

# Неполяризующиеся электроды для электроразведки. Исследование электролитов и загустителей для медных и графитовых электродов.

Savenkova K.A.

21 марта 2025 г.

## 1 Введение.

В наземной электроразведке есть методы, основанные на изучении электрических и электромагнитных полей естественного происхождения (метод естественного поля, магнитотеллурические зондирования и т.п.). Одной из особенностей этих методов является невысокий уровень изучаемого сигнала.

Для наблюдения электрических компонент электромагнитного поля в таких методах измеряют разность потенциалов между двумя точками заземления (Рис. 1).

Обычные металлические электроды для таких измерений не подходят, так как на поверхности контакта металлического электрода с грунтом возникает собственный электродный потенциал - непредсказуемый, нестабильный и иногда весьма значительный (до 1000 мВ). Поэтому измерительные линии заземляют с помощью так называемых неполяризующихся электродов, которые представляют собой электрохимически равновесные системы. Их важным свойством является способность поддерживать стабильные значения электродных потенциалов. При полевых измерениях электроды заглубляют в грунт, предварительно увлажненный для уменьшения контактного сопротивления.

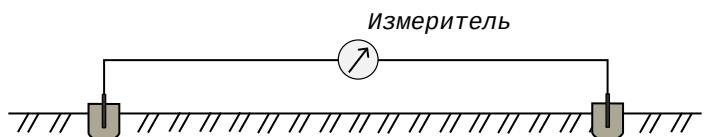


Рис. 1: Схема измерительной установки

При проведении полевых работ неполяризующиеся электроды являются расходным материалом и геофизики для своих исследований нередко изготавливают их самостоятельно из подручных материалов.

Попробуем разобраться в том, что из себя представляют неполяризующиеся электроды, какими они могут быть, чем можно загущать электролит для медно-сульфатных электродов, какие элементы важны для углеродных электродов, как ведут себя медные и графитовые стержни в различных электролитах.

Попутно погрузимся немного в основы электрохимии, разберём - что такое двойной электрический слой и электродный потенциал, что происходит на границе металла и раствора его соли, как устроены солевые и щелочные элементы питания.

## 2 Двойной электрический слой.

Рассмотрим поверхность соприкосновения двух различных фаз.

Очевидно, что частицы в поверхностном слое и в глубине объема каждой из фаз, будут находиться в различных условиях. Кроме того, поверхностные частицы соприкасающихся сред будут неизбежно взаимодействовать между собой, образуя некоторый переходный слой.

То есть, наша граница раздела сред должна рассматриваться как некоторая особенная поверхность, имеющая толщину, по меньшей мере, в две частицы.

Принято выделять три основных механизма установления электрохимического равновесия на контакте двух сред:

- Поверхностная ионизация - переход заряженных частиц из одной фазы в другую.
- Преимущественная адсорбция в межфазном слое ионов одного знака
- Ориентирование полярных молекул в поверхностном слое одной из фаз (обычно жидкой).

Во всех трех случаях на границе двух сред образуется так называемый двойной электрический слой, обуславливающий разность потенциалов между этими средами.

## 2.1 Поверхностная ионизация. Двойной электрический слой на границе металла и раствора

Рассмотрим две фазы построенные из "самостоятельно" существующих заряженных частиц. При их соприкосновении становится возможным переход таких частиц из фазы в фазу.

Так, если металлический электрод поместить в водный раствор его соли, то поверхностный слой металлического электрода начинает отдавать в раствор свои положительные ионы (катионы). Избыточные электроны при этом остаются в металле и заряжают его отрицательно (Рис. 2).

Стоит отметить, что наш солевой раствор является электролитом - молекулы соли при растворении в воде распадаются на ионы. Такой процесс распада молекул в растворе или расплаве электролита на ионы называется электролитической диссоциацией. Подвижность положительно или отрицательно заряженных ионов обуславливает электропроводность раствора.

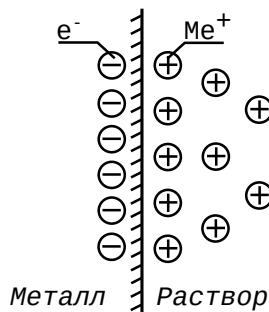


Рис. 2: Двойной электрический слой на контакте металла и раствора его соли

Однако, переход каждого катиона в раствор нарушает электрическую нейтральность металла и раствора. По мере накопления катионов, раствор приобретает избыточный положительный заряд, и каждому следующему катиону все труднее перейти в раствор.

Одновременно начинает происходить процесс обратного осаждения катионов на поверхность металла: в результате теплового движения частиц раствора, некоторые катионы могут получить достаточную энергию, чтобы войти обратно в кристаллическую решетку металла. По мере увеличения концентрации катионов в растворе возле поверхности контакта, вероятность их осаждения на металле возрастает.

В конце концов, в приповерхностном слое устанавливается равновесие, при котором скорость растворения металла становится равной скорости его восстановления.

Этому равновесному состоянию соответствует определенная разность потенциалов между металлом и раствором, которая определяется природой металла и растворителя, концентрацией раствора и условиями окружающей среды и не зависит от площади контакта электрода и электролита.

При этом катионы, скопившиеся у поверхности металла, не могут удалиться в глубь раствора. Этому препятствует электростатическое притяжение между катионами и избыточными электронами на поверхности металла.

Значительное количество катионов находится в первом ряду, непосредственно прилегающем к поверхности металла. Здесь часто реализуется почти весь скачок потенциала.

Дальше идет "размытая" диффузная часть двойного слоя, где концентрация ионов постепенно падает, достигая концентрации, свойственной данному раствору в целом. На этом участке тоже имеется некоторое падение потенциала, но обычно меньшее по величине и с меньшим градиентом.

В описанном процессе вещественного обмена между твердой и жидкой фазой участвуют только катионы металла.

Возможна также ситуация, когда металл плохо окисляется, уровень энергии катионов в растворе выше, чем на поверхности металла, а концентрация его катионов в растворе достаточно велика. Тогда скорость восстановления металла в начальный момент будет больше скорости окисления и начнется осаждение катионов на металл.

При этом поверхность металла приобретет избыточный положительный заряд за счет осаждения катионов. А оставшийся в растворе избыток анионов обеспечит раствору отрицательный заряд (Рис. 3).

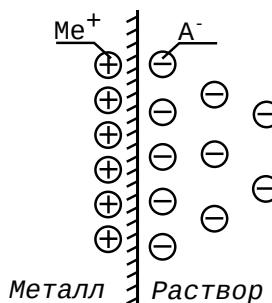


Рис. 3: Двойной электрический слой на контакте металла и раствора его соли с осаждением на металле катионов из раствора

## 2.2 Избирательная адсорбция ионов

Другой механизм формирования двойного электрического слоя - избирательная адсорбция, то есть осаждение на твёрдой поверхности ионов одного знака (Рис. 4).

Примером может служить адсорбция анионов хлора из водного раствора соли на поверхности какого-либо инертного металла. В результате, на поверхности металла образуется избыточный отрицательный заряд, а в близлежащем слое раствора - избыточный положительный заряд.

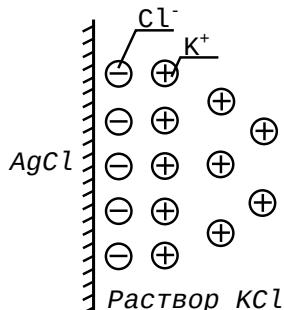


Рис. 4: Избирательная адсорбция ионов на примере хлорида серебра в растворе хлористого калия

## 2.3 Ориентация полярных молекул

Также возможен механизм ориентации полярных молекул жидкой фазы (например воды) в поверхностном слое. При этом также возникнут двойной электрический слой и скачок потенциала.

