

Su alcuni problemi relativi
alla misura con impulsi galvanostatici
della capacità differenziale
del doppio strato di elettrodi metallici (*) (**)

Riassunto : Si prendono in esame alcuni problemi connessi con la misura con impulsi galvanostatici della capacità differenziale del doppio strato elettrico di elettrodi metallici e si riportano le soluzioni adottate ed i risultati ottenuti.

Innanzitutto si è verificata sperimentalmente su circuito analogico la teoria esposta in una nota precedente su una causa di errore, che sussiste anche quando il tempo di salita dell'impulso è molto piccolo e quando la misura viene eseguita in condizioni tali da rendere trascurabile la componente dipendente dal tempo della resistenza faradica. L'apparecchiatura e la tecnica di misura così elaborate sono state applicate a misure eseguite su celle con elettrodi di mercurio, di platino e di materiali ferrosi; i valori di capacità differenziale ottenuti sono stati confrontati con quelli della letteratura.

Si è altresì considerato il problema della determinazione dell'area reale dell'elettrodo, determinazione, che comporta molteplici complicazioni particolarmente quando si voglia disporre di numerosi elettrodi per più serie di misure.

Si è quindi scelto fra quelli esistenti, un metodo di preparazione delle superfici, che ha dato fattori di rugosità uguali ad uno e sensibilmente riproducibili.

Résumé : On examine quelques problèmes concernant la mesure par impulsions galvanostatiques de la capacité différentielle de double couche électrique d'électrodes métalliques et on reporte les solutions adoptées et les résultats obtenus.

On a premièrement vérifié expérimentalement, par un circuit analogique, la théorie exposée dans une étude récente sur une cause d'erreur qui existe même si la mesure est faite par impulsions ayant pente du front vertical très élevée et en conditions qui rendent négligeable la composant dépendant du temps de la résistance faradique.

L'appareillage et la technique de mesure ainsi élaborées ont été appliquées à mesures de capacité différentielle effectuées sur des cellules avec électrodes en mercure, en platine et en matériaux ferreux; on a comparé les valeurs ainsi obtenues avec celles reportées par la littérature.

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

(**) Lavoro eseguito col contributo finanziario del C.N.R.

On a abordé encore le problème de la détermination de la surface réelle de la électrode qui comporte plusieurs complications notamment lorsqu'on désire disposer de nombreux électrodes pour effectuer des séries de mesures.

On a ainsi choisi parmi celles existantes une méthode de préparation de la surface des électrodes qui a donné facteurs de rugosité unitaires et sensiblement reproductibles.

Summary: Some problems related to the measure of the electric double layer differential capacity performed by a pulse technique are considered and solutions and experimental results are reported here.

First of all has been experimentally verified on an analogic circuit the theory, in a preceding paper exposed, about a cause of error which exists even when the pulse rise time is very short and when the measure is performed in such a way to minimize the time dependent component of the faradaic impedances.

The circuit and the measure technique so worked out have been applied to measures performed on cells with mercury, platinum and ferrous materials electrodes and the measured values of differential capacity have been compared with those existing in the literature.

The electrode's real area determination has been also considered as it involves manifold complications namely when one needs many electrodes for different measurement series.

Then a method has been chosen among those available for surface preparations which led to roughness factors like one and highly reproducible.

1. — PREMESSA.

La messa a punto di un sistema di misura della capacità differenziale del doppio strato elettrico su elettrodi metallici impone di affrontare e risolvere problemi, che si potrebbero definire di due ordini: Uno attinente alla disposizione dei componenti della cella di misura ed alla eliminazione delle impurezze presenti nelle soluzioni e sull'elettrodo di lavoro; l'altro attinente alla sensibilità del circuito elettrico di misura ed alla determinazione dell'area reale della superficie dell'elettrodo di lavoro.

I problemi relativi alla forma ed alla disposizione degli elettrodi nella cella di misura, alla forma ed alla posizione del Luggin sono stati già affrontati e risolti (1, 2, 3, 4).

Poiché la presenza di impurezze altera il valore della capacità differenziale, accurati studi sono stati eseguiti per valutare tale influenza e per giungere alla depurazione delle soluzioni e degli elettrodi (5, 6, 7).

