

## Электрокапиллярные явления, свойства электродов

### Цели работы

- Определение 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.
- Исследование влияния природы электролита на потенциал нулевого заряда.
- Получение хлорсеребряного электрода.
- Исследование поляризуемости различных электродов. Выявление электродных процессов, ограниченных стадией массопереноса и стадией переноса заряда.

### 1. Электрокапиллярные явления

Суть электрокапиллярных явлений заключается в изменении межфазного натяжения на поверхности раздела в результате ее заряжения. При постоянном составе электролита зависимость натяжения  $\sigma$  от разности потенциалов  $E$  определяется уравнением Липпмана:

$$q = - \left( \frac{\partial \sigma}{\partial E} \right)_{\mu_i}.$$

Очевидно, что максимальное натяжение соответствует потенциалу, при котором поверхность электрода не заряжена, так называемому **потенциалу нулевого заряда**. Наиболее изученным случаем является электрокапиллярность на границе раздела ртуть – раствор электролита. Это обусловлено относительной простотой одновременного измерения потенциала и натяжения ртути, обусловленной тем, что этот металл находится в жидком состоянии и в широком интервале потенциалов является поляризуемым (см. ниже). Однако явление уменьшения межфазного натяжения с ростом заряда свойственно всем границам раздела фаз.

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

$$\sigma_{31} = \sigma_{32} + \sigma_{21} \cdot \cos \theta$$

Это и позволяет исследовать изменение поверхностного натяжения на границе раздела ртутный электрод-раствор электролита в зависимости от потенциала электрода с помощью измерения краевого угла смачивания органической жидкости  $\theta$  (декана).

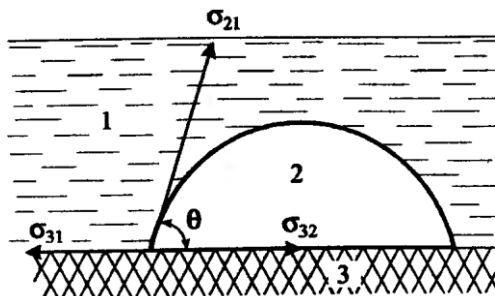


Рисунок 1. Силы, действующие на границе раздела фаз: металл (3) – водный раствор электролита (1) – органическая жидкость (2)

## 2. Поляризуемые и неполяризуемые границы раздела фаз

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.

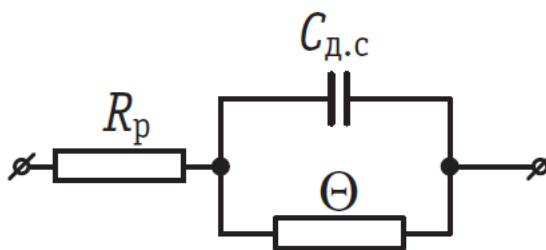


Рисунок 2. Эквивалентная электрическая схема электрода:  $R_p$  – сопротивление раствора;  $C_{д.с.}$  – емкость двойного слоя;  $\Theta$  – сопротивление стадии переноса заряда (фарадеевской реакции)

Она включает в себя три элемента: параллельно соединенные емкость двойного электрического слоя  $C_{д.с.}$  и сопротивление фарадеевской реакции  $\Theta$ , последовательно к которым подключено омическое сопротивление в объеме раствора  $R_p$ . Величина фарадеевского сопротивления  $\Theta$  обусловлена тем, что для протекания любого электрохимического процесса на электроде существует определенный энергетический барьер, подобный энергии активации для химических реакций. Для протекания заметного электрического тока и преодоления этого барьера необходимо прикладывать к электроду определенную величину так называемого перенапряжения. Если реакция идет трудно, величина сопротивления  $\Theta$  велика и при незначительных приложенных напряжениях электрод ведет себя как конденсатор. Все приложенное напряжение идет на зарядку емкости двойного электрического слоя. В этом идеальном случае эквивалентная электрическая схема электрода представляет собой конденсатор  $C_{д.с.}$  последовательно соединенный с резистором. Именно на таких, **идеально поляризуемых**, электродах принято изучать электрокапиллярные явления, описываемые уравнением Липпмана.

Другой крайний случай – электроды с очень низким сопротивлением реакции разряда  $\Theta$ . Они находятся в равновесии с продуктами электрохимической реакции и зарядить их поверхность с помощью внешних источников напряжения практически невозможно. В ответ на такую попытку возникает электрический ток, сбрасывающий «лишний» заряд. Такие, **идеально неполяризуемые**, электроды можно описать одним сопротивлением раствора  $R_p$ . Типичными представителями таких электродов, обладающих высокой плотностью тока обмена, являются все электроды сравнения. Их потенциал изменить с помощью внешнего напряжения практически невозможно. Однако следует понимать, что двойной электрический

слой у таких электродов тоже заряжен, но этот заряд, имеющий динамическую природу, обусловлен равновесием электродной реакции и изменяется при изменении концентрации потенциалопределяющих ионов.

В реальности абсолютно идеально поляризуемых электродов нет. С ростом заряда и потенциала электрода ток электрохимической реакции усиливается и начинает преобладать над током заряжения. Поэтому можно говорить лишь об интервале потенциала, в котором электрод можно считать поляризуемым. С другой стороны, реальные заряженные электроды после отключения от внешнего источника напряжения постепенно теряют свой заряд, то есть ведут себя как конденсатор с утечкой.

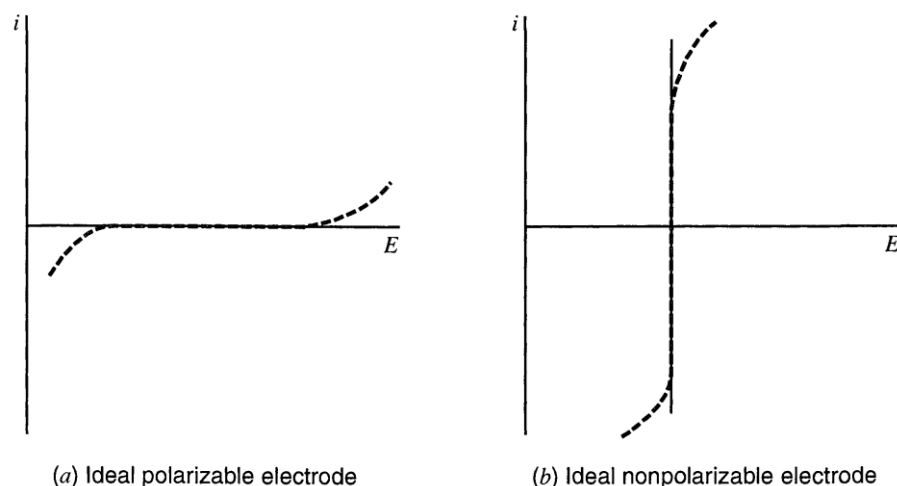


Рисунок 3. Кривые зависимости тока от потенциала для идеально поляризуемого (а) и неполяризуемого (б) электродов. Штриховые линии показывают поведение реальных электродов, приближающихся к идеальному поведению в ограниченных диапазонах потенциалов

От величины тока в ответ на приложенное напряжение зависит, будет ли электрод поляризуемым (после заряжения двойного электрического слоя ток перестанет идти) или неполяризуемым (в ответ на любые малейшие отклонения напряжения возникает или заметно меняет скорость электрохимическая реакция). В результате, при погружении таких электродов в раствор электролита там настолько легко проходит электрохимическая реакция, что они быстро приобретают равновесный потенциал в соответствии с уравнением Нернста. Именно поэтому такие электроды используют в качестве электродов сравнения или для потенциометрического определения ионов в растворе. В обоих случаях потенциал электрода определяется концентрацией потенциалопределяющих ионов.

### 3. Электроды сравнения

На практике в качестве электродов сравнения часто используют так называемые электроды второго рода. Они состоят из металла, покрытого слоем своей трудно растворимой соли (иногда оксида). В отличие от электродов 1го рода (металл в растворе своей соли) разряд ионов на электродах 2го рода проходит в две стадии, что снижает активационный барьер (и фарадеевское сопротивление) реакции. Известно, что затрудненность реакции переноса заряда через фазовую границу во многом определяется сложностью осуществления плотного контакта разряжаемого иона с поверхностью электрода, требующей, как минимум, дегидратации области

контакта. Для электродов 2го рода этот процесс в значительной степени упрощен благодаря присутствию плотно адсорбированного слоя труднорастворимого электролита. Рассмотрим это на примере широко используемого **хлорсеребряного электрода (Ag/AgCl)**. В электрохимии принято считать, что катод – электрод, на котором происходит процесс восстановления, а анод – тот, где протекает окисление. Электродная реакция в нашем случае записывается уравнением  $\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$ . Согласно этому уравнению в зависимости от потенциала электрода на нем протекает либо реакция восстановления ионов серебра из хлорида у поверхности с высвобождением на ней свободного серебра и ионов хлора. При другом направлении тока он протекает путем окисления серебра до ионов с последующим образованием труднорастворимого хлорида с адсорбированными (то есть находящимися в непосредственном контакте) ионами хлора. Электроды второго рода обладают и другим важным преимуществом – они обратимы по анионам (в нашем случае хлорид-ионам), которые присутствуют в электрохимических и, особенно, в биологических исследованиях в виде солей щелочных металлов (обычно натрия и калия). Сделать в водной среде электрод 1го рода, обратимый по этим катионам чрезвычайно активных металлов было бы невозможно.