Ориентация дипольных молекул в поверхностном слое жидкости также возможна и на границе с газовой фазой.

Двойной электрический слой на поверхности электрода может быть обусловлен одновременно несколькими причинами. Строение двойного слоя в данном случае будет сложным, и скачок потенциала на границе будет зависеть от всех составных частей этого слоя.

Если в силу каких-либо причин равновесный потенциал установиться не может, то металл будет либо постоянно растворяться (окисляться), либо его катионы будут оседать на поверхности и входить в состав кристаллической решетки (восстанавливаться)

Следует учитывать, что измерить напрямую абсолютную разность потенциалов между двумя точками, находящимися в разных фазах, невозможно. Обычно для количественной оценки измеряют относительный электродный потенциал - разность потенциалов между рассматриваемым электродом и так называемым электродом сравнения - чаще всего стандартным водородным электродом, электродный потенциал которого условно принимается равным нулю.

Кроме стандартного водородного электрода, в качестве лабораторных электродов сравнения могут применяться и другие электрохимически равновесные системы (каломельный электрод, хлорсеребряный электрод и др.). Но в большинстве случаев, они сложны в изготовлении, в эксплуатации и в обслуживании, и не подходят для использования в полевых условиях.

## 2.4 Неполяризующиеся электроды.

При геоэлектрических исследованиях, электроды заземления измерительных линий помещаются в верхний доступный слой грунта, который в большинстве случаев является ионным проводником за счет насыщенности растворами.

Если в грунт поместить обычный металлический электрод, то на границе металла и земли будут протекать неочевидные электрохимические процессы, приводящие к возникновению непредсказуемых и нестабильных электродных потенциалов, искажающих изучаемый нами сигнал.

Но можно создать электрохимически равновесную систему, поместив металлический электрод в некоторый определённый электролит (например, в раствор соли используемого металла). И уже эту равновесную систему помещать в грунт, осуществив заземление контактом двух ионных проводников (электролита внутри электрода и грунта). То есть идея состоит в создании электрода сравнения, пригодного для использования в полевых условиях.

Два одинаковых металлических электрода в идентичных электролитах будут иметь примерно одинаковые собственные потенциалы (относительно стандартного водородного электрода). Соответственно, разность потенциалов пары таких одинаковых систем электрод-электролит будет стабильной и близкой к нулю. Для электроразведочных работ желаемая разность потенциалов пары таких электродов - менее 2 мВ.

Тут стоит оговориться, что в электрохимии под электродом принято понимать электрический проводник, обладающий электронной проводимостью, находящийся в контакте с ионным проводником (электролитом). Принято различать электроды первого и второго рода.

Электрод первого рода - металл погруженный в раствор, содержащий его ионы. Потенциал в таком электроде определяется только относительно концентрации катионов в растворе.

Электрод второго рода - металл, погруженный в раствор малорастворимой соли этого металла, содержащий избыток другой соли с таким же анионом. Потенциал электрода определяется концентрацией соответствующего аниона.

Традиционно в электроразведке используются три варианта неполяризующихся электродов:

1. **Медно-сульфатный.** Электрод первого рода. Медный стержень в растворе медного купороса. Для обеспечения контакта электрода с землёй используется ёмкость с пористыми стенками. Например, неглазурованная керамика.

2. **Графитовый**, изготовленный из элемента Лекланше. С обычной солевой батарейки снимают цинковую оболочку, оборачивают оставшуюся часть пористым материалом, к графитовому токоотводу приделывают контактный вывод для соединения с линией заземления.
3. **Хлор-свинцовый**. Электрод второго рода. Свинцовый стержень помещают в вязкий электролит на основе малорастворимого хлорида свинца и растворимого хлорида калия или хлорида натрия. Рубашкой электрода часто служит пластиковый стакан с мембранным дном, через которое осуществляется контакт с землёй [10].

Несмотря на давнюю практику применения существующих версий неполяризующихся электродов, остаётся открытым ряд вопросов, касающихся устройства и особенностей работы таких систем:

- Можно ли заменить электролит в электроде. Например брать не соль металла, из которого сделан катод, а другую какую-нибудь соль или щёлочь, или кислоту? Ведь двойной электрический слой может определяться не только катионами используемого металла.
- Как собрать графитовый электрод не из батарейки? Как подобрать для него электролит? Нужен ли для работы графитового электрода пиролюзит и угольный порошок?
- Как и чем можно связывать электролит в электроде?

### 3 Медно-сульфатный электрод

Одним из первых для решения задач электроразведки стали использовать медно-сульфатный электрод. Он представляет собой пористую (неглазированную) керамическую чашу, заполненную водным раствором сульфата меди ( $CuSO_4$ ). В раствор сульфата меди погружен медный электрод (Рис. 5).

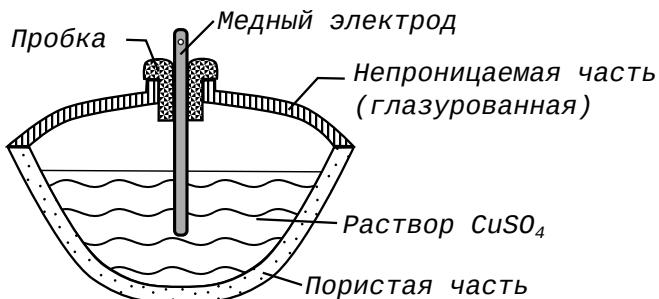


Рис. 5: Схема устройства медно-сульфатного электрода

Существенным недостатком таких электродов является жидкое состояние электролита. Помимо риска вытечать при неосторожном обращении, жидкий раствор просачивается через пористые стенки "рубашки" электрода. Это приводит к быстрой потере электролита, к непредсказуемому изменению его концентрации, и, как следствие, к сползанию электродного потенциала. Такие электроды требуют регулярного обслуживания - смены электролита, очистки металлических стержней от соляных отложений, регулярной промывки чаш.

Одним из возможных путей удержания электролита могло бы стать увеличение его вязкости, насыщение раствора влагоудерживающими агентами.

Для связывания электролита можно рассмотреть следующие идеи:

- Крахмал или мука. Именно эти вещества в сочетании с гипсом использовались изначально для загущения электролитов в гальванических элементах.
- Поливиниловый спирт - искусственный водорастворимый полимер, который часто применяют в качестве загустителя и влагоудерживающего агента в косметике, в бытовой химии, в продуктах питания.

- Агар-агар. О загущении электролита в медно-сульфатных электродах агар-агаром упоминает Ж.Петио [9]
- Акрилаты
- Минеральные сорбенты (гипс, каолин)
- Впитывающие и удерживающие материалы (стекломат, синтепон, минеральная вата...)
- опилки, активированный уголь

К плюсам медно-сульфатных электролов можно отнести хорошую стабильность электродных потенциалов в системе медь – сульфат меди, доступность компонентов, простота изготовления и относительная безопасность (медный купорос принято считать малотоксичным для теплокровных, но высокотоксичным для рыб).

Также при использовании медно-сульфатных электролов следует учитывать большую температурную зависимость растворимости сульфата меди в воде. Даже суточные колебания уличной температуры могут привести к существенным изменениям концентрации электролита.