In una precedente nota (8) è stato studiato dal punto di vista teorico l'errore introdotto dalla parte elettrica del sistema di misura, che utilizza impulsi galvanostatici, dimostrando come fin'ora sia stata trascurata una causa di errore importante e diversa da quelle solitamente considerate nelle misure di capacità eseguite con questa tecnica (tempo di salita dell'impulso e componente dipendente dal tempo della resistenza faradica del sistema capacitivo).

In quella sede si è giunti alla conclusione, che per una data classe della strumentazione di misura esiste un valore critico γ del rapporto tra il « tempo di mi-

sura τ , e la costante di tempo τ del sistema, al di sopra del quale la capacità viene sempre valutata in eccesso (errore positivo).

Per quanto riguarda la valutazione dell'area reale della superficie dell'elettrodo, sono ben note le difficoltà, che si incontrano anche se in qualche caso hanno trovato una soddisfacente soluzione come per esempio nella misura della capacità differenziale di microelettrodi di platino^(9, 14).

Esistono infatti ancora molte incertezze su questo punto e spesso l'area reale non viene portata in conto dagli sperimentatori, che si limitano ad indicare il metodo di preparazione della superficie ed il valore dell'area apparente e talvolta l'accuratezza del valore misurato^(11, 12).

Scopo principale del presente lavoro è quello di verificare sperimentalmente la validità della teoria dell'errore già analizzato teoricamente e di stabilire le premesse per la misura della capacità differenziale di elettrodi di ferro e di materiali ferrosi in soluzione satura di calce, nel quadro di uno studio del comportamento del ferro in ambiente alcalino.

Nella pratica attuazione di questi propositi ci si è trovati di fronte alla necessità di preparare elettrodi di lavoro e di portare a calcolo l'area reale della loro superficie.

A tal riguardo si è inteso giungere a poter disporre di numerosi elettrodi per serie di misure, affidando la conoscenza della loro area ad un metodo valido e di semplice esecuzione.

2. — PARTE SPERIMENTALE.

2.1. — *Circuito di alimentazione e misura.*

L'apparecchiatura sperimentale, che faceva parte del circuito di alimentazione e di misura è schematizzata in Figura 1 a. A questa parte «a» venivano collegati secondo i casi, il circuito analogico (Fig. 1 b) oppure il circuito sperimentale (Fig. 1 c).

Il generatore I forniva impulsi singoli la cui durata poteva essere predisposta tra 1 m sec e 500 m sec e di ampiezza sufficiente ad azionare il galvanostato G. All'uscita di G il tempo di salita dell'impulso era inferiore a 2μ sec.

L'oscilloscopio O, collegato attraverso un commutatore, era un Telectronics 549. L'ampiezza dell'impulso di corrente veniva misurata sulla resistenza R_x per mezzo dell'oscilloscopio, ponendo il commutatore nella posizione A. La posizione B veniva utilizzata per misurare le variazioni di tensione nel sistema capacitivo in esame.

2.2. — *Misure su circuito analogico e verifica della teoria dell'errore.*

Il circuito analogico (Fig. 1 b) era costituito da un condensatore di capacità $34,7 \pm 0,3 \mu$ F, che aveva in parallelo una resistenza R_v variabile e non dipendente dal tempo.

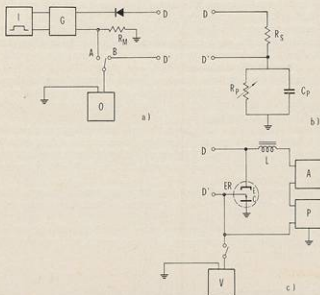


Fig. 1. - Rappresentazione schematica dei circuiti realizzati.

- a) Circuito di alimentazione e misura;
 b) circuito analogico;
 c) circuito comprendente la cella di misura.

Diversi valori della costante di tempo τ , compresi tra $34,7 \mu \text{ sec}$ ed $11-650 \mu \text{ sec}$ sono stati ottenuti variando R_S , mentre diversi valori del tempo t_1 sono stati ottenuti variando la scala dei tempi dell'oscilloscopio tra $1 \mu \text{ sec/div}$ e $100 \mu \text{ sec/div}$, così che è stato possibile realizzare valori del rapporto t_1/τ compresi tra $0,001$ e $0,5$.

