

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ  
МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Лабораторная работа  
**Электрокапиллярные явления**

Чекмарев Игорь, Вернер Никита  
Группа Б06-404

# 1 Цели работы

- Исследование базовых свойств электродов, способности поляризоваться (изменять заряд) под действием внешнего напряжения.
- Знакомство с факторами, определяющими свойство поляризуемости.
- Знакомство с принципом работы трехэлектродной схемы, требованиям к электродам и их расположению.
- Исследование зависимости поверхностного натяжения на границе ртуть-раствор электролита от электрического потенциала.
- Определение потенциала нулевого заряда и емкости двойного электрического слоя на поверхности ртутного электрода в растворе; оценка параметров плотной части д.э.с.
- Исследование влияния природы электролита на потенциал нулевого заряда и величину максимального натяжения.

# 2 Теоретическая часть

**Электрокапиллярные явления.** Электрокапиллярные явления - явления изменения межфазного натяжения на поверхности раздела в результате ее заряжения. При постоянном составе электролита зависимость натяжения  $\sigma$  от разности потенциалов  $E$  определяется (первым) уравнением Липпмана:

$$q = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial E} \right)_{C_i} \quad (1)$$

Очевидно, что максимальное натяжение соответствует потенциалу, при котором поверхность электрода не заряжена, так называемому *потенциалу нулевого заряда*. Это уравнение следует из фундаментального уравнения Гиббса для изотермы адсорбции ионов на границе электрод/раствор:

$$d\sigma = -qdE - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (2)$$

где  $\Gamma_i$  - избытки Гиббса компонентов раствора вблизи поверхности электрода, а  $q$  - плотность заряда на поверхности электрода. Этот заряд противоположен по знаку и равен по абсолютной величине избыточному заряду в растворе электролита. Пользуясь выражением для химического потенциала, можем переписать уравнение в виде:

$$d\sigma = -qdE - RT \sum_i \Gamma_i d\ln C_i \quad (3)$$

Из него также следует второе уравнение Липпмана для удельной емкости двойного электрического слоя:

$$C = \left( \frac{\partial q}{\partial E} \right)_{C_i} = - \left( \frac{\partial^2 \sigma}{\partial E^2} \right)_{C_i} \quad (4)$$

В рамках простейшей модели Гельмгольца емкость двойного электрического слоя не зависит от разности потенциала (выполняется при высоких концентрациях электролита и/или вдали от потенциала электрокапиллярная кривая имеет вид параболы):

$$\sigma - \sigma_0 = -\frac{C(E - E_0)^2}{2} \quad (5)$$

где  $E_0$  - потенциал нулевого заряда.

Если на поверхность ртути или другого металла, находящегося под слоем водного раствора, нанести каплю неполярной органической жидкости, нерастворимой в воде (например, декана), то на трехфазной границе устанавливается равновесие сил поверхностного натяжения (см. рис. 1) в соответствии с уравнением Юнга:

$$\sigma_{31} = \sigma_{32} - \sigma_{21} \cdot \cos(\theta) \quad (6)$$

Такая формула используется потому, что плагин Contact Angle plugin измеряет внешний, а не внутренний угол между границей капли и горизонтом. Из-за этого  $+$  в оригинальной формуле изменяется на  $-$ . В данной работе принимаем  $\sigma_{32} = 375 \text{ мН/м} = \text{const}$  и  $\sigma_{21} = 51 \text{ мН/м} = \text{const}$ .

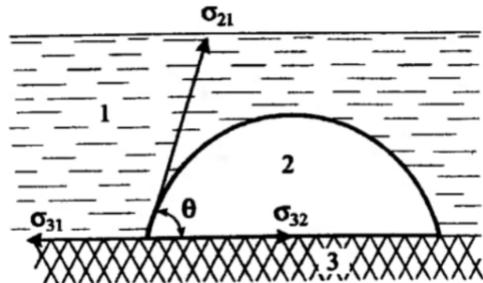


Рис. 1: Иллюстрация к уравнению Юнга

**Поляризуемые и неполяризуемые электроды.** Поляризацией электрода называют изменение потенциала электрода под действием электрического тока. При этом изменяется гальванический потенциал на границе электрод/раствор по сравнению с его равновесным значением. Электрический ток может быть связан с протеканием окислительно-восстановительного процесса (*фараадеевский ток*) на электроде, либо с заряжением двойного электрического слоя (*ток заряжения*).

