

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 σ 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 Γ_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 потенциалов (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 $\sigma_{21} = 51 \text{ мН/м} = \text{const}$.

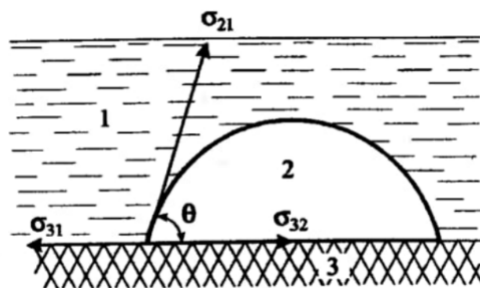


Рис. 1: Иллюстрация к уравнению Юнга

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 (*фарадеевский ток*) на электроде, либо с зарядением 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*.

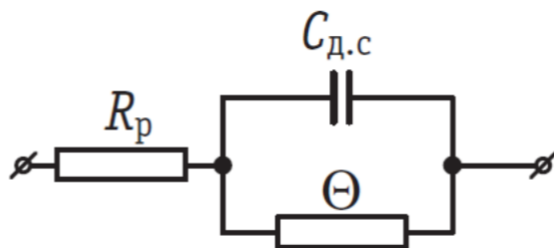


Рис. 2: Схема Эршлера-Рэндлса

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 прикладываемое напряжение идёт на зарядку 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:

$$U = E_0 + |\Delta E_{\text{РЭ}}| + |\Delta E_{\text{ВЭ}}| + IR_{\text{цепи}} \quad (7)$$

где E_0 - ЭДС источника, ΔE - 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.

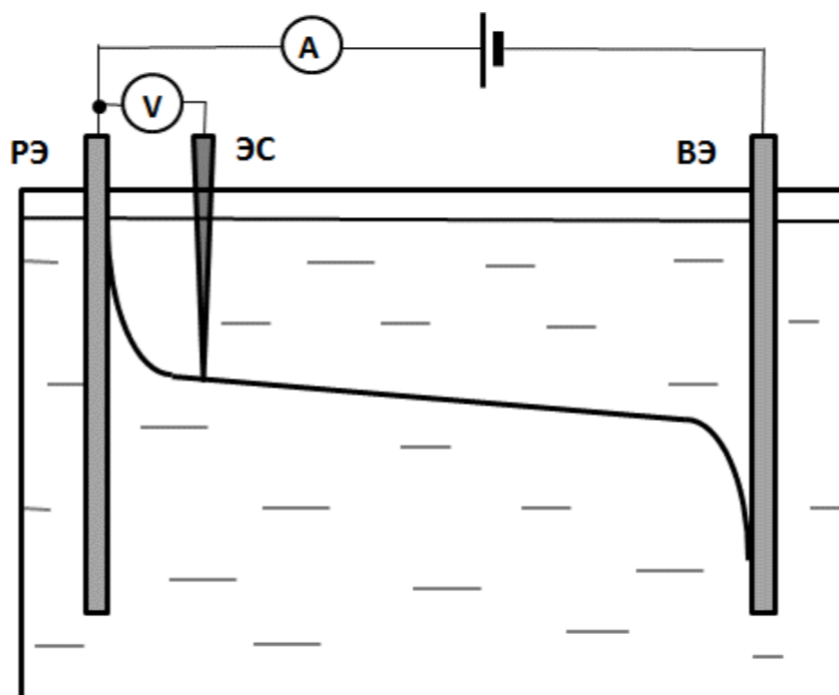


Рис. 3: Схематическое представление трехэлектродной ячейки

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 (+)
- Противозлектрод (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 натяжение 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	$\cos(\theta)$	σ , 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

