

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Физтех-школа биологической и медицинской физики

# Лабораторная работа по физической ХИМИИ

## Свойства электродов

Выполнила студентка группы Б06-103:  
Фитэль Алена

Долгопрудный, 2023 г.

# 1 Введение

## Цели и задачи работы:

- Знакомство с понятием лимитирующей стадии электрохимической реакции и двумя принципиально разными причинами изменения потенциала электрода в условиях протекания тока – при быстрой и медленной электрохимической стадии
- Особые требования к элементам трехэлектродной схемы при исследовании вольт-амперных характеристик протекающих реакций
- Получение хлорсеребряного электрода и изучение его свойств.
- Исследование свойств платинового электрода в условиях его поляризуемости и обратимости. Оценка ключевых параметров диффузионной и кинетической стадий электрохимических реакций.

## 2 Теоретический материал

### 2.1 Поляризуемые и неполяризуемые электроды

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.

### 2.2 Трёхэлектродная электрохимическая ячейка

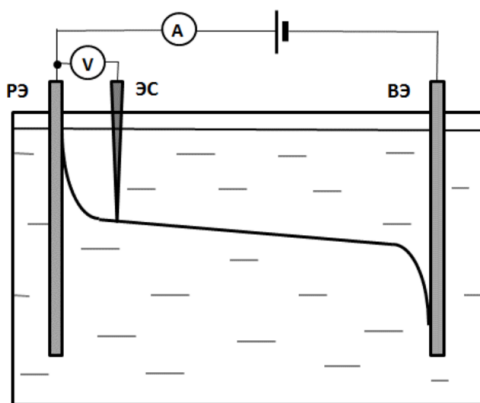


Рисунок 1: Трёхэлектродная электрохимическая ячейка

Ячейка включает в себя рабочий электрод(РЭ) - исследуемый электрод, электрод сравнения(ЭС), который должен быть идеально неполяризуемым, его потенциал постоянен и определяется только концентрацией потенциалоопределяющих 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 не должен лимитировать измеряемую величину, поэтому  $S_{РЭ} \ll S_{ВЭ}$ . Так же ВЭ 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:

$$U = E_0 + |\Delta E_{РЭ}| + |\Delta E_{ВЭ}| + IR_{цепи}$$

где  $E_0$  - ЭДС источника,  $\Delta E$  - электрохимические поляризации электродов,  $IR_{цепи}$  - омическое падение напряжения в растворе.

Учитывая все указанные выше детали, трёхэлектродная электрохимическая ячейка позволяет измерять потенциал РЭ точно до потенциала ЭС.

## 2.3 Многостадийность прохождения электрического тока

Поляризуемость или неполяризуемость электрода определяется величиной активационного барьера и скоростью кинетической стадии переноса заряда на электроде. Так же активационный барьер влияет на ВАХ при протекании тока. Электродная реакция, протекающая на границе раздела фаз, приводящая к возникновению тока, включает в себя несколько последовательных стадий:

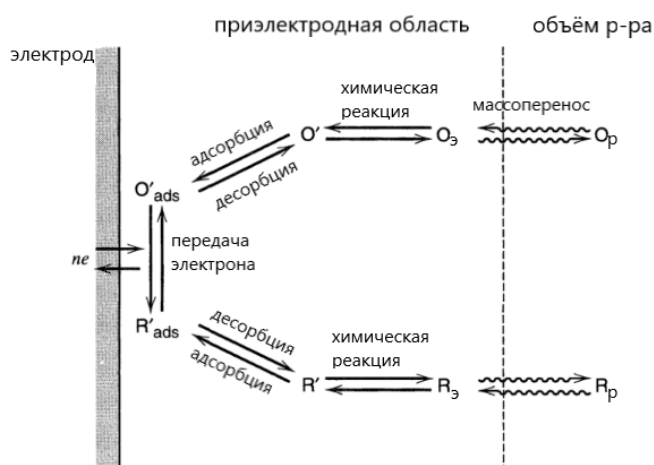


Рисунок 2: Стадии прохождения электродной реакции на границе раздела фаз

Самая медленная стадия будет определять скорость всего процесса, в данном случае величину тока.