Per la misura della capacità, si fotografava l'oscillogramma ottenuto con il commutatore nella posizione B ed il valore della capacità differenziale risultava dato dal rapporto tra la corrente di misura e la pendenza della tangente al punto iniziale dell'impulso valutata su una fotografia con ingrandimento due.

I risultati di oltre sessanta misure così effettuate, si trovano riportati sul diagramma di Figura 2, dove è anche indicata la fascia di indeterminazione del valore della capacità in esame.

Considerando ora l'analisi dell'errore svolta nella nota precedente (*), nell'apparecchiatura adoperata per queste esperienze l'errore delle ascisse e delle ordinate dell'oscilloscopio era del $\pm 2\%$ per cui l'errore ϵ , commesso nella lettura dei tempi e delle tensioni era uguale a $\pm 4\%$.

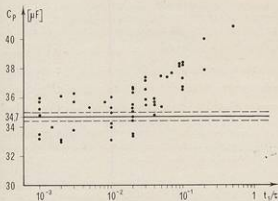


Fig. 2. - Valore della capacità in esame: $34,7 \mu\text{F} \pm 0,3 \mu\text{F}$. I punti indicano i valori sperimentalmente misurati per la capacità in esame al variare del rapporto t_1/τ .

L'ampiezza dell'impulso di corrente veniva ottenuta misurando la tensione ai capi della resistenza di misura R_M con lo stesso oscilloscopio per cui, tenendo conto dell'errore della resistenza (0,5%), l'errore $\delta \Delta I / \Delta I$ risultava uguale a $\pm 2,5\%$.

Considerando quindi quanto qui detto in merito alla strumentazione e l'errore, che viene commesso nella valutazione della pendenza della tangente, l'errore della capacità misurata vale:

$$\frac{\delta C_p}{C_p} = \left(1 - \frac{1 - e^{-\frac{t_1}{\tau}}}{\frac{t_1}{\tau}} \right) \pm 0,065 \quad (1)$$

dove il primo termine del secondo membro si riferisce appunto alla pendenza della tangente e come già fatto nella nota precedente, viene indicato con ϵ_m , mentre il secondo termine, ϵ_s , tiene conto dell'errore introdotto dalla strumentazione di misura. Pertanto si può scrivere:

$$\frac{\delta C_p}{C_p} = \epsilon_m \pm \epsilon_s$$

È facile vedere, che l'errore ϵ_m da cui risulta affetto il valore della pendenza, è sempre positivo e varia in funzione di t_1/τ .

Questo andamento è rappresentato dalla curva a tratto continuo della Figura 3. Nella stessa figura le due curve tratteggiate sono ottenute per somma algebrica del sei e mezzo per cento ai valori della curva a tratto continuo ed esse delimitano una fascia di errore entro la quale devono venire a trovarsi tutti i valori di $\frac{\delta C_p}{C_p}$ affinché resti soddisfatta l'equazione (1) e quindi verificata la teoria dell'errore.

È evidente, che per effettuare tale verifica basta calcolare l'errore $\frac{\delta C_p}{C_p}$ solo per i valori massimi e minimi misurati per la capacità in esame in corrispondenza dei diversi valori del rapporto $t_{1/2}$ (vedi Figura 2).

I risultati di questi calcoli sono riportati sul grafico di Figura 3 dove si è anche tenuto conto dell'approssimazione del $\pm 0,9\%$ della capacità in esame.

Da questo diagramma appare chiara la suddetta verifica sperimentale delle previsioni teoriche.

Per la classe della strumentazione adoperata nel corso di queste esperienze, il valore critico χ è risultato uguale a 0,14 e sul diagramma di Figura 3 si può no-

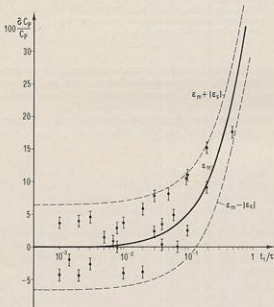


Fig. 3. - Verifica sperimentale della teoria dell'errore. L'errore dei valori massimi e minimi misurati non supera i limiti imposti dalla equazione 1.

tare, che già per $\chi = 0,10$ l'errore è sempre positivo, per cui una serie di misure eseguita a valori del rapporto $t_{1/2}$ anche poco più bassi di χ avrà una media sempre

superiore al valore reale della capacità, come del resto si può già dedurre dal grafico della Figura 2.