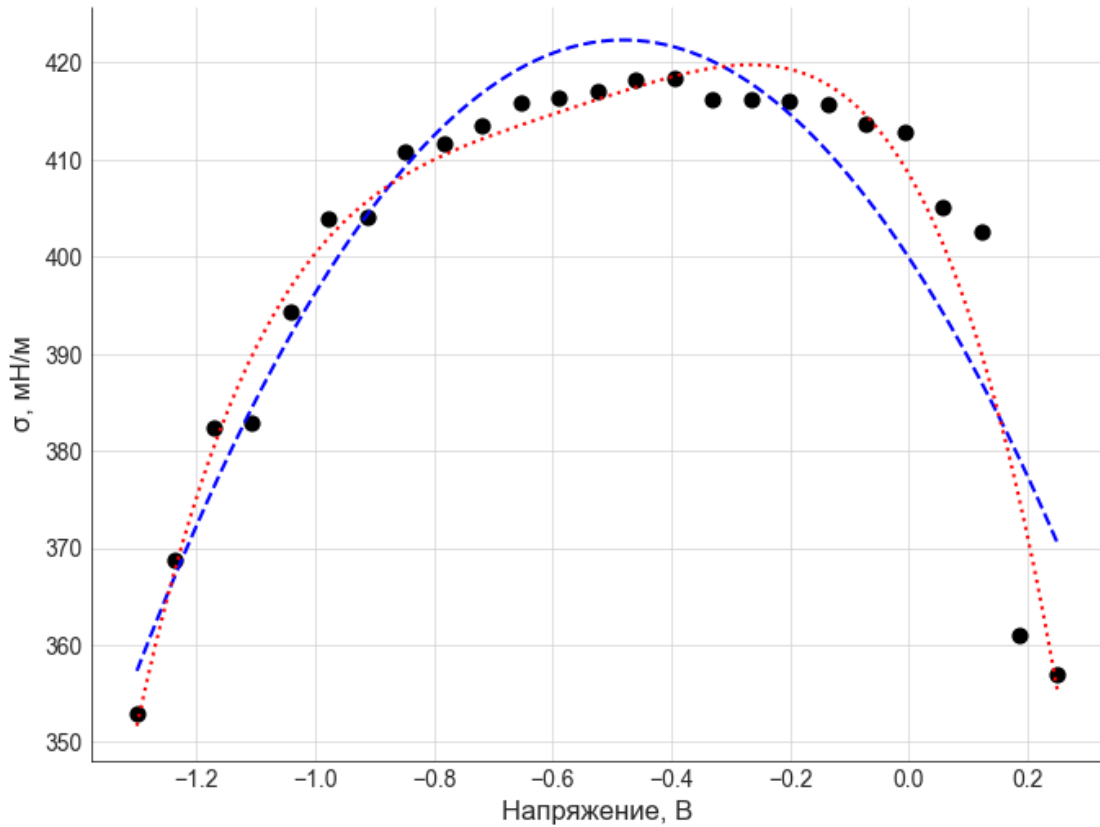


Рис. 4: Электрокапиллярная кривая.

Полученные уравнения полиномов:

2 степень: $y = -96.82x^2 - 93.14x + 399.88$

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 $\epsilon = 6$)

$$d = \frac{\epsilon \epsilon_0}{C_s} \approx 2.74 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 2.74 \text{ \AA}$$

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 $\varepsilon = 78.25$, $C_0 = 0,1 \text{ М}$, $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$):

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

Тогда, используя модель Штерна, можем получить:

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

Полученная оценка 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 М 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):

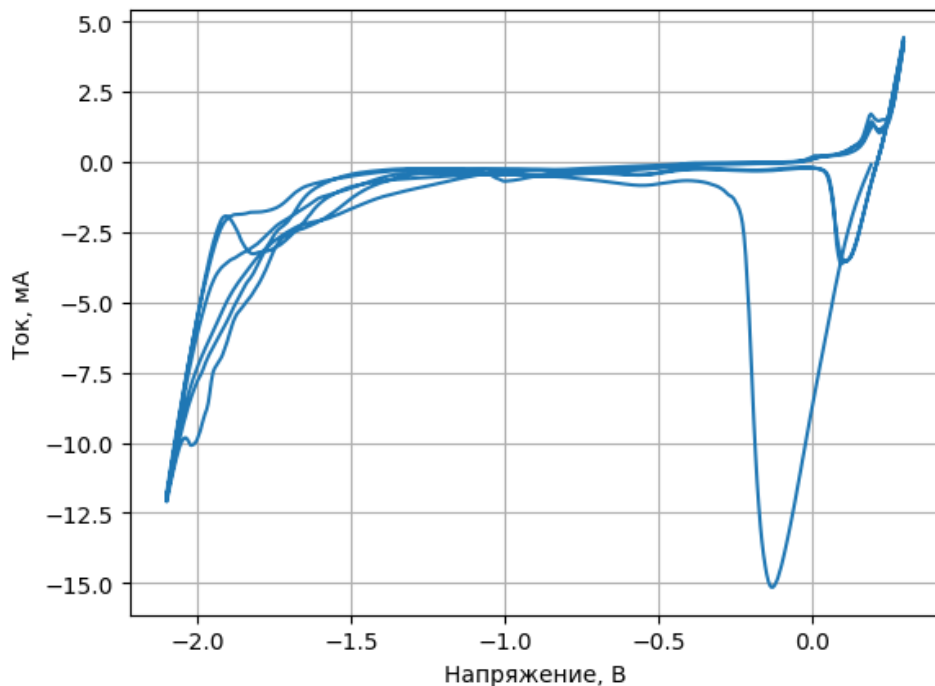
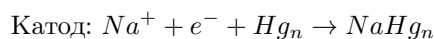


Рис. 5: ВАХ необработанного Hg электрода.

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.