В некоторых случаях (например, когда присутствие ионов хлора нежелательно) в качестве электродов сравнения используют благородные металлы. Обычно их в определенном интервале небольших отклонений потенциала от п.н.з. считают идеально-поляризуемыми электродами. Кроме того даже при значительных поляризациях и протекании электрического тока (выделения водорода, кислорода или хлора) материал электрода не разрушается и это – наиболее удобные (не считая цены) инертные электроды. К слову, именно инертность делает их поляризуемыми, т.к. реакции образования промежуточных продуктов окисления (типа хлорида серебра) на их поверхности затруднена. Однако и такие инертные электроды можно сделать инертными но не путем оптимизации их как электродов 1го рода, не созданием электродов 2го рода, а используя их инертную поверхность в качестве передатчика электронов в окислительно-восстановительном процессе. Это – окислительно-восстановительные электроды. Наиболее известным является водородный электрод, служащий точкой отсчета для всех электродных потенциалов. Этот электрод, как известно представляет собой платину, покрытую слоем губчатой платины, насыщенной водородом, погруженную в раствор 1 н раствора сильной кислоты, через который непрерывно подается ток водорода при давлении 1 атм. Существенным условием является огромная поверхность такого электрода, которая обеспечивает (в соответствии с законом Ома) низкое сопротивление электродной реакции и, тем самым, легкость ее протекания.

#### **4. Трехэлектродная электрохимическая ячейка. Принцип работы потенциостата**

Измеряемый скачок потенциала в электрохимической цепи в отсутствие в цепи электрического тока и диффузионного скачка потенциала отвечает равновесному значению ЭДС  $E_0$  при условии, что в системе установилось равновесие.

В том случае, когда через электрод проходит электрический ток (что может потребоваться для изменения потенциала этого электрода), необходимо использовать трехэлектродную электрохимическую ячейку (рис. 4). Использование такой ячейки позволяет изучать зависимость скорости процесса (величину тока) от потенциала только на одном из электродов, который называется рабочим электродом (Р.Э. или Work).

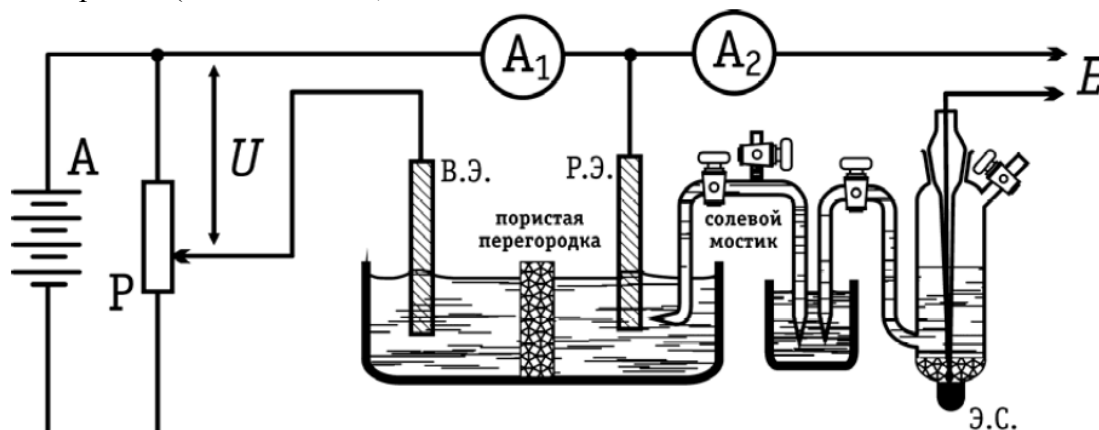


Рисунок 4. Схема трехэлектродной электрохимической ячейки: А – аккумулятор;  $A_1$  и  $A_2$  – гальванометры; Р – делитель напряжения; В.Э. – вспомогательный электрод; Р.Э. – рабочий электрод; Э.С. – электрод сравнения;  $U$  – напряжение в поляризующей цепи;  $E$  – напряжение в измерительной цепи

Для пропускания тока между рабочим и вспомогательным (В.Э. или Counter) электродами необходимо приложить напряжение  $U$ , например, с помощью делителя напряжения Р. При этом величина скачка потенциала на границе электрод/раствор изменится в направлении противодействия протеканию электрического тока. Это смещение, вызываемое тем, что электрохимические реакции протекают на электроде с конечными скоростями, получило название **поляризации** электрода. По мере роста тока, протекающего в цепи, поляризация электрода также будет возрастать. Металлические электроды и раствор определяют внутреннее сопротивление цепи  $R_{\text{цепи}}$ . Сопротивлением металлических электродов, удельное сопротивление которых составляет  $10^{-8} - 10^{-5}$  Ом·м можно пренебречь. При прохождении тока  $I$  в растворе, удельное сопротивление которого  $10^{-4} - 10^{-2}$  Ом·м, возникает омическое падение потенциала  $E_{\text{ом}} = IR_{\text{цепи}}$ . Таким образом, при пропускании через электрохимическую цепь тока напряжение  $U$  на концах цепи равно:

$$U = E_0 + |\Delta E_{\text{Р.Э.}}| + |\Delta E_{\text{В.Э.}}| + IR_{\text{цепи}},$$

где  $\Delta E_{\text{Р.Э.}}$  и  $\Delta E_{\text{В.Э.}}$  — электрохимическая поляризация электродов. Так как при изменении тока, текущего в цепи, в правой части этого уравнения независимо изменяются три величины, то измеряемая величина  $U$  не может быть использована для характеристики состояния отдельного электрода. Чтобы измерить поляризацию отдельного электрода, используют трехэлектродную электрохимическую ячейку (рис. 4), позволяющую определить  $\Delta E_{\text{Р.Э.}}$ . Скорость электродного процесса измеряют при помощи приборов, фиксирующих электрический ток в цепи рабочего и вспомогательного электродов. В измерительной цепи  $A_2$  ток практически равен нулю (при использовании электрометрического усилителя или катодного вольтметра с высоким входным сопротивлением), поэтому подключение этой цепи

не отражается на величине потенциала рабочего электрода. Между тем, поскольку в цепи  $A_1$  течет ток, то существует отличная от нуля разность потенциалов между металлом рабочего электрода и точкой раствора, в которой находится кончик соединяющего Р.Э. и Э.С. мостика. Чтобы свести к минимуму вклад омического падения потенциала в величину измеряемой поляризации рабочего электрода, оттянутый конец такого солевого мостика (называемый капилляром Луггина) подводят как можно ближе к поверхности рабочего электрода. Таким образом, измеряемая в цепи  $A_2$  разность потенциалов  $E$  складывается из трех скачков потенциала (на границах рабочий электрод/раствор, электрод сравнения/раствор, металл рабочего электрода/металл электрода сравнения) и омического падения потенциала между рабочим электродом и кончиком капилляра Луггина. При изменении тока в цепи  $A_1$  изменяются потенциал на границе рабочий электрод/раствор и омическое падение потенциала. Если последнее удастся измерить или рассчитать, то при помощи трехэлектродной ячейки можно найти изменение потенциала Р.Э. (но не его абсолютное значение).

Электрод называют **катодом**, если на нем протекает **реакция восстановления**, и **анодом**, если на нем протекает **реакция окисления**. Рабочий электрод в трехэлектродной ячейке (рис. 4) в зависимости от приложенного к нему потенциала может являться как катодом, так и анодом. Электрод из металла  $M$  в растворе соли того же металла является анодом, если его потенциал выше равновесного потенциала системы  $M^{z+}/M$  ( $E_0$ ). Соответственно, он является катодом при  $E < E_0$ .

При пропускании тока как на рабочем, так и на вспомогательном электродах протекают окислительно-восстановительные процессы, в результате чего может изменяться состав раствора. Продукты реакций, протекающих на вспомогательном электроде, могут при попадании в зону рабочего электрода взаимодействовать с ним и вызывать изменение его потенциала и (или) претерпевать обратное превращение. Чтобы избежать этого, необходимо исключить смешивание растворов, контактирующих с рабочим и вспомогательным электродами. Для этого используется электрохимическая ячейка с разделенными пространствами, в которой сосуды рабочего и вспомогательного электродов разделены пористой перегородкой (рис. 4) или краном. В последнем случае электрический контакт осуществляется через тонкий слой раствора на стенках крана.

Так как составы растворов, находящихся в сосудах электрода сравнения и рабочего электрода, могут отличаться, то в цепи измерения потенциала появляется диффузионный скачок потенциала, вклад которого в измеряемую величину  $E$  элиминируют при помощи солевого мостика.

Для задания и измерения потенциала и тока в электрохимической ячейке в настоящее время вместо аккумулятора и делителя напряжения, показанных на рис. 4, используют **потенциостат**. Этот прибор имеет высокоомный электрометрический усилитель и встроенный прецизионный вольтметр для измерения потенциала рабочего электрода (далее –  $E$ ), прецизионный амперметр для измерения тока в цепи рабочего и вспомогательного электродов ( $A_1$ ), а также усилитель напряжения, автоматически регулирующий величину  $U$  так, чтобы измеряемый потенциал рабочего электрода  $E$  был равен опорному значению, задаваемому экспериментатором. Для задания опорного значения потенциала

используется программатор, генерирующий на выходе изменение напряжения по определенной программе. В современных моделях приборов потенциостат и программатор, как правило, совмещены в одном устройстве и управляются компьютером.