## 4 Угольный электрод

Угольный электрод традиционно делался на основе гальванического элемента Лекланше – то есть обычной солевой батарейки. С батарейки снималась цинковая рубашка. Оставался графитовый электрод, погруженный в пиролюзитно-угольную смесь, пропитанную электролитом. Эту конструкцию обматывали тканевой изолентой, создавая таким образом фильтрующий слой, обеспечивающий контакт электролита с землёй. Верхнюю часть электрода изолировали гудроном, чтобы избежать непосредственного контакта графита с землёй и не допустить появления паразитного потенциала.

Эти электроды довольно компактны, просты в изготовлении, удобны в использовании, не требуют постоянного обслуживания, без потери качества могут служить длительное время (часто выдерживают полный полевой сезон в несколько месяцев). К недостаткам таких электролов можно отнести их одноразовость: если электрод вышел из строя (например, у него пересох электролит), то ремонту он не подлежит.

Однако, судя по периодическому появлению различных патентов на графитовые электроды для электроразведки, есть интерес научиться изготавливать такие электроды с нуля, не прибегая к негуманному и не очень приятному процессу разбора солевых батареек.

Попробуем разобраться, как на самом деле устроен такой электрод, какие его элементы важны, а какие не очень, как собрать его с нуля.

Начнем с описания самой батарейки - её конструкции и процессов в ней протекающих (Рис. 6).

### 4.1 Солевая марганцево-цинковая батарейка.

#### 4.1.1 Устройство батарейки.

1. **Контактный вывод с катода** – графитовый стержень.
2. **Катод, деполяризатор** – перекись марганца (пиролюзит,  $MnO_2$ ) в смеси с углём. Слой деполяризатора пропитан электролитом.
3. **Мелкодисперсный углерод** в катодной смеси (обычно в виде ацетиленовой сажи, около 9.5 %) – улучшает электропроводность смеси и удерживает влагу.
4. **Сепаратор** – тонкий слой, разделяющий катод и анод, пропитанный электролитом
5. **Анод** – металлический цинк Zn (цинковый стакан)

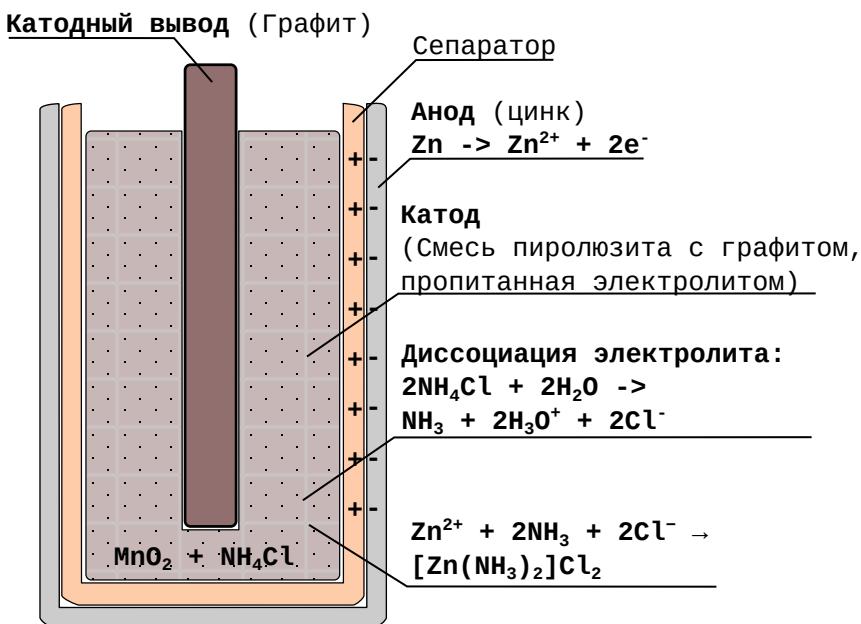


Рис. 6: Схема солевой марганцево-цинковой батарейки

6. Электролит – водный раствор хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с небольшой добавкой хлорида цинка  $\text{ZnCl}_2$ . Однако, может применяться только раствор хлористого цинка. Тут стоит отметить, что хлорид цинка является очень токсичным веществом, при попадании на кожу вызывает химические ожоги, ядовит (смертельная доза для человека составляет 3-5г).

#### 4.1.2 Рассмотрим процессы, которые протекают в солевой батарейке.

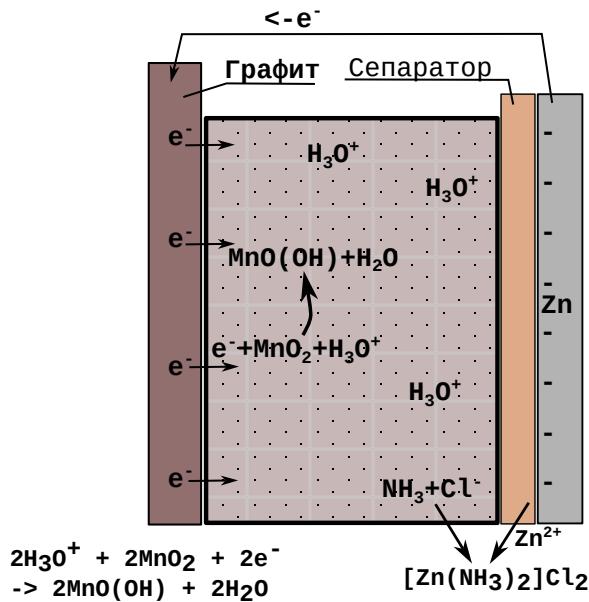


Рис. 7: Процессы в элементе Лекланше при замыкании цепи

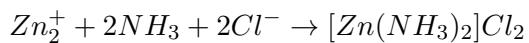
1. Электролитическая диссоциация. Хлорид аммония, как и большинство других солей, попадая в растворитель, распадается на ионы:  $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{NH}_4^+$

2. **Автопротолиз.** От иона  $NH_4^+$  отбирается один протон водорода и прибавляется к молекуле воды, образуя ионы  $H_3O^+$  :

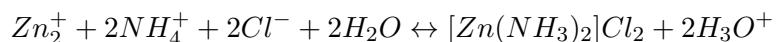


3. **Анод.** На аноде образуется двойной электрический слой:  $Zn \rightarrow Zn_2^+ + 2e^-$ .

Ионы  $Zn^{2+}$  с поверхностного слоя поступают в раствор (независимо от наличия нагрузки) и образуют труднорастворимую соль:



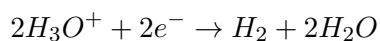
4. **В итоге, в растворе электролита:**



5. **При замыкании цепи:**

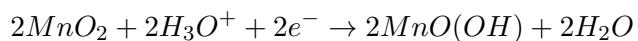
электроны с цинкового электрода поступают на графитовый стержень.

Если бы катодом выступал только графит, то поступившие к катоду свободные электроны восстанавливали бы гидроксоний ( $H_3O^+$ ) из электролита до молекул воды и водорода:



Образовавшийся водород, создавал бы вокруг угольного стержня прослойку газа, блокирующую химические реакции. Ток постепенно затухал бы.

Чтобы избежать образования водорода, угольный электрод окружают слоем деполяризатора — диоксида марганца ( $MnO_2$ ). В присутствии диоксида марганца ионы  $H_3O^+$  восстанавливаются с образованием воды и метагидроксида марганца  $MnO(OH)$ :



6. **Возобновление реакции на аноде.** На цинковой оболочке тем временем нарушилось равновесие - ей нужно восполнить отрицательные заряды. Реакция на аноде возобновляется

Отдельно стоит сказать о механическом связывании электролита. Первоначально Лекланше предложил загущение раствора солей аммония крахмалом. Впоследствии Карл Гасснер разработал электролит в виде пасты, состоящей из оксида цинка, хлорида аммония, гипса, хлорида цинка и воды.