Цели исследования электродных процессов в электрохимии могут быть направлены как на величину заряда электрода, так и на величину протекающего тока. Очевидно, что обе эти характеристики зависят от величины потенциала электрода, но в зависимости от природы электродов и состава электролитов изменение потенциала может в большей степени приводить к изменению заряда или протекающего тока электрохимической реакции. Для наглядного понимания этих различий необходимо ознакомиться с простейшей эквивалентной электрической схемой электрода, так называемой схемой Эршлера-Рэндлса.

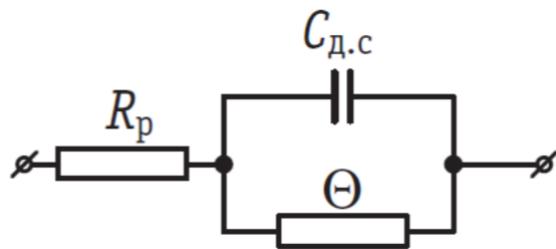


Рис. 2: Схема Эршлера-Рэндлса

*Идеально поляризуемым (необратимым) электродом* называется тот, у которого сопротивление стадии переноса заряда велико, поэтому в интервале потенциалов, когда ток заряжения больше тока электрохимической реакции, электрод эквивалентен конденсатору. Всё вприкладываемое напряжение идёт на заземление ДЭС электрода.

*Идеально неполяризуемый(обратимый) электрод* - электрод с малым сопротивлением стадии переноса заряда, он находится в равновесии с продуктами электрохимической реакции. При подаче напряжения на электрод, возникает электрическое поле, которое вызывает ток, в свою очередь сбрасывающий "лишний" заряд.

**Трехэлектродная электрохимическая ячейка.** Ячейка включает в себя рабочий электрод (РЭ) - исследуемый электрод. Электрод сравнения (ЭС), который должен быть идеально неполяризуемым, его потенциал постоянен и определяется только концентрацией ионов. ЭС подключается в цепь с высокоточным милливольтметром с очень большим сопротивлением. Чтобы минимизировать омическое падение напряжения в растворе, ЭС располагают близко к РЭ. Для уменьшения диффузионного скачка потенциала и повышения точности работы ЭС его подключают к РЭ через тонкий капилляр и солевой мостик. Ещё один электрод ячейки - вспомогательный электрод (ВЭ). Он должен быть отделён пористой перегородкой от остального раствора, чтобы продукты реакции на этом электроде не попадали в рабочий раствор. При протекании тока электрохимической реакции, между электродами возникает разность потенциалов:

$$U = E_0 + |\Delta E_{P\Theta}| + |\Delta E_{B\Theta}| + IR_{цепи} \quad (7)$$

где  $E_0$  - ЭДС источника,  $\Delta E$  - электрохимические поляризации электродов,  $IR_{\text{цепи}}$  - омическое падение напряжения в растворе. Учитывая все указанные выше детали, трёхэлектродная электрохимическая ячейка позволяет измерять потенциал РЭ точно до потенциала ЭС.