**Ток  $I$**  в цепи рабочего электрода, нормированный на площадь поверхности электрода  $s$ , **служит мерой скорости электрохимической реакции**. В действительности, электрический ток в цепи рабочего электрода связан не только с протеканием окислительно-восстановительного процесса на электроде (**фарадеевский ток**), но и с процессом заряжения межфазной границы электрод/раствор (**ток заряжения**). Если свойства поверхностного слоя не изменяются во времени, то через некоторое время после замыкания цепи процесс заряжения заканчивается, и в цепи протекает только фарадеевский ток. Если вольт-амперная характеристика измеряется при линейном изменении потенциала, то фиксируемый ток всегда является суммой фарадеевского тока и тока заряжения, и для определения непосредственно скорости электродного процесса необходимо вводить поправку на ток заряжения. Поправка тем больше, чем быстрее изменяется потенциал.

В отличие от обычной гомогенной химической реакции, протекающей во всем объеме раствора, электрохимическая реакция локализована вблизи границы раздела между электродом и раствором, т. е. является гетерогенной реакцией. Поэтому любой электродный процесс (рис. 5) всегда включает стадию подвода реагирующего вещества к поверхности электрода (стадия подвода реагента), одну или несколько собственно электрохимических стадий, связанных с переносом электрона через границу раздела фаз (стадии переноса электрона) и отвод продуктов реакции от поверхности электрода (стадия отвода продуктов реакции). Первая и третья стадии имеют одинаковые закономерности и называются стадиями массопереноса. Помимо этого при протекании электродных реакций возможны также и другие стадии, например, предшествующие или последующие химические реакции в объеме раствора или вблизи поверхности электрода.

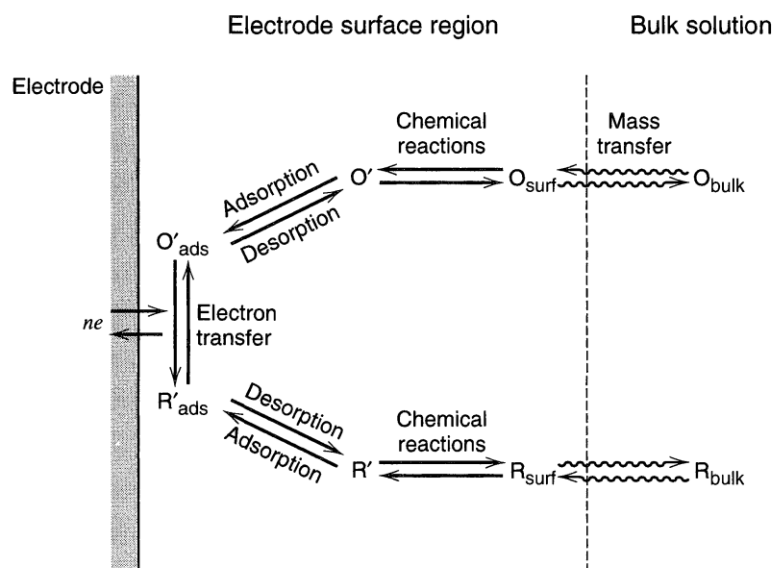
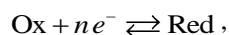


Рисунок 5. Типичные стадии электродной реакции

## 5. Кинетические закономерности стадии переноса электрона

Любая электрохимическая реакция может быть в общем виде представлена как



где окисленная форма – Ox, восстановленная форма – Red. Частица Ox может быть как нейтральной молекулой или атомом, так и ионом. Заряд этой частицы с учетом знака обозначим  $Z_O$ . Если заряд частицы Red равен  $Z_R$ , то  $Z_O - n = Z_R$ .

При равновесном потенциале системы Ox/Red перенос  $n$  электронов осуществляется с равными скоростями в обоих направлениях  $\bar{i} = \bar{i}$ . При  $E > E_p$  протекает анодный ток, плотность тока которого равна  $i_A = \bar{i} - \bar{i}$ . Соответственно, при  $E < E_p$  плотность катодного тока равна  $i_K = \bar{i} - \bar{i}$ .

В соответствии с правилами IUPAC условимся считать анодный ток электрохимической реакции положительным, а катодный, соответственно, отрицательным.

Величина разности потенциала электрода и равновесного потенциала называется **перенапряжением стадии переноса электрона**  $\eta$ :

$$\eta = E - E_p.$$

Положительными условимся считать анодный ток электрохимической реакции и анодное перенапряжение.

Предположим, что изменение заряда реагирующих частиц в реакции от  $Z_O$  до  $Z_R$  происходит в одной элементарной стадии, а не путем последовательного переноса  $n$  электронов. Следует иметь в виду, что надежно установленных примеров такого одновременного переноса не существует. Отсутствие сведений о короткоживущих промежуточных продуктах одноэлектронного восстановления не является аргументом в пользу предположения об  $n > 1$ , так как время жизни нестабильных промежуточных частиц может быть гораздо меньше характерных времен соответствующих аналитических методов.

Скорость  $r$  химической реакции 1-го порядка в условиях постоянства концентрации реагента и в не слишком широком температурном интервале подчиняется уравнению Аррениуса:

$$r = k c \cdot \exp\left(-\frac{U_{act}}{RT}\right), \quad (1.2)$$

где  $k$  – константа скорости;  $c$  – концентрация реагента;  $U_{act}$  – энергия активации.

Специфической особенностью электрохимической реакции является то, что в ней появляется дополнительный параметр, оказывающий влияние на скорость процесса – потенциал электрода  $E$ , сдвиг которого от равновесного значения ( $\eta$ ) в сторону более отрицательных значений должен ускорять катодный процесс, снижая его энергию активации, а сдвиг в сторону более положительных значений, соответственно, – ускорять анодный процесс. Используя допущение Брэнстеда о линейной зависимости энергий активации катодного и анодного процессов от потенциала электрода, справедливое лишь в некотором интервале перенапряжений, для скоростей прямого и обратного процессов, выраженных в электрических единицах, без учета строения заряженной межфазной границы и изменения концентрации реагентов вблизи электродов, можно записать:

$$\bar{i} = nF \bar{k} c_R \cdot \exp\left(\frac{\alpha nFE}{RT}\right), \quad (1.3)$$

$$\bar{i} = nF \bar{k} c_O \cdot \exp\left(-\frac{\beta nFE}{RT}\right) = nF \bar{k} c_O \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nFE}{RT}\right), \quad (1.4)$$

где  $k$  и  $\bar{k}$  – константы скорости анодного и катодного процессов, а  $\alpha$  и  $\beta$  – коэффициенты, отражающие линейную зависимость энергии активации соответствующих процессов от  $E$  (коэффициенты переноса), причем  $\alpha + \beta = 1$ .

В условиях электрохимического равновесия (при  $E = E_p$ )

$$\bar{i} = \bar{i} = i_0. \quad (1.5)$$



Величина **плотности тока обмена**  $i_0$ , указывает на степень обратимости электрохимической реакции (чем больше  $i_0$ , тем более обратимой является данная реакция, и наоборот).

Если в целом в реакции наблюдается превращение вещества Red в вещество Ox, то, используя (1.3)-(1.5) и учитывая, что  $E = E_p + \eta$ , для суммарной плотности тока можно записать:

$$i = \bar{i} - \vec{i} = nF \bar{k} c_R \cdot \exp\left(\frac{\alpha n F E_p}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - nF \vec{k} c_O \cdot \exp\left(-\frac{\beta n F E_p}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\beta n F \eta}{RT}\right) =$$

$$i_0 \cdot \left[ \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right) \right] \quad (1.6)$$

Это уравнение называют **уравнением Батлера-Вольмера** (Butler-Volmer equation).

Электродный потенциал  $E$  и его равновесное значение  $E_p$  можно измерить относительно любого электрода сравнения, используя трехэлектродную ячейку. Таким образом, величина перенапряжения  $\eta$  доступна для экспериментального определения.

Более строгие выражения для зависимости плотности тока от перенапряжения, учитывающие строение заряженной межфазной границы, были получены в рамках развитой А.Н. Фрумкинским теории замедленного разряда [1]. Для широкого интервала перенапряжений зависимость энергии активации от  $E$  оказывается нелинейной, и вместо уравнения (1.6) используют другие соотношения.