## 4.2 Марганцево-цинковый гальванический элемент питания с щелочным электролитом.

Для полноты картины стоит рассмотреть щелочной элемент питания. Он по своему строению и составу очень похож на солевой элемент. Для анода и катода используются те же цинк и пиролюзит, только расположенные в обратном порядке. Электролитом служит щёлочь ( $KOH$ )

- Анод (отрицательный электрод) - цинковый порошок, пропитанный загущённым щелочным электролитом.
- Контактный вывод с анода - латунный стержень
- Между катодом и анодом - сепаратор, пропитанный электролитом
- Катод - диоксид марганца, смешанный с углеродом, также пропитанный электролитом
- Контактный вывод с катода - стальной никелированный стакан (в угольно-цинковой батарейке эту роль выполняет графит)
- Электролит - щёлочь ( $KOH$ ) - заполняет всю внутреннюю область батарейки (максимальная площадь соприкосновения реагентов). Электролит в процессе реакции не меняется и почти не расходуется, также электролит не забивается труднорастворимой солью.

## Химические процессы в щелочном элементе

- Гидроксид калия ( $KOH$ ) диссоциирует на ионы:  $K^+ + OH^-$
- На аноде проходят реакции окисления цинка:  
 $Zn + 2OH^- \rightarrow ZnO + H_2O + 2e^-$
- На катоде, в свою очередь, происходят реакции восстановления оксида марганца (IV) в оксид марганца (III):  
 $2MnO_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow Mn_2O_3 + 2OH^-$

### 4.3 Вывод.

Таким образом, графитовый неполяризующийся электрод сложен тремя основными компонентами:

- графитовый стержень
- пиролюзитно-угольная смесь
- вязкий электролит на основе водного раствора хлорида аммония или хлорида цинка).

Катодом в элементе питания является пиролюзит, несмотря на его невысокую проводимость. Графитовый стержень при этом служит контактным выводом.

Однако, графитовый стержень представляет из себя проводник электронного типа. Это даёт основания предполагать, что можно подобрать такой электролит который при контакте с графитом будет образовывать стабильный электродный потенциал.

Далее попробуем понаблюдать за потенциалами графитовых стержней в различных электролитах.

## 5 Эксперимент 1. Загущение электролита для медносульфатного электрода

### 5.1 Базовый раствор.

Сначала нужно убедиться, что наши медные электроды правильно работают в обычном растворе медного купороса. Между двумя медными стержнями, помещенными в одну ёмкость с раствором сульфата меди, разность потенциалов должна быть близкой к нулю (менее 1 мВ).

Для проведения эксперимента использовались пять медных стержней длиной 9 см и диаметром 5 мм. Стержни были пронумерованы и помещены в одну общую ёмкость с насыщенным раствором электролита для наблюдения попарных разностей потенциалов между электродами (Рис. 8).

Таблица 1: Наблюдённые значения разности потенциалов между электродами в растворе медного купороса

время	$\delta U(1-2)$ , мВ	$\delta U(1-3)$ , мВ	$\delta U(1-4)$ , мВ	$\delta U(1-5)$ , мВ
через 1 час	-0.4	-1.5	-0.8	-0.7
через 4 часа	0.0	-0.5	-0.2	-0.2
через 8 часов	0.0	-0.3	-0.2	-0.2

Разность потенциалов проверялась между всеми парами электродов в обоих направлениях для контроля симметричности измерений. В таблицу при этом заносились только разности потенциалов первого электрода с остальными четырьмя.

Измерения проводились с помощью мультиметра UNI-T UT39C с входным сопротивлением  $> 2$  МОм, с точностью 0.1 мВ.

В насыщенном растворе медного купороса, как и ожидалось, наблюдаются стабильные и низкие (менее 1 мВ) разности потенциалов между электродами (Табл. 1).



Рис. 8: Медные электроды в насыщенном растворе  $CuSO_4$

## 5.2 Медные электроды в других растворах.

Медь в растворе медного купороса представляет собой классический электрод первого рода - металл, погруженный в раствор, в котором содержатся катионы этого металла. Потенциал такого электрода определяется концентрацией катионов в растворе.

Однако, это не единственный возможный способ образования электродного потенциала. Посмотрим, как будут вести себя медные электроды в растворах некоторых других электролитов.

### 5.2.1 Раствор поваренной соли ( $NaCl$ )

Поваренная соль в качестве электролита интересна благодаря своей широкой доступности. Также важным свойством этого вещества является слабая температурная зависимость его растворимости в воде - в пределах от 0 до  $25^{\circ}C$ , растворимость меняется в пределах 1%.

Однако, в растворе хлорида натрия разность потенциалов между медными электродами нестабильна во времени - меняется в пределах 10 мВ за несколько часов (Табл. 2).

Таблица 2: Разности потенциалов между медными электродами в растворе поваренной соли ( $NaCl$ )

время	$\delta U(1-2)$ , мВ	$\delta U(1-3)$ , мВ	$\delta U(1-4)$ , мВ	$\delta U(1-5)$ , мВ
через 1 час	0.1	-0.1	-1.6	-1.6
через 2 часа	-1.5	-1.2	-1.5	-0.8
через 5 часов	-0.3	-2.6	-3.2	-5.0
через 11 часов	5.4	-3.0	-2.7	-8.5
через 17 часов	-0.7	0.2	-8.2	-3.6
потрясли				
через 21 час	5.4	-1.6	-7.9	-6.0
через 31 час	4.0	3.0	-1.2	-0.9

### 5.2.2 Раствор гидрокарбоната натрия ( $NaHCO_3$ )

Еще одна широко доступная растворимая соль, из которой легко приготовить электролит - питьевая сода. В первые десять часов эксперимента разность потенциалов пары медных электродов в

таком растворе могла превышать 20 мВ (Табл. 3). В дальнейшем эти значения неуклонно уменьшались, и через 28 часов смогли достичь значений 2-6 мВ. Вероятно, требуется повторный, более длительный эксперимент для понимания скорости и пределов стабилизации потенциала. Но в любом случае, результат выглядит хуже, чем для раствора медного купороса.

Таблица 3: Разности потенциалов между медными электродами в растворе гидрокарбоната натрия ( $NaHCO_3$ )

время	$\delta U(1\text{-}2)$ , мВ	$\delta U(1\text{-}3)$ , мВ	$\delta U(1\text{-}4)$ , мВ	$\delta U(1\text{-}5)$ , мВ
через 3 часа	-0.1	-24.5	-21.6	-26.9
через 9 часов	-1.9	-13.5	-13.9	-20.5
через 16 часов	-1.9	-2.9	-4.6	-10.0
через 28 часов	-2.8	-2.9	-4.2	-5.6

### 5.2.3 Раствор хлорида калия ( $KCl$ )

В растворе хлористого калия также не получилось стабильных электродных потенциалов для меди (Табл. 4). Наблюденные значения изменяются произвольным образом в пределах 10-15 мВ

Таблица 4: Разности потенциалов между медными электродами в растворе хлорида калия ( $KCl$ )

время	$\delta U(1\text{-}2)$ , мВ	$\delta U(1\text{-}3)$ , мВ	$\delta U(1\text{-}4)$ , мВ	$\delta U(1\text{-}5)$ , мВ
через 1 час	0.8	-17.5	-18.9	-15.1
через 4 часа	1.0	-14.4	-15.9	-13.2
через 17 часов	1.3	-9.0	-8.1	-5.2
через 21 часов	12.5	4.1	4.5	5.9
через 23 часов	1.7	-5.6	-2.7	-3.5
через 26 часов	13.8	6.3	10.3	7.7
через 41 часов	-2.3	-4.5	-4.3	-4.4

### 5.2.4 Раствор калиевой селитры ( $KNO_3$ )

Электродные потенциалы меди в растворе нитрата калия также нестабильны и меняются произвольным образом в пределах 10 мВ (Табл. 5).

