serie di misure di capacità eseguita in condizioni sperimentali tali, che $t_{1/2}$ sia maggiore di χ , avrà una media sempre superiore al valore reale della capacità.

Se invece le condizioni sperimentali sono tali che sia $t_{1/2} < \chi$, potendosi avere nella serie di misure anche valori negativi, la media potrà risultare più vicina al valore vero.

Infine, valori in difetto di C_p (cioè con errore negativo) si possono ricavare solo quando contemporaneamente si abbia

$$t_{1/2} < \chi \text{ e } \epsilon < 0.$$

- Una volta fissato un valore di ϵ , che dipende dalla strumentazione di cui si dispone, la convenienza più evidente sta nel lavorare in condizioni sperimentali tali, che sia $t_{1/2}$ quanto più prossimo a χ .

Gli Autori desiderano ringraziare vivamente il Prof. GIORGIO SAVASTANO per l'incoraggiamento ricevuto.

Napoli - Istituto Elettrotecnico - Facoltà d'Ingegneria.

Bari - Laboratorio di Elettrochimica - Facoltà d'Ingegneria.

Febbraio, 1970.

BIBLIOGRAFIA

- (1) YOUNG L., Anodic Oxide Films - Academic Press, 1961.
(2) MOSHTEY R. V., *Ber. der Buns. Ges.*, Bd 72, 455 (1968).
(3) ROBERTSON W. D., *Jour. Electrochem. Soc.*, **100**, 194 (1953).
(4) TRASATTI S., *Electrochim. Metall.*, **1**, 267 (1966).
(5) GRAHAME D. C., *Adv. Rev. Phys. Chem.*, **6**, 337 (1955).
(6) MC MULLEN J. J. e HACKERMAN N., *Jour. Electrochem. Soc.*, **106**, 341 (1959).
(7) BARRADAS R. G. e VALERIOLE E. M. L., *Jour. Electrochem. Soc.*, **112**, 1043 (1965).
(8) BARRADAS R. G. e VALERIOLE E. M. L., *Jour. Electrochem. Soc.*, **114**, 593 (1967).
(9) RAMALAY L. e ENKE C. G., *Jour. Electrochem. Soc.*, **112**, 943 (1965).
(10) RINEY J. S., SCHMID G. M. e HACKERMAN N., *Rev. Scient. Instr.*, **32**, 588 (1961).
(11) FORMARO L. e TRASATTI S., *Electrochim. Acta*, **12**, 1457 (1967).
(12) AZZAM A. M., BOCKRIS J. O. M., CONWAY B. E. e ROSENBERG H., *Trans. Farad. Soc.*, **46**, 618 (1950).
(13) BOWDEN F. P. e RIGGAL E. K., *Proc. Roy. Soc.*, **120** A, 59 (1928).
(14) WAGNER C., *Jour. Electrochem. Soc.*, **97**, 72 (1950).
(15) BRODD R. J. e HACKERMAN N., *Jour. Electrochem. Soc.*, **104**, 704 (1957).
(16) JONCICH M. J. e HACKERMAN N., *Jour. Electrochem. Soc.*, **111**, 1266 (1964).
(17) TRASATTI S., *Electrochim. Metall.*, **2**, 12 (1967).
(18) PIONTELLI R., BIANCHI G. e ALETTI R., *Zeit. fur Elektr.*, **56**, 86 (1932).
(19) PIONTELLI R., *Gazz. Chim. Ital.*, **83**, 357, 370 (1953).
(20) PIONTELLI R., BIANCHI G., BERTOCCHI U., GUERCI C. e RIVOLTA B., *Zeit. fur Elektr.*, **53**, 54 (1954).
(21) PIONTELLI R., *Zeit. fur Elektr.*, **59**, 778 (1955).
(22) HAGUE B., *Alternating Current Bridge Methods*, Pitman, London.