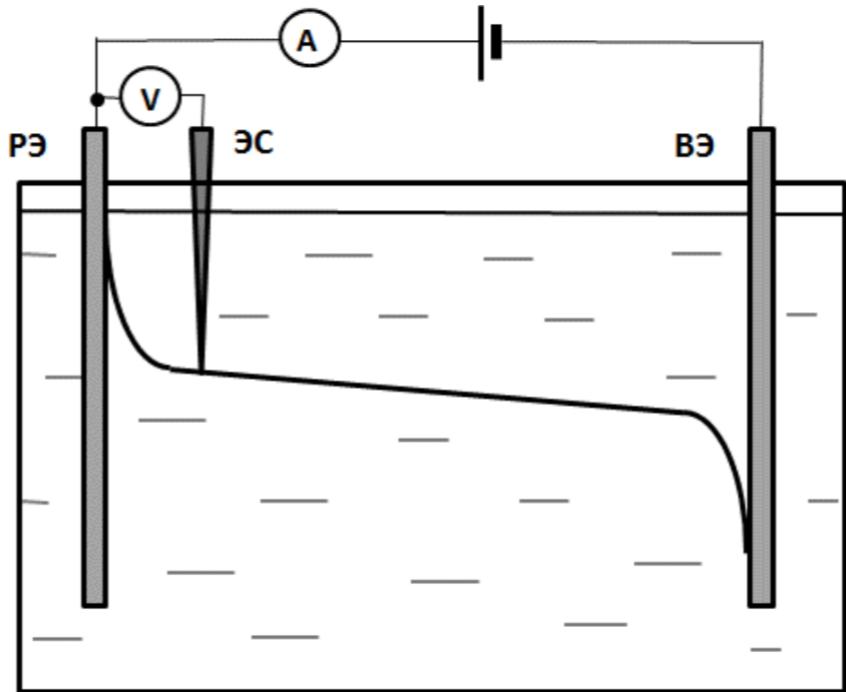


Рис. 3: Схематическое представление трехэлектродной ячейки

### 3 Ход работы и обработка результатов

#### 3.1 Исследование электрокапиллярной кривой ртути в растворе фторида натрия

Опыт проводится при следующей трёхэлектродной схеме подключения:

- Рабочий электрод (Comp, Work) - Hg (+)
- Противоэлектрод (Counter) - Pt (-)
- Электрод сравнения (Ref) - хлорсеребряный (-)

Нанесем каплю декана объемом 5 мкл на поверхность ртути. Варьируя потенциала ртутного электрода в диапазоне от 300 до -1300 мВ относительно хлорсеребряного электрода в циклическом режиме со скоростью развертки около 50 мВ/с, проведем тренировку капли.

Далее, произведем измерение краевого угла смачивания от величины потенциала ртутного электрода в диапазоне от 300 до -1300 мВ относительно хлорсеребряного электрода. Краевой угол смачивания будем определять, используя плагин Contact Angle для ImageJ.

Полученные данные занесем в таблицу 1 и по ним построим график зависимости  $\sigma(E)$ . Поверхностное напряжение будем находить по формуле (6). Далее аппроксимируем измеренную зависимость полиномом второй/ четвертой степени, исключая из аппроксимации верхние точки параболы, так как их положение может быть обусловлено влиянием примесей, и учет их в общей картине может сильно повлиять на качество результатов.

Таблица 1: Данные для электрокапиллярной кривой

$E$ , мВ	$\cos(\theta)$	$\sigma$ , мН/м
-1,30	0,43	352,96
-1,24	0,12	368,70
-1,17	-0,14	382,36
-1,11	-0,15	382,89
-1,04	-0,38	394,35
-0,98	-0,56	403,81
-0,91	-0,57	404,03
-0,85	-0,70	410,81
-0,78	-0,72	411,56
-0,72	-0,75	413,49
-0,65	-0,80	415,78
-0,59	-0,81	416,26
-0,52	-0,83	417,08
-0,46	-0,85	418,16
-0,40	-0,85	418,34
-0,33	-0,81	416,15
-0,27	-0,81	416,10
-0,20	-0,80	415,94
-0,14	-0,80	415,62
-0,07	-0,76	413,72
-0,01	-0,74	412,84
0,06	-0,59	405,12
0,12	-0,54	402,48
0,19	0,28	360,94
0,25	0,35	356,97