Таблица 5: Разности потенциалов между медными электродами в растворе нитрата калия ( $KNO_3$ )

время	$\delta U(1\text{-}2)$ , мВ	$\delta U(1\text{-}3)$ , мВ	$\delta U(1\text{-}4)$ , мВ	$\delta U(1\text{-}5)$ , мВ
через 1 час	2.2	-0.1	0.5	1.5
через 12 часов	-0.6	-3.4	-5.6	-7.9
через 15 часов	1.8	4.0	0.2	-7.9
через 18 часов	7.4	1.0	-8.8	-10.6
через 24 часов	-3.2	-8.4	-11.0	-9.8
через 36 часов	1.2	-2.2	-7.8	-6.9
через 48 часов	0.8	-2.1	-5.7	-1.6
через 60 часов	2.4	-2.7	0.7	-3.8

Таким образом, из рассмотренных нами пяти широкодоступных электролитов ( $CuSO_4$ ,  $NaCl$ ,  $NaHCO_3$ ,  $KCl$ ,  $KNO_3$ ) для меди подходит только раствор медного купороса. Во всех остальных солях электродные потенциалы вели себя нестабильно, меняясь с течением времени в пределах 10-20 мВ

### 5.3 Подбор загустителя. Поливиниловый спирт

Обратимся к задаче поиска загустителя для электролита. В современной жизни в качестве загустителя и влагоудерживающего агента довольно часто используется поливиниловый спирт (ПВС).

За основу возьмём базовый рецепт приготовления водного раствора поливинилового спирта. В 700-1000 г. воды комнатной температуры добавляют 100 г ПВС. Этой смеси необходимо дать отстояться несколько часов. Далее смесь следует варить на водяной бане 30 - 60 мин (до растворения крупинок) при постоянном помешивании.

В нашем эксперименте попытка растворить поливиниловый спирт в электролите из медного купороса потерпела неудачу. Порошок ПВС замачивался и впоследствии нагревался непосредственно в растворе сульфата меди. Поливиниловый спирт в результате разбух стал пластичным, полностью потеряв кристаллическую структуру, но не смог полностью впитать всю жидкость. Получилась неприглядная, очень густая масса зелёного цвета, а значительная часть жидкого солевого раствора так и осталась насыщенным солевым раствором (Рис. 9).

Была также осуществлена попытка просто смешать готовый гель ПВС (приготовленный на водной основе) с раствором сульфата меди. Гель поливинилового спирта приобрел нежно голубой цвет, разбух немного больше прежнего, но с солевым раствором окончательно не смешался - так и остался плавать в жидкости отдельной гелеобразной субстанцией.



Рис. 9: Загущение раствора  $CuSO_4$  поливиниловым спиртом

### 5.4 Подбор загустителя. Крахмал

Исторически для загущения электролитов в гальванических элементах использовали крахмал или муку с добавлением гипса. Проверим, как влияет добавление крахмала в медно-сульфатный раствор.

Воспользуемся стандартным рецептом для изготовления крахмального клейстера: развести крахмал (50-100 мл) небольшим количеством холодной воды, получившуюся взвесь влить в кипяток (1 л), перемешать.

Клейстер на основе раствора медного купороса получился без особых проблем. Он представляет собой вязкую кашицу красивого голубого цвета (Рис. 10).

Однако, через несколько часов покоя, в медносульфатном клейстере отслаивается некоторое количество жидкого раствора медного купороса.

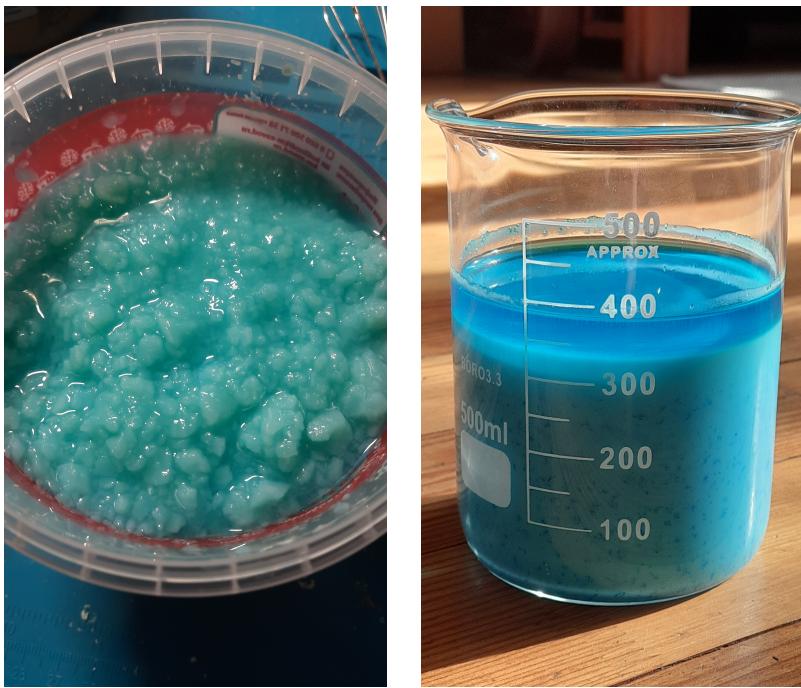


Рис. 10: Медно-сульфатный клейстер

Как и в предыдущих случаях, для наблюдения за возникновением электродных потенциалов в медно-сульфатном клейстере, поместили пять медных стержней в общую емкость с вязким электролитом.

Таблица 6: Попарные разности потенциалов медных электродов в растворе медного купороса с крахмалом

время	$\delta U(1-2)$ , мВ	$\delta U(1-3)$ , мВ	$\delta U(1-4)$ , мВ	$\delta U(1-5)$ , мВ
через 1 час	0.1	0.8	0.1	0.5
через 3 часа	0.5	0.7	0.0	0.7
через 12 часов	0.3	0.8	0.0	0.9
потрясли				
через 16 часов	0.0	0.5	0.0	0.4
через 24 часа	0.3	0.5	0.0	0.5
через 36 часов	0.3	0.5	0.0	0.5

Добавление крахмала почти не повлияло на разность потенциалов между электродами. Наблюдаемые значения довольно быстро устанавливаются, стабильны и имеют значения менее 1 мВ (Табл. 6).

Стоит обратить внимание, что приготовление клейстера на основе солевого раствора - процесс, требующий нагревания электролита до закипания. Это требует химически стойкой посуды и соответствующего оборудования.

## 5.5 Подбор загустителя. Крахмал и каолин

В силу того, что в медно-сульфатном клейстере после отстаивания образуется некоторое количество свободного раствора, попробуем добавить для его связывания дополнительный агент. В качестве дополнительного сорбента был выбран каолин, который механически замешивался в готовый раствор.

Добавление каолина не нарушило стабилизацию электродных потенциалов. Значения менее 1 мВ установились в течение первого часа, и оставались относительно стабильными в течение 48 часов (Табл. 7).