Quindi, come già previsto teoricamente, è indispensabile valutare il valore critico del rapporto $t_{1/2}$ come è anche indispensabile lavorare a valori sufficientemente al di sotto di esso, di modo che si possano avere anche valori negativi nella serie di misure e la media possa così risultare più vicina al valore reale.

2.3. — Misure sulla cella.

Nel circuito sperimentale, il sistema capacitivo era costituito dalla cella di misura (Fig. 1 c). L'elettrodo di lavoro E veniva polarizzato alla tensione desiderata per mezzo del potenziostato P (AMEL mod. 551) e del controlettrodo C.

La corrente di polarizzazione veniva misurata con l'amperometro A e la tensione tra l'elettrodo di lavoro E e l'elettrodo di riferimento ER, col voltmetro elettronico V (Keithley 610 A) ad elevatissima resistenza d'ingresso ($10^{14} \Omega$).

Il circuito di polarizzazione era disaccoppiato da quello impulsivo mediante l'elevata induttanza L, la quale per un impulso della massima ampiezza (4 m A) e della massima durata (500 m. sec) dava luogo ad un disturbo inferiore a 0,1 mV.

Alla valutazione della capacità differenziale si giungeva ponendo il commutatore dell'oscilloscopio nella posizione B e misurando la variazione della tensione di elettrodo causata dall'impulso di corrente. L'ampiezza di questo impulso e l'intervallo del tempo di misura sono stati sempre tali da assicurare una variazione della tensione di elettrodo inferiore a 5 mV (scala delle tensioni dell'oscilloscopio di 1 mV/cm).

Tutte le tensioni di elettrodo sono state misurate rispetto all'elettrodo a calomelano saturo (ER $Hg_{(0)}$, $Hg_2Cl_{2(s)}$ /KCl_(sat.)), che d'ora innanzi, per brevità, sarà indicato qui con ERCS. Le tensioni misurate sono state poi riportate nella scala dell'elettrodo di riferimento normale a idrogeno (ERH) aggiungendo 0,242 volt.

La cella in vetro pirex, dotata di camicia termostatica, è stata disegnata tenendo presenti gli schemi di quelle adoperate da McMULLEN e HACKKEMAN⁽¹³⁾ e da BARBADAS e VALERIOTE⁽¹⁴⁾ ed è stata realizzata in modo da poter eseguire misure su elettrodi metallici, liquidi (p. es. mercurio) o solidi piani o solidi filiformi.

Il controlettrodo C era costituito da un cilindro di rete di platino platinato del diametro di 4 cm e dell'altezza di 5 cm.

Allo scopo di evitare ogni possibile contaminazione del nostro sistema capacitivo, sono stati presi, in tutte le esperienze eseguite con la cella di misura, i ben noti provvedimenti quali, per esempio, l'esclusione di ogni sostanza grassa dai rubinetti, la prelettrolisi delle soluzioni con elettrodi di platino ad una densità di corrente di 1 mA/cm² per un minimo di 100 ore, l'impiego di azoto iperpuro per tener lontano l'ossigeno atmosferico.

2.4. — Mercurio.

Per eseguire un controllo preliminare sull'applicabilità a casi reali dei risultati della elaborazione teorica precedentemente svolta (*) sono stati scelti tempi tali che il rapporto $t_{1/2}$ avesse un valore inferiore a $\lambda = 0,10$ ed è stato usato un elet-

trodo di lavoro già ben studiato ed esente da problemi di conoscenza di area reale cioè un elettrodo di mercurio. Il mercurio era depurato e tridistillato e veniva tenuto al posto di lavoro in un piccolo contenitore cilindrico di vetro pirex si da esporre una superficie piana, calcolata tenendo conto della curvatura del menisco, di 2,487 cm².