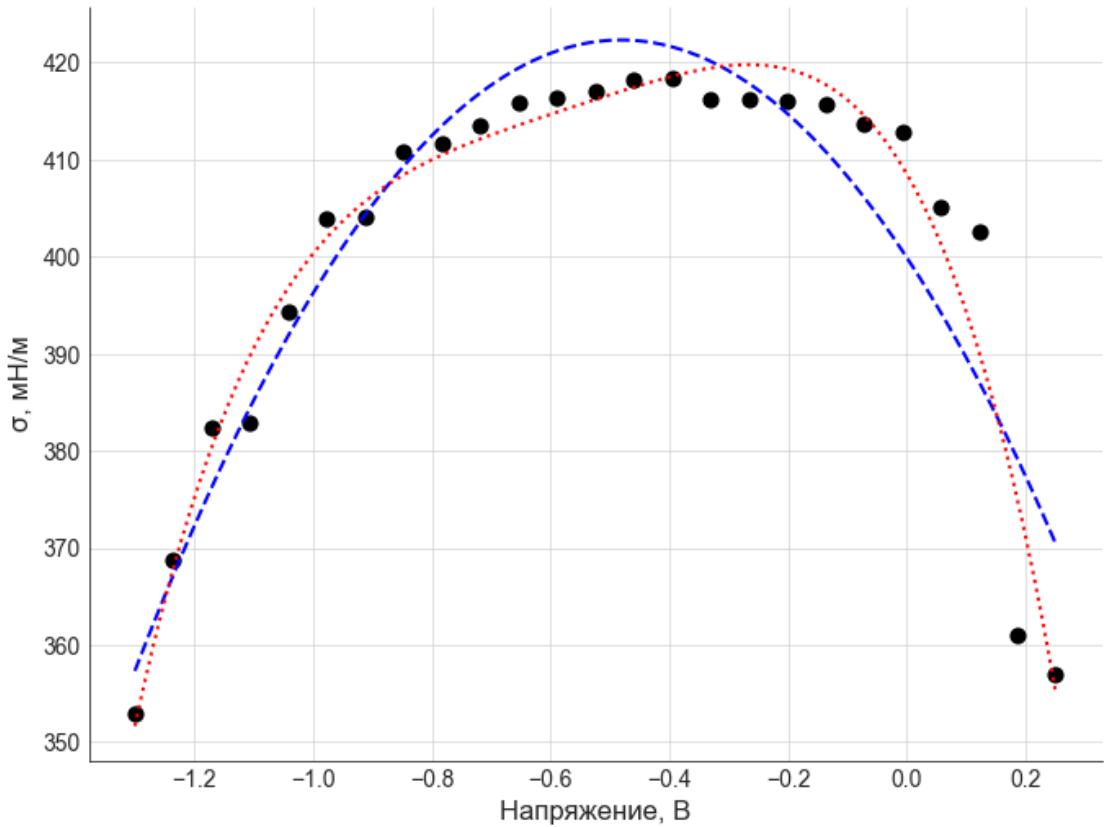


Рис. 4: Электрокапиллярная кривая.

Полученные уравнения полиномов:

$$\text{2 степень: } y = -96.82x^2 - 93.14x + 399.88$$

$$\text{4 степень: } y = -165.53x^4 - 376.84x^3 - 324.60x^2 - 105.10x + 408.48$$

Из построенной аппроксимации экспериментальных данных получим значения максимального поверхностного натяжения и соответствующее ему значение ПНЗ:

$$\sigma_{max} = 422 \text{ мН/м}$$

$$E_0 = -481 \text{ мВ}$$

Можно сравнить полученное значение ПНЗ с табличным:

$$E_0^{theor} = -474 \text{ мВ}$$

Представляя двойной электрический слой в виде плоского конденсатора, оценим его емкость по уравнению Липмана (4)  $C_s \approx 19.4 \text{ мкФ/см}^2$  и толщину (примем  $\varepsilon = 6$ )

$$d = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{C_s} \approx 2.74 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 2.74 \text{ \AA}$$

Сравним полученные результаты с моделями Гельмгольца и Гуи-Чапмена.

### 1) Гельмгольц

Толщиной ДЭС считаем радиус гидратированного иона. Этот радиус мы можем оценить из модели Стокса для оценки подвижности:

$$\lambda_0 = b \cdot e^2 \cdot N_a \cdot |z|$$

где  $b$  - подвижность иона,  $z$  - эквивалент.

$$b = \frac{1}{6\pi\eta r}$$

где  $r$  - радиус гидратированного иона,  $\eta = 8.9 \cdot 10^{-4} \text{ Па}\cdot\text{с}$  - вязкость воды (при 25 градусах). Тогда

$$\lambda_0 = \frac{e^2 N_a |z|}{6\pi\eta r}$$

$$r = \frac{e^2 N_a |z|}{6\pi\eta\lambda_0} = \frac{eF|z|}{6\pi\eta\lambda_0}$$

Из справочника найдем нужные константы и получим оценку:

$$\lambda_{0Na} = 50 \cdot 10^{-4} \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}} \Rightarrow r_{Na} = 1,838 \text{ \AA}$$

$$\lambda_{0F} = 55 \cdot 10^{-4} \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}} \Rightarrow r_{Na} = 1,671 \text{ \AA}$$