Таблица 7: Попарные разности потенциалов медных электродов в растворе медного купороса с крахмалом и каолином.

время	$\delta U(1-2)$ , мВ	$\delta U(1-3)$ , мВ	$\delta U(1-4)$ , мВ	$\delta U(1-5)$ , мВ
через 1 час	-0.7	-0.3	-0.1	-0.2
через 6 часов	0.0	0.5	0.6	0.6
через 12 часов	-0.1	0.5	0.6	0.6
через 24 часа	-0.1	0.1	0.2	0.4
через 36 часов	-0.1	0.2	0.2	0.3
через 48 часов	0.0	0.4	0.1	0.6

## 5.6 Пара собранных электродов в смеси сульфат меди – каолин

Для сборки тестовой пары медных электродов с густым электролитом в нашем эксперименте использовались ёмкости, изготовленные из картона и тканевой изоленты (рис. 11).



Рис. 11: Ёмкости для неполяризующихся электродов из картона и тканевой изоленты

В качестве загустителя использовался каолин. Для получения густой пасты было использовано приблизительно 300г порошка каолина на 200 мл раствора.



Рис. 12: Заполнение электродов пастой на основе медного купороса и каолина

До сборки электродов проводилась проверка стабильности потенциалов медных стержней в

густом электролите (Пять стержней в одной ёмкости с раствором медного купороса с каолином) (таб. 8)

Таблица 8: Попарные разности потенциалов медных электродов в растворе медного купороса с каолином.

время	$\delta U(1-2)$ , мВ	$\delta U(1-3)$ , мВ	$\delta U(1-4)$ , мВ	$\delta U(1-5)$ , мВ
через 0 часов	-0.4	0.4	0.1	-2.1
через 2 часа	0.0	0.0	0.0	-0.7
через 4 часа	0.0	0.0	0.1	-0.4
через 10 часов	-0.3	-0.4	-0.3	-0.4

Готовые электроды помещались для наблюдения в пластиковую ёмкость, на дно которой налито небольшое количество подсоленной воды.

Наблюдения показывают, что пара медно-сульфатных электродов с пастообразным электролитом, загущённым с помощью каолина, имеет довольно быстрое падение и стабилизирование разности потенциалов до значений менее 2 мВ (рис. 13).

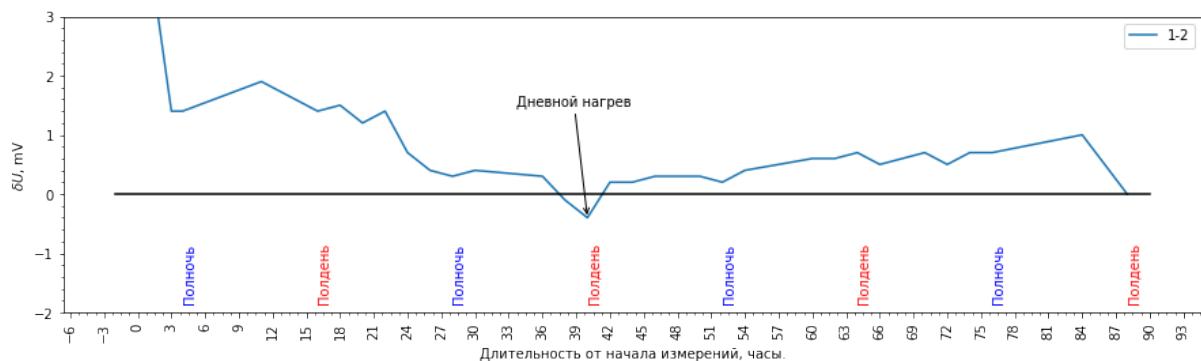


Рис. 13: Разность потенциалов пары собранных медно-сульфатных неполяризующихся электродов с каолином в картонно-тканевых ячейках.

На графике (рис. 13) хорошо заметно температурное сползание разности потенциалов - на отметке 40 часов произошел дневной нагрев установки интенсивным весенным солнцем через окно.

## 6 Эксперимент 2. Среда для угольного электрода.

В этом эксперименте осуществлена попытка подобрать электролит для графитовых электродов. Два графитовых стержня помещалась в ёмкость с изучаемым электролитом и велись наблюдения разности потенциалов для этой пары.

Для изготовления стержней использовались сварочные графитовые электроды, которые поставляются в продажу с медным покрытием. После снятия этого покрытия, на электродах могли остаться незаметные глазу частички постороннего вещества (рис. 14).

В качестве электролитов в первую очередь были проверены все те же широко доступные соли, которые ранее испытывались для меди:

- - сульфат меди (медный купорос продаётся в садовых магазинах)
- - хлорид натрия (поваренная соль доступна в любом продуктовом магазине)
- - гидрокарбонат натрия (пищевая сода также доступна в любом продуктовом магазине)
- - хлорид калия
- - калиевая селитра



Рис. 14: Графитовые электроды

### 6.1 Графитовые электроды в растворе сульфата меди

Эксперимент показывает, что в растворе сульфата меди у графитовых стержней не сразу, но устанавливается довольно стабильная разность потенциалов менее 1 мВ (табл. 9).

Таблица 9: Графит в растворе сульфата меди

время	время от начала	$\delta U, \text{мВ}$
21:00	1 час	-8.0
01:00	5 часов	-2.9
08:00	12 часов	-1.0
10:00	14 часов	-0.7
попшевелили и потрясли систему		
10:30	14.5 часов	-0.5
промыли графит в чистой воде		
11:00	15 часов	26.7
12:00	16 часов	5.4
13:00	17 часов	0.8
14:00	18 часов	0.7
16:00	20 часов	0.4
19:00	23 часа	0.1

Первичная стабилизация потенциала происходила довольно долго (несколько часов). Возможно, это связано с тем, что поверхность стержней могла быть загрязнена посторонними элементами, в том числе остатками заводского медного покрытия. Но в дальнейшем после всех попыток нарушить равновесие системы (потрясти электроды, перемешать электролит, промыть стержни в чистой воде и т.д.) равновесная разность потенциалов менее 1 мВ устанавливалась в течение 1 часа.

### 6.2 Графитовые стержни в растворе хлорида натрия.

В растворе поваренной соли разность потенциалов между двумя графитовыми стержнями стабильна и составила менее 1 мВ (табл. 10). Для уточнения времени, необходимого для стабилиза-

ции потенциалов также желателен повторный эксперимент.

Таблица 10: Графит в растворе хлорида натрия

время	время от начала	$\delta U$ , мВ
22:00	1 час	7.0
08:00	11 часов	-0.6
12:00	15 часов	-0.4
10:00	37 часов	-0.0
22:00	49 часов	0.0
10:00	61 часов	0.0

### 6.3 Графитовые стержни в растворе гидрокарбоната натрия.

В растворе гидрокарбоната натрия разность потенциалов между графитовыми стержнями в течение первых суток держалась в пределах 11-15 мВ, позднее увеличилась до 28-30 мВ. (табл. 11).

Таблица 11: Графит в растворе гидрокарбоната натрия

время	время от начала	$\delta U$ , мВ
00:00	1 час	-21.0
09:00	10 часов	-15.7
15:00	16 часов	-14.4
22:00	23 часа	-11.4
15:00	40 часа	-27.7
22:00	47 часов	-29.9
09:00	58 часов	-29.5

### 6.4 Графитовые стержни в растворе хлорида калия.

В растворе хлористого калия разность потенциалов пары графитовых стержней плавно и непрерывно меняется в диапазоне  $\pm 13$  мВ (табл. 12).