## 2.4 Диффузионно-лимитированный процесс и концентрационная поляризация

Рассмотрим неполяризуемый электрод, для которого кинетическая стадия реакции проходит быстро, тогда лимитирует процесс массоперенос реагентов из раствора. Подача реагентов обусловлена конвекцией, диффузией или миграцией. В глубине раствора за счёт конвекции и мешалок концентрация остаётся постоянной, однако вблизи электрода существует неперемешиваемый (диффузионный) слой, в котором возникает градиент концентрации, этот слой находится непосредственно за диффузной частью ДЭС, где восстанавливается электронейтральность раствора.

Из-за разности поверхностной (непосредственно за диффузной частью ДЭС) и объёмной (в глубине раствора) концентрации возникает явление, называемое концентрационной поляри-

зациями - это значит, что на электроде возникает потенциал, отклоняющийся от равновесного (при отсутствии градиента концентрации):

$$\eta = E - E_p = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_i^s - \frac{RT}{nF} \ln c_i^b = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_i^s}{c_i^b}$$

где  $\eta$  - перенапряжение из-за градиента концентрации,  $E$  - потенциал электрода,  $E_p$  - равновесный потенциал электрода,  $c_i^s$  и  $c_i^b$  - концентрации на поверхности и в объёме соответственно.

Введём понятие предельного диффузионного тока - максимальный диффузионный ток, достигаемый при  $c_i^s = 0$ :

$$i_d = -nFD \frac{c_i^b}{\delta}$$

где  $D$  - коэффициент диффузии,  $\delta$  - толщина неперемешиваемого слоя.

Это выражение получено в предположении, что диффузия стационарна, поэтому концентрация в диффузионном слое меняется линейно.

Получим, что  $\frac{c_i^s}{c_i^b} = 1 - \frac{i}{i_d}$ , тогда получим ВАХ для ситуации, когда только катодные процессы лимитируются диффузией:

$$i = i_d [1 - \exp(\frac{nF\eta}{RT})]$$

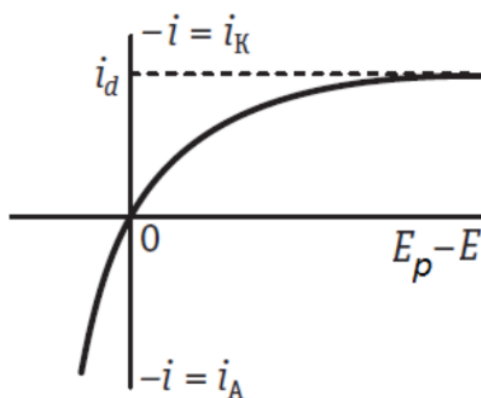


Рисунок 3: Зависимость тока от концентрационной поляризации при разряде ионов металла на одноимённом металле

Из графика видно, что катодный процесс лимитирован диффузией и этот ток стремится к своему предельному значению, анодный процесс в данном случае не затруднён диффузией, поэтому ток растёт неограниченно.

Из графика видно, что катодный процесс лимитирован диффузией и этот ток стремится к своему предельному значению, анодный процесс в данном случае не затруднён диффузией, поэтому ток растёт неограниченно.

Так выглядит зависимость перенапряжения от тока, когда и окислитель и восстановитель требуют диффузии из раствора:

$$E - E_p = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_d^{(O)}}\right) - \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_d^{(R)}}\right)$$

где  $i_d^{(O)}$  и  $i_d^{(R)}$  - предельные диффузионные токи окисленной и восстановленной форм

где 2 и 3 - ток восстановленной и окисленной формы соответственно, а 1 - суммарный ток

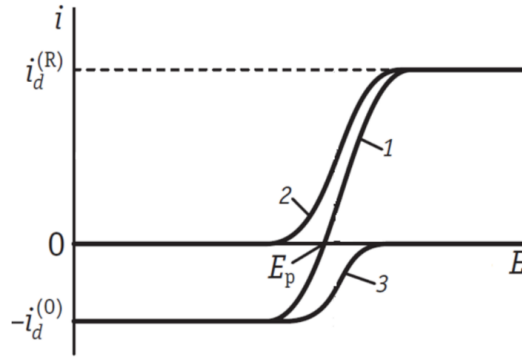
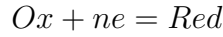


Рисунок 4: ВАХ процесса, в котором и окисление и восстановление лимитированны диффузией

## 2.5 Кинетические закономерности стадии переноса электрона

Рассмотрим границу области поляризуемости идеально поляризуемого электрода, для которого кинетическая стадия переноса заряда является лимитирующей.