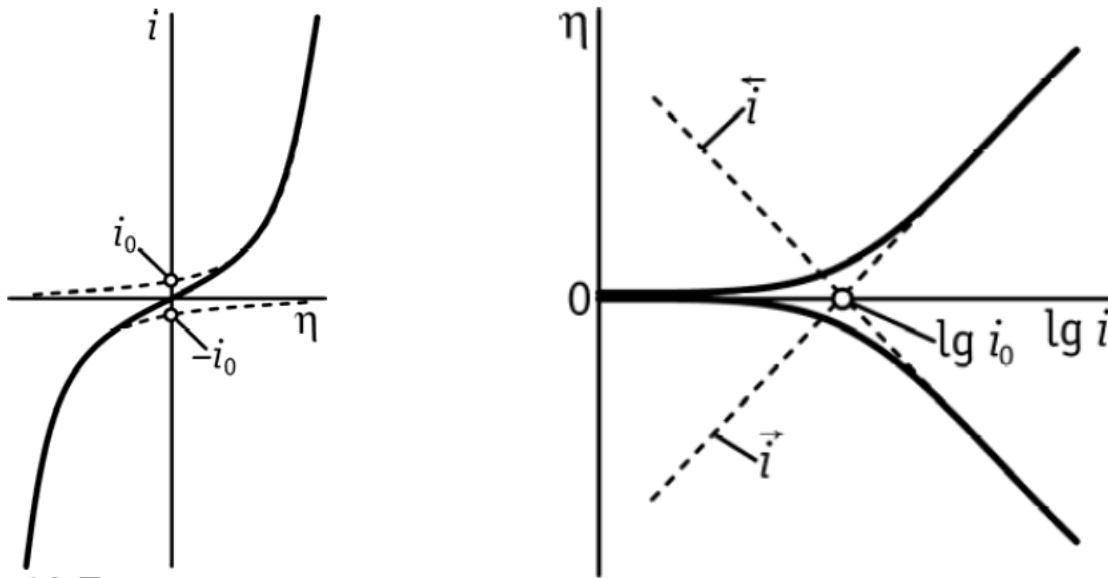


Рисунок 6. (слева) Поляризационная кривая стадии переноса заряда при  $\alpha = 0.5$ .

Рисунок 7. (справа) Поляризационная кривая в тафелевских координатах.

При выполнении условия  $\eta \gg (RT / nF) \approx 25$  мВ в уравнении поляризационной кривой (1.6) можно пренебречь второй экспонентой, так что:

$$i \approx i_0 \cdot \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \quad (1.7)$$

или

$$\eta \approx -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln i_k \quad (1.8)$$

Вводя обозначения  $a = RT \ln(i_0) / (\alpha n F)$ ,  $b = 2.3 RT / (\alpha n F)$  уравнение (1.8) можно представить в следующем виде:

$$\eta = a + b \lg i \quad (1.9)$$

Уравнение (1.9) называется **уравнением (формулой) Тафеля**. По наклону тафелевской прямой (прямой в координатах  $\eta - \lg i$ ) можно найти коэффициент переноса  $\alpha$ , а затем, учитывая связь  $\alpha$  с  $i_0$ , определить ток обмена.

При больших катодных перенапряжениях  $\eta_K = -\eta \gg (RT/nF)$  соотношение, связывающее  $\eta$  и  $\lg i$ , также имеет вид уравнения Тафеля:

$$\eta_K \approx -\frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i_0 + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln |i| \quad (1.10)$$

В области малых перенапряжений ( $\eta \ll (RT/nF) \approx 25$  мВ), т.е. если электродный потенциал слабо отклоняется от  $E_p$ , парциальные токи сравнимы. В этих условиях, можно разложить в ряд экспоненты в уравнении поляризационной кривой (1.6) и, ограничившись двумя первыми членами разложения, получить следующее выражения:

$$\eta \approx \frac{RT}{nF} \frac{i}{i_0} = \Theta \cdot i \quad (1.11)$$

Величину  $\Theta = RT/(nF i_0)$  называют **сопротивлением стадии переноса заряда**. Она может рассматриваться как аналог омического сопротивления на границе раздела фаз, поскольку наблюдается линейная зависимость между  $\eta$  и  $i$ . При этом, чем больше ток обмена  $i_0$ , тем меньше отклонение потенциала от его равновесного значения при данной плотности тока, и наоборот.

В случае  $\alpha = 0,5$  рассчитанная по уравнению (6) кривая  $i - \eta$  симметрична относительно начала координат (рис. 6). При отклонениях  $\alpha$  от 0,5 симметричность  $i, \eta$ -кривой нарушается. Пунктиром на рис. 6 показаны поляризационные кривые, отвечающие зависимостям от потенциала токов  $\bar{i}, \tilde{i}$ . При  $\eta = 0$  токи равны  $\bar{i} = \tilde{i} = i_0$ .

Обычно поляризационную кривую изображают в полулогарифмических координатах (рис. 7). Экстраполяция прямолинейных участков кривых для катодного и анодного перенапряжений до  $\eta = 0$  позволяет определить ток обмена  $i_0$ .

Бесконечно ток с ростом напряжения расти не может, при достижении некоторой величины диффузионные процессы начинают лимитировать реакцию – приэлектродные слои обедняются и ток достигает своего предела - **предельного диффузионного тока**, определяемого коэффициентом диффузии реагента  $D_i$ , его концентрацией в объеме,  $c_i$ , и толщиной диффузионного (неперемешиваемого) слоя,  $\delta_i$ :

$$i_d = nFD_i \cdot \frac{c_i}{\delta_i}$$

Это уравнение определяет выход зависимости тока от напряжения на предельный уровень:

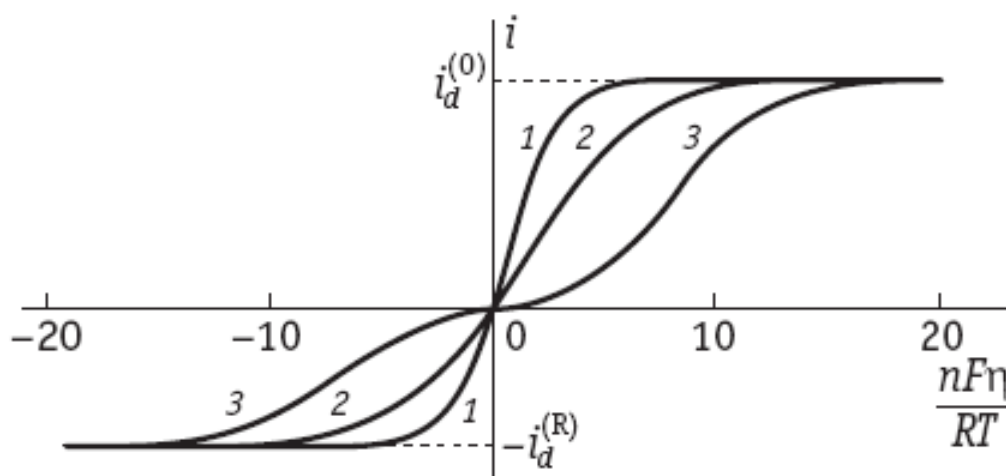


Рисунок. Зависимость тока от напряжения и предельный диффузионный ток

## 6. Стационарный потенциал. Коррозия металлов

Рассмотрим основы электрохимических представлений о коррозии на примере растворения цинка в кислоте. Предположим вначале, что цинковый электрод погружен в водный раствор соли  $\text{ZnCl}_2$  с добавкой  $\text{HCl}$ . При установлении равновесия



электрод должен приобрести соответствующий равновесный потенциал  $_{\text{Zn}}E_p$ , величина которого может быть рассчитана по уравнению Нернста:

$$_{\text{Zn}}E_p = _{\text{Zn}}E_0 + 0.059 / 2 \cdot \lg a_{\text{Zn}^{2+}}. \quad (1.13)$$

При отклонении потенциала электрода от  $_{\text{Zn}}E_p$  в сторону более отрицательных значений на его поверхности выделяется цинк. При отклонении потенциала в сторону более положительных значений начинается растворение цинка. Зависимости скоростей этих процессов от потенциала описываются уравнениями типа (1.3, 1.4) (кривая 1 на рис. 8).

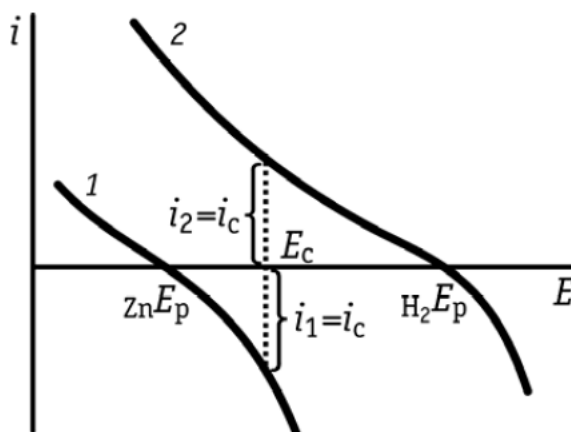


Рисунок 8. Поляризационные кривые выделения – ионизации цинка (1) и водорода (2)

На цинковом электроде также возможно выделение водорода:



поскольку равновесный водородный потенциал  $_{\text{H}_2}E_p$  положительнее  $_{\text{Zn}}E_p$  (рис. 8, кривая 2). На разряд ионов гидроксония расходятся электроны металла. Соответственно, после начала этого процесса потенциал цинка смещается в сторону более положительных значений, и скорость выделения водорода снижается, а скорость растворения цинка растет. Наконец, устанавливается стационарное состояние (Рис. 8), при котором скорости выделения водорода ( $i_2$ ) и растворения цинка ( $i_1$ ) равны по абсолютной величине:

$$i_1 = i_2 = i_c.$$

При этом на электроде устанавливается некоторый потенциал  $E_c$ , промежуточный между  $_{\text{Zn}}E_p$  и  $_{\text{H}_2}E_p$ . Потенциал  $E_c$  называется **стационарным потенциалом**, а скорость растворения металла при  $E_c$ , равная  $i_c$  — скоростью саморастворения.

Таким образом, процесс растворения цинка в соляной кислоте



является результатом одновременного протекания сопряженных электрохимических реакций (1.12) и (1.14).