Таблица 12: Графит в растворе хлорида калия

время	время от начала	$\delta U$ , мВ
15:00	1 час	-6.4
18:00	4 часа	-12.4
09:00	19 часов	8.6
09:00	43 часа	12.7
15:00	49 часов	7.3
21:00	55 часа	2.4
09:00	67 часов	-4.5

### 6.5 Графитовые стержни в растворе нитрата калия (калиевой селитры $KNO_3$ ).

В растворе калиевой селитры разность потенциалов пары графитовых электродов меняется довольно плавно, но в широком диапазоне: от -50 мВ до + 50 мВ (табл. 13)

Таким образом, при первом сравнении пяти различных электролитов, наиболее интересными кажутся раствор сернокислой меди и раствор хлорида натрия (рис. 15)

На представленном графике также фигурирует электролит  $NaHCO_3$  с индексом 2. Для пищевой соды было проведено дополнительное наблюдение с новой парой графитовых стержней (№3, №4, после длительного выставивания в растворе  $CuSO_4$ ). Видно, что новые наблюдения не

Таблица 13: Графит в растворе нитрата калия  $KNO_3$

время	время от начала	$\delta U$ , мВ
22:00	1 час	28.0
09:00	12 часов	41.9
11:00	14 часов	45.9
17:00	20 часов	48.9
21:00	24 часа	35.0
09:00	36 часов	1.6
21:00	48 часов	-46.6
09:00	60 часов	-47.7

противоречат первым, при этом значения потенциалов более стабильны и долгое время держатся в диапазоне 12-15 мВ.

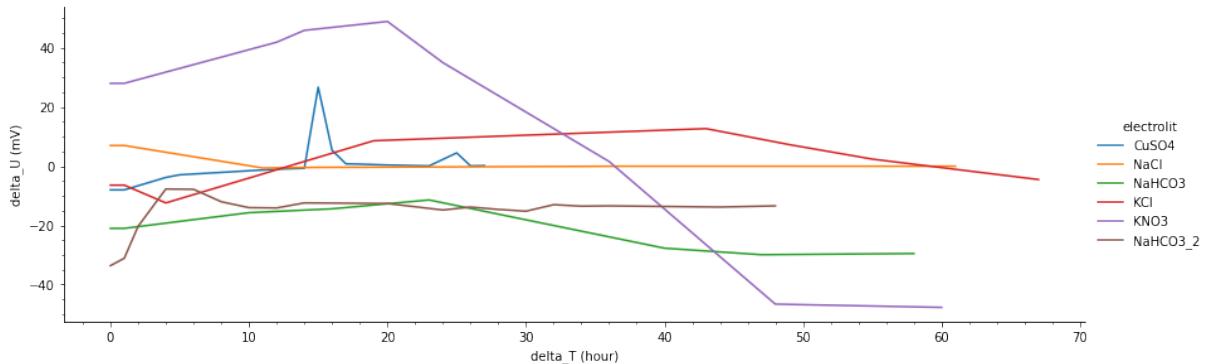


Рис. 15: Изменение разности потенциалов графитовых электродов №1, №2 в растворах разных электролитов. Первый эксперимент.

## 6.6 Графит в растворе сульфата меди. Повторный эксперимент.

Позднее, для уточнения длительности и характера стабилизации потенциалов для графита в растворе медного купороса, был проведен повторный эксперимент (рис. 16). В систему добавили два новых электрода (№3 и №4). Первые два электрода (№1 и №2) к тому моменту поучаствовали в измерениях в пяти различных электролитах. Оказалось, что устоявшаяся пара электродов (№1 и №2) сразу имела небольшую разность потенциалов - менее 2 мВ, а через три часа  $\delta U(1 - 2)$  достигла значений менее 1 мВ, оставаясь до конца эксперимента в пределах 0.2 – 0.4 мВ.

В то же время, новая пара электродов (№3, №4) при первом погружении в раствор показала очень большие потенциалы относительно первых двух электродов (около 200 мВ). В дальнейшем электродные потенциалы стержней №3 и №4 стабильно уменьшались, пока не достигли значений 1.5 - 2 мВ в сравнении с электродом №1 (через 100 часов). Далее в течение следующих 24 часов эти значения оставались стабильными. Следует отметить, что между электродами №3 и №4  $\delta U(3 - 4)$  достигла значений менее 1 мВ значительно раньше - через 40 часов.

При попытках вывести систему из равновесия (промыть электроды, замкнуть контактные выводы электродов между собой), электродные потенциалы довольно быстро возвращались к тем значениям, которые были до нарушения равновесия.

## 6.7 Вывод

В процессе подготовки материала было изучено несколько патентов на неполяризующиеся угольные электроды для электроразведки. К сожалению, во всех изученных работах в качестве среды для графита рассматривались различные варианты угольно-пиролюзитных сочетаний, зачастую без участия какого-либо электролита.

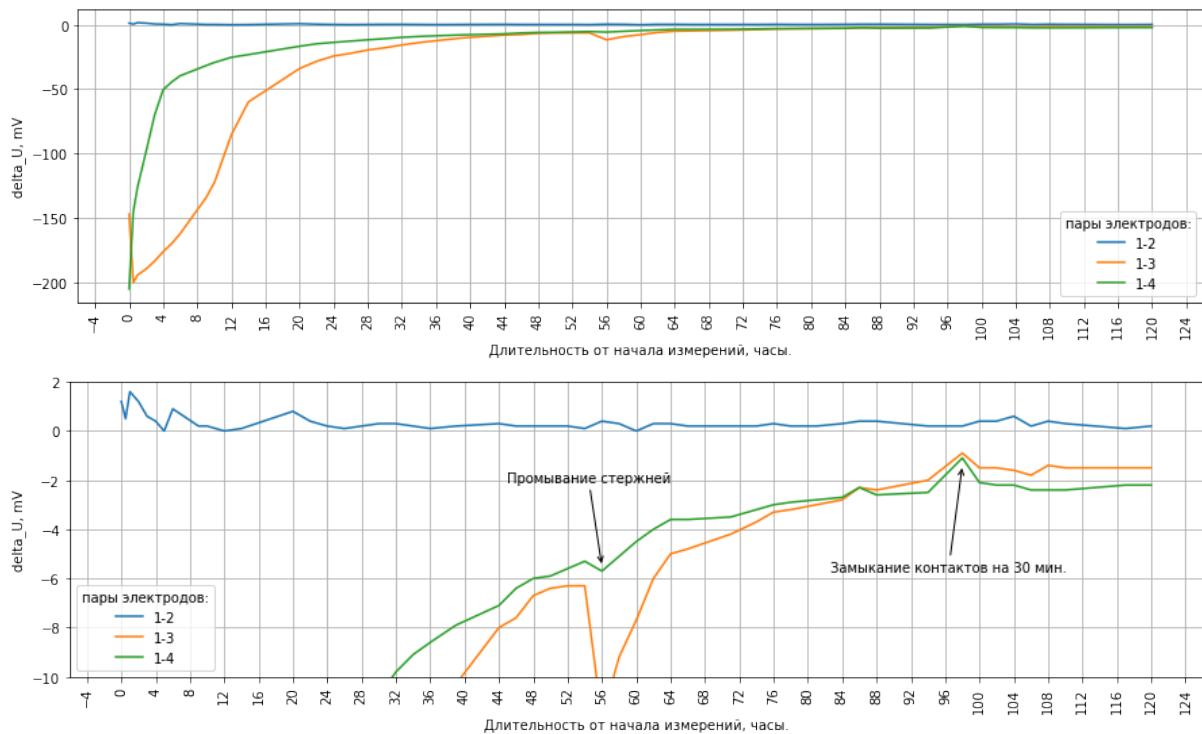


Рис. 16: Изменение разности потенциалов графитовых электродов №1, №2, №3, №4 в растворе сульфата меди. Повторный эксперимент. 1) Полный диапазон измерений (до -200 мВ)  
2) В диапазоне от -10 до +2 мВ.