Любую электрохимическую реакцию можно представить в виде:



Или иначе на языке зарядов:

$$Z_O - n = Z_R$$

Заметим, что:

$$E = E_p \Rightarrow i^{\rightarrow} = i^{\leftarrow} = i_0$$

где  $i_0$  - ток обмена

$$E > E_p \Rightarrow i_A = i^{\leftarrow} - i^{\rightarrow}$$

$$E < E_p \Rightarrow i_K = i^{\rightarrow} - i^{\leftarrow}$$

Пусть все электроны в реакции переносятся в одну стадию, а энергия активации катодного и анодного процесса линейно связаны с потенциалом электрода:  $E_a(Red) = \alpha E$ ,  $E_a(Ox) = \beta E$ ;  $\alpha + \beta = 1$ , тогда вблизи электрода из уравнения Аррениуса для преимущественно превращения Red в Ox и при  $i = i^{\leftarrow} - i^{\rightarrow}$  получим [уравнение Батлера-Фольмера]:

$$i = i_0 \left[ \exp\left(\frac{nF\alpha\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{nF(1-\alpha)\eta}{RT}\right) \right]$$

при  $\eta \gg \frac{RT}{nF} \simeq 25\text{мВ} \Rightarrow i \simeq i_0 \exp\left(\frac{nF\alpha\eta}{RT}\right)$ , тогда пусть  $a = -\frac{RT}{nF\alpha} \ln i_0$ ,  $b = 2, 3 \frac{RT}{nF\alpha} \ln i_K$ , получаем [формулу Тафеля]:

$$\eta = a + b \lg i$$

при  $\eta \ll \frac{RT}{nF} \simeq 25\text{мВ} \Rightarrow E \rightarrow E_p$ ;  $\eta \simeq \frac{RT}{nF} \frac{i}{i_0} = \Theta i$ , где  $\Theta$ - сопротивление стадии переноса заряда.

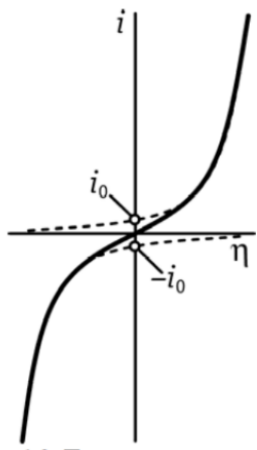


Рисунок 5: Поляризационная кривая стадии переноса заряда при  $\alpha = 0,5$

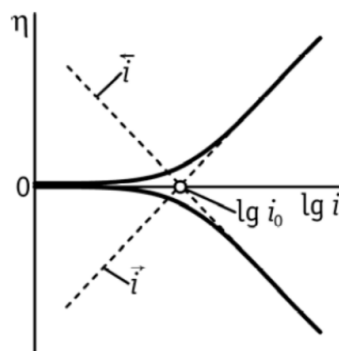


Рисунок 6: Поляризационная кривая в Тафелевских координатах

### 3 Ход работы и обработка результатов

#### 3.1 Получение и проверка работы хлорсеребряных элетродов

В данной части работы используется следующая трехэлектродная схема (ячейка заполнена 0.1M KCl):

- Рабочий элетрод - Ag
- Противоэлектрод - Pt
- Электрод сравнения - хлорсеребрянный, заполненный 3.5M KCl

Проведем очистку хлорсеребрянного элетрода с помощью катодной поляризации в режиме линейной развертки потенциала от 0 до -1500мВ со скоростью 10мВ/с