Как можно заметить полученные радиусы ионов не совпадают с оценкой для  $d$ . Это могло произойти из-за того, что диэлектрическая проницаемость воды в плотном слое не равна 6. Настоящее ее значение можно примерно оценить следующим образом:

$$d \sim \varepsilon \Rightarrow \frac{\varepsilon}{6} = \frac{r}{d} \Rightarrow \varepsilon \approx 3.85$$

**2) Гуи-Чапмен** Оценим емкость диффузного слоя в ПНЗ (примем  $\varepsilon = 78.25$ ,  $C_0 = 0,1 \text{ M}$ ,  $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ } \Phi/\text{м}$ ):

$$C_D = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 F^2 C_0}{RT}} \approx 73.5 \frac{\text{мк}\Phi}{\text{см}^2}$$

Тогда, используя модель Штерна, можем получить:

$$\frac{1}{C_\Gamma} = \frac{1}{C} - \frac{1}{C_D} \Rightarrow C_\Gamma \approx 26.4 \frac{\text{мк}\Phi}{\text{см}^2} \Rightarrow d = 2.01 \text{ \AA} \Rightarrow \varepsilon = 5.3$$

Полученную оценку оказалась более точной, т.к. она лучше согласуется с теоретическими данными, полученная толщина плотного слоя оказалась очень близка к среднему значению радиусов гидратированных ионов  $Na^+$  и  $F^-$ , что и ожидалось изначально.

### 3.2 Исследование поляризуемости ртутного электрода в растворе NaF.

Проведем измерение циклической вольт-амперной характеристики для Hg рабочего электрода в растворе 0,1 M NaF (от -2100 до 300 мВ относительно хлор серебряного электрода сравнения при скорости развертки -50 мВ/с, начиная с 0 мВ относительно текущего потенциала разрыва цепи):

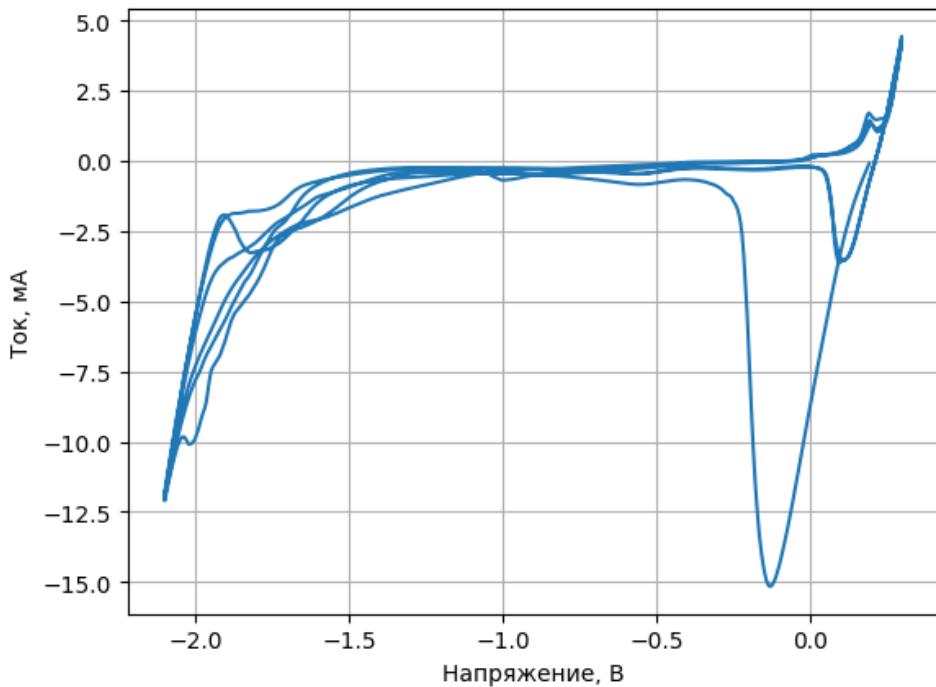
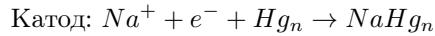


Рис. 5: ВАХ необработанного  $Hg$  электрода.

На графике видно, что ртутный электрод можно считать идеально поляризуемым в диапазоне  $[-1000; -100]$  мВ. Слева и справа начинает идти ток из-за происходящих на электроде химических реакций. Также можно увидеть резкое повышение модуля силы тока на первом цикле при  $-0.25$  В. Это связано с наличием остаточной амальгамы натрия после первого опыта: первый проход даёт резкий скачок катодного тока за счет десорбции натрия с поверхности ртути.