Скорости растворения цинка и выделения водорода с учетом знака можно представить уравнениями:

$$-i_1 = \vec{i}_1 - \vec{i}_1^-, \quad (1.16)$$

$$i_2 = \vec{i}_2 - \vec{i}_2^-. \quad (1.17)$$

При стационарном потенциале, с учетом электронного баланса

$$\vec{i}_1 - \vec{i}_1^- = -\vec{i}_2 + \vec{i}_2^-, \quad (1.18)$$

$$\text{или } \vec{i}_1 + \vec{i}_2 = \vec{i}_1^- + \vec{i}_2^- \quad (1.19)$$

В разобранный пример на поверхности электрода протекает два катодных и два анодных процесса. В общем случае число сопряженных катодных и анодных процессов может быть гораздо больше, и **при стационарном потенциале сумма скоростей всех катодных процессов равна сумме скоростей всех анодных процессов**. Поэтому вместо уравнения (1.19) необходимо записать:

$$\sum_k \vec{i}_k = \sum_k \bar{i}_k \quad (1.20)$$

Между стационарным и равновесным потенциалами существуют следующие различия.

1. Равновесный потенциал отвечает равенству скоростей реакций с участием окисленной и восстановленной форм одного и того же вещества, а стационарный потенциал — равенству суммарных скоростей катодных и анодных реакций для нескольких различных систем.

2. При равновесном потенциале состав образующих электрохимическую систему фаз постоянен. При стационарном потенциале химический состав системы постепенно изменяется. Например, при растворении цинка концентрация ионов цинка в растворе растет, концентрация ионов водорода уменьшается, и одновременно накапливается газообразный водород. Так как скорости процессов зависят от концентраций компонентов раствора, то в принципе стационарный потенциал должен изменяться во времени, хотя это изменение может быть и очень медленным.

3. Равновесный потенциал определяется только природой протекающего окислительно-восстановительного процесса и не зависит от материала электрода, если он не участвует в установлении равновесия. Напротив, стационарный потенциал зависит от всех факторов, которые влияют на скорость электродных процессов (размешивание раствора, состояние поверхности электрода, наличие на поверхности электрода адсорбированных частиц и др.). Поэтому стационарные потенциалы часто плохо воспроизводимы при измерениях.

Плотность тока саморастворения ( $i_c$ ) может быть определена прямыми аналитическими методами по убыли массы металла, по скорости выделения водорода или по изменению концентрации ионов металла в растворе и т.п.

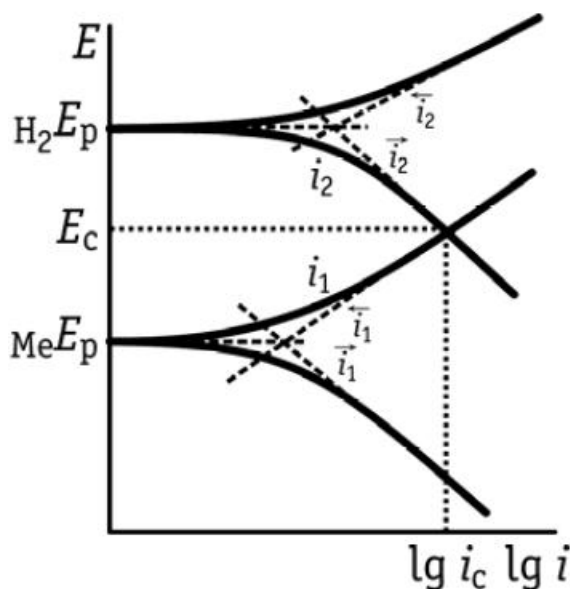


Рисунок 9. Поляризационные кривые реакций разряда и ионизации металла (1) и выделения водорода (2), а также зависимости суммарной скорости растворения металла  $i_1$  и выделения водорода  $i_2$  от потенциала

Для определения плотности тока саморастворения  $i_c$  удобно представлять поляризационные характеристики протекающих на электроде процессов в полулогарифмических (тафелевских) координатах (рис. 9). Такое графическое представление широко применяется при анализе различных видов коррозии. Координаты точки пересечения поляризационных кривых, соответствующих плотностям тока

растворения металла ( $i_1$ ) и выделения водорода ( $i_2$ ), отвечают стационарным значениям  $\lg i_c$  и  $E_c$ .

В большинстве случаев в коррозионных процессах могут также участвовать молекулы растворенного кислорода воздуха. Этот вид коррозии иногда называют коррозией с кислородной деполяризацией, в отличие от рассмотренных выше процессов с водородной деполяризацией. В этом случае на электроде в кислых растворах возможно протекание реакции ионизации кислорода ( $i_3$ ):

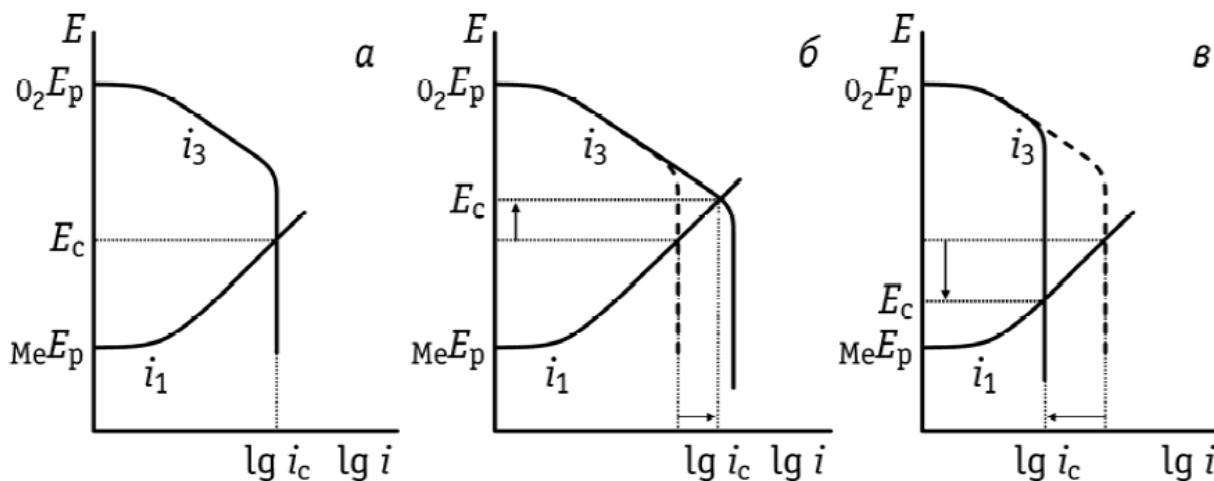


Рисунок 10. Поляризационные кривые анодного растворения металлов  $i_1$ , восстановления кислорода  $i_3$  в нормальных условиях (а), при размешивании раствора (б), при деаэрировании раствора инертным газом (в)  $i_1$  и выделения водорода  $i_2$  от потенциала

На примере процессов с кислородной деполяризацией хорошо видно, какое влияние оказывают условия измерения на величину стационарного потенциала (рис. 10). Растворимость кислорода в водных растворах электролитов при комнатной температуре и атмосферном давлении не превышает  $2,5 \cdot 10^{-4}$  М, поэтому площадка предельного диффузионного тока (вертикальный участок) на поляризационной кривой ионизации кислорода отвечает не слишком высоким плотностям тока. В случае активного перемешивания раствора доставка растворенного кислорода облегчается, и предельный ток диффузии возрастает, что вызывает рост тока саморастворения и смещение стационарного потенциала в сторону более положительных значений (рис. 10б). В то же время, если мы начнем удалять кислород из раствора током инертного газа, предельный ток восстановления кислорода уменьшится, и стационарный потенциал будет смещаться к равновесному потенциалу металла  $\text{Me}E_p$  (рис. 10в).

Поляризационная кривая растворения металла не всегда имеет столь простую форму, как показанная на рис 8–10. При анодной поляризации многих металлов после достижения определенного потенциала  $E_{\text{пасс}}$  наблюдается резкий спад скорости анодного растворения – происходит **пассивация металла**. Металл переходит в так называемое пассивное состояние, характеризуемое незначительными и не зависящими от потенциала скоростями растворения  $i_{\text{пасс}}$ . Типичная поляризационная характеристика пассивирующегося металла показана на рис. 11. Подъем тока при значительной анодной поляризации обычно связан с выделением кислорода. Иногда при высоких анодных потенциалах вновь ускоряется процесс растворения металла. Это явление называется перепассивацией.

Механизмы возникновения пассивности для различных металлов и различных коррозионно-активных сред различны. Пассивация может вызываться формированием на поверхности металла как адсорбционных или хемосорбционных слоев, так и фазовых оксидных или солевых пленок. Образование плотных диэлектрических оксидных пленок –

причина устойчивости многих металлов, например алюминия. Образование пассивирующих слоев не только сильно влияет на анодное растворение металлов, но и приводит к изменению закономерностей протекания многих других электродных процессов. Поэтому изучение механизма пассивации, процессов образования и роста, а также свойств оксидных слоев на металлических электродах – важная задача современной электрохимии.