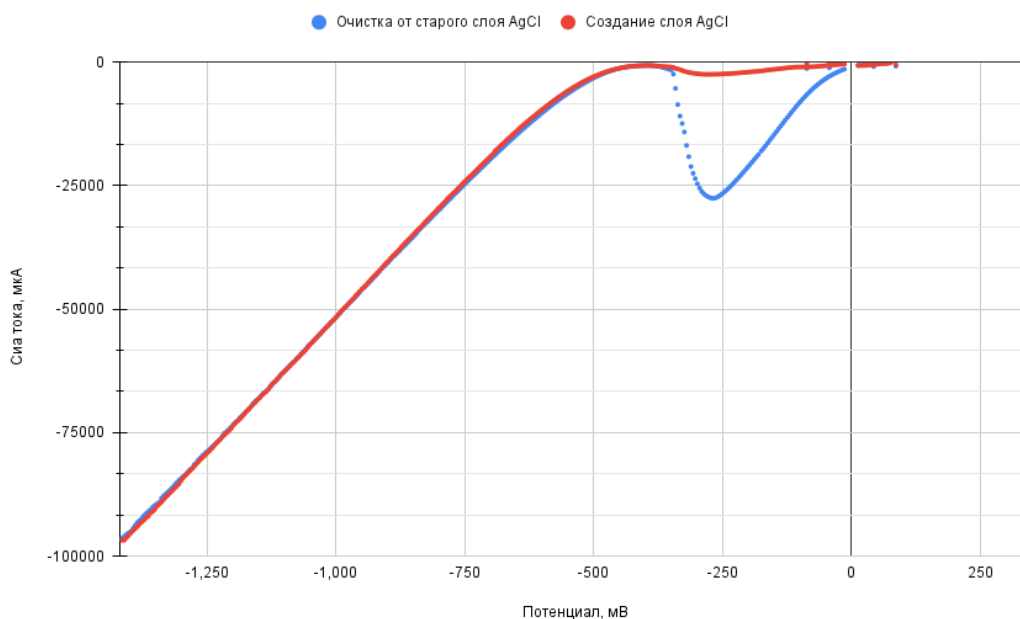
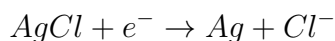


Рисунок 7: ВАХ очистки элетрода

Рассмотрим первый проход. При малых отклонениях потенциала от равновесного на рабочем электроде идет следующая реакция восстановления:



Далее ток снова становится равным 0. Это происходит из-за того, что весь AgCl уже восстановился, электрод стал серебрянным. При дальнейшем отклонении потенциала от равновесного происходит уже другая реакция, при которой наблюдается выделение газа:

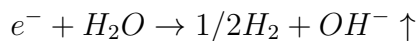
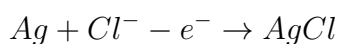


График при этом быстро становится прямой, значит реакция лимитирована диффузионно (потому что в этом случае малое фарадеевское сопротивление, и схема Эшлера - Рендлса примерно эквивалентна последовательно соединенным резисторам)

При втором проходе аналогичной первому проходу "ямы" не наблюдается. Это произошло потому, что при первом проходе весь AgCl "счистили" с электрода, а новому "нарасти" не дали (т.к. для этого надо провести анодную поляризацию)

Проведем анодную поляризацию очищенной серебрянной проволоки. При этом на рабочем электроде будет идти реакция окисления:



При проведении опыта действительно наблюдается "побурение" серебрянной проволоки.

### 3.2 Поляризуемые и неполяризуемые электроды

В данной части работы использовалась следующая трехэлектродная схема:

- Рабочий электрод - Ag|AgCl и Pt
- Противоелектрод - Pt
- Электрод сравнения - хлорсеребрянный

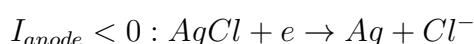
Измерим циклические ВАХ для рабочих электродов при скорости развертки 100 мВ/с и скорости регистрации - 13 точек/с по 5 циклов:

1. Ag|AgCl электрода (от -150 до 150 мВ ) в растворе 1М KCl.
2. Pt электрода (от -900 до 1150 мВ ) в растворе 1М KCl.

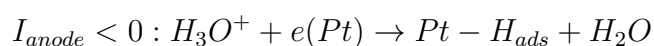
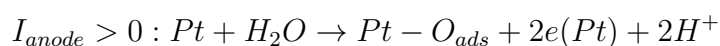
Как видно из полученных графиков, хлорсеребрянный электрод - неполяризуемый, а платиновый - поляризуемый.