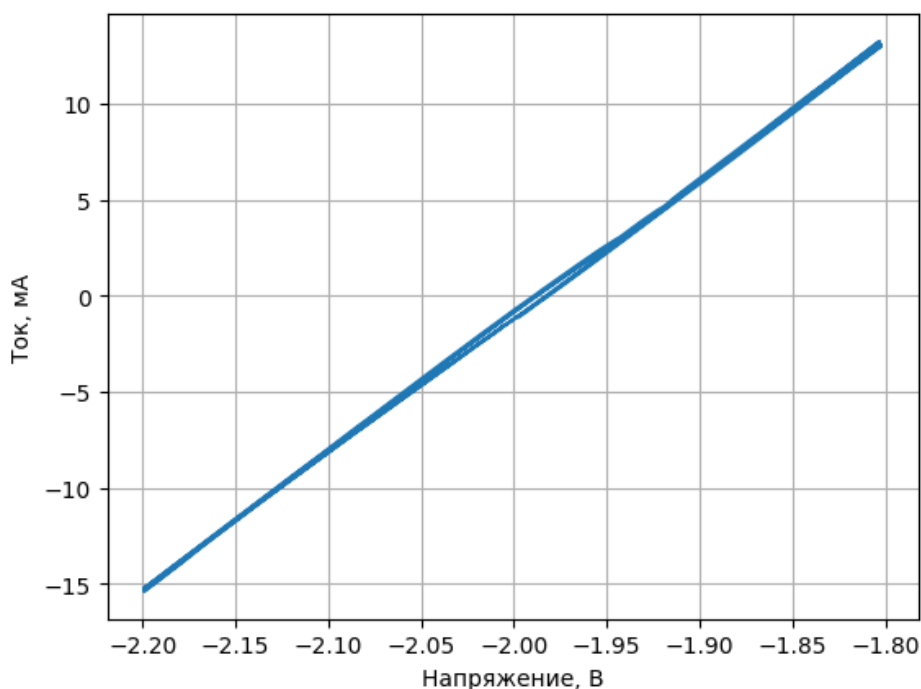
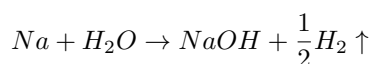
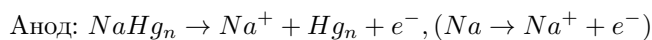


Рис. 6: ВАХ обработанного $NaHg$ электрода в диапазоне $[-2200; -1800]$ мВ.

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.

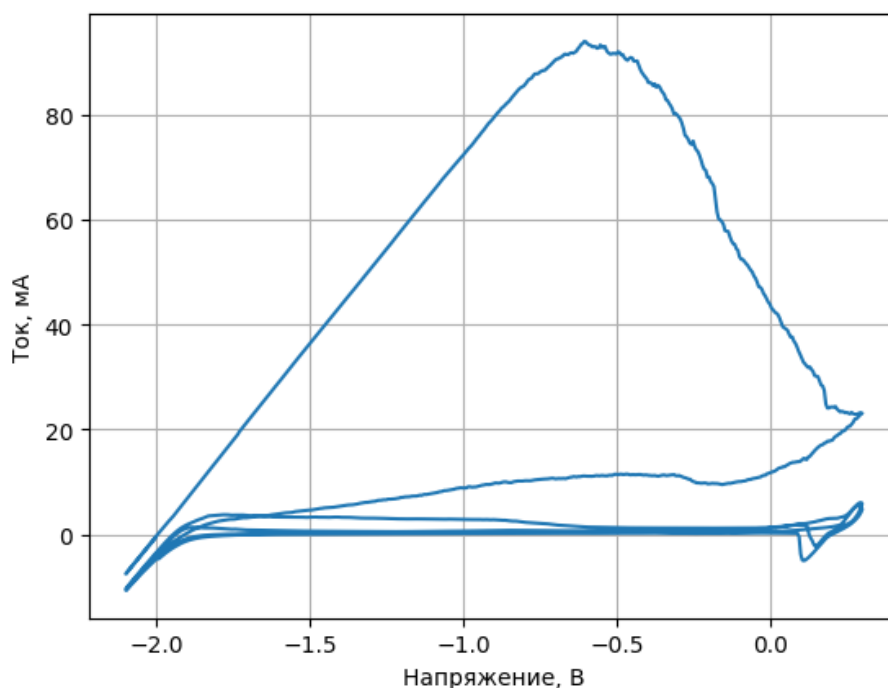


Рис. 7: ВАХ обработанного Hg электрода в диапазоне $[-2200; 300]$ мВ.

Во время этого процесса натрий десорбируется с поверхности, 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 неполяризуемого электрода ВАХ.
- Про снятии циклической ВАХ для обработанного Hg электрода в диапазоне $[-2100, 300]$ мВ видно, что электрод перестаёт быть обратимым из-за окисления амальгамы натрия $NaNHg$ 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 **идеально поляризуемым**, так и **идеально неполяризуемым** в зависимости от условий и рассматриваемого диапазона перенапряжений.