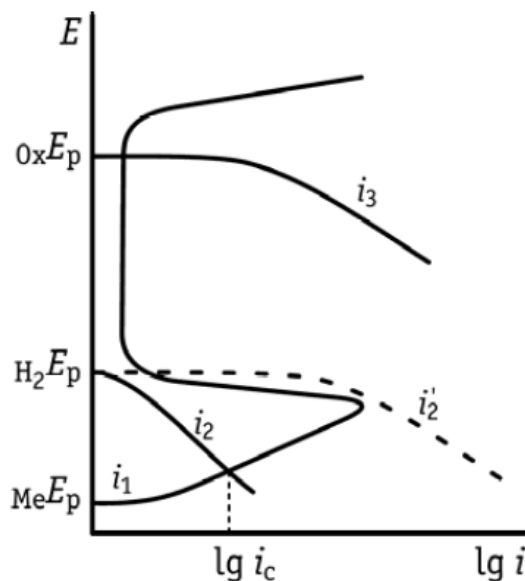


Рисунок 11. Саморастворение пассивирующегося металла:  $i_1$  — анодное растворение пассивирующегося металла;  $i_2$  — выделение водорода на металле;  $i_2'$  — выделение водорода на более благородном металле;  $i_3$  — восстановление кислорода или другого окислителя.

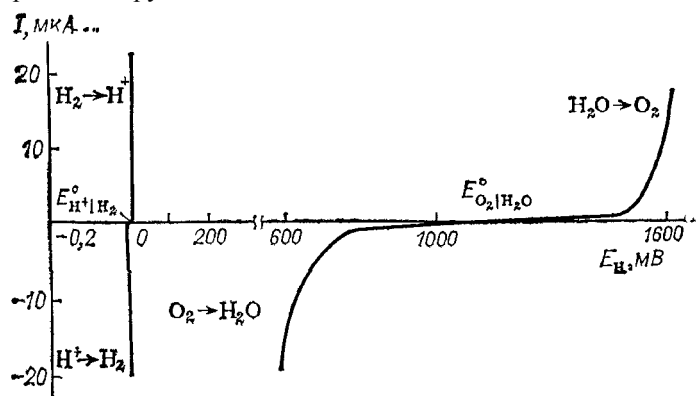


Рисунок 12. Стационарные поляризационные кривые для водородного и кислородного электродов на Pt

На рис. 12 приведены стационарные поляризационные кривые для водородного и кислородного электродов на платине в растворе 1М кислоты при парциальном давлении газов 1 атм (при том что их растворимости порядка  $10^{-3}$  М). Поляризующие токи порядка  $1 \text{ мкА/см}^2$  приводят для кислородного электрода к смещению потенциала от равновесного  $\eta$  более 300 мВ, в то время как для водородного электрода эта величина не превышает 1 мВ. Для кислородного электрода столь большая величина  $\eta$  связана с малой скоростью реакции присоединения (отдачи) электрона на границе электрод-раствор, т.е. замедлена собственно электрохимическая стадия. Не обсуждая детально поляризационные кривые, постараемся оценить, к каким различиям в электродных характеристиках ведет разная скорость реакций на границе электрод-раствор.

Оценим время установления равновесного потенциала кислородного электрода как время зарядки его двойного электрического слоя емкостью порядка  $\sim 10 \text{ мкФ/см}^2$  (возьмем характерную величину, хорошо известную из измерений для ртутного электрода) через сопротивление  $R$ :  $\Delta t \sim 3 RC$ . Сопротивление в этом случае определяется величиной сопротивления тока обмена  $R = \Theta \sim 10^7 \text{ Ом}$  (в конечном счете, величиной тока обмена

этого электрода  $i_0$ ). Отсюда находим  $\Delta t \sim 1000$  с, т.е. при смене состава раствора или подключении электрода в измерительную цепь каждый раз будет требоваться порядка 30 мин для установления равновесного потенциала этого электрода.

Кроме того, при низкой скорости (основного) электродного процесса возникает возможность протекания параллельных реакций, в итоге большое значение начинают приобретать электрохимически активные примеси в растворе. При высоком окислительном потенциале системы  $O_2|H_2O$  многие восстановители, в том числе многие органические соединения, приобретают электрохимическую активность на платине. Таким образом, обратимый кислородный электрод можно реализовать только либо снизив до уровня  $\sim 10^{-9}$  М концентрацию электрохимически активных примесей в растворе, либо существенно увеличив скорость основной электродной реакции (другой материал электрода вместо платины).

## 7. Измерения при непрерывной развертке потенциала: циклическая вольтамперометрия

Мы рассмотрели идеализированные случаи протекания электрического тока через поверхность электрода – либо как тока заряжения его двойнослойной емкости, либо исключительно как реакцию разряда. В общем случае электрический ток имеет две компоненты: емкостную и разрядную. Причем очевидно, что емкостный ток при стационарных измерениях замечен только в первый момент при подаче напряжения. При постоянном значении напряжения этим током можно пренебречь. При постоянной линейной развертке потенциала картина меняется. Согласно определению, дифференциальная емкость производная заряда по напряжению  $C = dq/d\varphi$ . Простое преобразование превращает эту формулу в выражение для тока  $C = \frac{dq}{d\varphi} = \frac{dq}{dt} \cdot \frac{dt}{d\varphi} = \frac{I_C}{d\varphi/dt}$

или для емкостного тока:  $I_C = C \cdot \frac{d\varphi}{dt}$ .

Таким образом, емкостный ток, суммирующийся с током разряда, пропорционален скорости развертки потенциала. Более того, величина этого тока определяется знаком производной  $d\varphi/dt$ . При нарастающем напряжении емкостный ток будет положительным, а при спадающем – отрицательным.

Поэтому при **циклической вольтамперометрии**, когда **напряжение меняется по закону периодических треугольных импульсов** кривые тока будут демонстрировать **гистерезис** (рис. 13): с ростом скорости развертки кривая при растущем потенциале будет все дальше отстоять от кривой при спадающем потенциале.

Необходимо учитывать, что наблюдаемый ток будет вести себя таким образом и при исследовании идеально неполяризуемого (незаряжаемого) электрода, ибо это ток через всю систему, включающую в себя и вспомогательный электрод со своим током заряжения. Для вычленения из общей картины тока, относящегося только к рабочему электроду необходимо соблюдать условие, чтобы именно его ток лимитировал общий процесс. Обычно это соответствует случаю, когда вспомогательный электрод имеет много большую площадь поверхности. В случае емкости это означает и большую емкость. Как известно при последовательном соединении конденсаторов складываются обратные значения их емкостей, и конденсатор с чрезвычайно высокой емкостью просто не будет замечен в цепи.

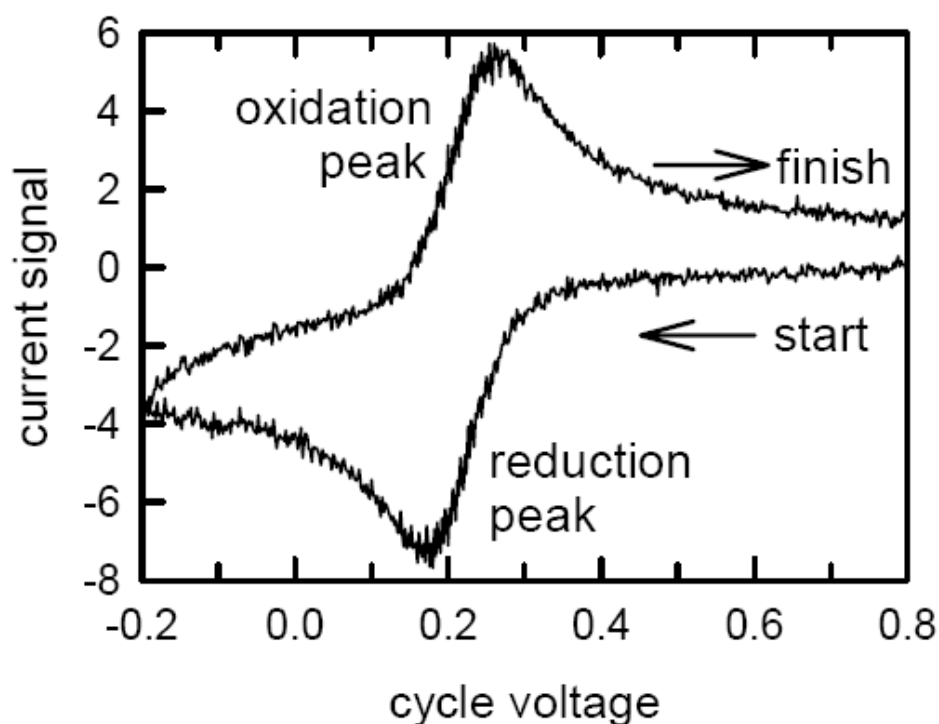


Рисунок 13. Типичные циклические вольтамперные кривые. Гистерезис определяется значительным емкостным током при высокой скорости развертки.