Процессы, происходящие на рабочих электродах

- Хлорсеребрянный электрод



- Платиновый электрод



Видно, что Pt электрод является идеально поляризуемым в диапазоне [0, 750мВ] относительно хлорсеребрянного электрода.

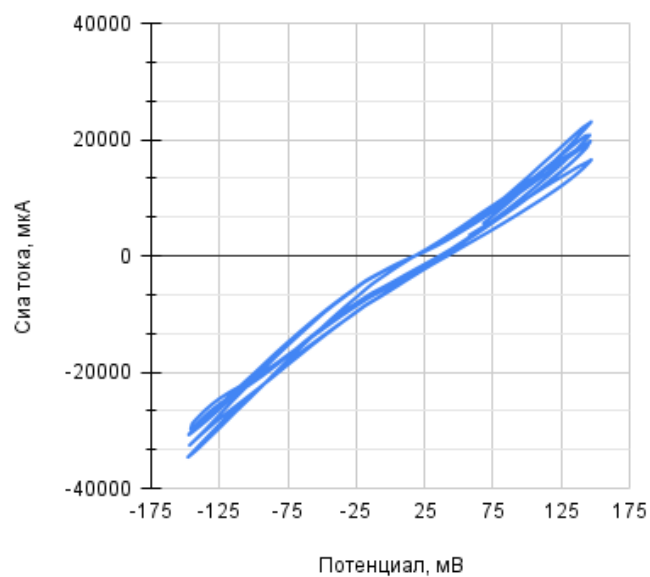


Рисунок 8: ЦВАХ Ag|AgCl электрода

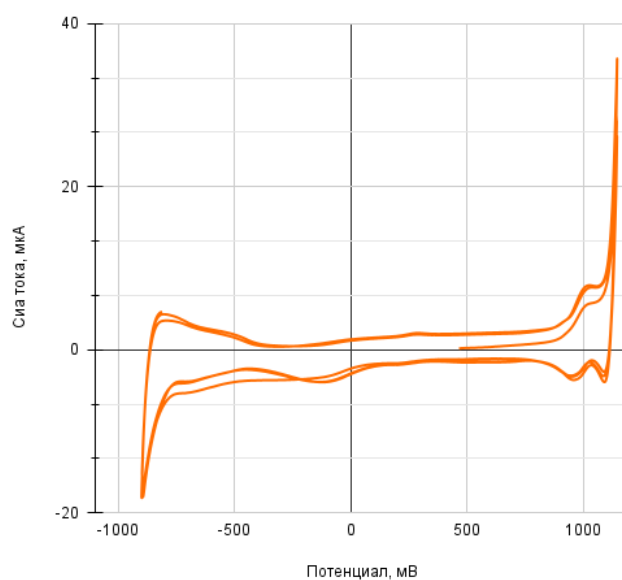


Рисунок 9: ЦВАХ Pt электрода

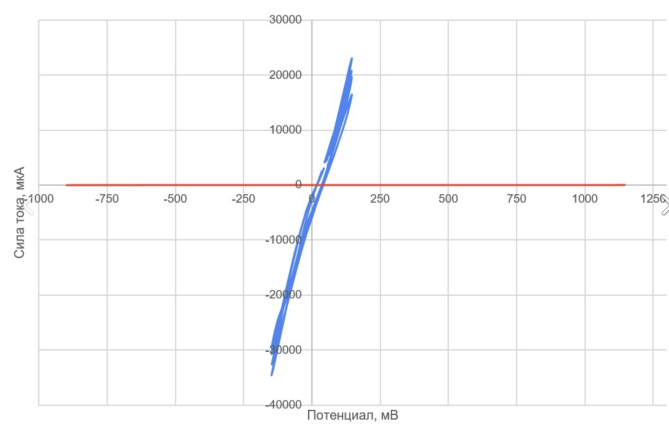


Рисунок 10: Сравнение ЦВАХ Ag|AgCl и Pt электродов



### 3.3 Стационарные кривые поляризации для Ох-Red электрода

В данной части работы были получены кривые поляризации рабочего Pt электрода (3х электродная схема) при различных концентрациях  $K_3[Fe(CN)_6]$  и одинаковой скорости перемешивания. Исходные концентрации  $C(K_4[Fe(CN)_6]) = C(K_4[Fe(CN)_6]) = 1.923M$