Le misure sono state eseguite in soluzione di Na₂SO₄ 0,1 N, nel campo di tensioni da zero a -0,8 volt (ERH) ed alla temperatura di 30° ± 0,2 °C.

I risultati vengono posti a confronto, nella Figura 4 con quelli ottenuti sullo stesso sistema Hg—Na₂SO₄ 0,1 N da GRAHAME⁽¹²⁾ e da McMULLEN e HACKERMAN⁽¹³⁾.

GRAHAME ha lavorato con un elettrodo a goccia di mercurio ed ha espresso le tensioni di elettrodo riferite alla tensione del massimo elettrocapillare (E_{max}). McMULLEN e HACKERMAN hanno lavorato con un elettrodo stazionario di 5 ~ 6 cm² di superficie ed hanno espresso le tensioni riferite alla tensione dell'elettrodo a calomelano saturo.

Nella Figura 4 tutte le tensioni sono riportate, come già detto, nella scala dell'elettrodo normale ad idrogeno. I valori di GRAHAME sono stati così trasformati assumendo per E_{max} il valore di -0,192 volt⁽¹⁴⁾.

Ora, per valori compresi tra -0,2 e zero volt (Fig. 4) si hanno variazioni così rapide delle capacità differenziali, che è inevitabile che le curve stesse si confon-

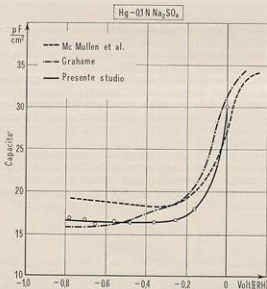


Fig. 4. - Capacità differenziale dell'elettrodo di Hg in Na₂SO₄ 0,1 N.

dano, quindi il maggiore interesse è dato dai tratti rilevati per tensioni più negative di $-0,2$ volt.

In questa regione i valori di capacità differenziale misurati da noi, riproducono quasi fedelmente quelli di GRAHAME ($16 \mu F/cm^2$), mentre una riproducibilità altrettanto soddisfacente non si verifica per i valori di McMULLEN e HACKERMAN.

2.5. — Elettrodi solidi.

Gli elettrodi metallici solidi sia piani, che filiformi, venivano tenuti al posto di lavoro da sostegni di teflon ed il loro impiego ha proposto il problema della conoscenza dell'area reale.

In letteratura non si trovano per questi elettrodi ricerche tanto sistematiche ed estese quanto per il mercurio e poiché l'area reale della superficie di un elettrodo solido è una variabile, che influenza profondamente la precisione della misura della capacità differenziale riferita alla unità di superficie dell'elettrodo stesso, la difficoltà della sua valutazione può spiegare, almeno in parte, la discordanza tra risultati ricavati da Autori, che sperimentino sullo stesso sistema.

Prima di affrontare questo problema e di risolverlo, per esempio, per il caso poco studiato di elettrodi di acciaio, si sono eseguite misure con un elettrodo di platino.

2.6. — Platino.

Questo elettrodo è stato pure ben studiato e qui si ricordano:

— ROBERTSON⁽²⁾, che ha lavorato con microelettrodi di platino, resi piani con una delicata tecnica abrasiva, dei quali valutava geometricamente l'area apparente dimostrando con un metodo elaborato, che risultava uguale all'area reale.

— TRASATTI⁽¹⁶⁾, che ha lavorato con un microelettrodo di platino « a perla » indicando un metodo elettrochimico per valutarne l'area reale.

L'elettrodo impiegato qui era costituito da un filo di platino (99,98%) calibro, del diametro di 0,8 mm. con un'area apparente esposta di $1,32 \text{ cm}^2$.

Allo scopo di ottenere risultati confrontabili con quelli di ROBERTSON è stata usata la stessa soluzione di HCl 1 N. La temperatura è stata mantenuta costante a $30^\circ \pm 0,2^\circ \text{C}$.

I valori della capacità differenziale misurati nel rispetto di tutte le condizioni generali di esperienza precedentemente indicate e con impulsi galvanostatici, vengono posti a confronto nella Figura 5 con quelli ottenuti da ROBERTSON col ponte.