Теперь произведем обработку Hg рабочего электрода, выдержав его в течение 3-х минут при потенциале  $-2300$  мВ относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Во время этого процесса можно было наблюдать образование пузырьков газа, поднимающихся в том числе и из ртути. Ионы натрия из раствора адсорбировались на поверхности ртути с образованием амальгамы:



Таким образом, электрод стал неполяризуемым за счет взаимодействия натрия и ртути. Потенциал разрыва цепи равен  $-1984$  мВ.

Далее проведем измерение ЦВАХ для обработанного рабочего электрода (от  $-2200$  до  $-1800$  мВ относительно хлорсеребряного электрода сравнения при скорости развертки  $-50$  мВ/с, старт с  $0$  мВ относительно текущего потенциала разрыва цепи). Видно, что график соответствует графику неполяризуемого электрода.

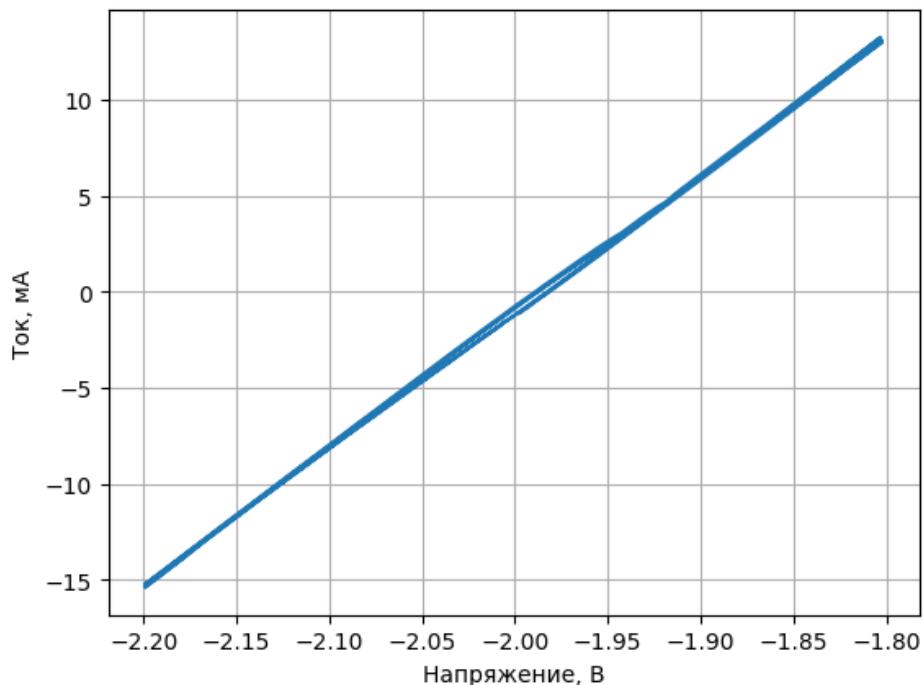
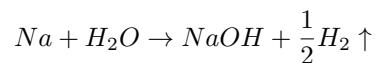
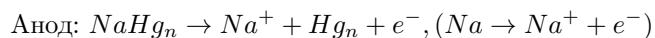


Рис. 6: ВАХ обработанного  $NaHg$  электрода в диапазоне  $[-2200; -1800]$  мв.

При снятии на обработанном электроде бурно выделяется газ. Можно предположить, что пошла следующая реакция окисления:



Проведем измерение ЦВАХ для обработанного Hg рабочего электрода (от  $-2100$  до  $300$  мВ относительно хлор серебряного электрода сравнения при скорости развертки  $-50$  мВ/с, старт с  $0$  мВ относительно текущего потенциала разрыва цепи). Наблюдается бурное выделение газа.