$V_{K4}, \text{мл}$	$V_{K3}, \text{мл}$	$V_{\text{общ}}, \text{мл}$	$C_{K4}, \text{мМ}$	$C_{K3}, \text{мМ}$
1	1	52	1.923	1.923
1	3	54	1.852	5.556
1	5	56	1.786	8.929
1	7	58	1.724	12.069
1	9	60	1.667	15.000
1	11	62	1.613	17.742

Таблица 1: Концентрация  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $K_4[Fe(CN)_6]$

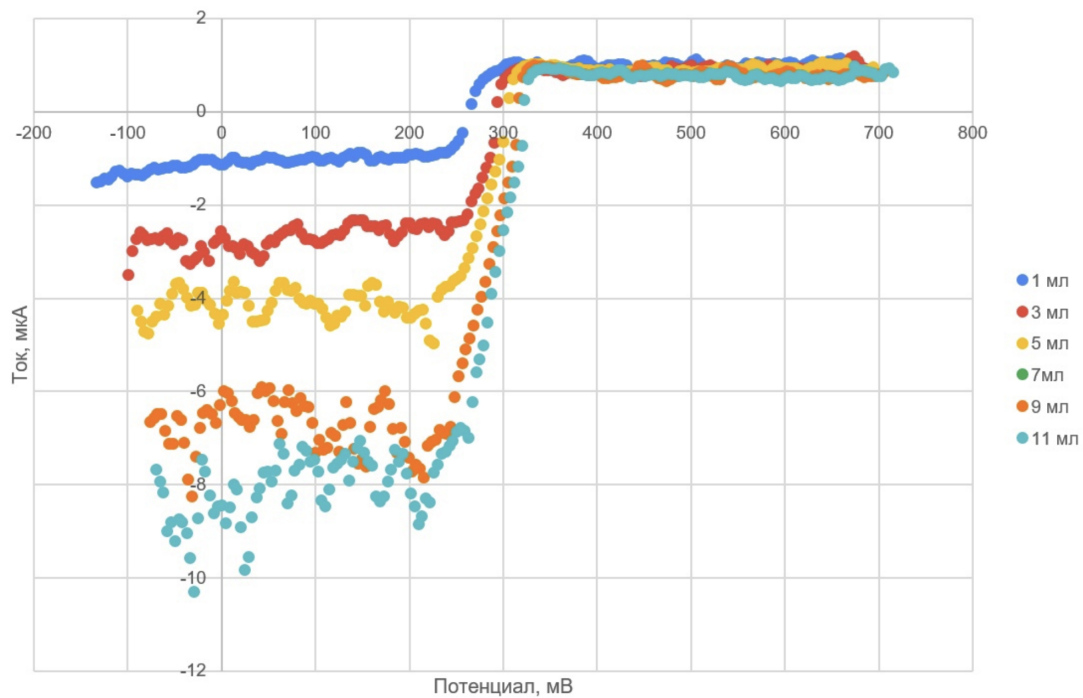
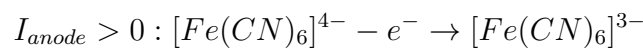
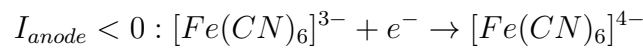


Рисунок 11: Кривые поляризации Pt электрода при различной концентрации  $C(K_4[Fe(CN)_6])$

Процессы, идущие на рабочем электроде:



Поскольку ток ограничен для обоих процессов, делаем вывод, что диффузия лимитирует как окисление, так и восстановление. Предельный диффузионный ток восстановленной формы остается постоянным в отличие от тока окисленной формы ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ).