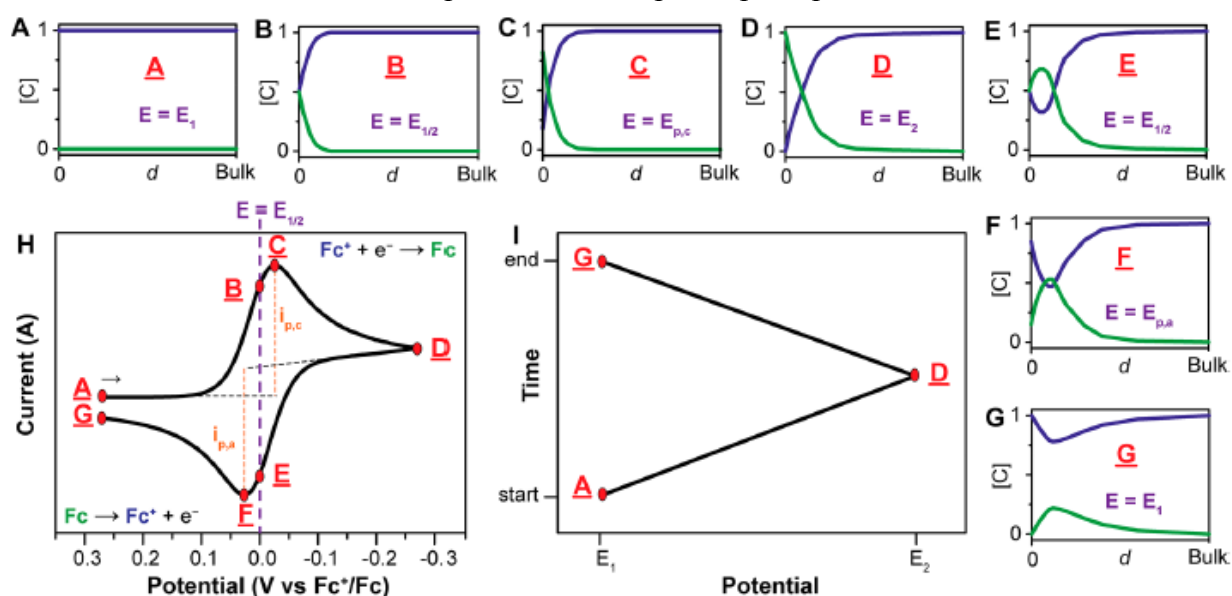


Рисунок 14. Циклическая вольтамперная кривая (H), соответствующая ей зависимость потенциала от времени (I) и профили концентрации окисленной  $\text{Fc}^+$  и восстановленной  $\text{Fc}$  форм реагента вокруг электрода в различные моменты времени (A – G). Гистерезис определяется значительным емкостным током при высокой скорости развертки.

Характер изменения тока в зависимости от потенциала объясняется, если принять во внимание профили концентрации окисленной и восстановленной форм реагента. Действительно, если электрохимическое равновесие на поверхности электрода устанавливается быстро, то ток лимитируется диффузионным потоком, зависящим от коэффициента диффузии реагента  $D_i$ , его концентрации в объеме  $c_{i0}$  и на поверхности электрода  $c_i$ , толщины диффузионного (неперемешиваемого) слоя  $\delta_i$ :

$$i_d = nFD_i \cdot \frac{c_{i0} - c_i}{\delta_i}.$$



## 8. Схемы подключения потенциостата к электрохимической ячейке

Потенциостат-гальваностат может работать в следующих основных режимах:

- **потенциостат**, т.е. поддерживается постоянная разность потенциалов;
- **гальваностат**, т.е. поддерживается постоянный ток;
- **вольтметр**, т.е. измеряется разность потенциалов между потенциальными электродами “Ref” и “Comp” (напряжение между рабочим и вспомогательным электродами при этом не подается);

В потенциостате реализуются три основных способа подключения к исследуемому объекту (электрохимической ячейке): двух-, трех- и четырехэлектродная схемы.

Во всех случаях **токовыми электродами** являются “Counter” и “Work” (противоэлектрод и рабочий электрод), а соответствующими **потенциальными** – “Ref” и “Comp”. Токовые электроды называют также поляризующими.

Во всех случаях **прибор стабилизирует величину сигнала электрода “Comp” относительно электрода “Ref”**.

Касательно системы знаков напряжений: положительному напряжению (потенциалу) при этом соответствует положительный ток.

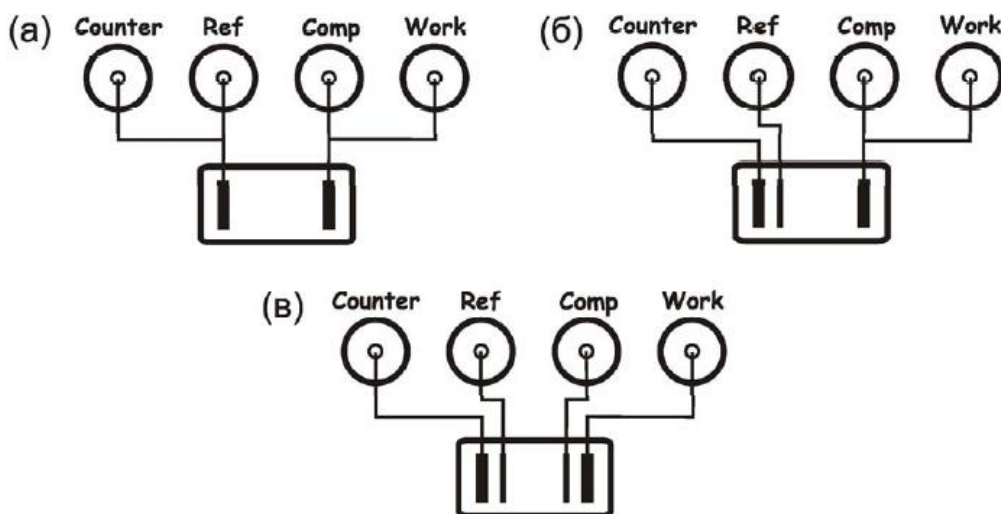


Рисунок 15. Варианты подключения выводов потенциостата Elins по двух- (а), трех- (б) и четырехэлектродной (в) схемам.

## 9. Практические задания (электрокапиллярные явления)

Исследование электрокапиллярной кривой на ртути проводится в данной работе с помощью измерения краевого угла смачивания декана на поверхности ртути в водном растворе 0.1 М KF или 0.1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Подключить электроды к потенциостату по **трехэлектродной схеме**:

контакты “Comp” и “Work” (+) потенциостата соединить и подключить к проволоке, погруженной в каплю ртути;

контакт “Counter” (–) потенциостата подключить к Pt противозлектроду;

контакт “Ref” (–) потенциостата подключить к хлорсеребряному электроду сравнения.

Прибор стабилизирует величину сигнала электрода “Comp” относительно электрода “Ref”.

Нанесите каплю декана на поверхность ртути.

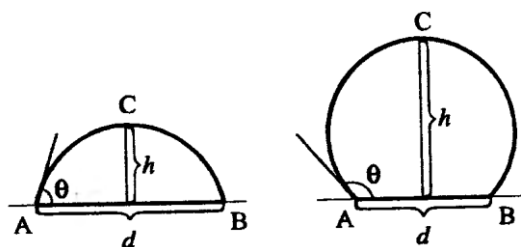
Варьируя потенциала ртутного электрода в диапазоне от 200 до –1200 мВ (ориентировочно) относительно хлорсеребряного электрода в стационарном режиме, проведите тренировку капли. Отметьте, каково характерное время зарядения / разрядения капли, выхода тока на стационарное значение.

Произведите измерения краевого угла смачивания от величины потенциала ртутного электрода в диапазоне от 200 до –1200 мВ (ориентировочно) относительно хлорсеребряного электрода. Полученные изображения капли на поверхности ртутного электрода сохранить.

В лабораторном журнале отметьте, какие процессы наблюдаются на электродах в процессе измерений при различных потенциалах (выделение газа, окрашивание и т.п.). При каких потенциалах на ртутном электроде происходит адсорбция анионов? катионов?

Краевой угол смачивания можно определить по высоте  $h$  и диаметру основания капли  $d$ :

$$\cos \theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2}.$$



На основе результатов измерений краевого угла  $\theta(E)$ , рассчитайте величину поверхностного натяжения границы раздела ртуть/раствор и постройте ее зависимость от прикладываемого потенциала:

$$\sigma_{\text{Hg/solution}} = \sigma_{\text{Hg/decan}} + \sigma_{\text{decan/H}_2\text{O}} \cdot \cos \theta$$

Причем поверхностное натяжение на границах ртуть/декан и декан/вода составляет (в мН/м = мДж/м<sup>2</sup>):

$$\sigma_{\text{Hg/decane}} = 375 \text{ mN / m};$$

$$\sigma_{\text{decane/H}_2\text{O}} = 51 \text{ mN / m}.$$

Основываясь на измеренных данных, определите потенциал нулевого заряда (относительно хлорсеребряного электрода) и проведите оценку величины емкости двойного электрического слоя (в мкФ/см<sup>2</sup>) вблизи потенциала нулевого заряда. Для оценки величины емкости можно провести аппроксимацию измеренной зависимости  $\sigma(E)$  полиномом (неплохо подходят полиномы 2 или 4 степени) и использовать ее для расчета второй производной.

Представляя двойной электрический слой в виде плоского конденсатора, оцените (из полученных вами данных о емкости) расстояние между обкладками конденсатора. Как полученная вами оценка соотносится с теориями Гельмгольца и Гуи-Чапмена строения двойного электрического слоя?

### Сравнение измерений для двух и трехэлектродной схем.

Подключите электроды к выходам потенциостата по двухэлектродной схеме, отключив хлорсеребряный электрод сравнения, а вывод “Ref” (–) потенциостата подключив к Pt противоэлектроду.

Поясните, почему различаются “электрокапиллярные кривые”  $\sigma - E$ , в частности, потенциалы, при которых происходит отрыв капельки декана от поверхности ртути.