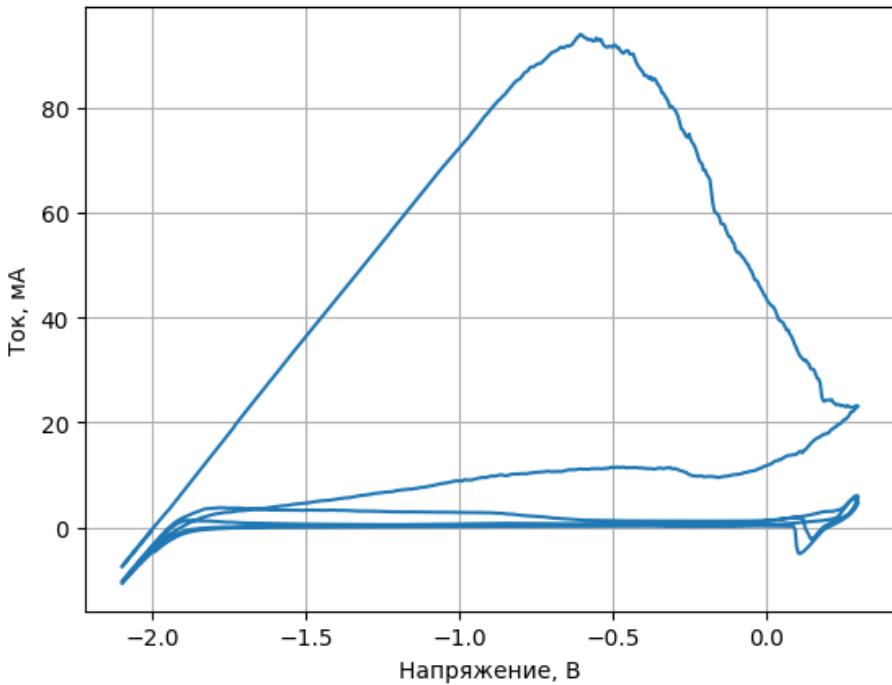


Рис. 7: ВАХ обработанного  $Hg$  электрода в диапазоне  $[-2200; 300]$  мВ.

Во время этого процесса натрий десорбируется с порхности, и электрод снова становится поляризуемым. Пока происходит десорбция, ток увеличивается, но в некоторый момент все ионы  $Na$  десорбируются, и ток прекратится. Поэтому на графике наблюдается пик.

## 4 Выводы

- В ходе работы была построена электрокапиллярная кривая ртутного электрода. Полученные в ходе обработки данных значения ПНЗ, ёмкости двойного слоя и толщины плотного слоя хорошо согласуются с результатами, ожидаемыми теоретически для неспецифической адсорбции. Также наша оценка толщины плотного слоя ( $d \approx 2.01 \text{ \AA}$ ) позволила уточнить значение диэлектрической проницаемости воды в плотном слое ( $\epsilon = 5.3$ ). Расположение экспериментальных точек ниже аппроксимационной кривой полинома 2 степени на графике электрокапиллярной кривой говорит о наличии органических примесей, адсорбирующихся на поверхность электрода при малых отклонениях от ПНЗ.
- По результатам 1-й ВАХ для  $Hg$  электрода можно считать его поляризуемым в диапазоне  $[-1000; -100]$  мВ. Также из-за оставшейся после 1 опыта амальгамы натрия при первом цикле наблюдается резкое увеличение катодного тока, не наблюдаемое при последующих циклах (см. Приложение, Рис. 8). После обработки ртутного электрода под действием сильного отрицательного потенциала (восстановление  $Na$  из раствора  $NaF$ ) в течение 3 мин была снята 2-я ВАХ. На полученном графике (Рис. 6) хорошо видно характерную для идеально неполяризованного электрода ВАХ.
- Про снятие циклической ВАХ для обработанного  $Hg$  электрода в диапазоне  $[-2100, 300]$  мВ видно, что электрод перестаёт быть обратимым из-за окисления амальгамы натрия  $NaHg$  при первом проходе, после чего потенциал фиксируется на  $-1984$  мВ. Возможно, это связано с увеличением неоднородности поверхности после окисления амальгамы натрия и, как следствие, уменьшением толщины плотного слоя  $\Rightarrow$  с увеличением его ёмкости.
- Таким образом,  $Hg$  электрод в растворе  $NaF$  может быть как **иdealно поляризуемым**, так и **иdealно неполяризуемым** в зависимости от условий и рассматриваемого диапазона перенапряжений.