Катодная поляризация:  $[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$

$E < E_p$ , процесс лимитирован диффузией окисленной формы, концентрация которой значительно меняется в ходе эксперимента

Анодная поляризация:  $[Fe(CN)_6]^{4-} - e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-}$

$E > E_p$ , процесс лимитирован диффузией восстановленной формы, концентрация которой меняется в ходе эксперимента незначительно.

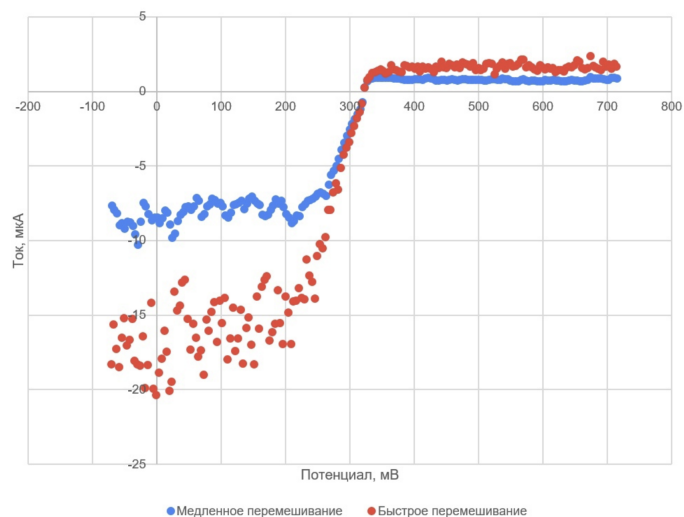


Рисунок 12: Кривые поляризации Pt электрода при быстрыми медленном перемешивании

$V_{K4}$ , мЛ	$V_{K3}$ , мЛ	$V_{\text{общ}}$ , мЛ	$C_{K4}$ , мМ	$C_{K3}$ , мМ
1	1	62	1.61	1.61
1	3	64	1.56	4.69
1	5	66	1.52	7.58
1	7	68	1.47	10.29
1	9	70	1.43	12.86

Таблица 2: Концентрация  $K_3[Fe(CN)_6]$

Придерживаясь IUPAC:

$$i^{Ox} = -nFD \frac{(c^b - c^s)}{\delta},$$

$$i_d^{Ox} = -nFD \frac{c^b}{\delta},$$

$i_d^{Ox}$  - предельный диффузионный ток на единицу площади окисленной формы,  $D$  - коэффициент диффузии,  $c^s$  - поверхностная концентрация ионов при катодном токе,  $\delta$  - толщина диффузионного слоя

Оценим толщину диффузионного слоя по значениям предельного катодного тока при разных концентрациях  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Для этого построим график  $i_d(C)$ . По коэффициенту наклона графика найдем  $\delta$  ( $S$  - площадь поверхности электрода):

$$k = -nFDS/\delta$$

$$k = -4,3695 \cdot 10^{-6} \text{ Am}^3/\text{mol}$$

$$D = 8,96 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{c}$$

Площадь поверхности электрода (длина электрода  $l = 1\text{ мм}$ , радиус  $r = 0.5\text{ мм}$ ):

$$S = 2\pi rh + \pi r^2 = 4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$$

$$\delta = \frac{FDS}{k} = 79,14 \text{ мкм}$$

$C_{K3}, \text{мМ}$	$i_d(C)$
1.923	-1.05
5.556	-2.72
8.929	-4.14
12.069	-5.5
15.000	-6.66
17.742	-8.08