La normalizzazione dei nostri dati con quelli di ROBERTSON, alla tensione di $+0,8 \text{ V}$ porta ad un soddisfacente accordo tra i risultati ottenuti con i due diversi metodi ed ad un fattore di rugosità di 1,28 per il nostro filo calibro.

Nella Figura 5 si possono osservare: la curva dei valori di ROBERTSON, per i quali non è data la temperatura d'esperienza, le curve dei nostri valori sperimentali e degli stessi valori normalizzati e la curva dei valori ottenuti, con analogo metodo impulsivo, da RINEY e Coll. (17) per i quali pure manca l'indicazione della temperatura d'esperienza.

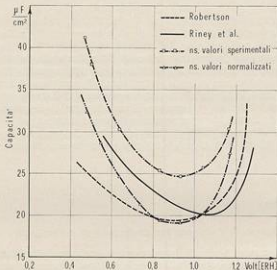


Fig. 5. - Capacità differenziale dell'elettrodo di Pt in HCl 1 N.

Questi ultimi Autori hanno anche eseguito la stessa normalizzazione, ma non indicano il fattore di rugosità del loro elettrodo.

Il filo di platino veniva sgrassato prima dell'uso, quindi lasciato qualche tempo in acido solforico diluito bollente e poi lavato con acqua bidistillata e degassata ed il fatto, che esso fosse calibro non ha escluso qualche microscopica imperfezione superficiale così che l'area reale non ha coinciso con l'area apparente ed il fattore di rugosità è risultato diverso da uno, seppure non di molto.

Queste esperienze hanno costituito un valido controllo preliminare della elaborazione teorica e della via sperimentale da noi seguite, le quali a meno della conoscenza della reale area superficiale possono essere applicate anche allo studio di elettrodi metallici solidi eterogenei e non puri come mercurio e platino.

3. — LA SUPERFICIE DELL'ELETTRODO.

In tema di capacità di elettrodi solidi di superficie relativamente grande, i seguenti tre metodi principalmente sono stati seguiti per valutare l'area reale:

1) Un metodo di applicazione assolutamente generale quale è quello basato sull'adsorbimento di gas: BET⁽¹⁸⁾, molto preciso, che non inquina l'elettrodo, ma altrettanto difficoltoso e che mal si adatta a misure di serie.

2) Il metodo basato sulla misura della capacità di polarizzazione, usato la prima volta da BOWDEN e RIDEAL⁽¹⁹⁾, modificato da WAGNER⁽²⁰⁾ ed utilizzato in seguito da molti altri sperimentatori.

È questo un metodo di realizzazione abbastanza semplice e presuppone la conoscenza del valore della capacità specifica dell'elettrodo in studio, in condizioni di esperienza ben definite, che possano rappresentare condizioni di taratura rispetto a quelle sperimentali del momento.

Naturalmente esso è utile o quando lo stesso elettrodo può essere immerso senza alcun inconveniente prima nella soluzione « di taratura » e subito dopo nella soluzione « di esperienza » oppure quando la necessaria pulitura tra « taratura » ed « esperienza » possa riprodurre esattamente la medesima area reale.

Quest'ultima condizione assume ancor più una evidente importanza quando si debba lavorare con una serie di elettrodi e non con uno soltanto.

Questo metodo della misura della capacità di polarizzazione è stato trovato abbastanza rispondente per la determinazione di fattori di rugosità relativa anche in elettroliti non acquosi⁽²¹⁾.

3) Infine il metodo basato sulla determinazione della quantità di elettricità necessaria per formare uno strato monomolecolare di ossigeno sulla superficie dell'elettrodo, recentemente adoperato per la misura dell'area reale di un microelettrodo di Pt⁽¹⁸⁾. Tale metodo, anch'esso di realizzazione abbastanza semplice, presenta il vantaggio di potersi applicare all'elettrodo nelle condizioni attuali di sperimentazione, ma comporta la conoscenza preventiva della quantità di elettricità necessaria per unità di superficie per la formazione dello strato monomolecolare di ossigeno sul metallo in studio e di quella necessaria per caricare il doppio strato elettrico nell'intervallo di tensione nel quale si ha l'adsorbimento dell'ossigeno.

I primi due metodi sono stati posti a confronto nella determinazione dell'area reale di elettrodi di platino platinato da JONICH e HACKERMAN⁽²²⁾ con risultati in buon accordo fra loro.