5 Приложение

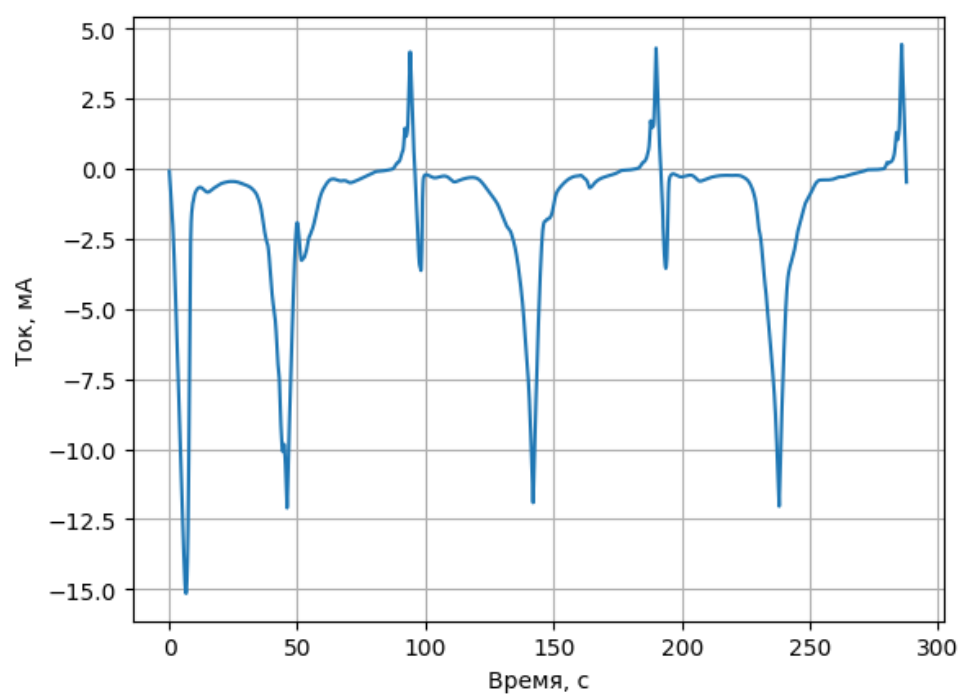


Рис. 8: Зависимость тока от времени при ЦВАХ для Hg рабочего электрода.

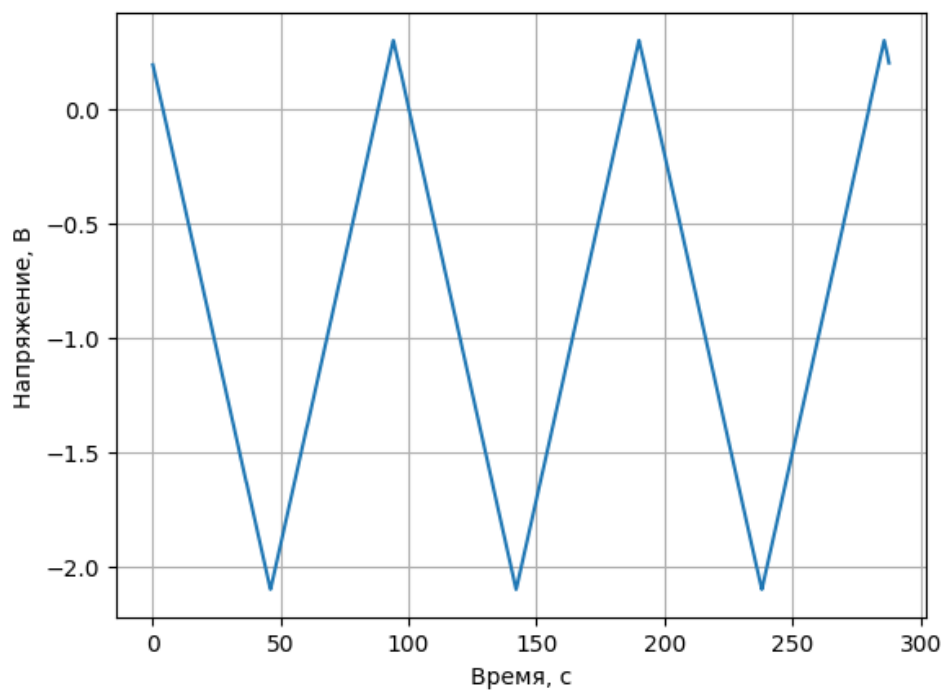


Рис. 9: Зависимость напряжения от времени при ЦВАХ для Hg рабочего электрода.