Таблица 3: Предельный катодный ток при разных концентрациях  $K_3[Fe(CN)_6]$

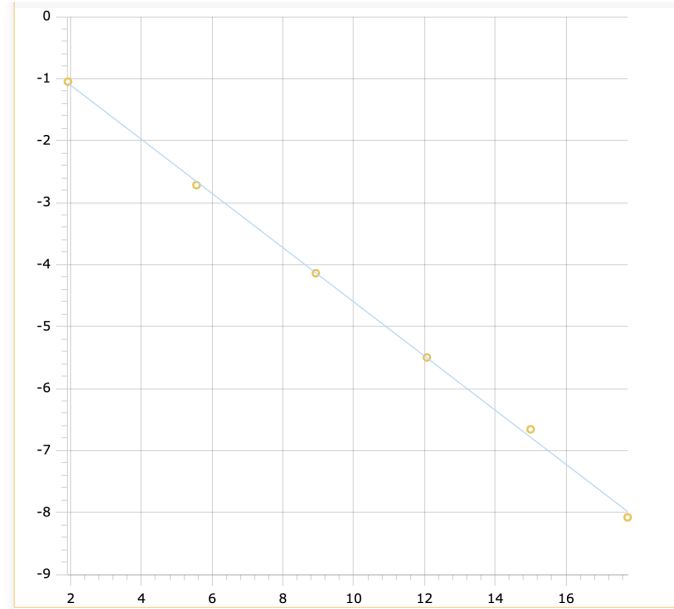


Рисунок 13: Зависимость предельного диффузионного тока от концентрации

Оценим количество электронов, задействованных в реакции.

Стационарный потенциал электрода - при  $i = 0$ . Тогда равны концентрации  $c^b$  соли в объеме вещества и  $c^s$  на внутренней границе диффузионного слоя (т.к.  $i \sim C^s - C^b$ ). Тогда из уравнения Нернста:

$$E_p = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C^s[Fe(CN)_6]^{3-}}{C^s([Fe(CN)_6]^{4-})} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C^b[Fe(CN)_6]^{3-}}{C^b([Fe(CN)_6]^{4-})}$$

$C_{K3}$	$C_{K3}$	$\ln(C_{4-}/C_{3-})$	$E_p, \text{мВ}$
1.923	1.923	0.000	264.15
1.852	5.556	-1.099	-294.67
1.786	8.929	-1.609	312.91
1.724	12.069	-1.946	320.87
1.667	15.000	-2.197	324.22
1.613	17.742	-2.398	325.57

Таблица 4: Зависимость  $E_p$  от логарифма отношения концентраций

Значит,  $k = 26.827$ . Тогда число электронов:

$$k = \frac{RT}{nF} \Rightarrow n = \frac{RT}{kF} = \frac{8.31 \cdot 298}{26.827 \cdot 10^{-3} \cdot 96485} = 1.01 \approx 1$$

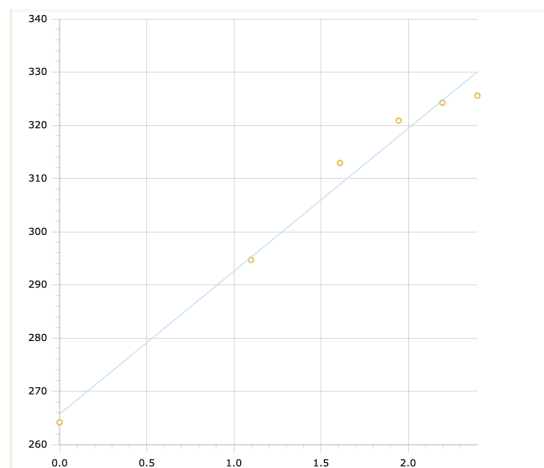


Рисунок 14: Зависимость стационарного потенциала электрода от логарифма отношения концентраций солей

Таким образом, в одной реакции задействован примерно один электрон (что подтверждает исходное уравнение реакции).

## 4 Выводы

- Хлорсеребряный электрод является идеально неполяризуемым в пределах  $[-150, 150\text{mV}]$
- Платиновый электрод можно считать идеально поляризуемым в диапазоне  $[-700, 800\text{mV}]$
- Толщина перемешиваемого слоя Pt электрода в присутствии ферроцианида и феррицианида калия  $\delta = 79, 14$  мкм. Она уменьшается при усиленном перемешивании.
- На один ион феррицианида приходится один электрон.