In un programma di sperimentazione che comporti l'uso di molti elettrodi, per conoscere l'area reale della superficie di ciascuno di essi, non è né pratico né conveniente eseguire ogni volta la difficoltosa misura BET.

Quando poi le condizioni sperimentali sono diverse da quelle di taratura per cui l'uso del secondo metodo può comportare l'inquinamento della superficie, oppure quando non sono disponibili i dati necessari per l'applicazione del terzo me-

todo, appare evidente che non resta altra via che impiegare una tecnica di preparazione della superficie degli elettrodi, che garantisca il conseguimento di fattori di rugosità le cui differenze siano contenute nel limite di errore sperimentale della misura.

Una tecnica idonea potrebbe essere quella impiegata da ROBERTSON (*) e che appare simile alla tecnica metallografica. ROBERTSON l'ha applicata ai suoi micro-elettrodi di platino puro il più grande dei quali aveva un'area di $13,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$.

Se il metallo dell'elettrodo è eterogeneo quanto può esserlo un materiale ferroso, non è possibile lavorare con superfici microscopiche e resta quindi da vedere se la tecnica metallografica dà buoni risultati anche per superfici macroscopiche. In caso affermativo, l'area reale degli elettrodi di una serie può essere misurata con uno dei metodi indicati, solo per controllo, su qualche campione.

3.1. — Acciaio.

È stato impiegato un acciaio dolce, che aveva la seguente composizione percentuale: C 0,19; Mn 1,30; Ni 0,27; Cr 0,26; Si 0,30; P 0,028; S 0,028; e con esso sono stati preparati elettrodi filiformi ed elettrodi piani. Il filo aveva un diametro di mm. 3,5 ed era calibro e l'elettrodo risultante aveva un'area apparente di $6,14 \text{ cm}^2$. Gli elettrodi piani avevano una superficie tonda di area apparente di $3,14 \text{ cm}^2$.

La tecnica tradizionale di preparazione delle superfici di elettrodi, consistente nella ripetuta pulitura con carta smerigliata sottile (dalla 2/0 alla 5/0), pur accuratamente applicata a numerosi elettrodi sia filiformi che piani non ha portato ad una riproducibilità accettabile dei valori di capacità misurati ed ha reso vana la determinazione di un fattore di rugosità riproducibile per tutta una serie di elettrodi così preparati.

Quindi è stata applicata la tecnica metallografica (carta smerigliata — pasta diamantata — allumina) per la preparazione delle superfici degli elettrodi piani di area apparente di $3,14 \text{ cm}^2$ e solo così sono stati ottenuti valori riproducibili delle capacità differenziali misurate.

Nella Tabella che segue sono riportati i valori di capacità ottenuti per otto elettrodi preparati ciascuno indipendentemente dagli altri e la deviazione standard di $3,46 \mu\text{F}$, mostra la soddisfacente riproducibilità dell'area della loro superficie.

I valori di capacità, che figurano nella Tabella sono stati misurati nelle stesse condizioni sperimentali definite da BRODD e HACKERMAN (23) per il ferro (A. D. MACKAY Company), cioè in soluzione di Na_2SO_4 1 M, alla tensione spontanea di circa $-0,8$ volt (ERCS) ed alla temperatura di $30^\circ \pm 0,2^\circ\text{C}$.

BRODD e HACKERMAN hanno valutato l'area reale degli elettrodi usati con un metodo di adsorbimento di gas e se si considera valido per l'acciaio qui adoperato il valore di capacità specifica ritrovato per il ferro da questi Autori cioè $35,9 \pm 0,9 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, si giunge a valutare un'area reale di $3,13 \pm 0,11 \text{ cm}^2$ contro un'area apparente di $3,14 \text{ cm}^2$.

TABELLA.

CAPACITÀ DI ELETTRODI PIANI DI ACCIAIO AL CARBONIO PREPARATI CON TECNICA METALLOGRAFICA,
DI AREA APPARENTE $3,14 \text{ cm}^2$ IN SOLUZIONE DI Na_2SO_4 1 M, $t = 30^\circ \pm 0,2^\circ\text{C}$.