## 5 Приложение

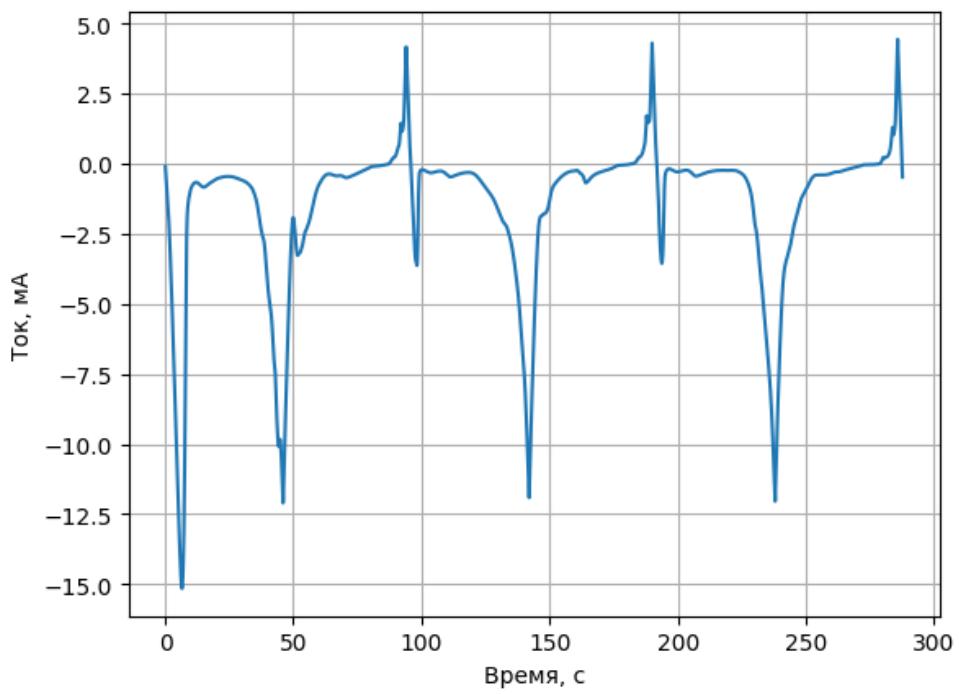


Рис. 8: Зависимость тока от времени при ЦВАХ для  $Hg$  рабочего электрода.

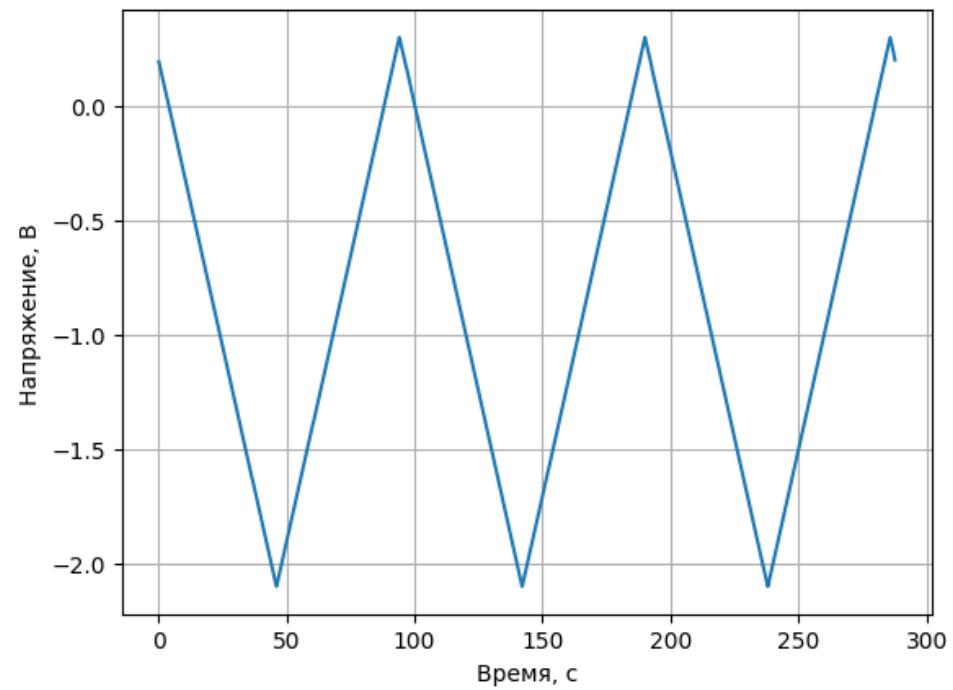


Рис. 9: Зависимость напряжения от времени при ЦВАХ для  $Hg$  рабочего электрода.