Однако, после подробного разбора механизмов возникновения электродных потенциалов, устройства солевых и щелочных батареек, и после изучения собственных потенциалов графита в различных растворах, становится понятно, что основную роль в системе, основанной на элементе Лекланше играет не угольный порошок и не пиролюзит, а электролит (хлорид аммония).

Эксперимент показал, что графитовые стержни в растворах сульфата меди и хлорида натрия могут образовывать стабильные электродные потенциалы. При этом, медный купорос и поваренная соль - удобные и доступные соли. Их легко найти, легко приготовить, они не очень токсичны.

Остается открытым вопрос о предварительной подготовке графитовых стержней, чтобы не приходилось ожидать первичной стабилизации потенциалов в течение 100 часов.

## 6.8 Недостатки графита

Следует обратить внимание, что у графитовых электродов есть целый ряд недостатков. Эти недостатки не фатальны, но несколько затрудняют работу с этим материалом.

1. хрупкость графита.

2. сложность крепления контактных выводов, которые должны соединяться с проводом измерительной линии. Если к медному стержню контактный провод можно просто припаять, то с графитом такой фокус не получится. Вариант - механическая фиксация провода путем прижатия. В лабораторных условиях нашего эксперимента использовалось закрепление медного контакта с помощью термоусадочной трубы.

3. Контактный вывод с графита для соединения с измерительной линией будет сделан из металла, с которым углерод может составлять гальваническую пару. Таким образом, возникает необходимость очень тщательно следить за тем, чтобы контакт провода и графита оставался сухим.

4. поверхность графита более рыхлая и пористая, чем поверхность меди. В этих порах могут застревать частички других веществ. Например, медного покрытия, в котором поставляются графитовые электроды в продажу. Эти посторонние вещества, застрявшие в порах графита могут

мешать стабилизироваться потенциалу графитового электрода.

## 7 Общие выводы

1. В медно-сульфатных электродах электролит можно загущать. В качестве загустителей неплохо с точки зрения электрохимической стабильности показали себя крахмал и каолин. Крахмал может добавляться в небольшом количестве (10% от объёма раствора), и способен впитать в себя сравнительно большое количество электролита. Но для приготовления крахмального раствора требуются нагревание и, соответственно, специальное оборудование. Каолин существенно проще в использовании - достаточно просто механического замешивания в раствор. Но расход каолина при этом большой - около 150% от объёма электролита. Таким образом, конструкцию этого типа электродов можно совершенствовать, добиваясь стабильной работы в течение длительного времени без ежедневного обслуживания.
2. Поваренная соль (хлорид натрия), пищевая сода (гидрокарбонат натрия), хлорид калия и нитрат калия не очень хорошо показали себя в качестве электролита для медных электродов.
3. В угольном электроде на основе элемента Лекланше электролитом является хлорид аммония. Остается открытым вопрос о том, какую именно роль выполняет диоксид марганца в этой системе.
4. Можно подбирать электролит для создания системы на основе графита. В качестве доступных и безопасных электролитов неплохо показали себя раствор сульфата меди и раствор хлорида натрия. Однако, необходимо проведение дополнительных экспериментов для уточнения поведения электродных потенциалов графита в этих растворах. Гидрокарбонат натрия, хлорид калия и калиевая селитра для этой задачи не подходят.
5. Остаются открытыми для дальнейших исследований вопросы поиска оптимальных электролитов, загустителей и ёмкостей для неполяризующихся электродов.

## Список литературы

- [1] Скорчеллетти В.В. "Теоретическая электрохимия"// Государственное научно-техническое издательство химической литературы, Ленинград, 1963г
- [2] Хмелевской В.К., Модин И.Н., Яковлев А.Г. Электроразведка. Пособие по электроразведочной практике для студентов геофизических специальностей. Москва. 2005
- [3] Вольвовский Б.С., Кунин Н.Я., Терехин Е.И. Краткий справочник по полевой геофизике. М.: Недра. 1977. с. 187.
- [4] Электроразведка. Справочник геофизика. М., Недра, 1980, с. 62-63.
- [5] Электроразведка: Справочник геофизика. Под ред. Хмелевского В.К. и Бондаренко В.М., Москва, Недра, 1989.
- [6] Кромптон Т., Первичные источники тока / пер. с англ. Под ред. канд. хим. наук Ю. А. Мазитова. — М. : Мир, 1986.
- [7] Инструкция по эксплуатации. Неполяризующийся электрод конструкции ВИРГ. ООО «ГЕОДЕВАЙС»
- [8] Аксёнова М. и др. Энциклопедия для детей Аванта+. Химия. 2-е издание, переработанное. Москва. Астрель. 2006. с.90 (вещество и электричество), с.98 (электрохимический ряд напряжений), с.165 (электролиты), с.214 (графит)

- [9] Petiau G., Dupis A. Noise, temperature coefficient and long time stability of electrodes for telluric observations. *Geoph. Prospecting*. 1980. 28 (5). pp.792-804.
- [10] Petiau G. Second generation of lead-lead chloride electrodes for geophysical applications, *Pure and Appl. Geophysics*. 2000. 157 (3). 352 p.
- [11] ГОСТ Р 58593–2019 "Источники тока химические. Термины и определения"(стр.14)
- [12] ГОСТ Р МЭК 60086-1–2010 "Батареи первичные. Часть 1. Общие требования"
- [13] RU 123979 2012 г., Лосихин Л.Н., Матюков Е.К., Пазников В.А., Петров П.П., Тимонин Г.Н. "Неполяризующийся электрод для наземной геофизической электроразведки". RU 123979 2012 г.,
- [14] RU2701876C1, 2018 Дзалба А.Л., Матюков Е.К., Тимонин Г.Н. "Стабилизация влагонасыщенности неполяризующихся электродов". RU2701876C1, 2018 (\*стабилизация поликарбатами)
- [15] RU 90224U1 2009 г. КЯСПЕР В.Э., Шумилов А.В., Воронов М.А., Чернышев И.В., Антипин С.Г., Виноградов В.А., ТУЛУПОВ А.В. Неполяризующийся электрод. RU 90224U1 2009 г. (\*для морской электроразведки)
- [16] RU2516192C2 2012г., Шумилов А.В., Графитовый электрод для морской электроразведки с малой величиной постоянной времени. RU2516192C2 2012г.,
- [17] SU1067456A1 1981 Богородский М.М., Вишняков А.Э., Чернышев И.В., Яневич М.Ю., Способ изготовления неполяризующихся графитовых электродов для электроразведки "Измирэн-Севморгео"
- [18] RU2706251C1 2019 Гилёв О.А., Зиннатуллин Р.Р., Электрод сравнения (Медно-сульфатный: гипс или перлит 10-50%, соль меди5-30%, вода 5-30%, этиленгликоль5-15%)
- [19] RU 2277324 2004 г., МПК A01G 7/00 (2006.01), G01V 3/04 (2006.01)