Elettrodo n.	Capacità μF
1	108
2	110
3	116
4	111
5	117
6	111
7	114
8	113
Media :	112, μF
Errore della media :	$\pm 1,2 \mu\text{F}$
Deviazione standard :	3,46 μF
Capacità specifica ($^{(2)}$) :	$35,9 \pm 0,9 \mu\text{F}/\text{cm}^2$
Area reale :	$3,13 \pm 0,11 \text{ cm}^2$
Fattore di rugosità relativo :	1

Il metodo di preparazione delle superfici da noi seguito dà dunque risultati riproducibili con una differenza fra l'area reale e quella apparente, che rimane entro i limiti di errore della misura; esso è quindi valido ed anche di semplice esecuzione.

Quando questo metodo venga seguito per preparare una serie di elettrodi sarà sufficiente eseguire un controllo misurando, solo su qualche esemplare, la capacità di polarizzazione nelle condizioni cosiddette di « taratura ».

Gli Autori desiderano ringraziare il dott. VITTORIO ELIA per aver contribuito all'esecuzione di parte delle misure.

Bari - Laboratorio di Elettrochimica - Facoltà d'Ingegneria.
Napoli - Istituto Elettrotecnico - Facoltà d'Ingegneria.

Luglio, 1970.

BIBLIOGRAFIA

- (1) PIONTELLI E., BIANCHI G. e ALETTI E., *Zeit. für Elektr.*, **56**, 86 (1932).
- (2) PIONTELLI E., *Gazz. Chim. Ital.*, **83**, 357, 370 (1953).
- (3) PIONTELLI E., BIANCHI G., BERTOCCHI U., GUERCI C. e RIVOLTA B., *Zeit. für Elektr.*, **58**, 54 (1954).
- (4) PIONTELLI E., *Zeit. für Elektr.*, **59**, 778 (1955).
- (5) AZAM A. M., BOCKRIS J. O. M., CONWAY B. E. e ROSENBERG H., *Trans. Farad. Soc.*, **46**, 618 (1950).
- (6) TRASATTI S., *Electrochim. Metall.*, **1**, 267 (1966).
- (7) FORMARO L. e TRASATTI S., *Electrochim. Acta*, **12**, 1457 (1967).
- (8) ARPAIA M. e CARAMAZZA R., *Rend. Accad. Naz.* **XI**, **20-21**, 259 (1969-1970).
- (9) ROBERTSON W. D., *Jour. Electrochem. Soc.*, **100**, 194 (1953).
- (10) TRASATTI S., *Electrochim. Metall.*, **2**, 12 (1967).
- (11) WISDOM N. E., Jr., e HACKERMAN N., *Jour. Electrochem. Soc.*, **110**, 318 (1953).
- (12) MOSHTEY R. V., *Ber. der Buns. Ges.*, **Bd.**, **72**, 452 (1968).
- (13) McMULLEN J. J. e HACKERMAN N., *Jour. Electrochem. Soc.*, **106**, 341 (1959).
- (14) BARBADAS R. G. e VALERIOTE E. M. L., *Jour. Electrochem. Soc.*, **112**, 1043 (1965).
- (15) GRAHAME D. C., *Jour. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1207 (1941).
- (16) VETTER K. J., *Electrochemical Kinetics*, Acad. Press, 1967.
- (17) RINNY J. S., SCHMID G. M. e HACKERMAN N., *Rev. Scient. Instr.*, **32**, 588 (1961).
- (18) BRAUNER S., EMMETT P. H. e TELLER E., *Jour. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
- (19) BOWDEN F. P. e RIDEAL E. K., *Proc. Roy. Soc.*, **120 A**, 59 (1928).
- (20) WAGNER C., *Jour. Electrochem. Soc.*, **97**, 72 (1950).
- (21) TURPIN M. R. e TESTERMAN M. K., *Jour. Electrochem. Soc.*, **109**, 168 (1962).
- (22) JONCICH M. J. e HACKERMAN N., *Jour. Electrochem. Soc.*, **111**, 1266 (1964).
- (23) BRODD R. J. e HACKERMAN N., *Jour. Electrochem. Soc.*, **104**, 704 (1957).