## 10. Практические задания (электроды)

### 10.1. Получение и проверка работы хлорсеребряных электродов

Электроды промыть в дистиллированной воде и подключить к потенциостату по трехэлектродной схеме:

контакты “Comp” и “Work” (+) потенциостата соединить и подключить к **Ag** рабочему электроду;

контакт “Counter” (–) потенциостата подключить к **Pt** противоэлектроду (площадь поверхности электрода должна быть большей по сравнению с рабочим электродом);

контакт “Ref” (–) потенциостата подключить к **хлорсеребряному электроду сравнения** (заполненному 3,5 М раствором KCl) с электролитическим ключом.

Прибор стабилизирует величину сигнала электрода “Comp” относительно электрода “Ref”, причем ток в этой цепи мал.

Ячейку заполнить раствором 0,1 М HCl.

Серебряную проволоку можно предварительно очистить от старого слоя AgCl (либо мелкой шкуркой и тщательно промыть в дистиллированной воде), либо с помощью катодной поляризации: например, в режиме линейной развертки потенциала от 0 до -1500 мВ со скоростью 10 мВ/с (наблюдаемые изменения на электродах соотнести с видом вольт-амперной кривой).

Для нанесения слоя AgCl используется анодная поляризация серебряной проволоки (почему «+» к серебру?) в потенциостатическом режиме около 200 мВ относительно хлорсеребряного электрода сравнения (в 3,5 М растворе KCl), либо гальваностатическом (поддерживается постоянный ток около 1500 мкА). Плотность тока 2,5 мА/см<sup>2</sup> или выше, время 30 мин или меньше. Диаметр Ag проволоки 0,5 мм. Наблюдать изменение цвета серебряной проволоки и газовыделение на платине. Процесс не должен идти бурно.

## 10.2. Определение диффузионного потенциала

**Подключить потенциостат к двум Ag/AgCl электродам по двухэлектродной схеме** (“Counter” и “Ref” к одному электроду, “Work” и “Comp” – к другому).

Измерения вести в режиме мониторинга или вольтметра.

Определить разность потенциалом между двумя полученными Ag/AgCl электродами, помещенными в один общий раствор KCl или HCl.

Проверить потенциал хлорсеребряного электрода при соскабливание части покрытия до металла. Пояснить наблюдение.

Измерить разность потенциалов между двумя приготовленными Ag/AgCl электродами, один из которых помещен в 0,1 М раствор HCl, а второй – в раствор HCl концентрацией 1М (можно провести несколько измерений с варьированием концентрации одного из растворов от 0,001 до 1 М). Стаканы с растворами соединить электролитическим мостиком, заполненным 1 М HCl.

Аналогичное измерение ЭДС провести для ячейки с 0,1 М и 1 М растворами KCl (электролитический мостик заполняется раствором KCl).

Сравнить полученные величины ЭДС с теоретическими оценками. Объяснить различия в ЭДС при измерениях с KCl и HCl равных концентраций. В каждом случае рассчитать диффузионный потенциал.

Для информации: Предельные эквивалентные электропроводности ионов в водных растворах при 25<sup>0</sup> С, в см<sup>2</sup>/(Ом · моль).

Катионы	$\lambda_i^0$	Анионы	$\lambda_i^0$
H <sup>+</sup>	349,8	ОН <sup>-</sup>	198,3
Li <sup>+</sup>	36,68	F <sup>-</sup>	55,4
Na <sup>+</sup>	50,10	Cl <sup>-</sup>	76,35
K <sup>+</sup>	73,50	Br <sup>-</sup>	78,14
Rb <sup>+</sup>	77,81	I <sup>-</sup>	78,84
Ag <sup>+</sup>	61,90	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	67,36
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73,55	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	55,74
<sup>1</sup> / <sub>2</sub> Ca <sup>2+</sup>	59,50	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71,46
<sup>1</sup> / <sub>2</sub> Ba <sup>2+</sup>	63,63	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	35,8
<sup>1</sup> / <sub>2</sub> Mg <sup>2+</sup>	56,6	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	36,0
<sup>1</sup> / <sub>2</sub> Cd <sup>2+</sup>	54,0	<sup>1</sup> / <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	80,02
<sup>1</sup> / <sub>3</sub> La <sup>3+</sup>	69,7	<sup>1</sup> / <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	93,0

### 10.3. Циклическая вольт-амперометрия

Электроды промыть в дистиллированной воде и подключить к потенциостату по **трехэлектродной схеме**:

контакты “Comp” и “Work” (+) потенциостата соединить и подключить к **Ag|AgCl** или **Pt рабочему электроду** (длина рабочей части Pt проволоки 1-3 мм, нерабочая часть электрода покрыта полистиролом или стеклом);

контакт “Counter” (–) потенциостата подключить к **Pt противозлектроду** (площадь поверхности электрода должна быть большей по сравнению с рабочим электродом);

контакт “Ref” (–) потенциостата подключить к **хлорсеребряному электроду сравнения** (заполненному 3,5 М раствором KCl) с электролитическим ключом.

Прибор стабилизирует величину сигнала электрода “Comp” относительно электрода “Ref”, причем ток в этой цепи мал.

В электрохимическую ячейку поместить раствор фонового электролита 1 М или 0,5 М KCl. Включить измерения в режиме мониторинга (либо в режиме вольтметра) и зарегистрировать величину потенциала разрыва цепи (при достижении стационарного состояния эта величина соответствует стационарному потенциалу).

С помощью потенциостата провести измерение циклической вольт-амперной характеристики для двух рабочих электродов:

а) **Ag/AgCl** электрода (от **–100 до 100 мВ от потенциала разрыва цепи**) в растворе 0,5 М или 1 М KCl (в этой части можно использовать 0,1 М раствор HCl);

б) **Pt** электрода (в диапазоне потенциалов **от –900 до 1150 мВ относительно хлорсеребряного электрода**) в растворе 0,5 или 1 М KCl.

Для этого выбрать потенциостатический режим работы, циклическую развертку потенциала по времени, скорость развертки – около **100 мВ/с**, скорость регистрации – 13 или 29 точек в минуту, около 5 циклов.

Полученные вольт-амперные характеристики привести в отчете, сделать вывод, какие электроды являются поляризуемыми, а какие – неполяризуемыми. Записать, **какие процессы происходят на электродах** при протекании анодного и катодного тока во внешней цепи. **Сравнить потенциалы, при которых активируются те или иные процессы с таблицей стандартных электродных потенциалов.** Отметить, **какие процессы происходят с большим перенапряжением. Выделить области, где свойства электрода близки к идеально поляризуемому / идеально неполяризуемому.**

Добавить в ячейку 1 мл 0.1 М раствора  $K_3[Fe(CN)_6]$  или  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Провести измерения циклических вольт-амперных кривых (ЦВА) Pt электрода в растворе в присутствии  $[Fe(CN)_6]^{4+} / [Fe(CN)_6]^{3+}$  в диапазоне от  $-300$  до  $300$  мВ относительно потенциала разрыва цепи при нескольких скоростях развертки потенциала (например, 10, 100 и 500 мВ/с). Объяснить общий вид кривых, какие процессы происходят на электродах? Как вид кривых меняется с ростом скорости развертки? Почему именно так? В чем отличие этих кривых от стационарных кривых поляризации электродов?

#### 10.4. Поляризуемые и неполяризуемые электроды, стационарные кривые поляризации для Oх-Red электрода

Добавить в ячейку 1 мл 0.1 М раствора  $K_3[Fe(CN)_6]$  или  $K_4[Fe(CN)_6]$  (если не добавляли ранее). Поместить мешалку в электрохимическую ячейку, включить магнитную мешалку. Измерить потенциал разрыва цепи, зарегистрировать катодную и анодную поляризационные кривые в диапазоне от  $0$  до  $-400$  мВ и от  $0$  до  $400$  мВ (относительно потенциала разрыва цепи!) при постоянной скорости перемешивания раствора. Использовать **режим линейной развертки** потенциала со скоростью **5 мВ/с, диапазон тока – 200 мкА**. Перед началом регистрации каждой стационарной кривой необходимо **дождаться установления стационарного потенциала** (при перемешивании раствора он устанавливается быстрее).

Повторить измерения предыдущего пункта при варьировании концентрации ферро- или феррицианида калия: для этого последовательно добавлять различные количества раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$  или  $K_3[Fe(CN)_6]$ .

Повторить измерения (стационарных) кривых поляризации Pt электрода в каком-либо растворе  $K_4[Fe(CN)_6] / K_3[Fe(CN)_6]$  при перемешивании с другой скоростью.

Привести **на одном графике** (стационарные) кривые поляризации Pt электрода в растворах  $K_4[Fe(CN)_6] / K_3[Fe(CN)_6]$  в координатах ток  $i$  – потенциал  $E$ . Написать, какие процессы идут на электроде при его катодной и анодной поляризациях. Отметить, достигается ли предельный диффузионный ток. Как зависит его величина от концентрации  $K_4[Fe(CN)_6]$  и  $K_3[Fe(CN)_6]$ , от скорости перемешивания? Объяснить, почему зависимость именно такая. Можно ли по результатам этой серии измерений определить ток обмена для данного электрода? Чем определяется величина стационарного потенциала электрода? Оценить, какое (максимальное) количество молей феррицианида могло превратиться в ферроцианид (или наоборот) при регистрации одной стационарной кривой поляризации. Можно ли в условиях вашего эксперимента зафиксировать соответствующие изменения концентраций?

#### 10.5. Измерения в трехэлектродной схеме: коррозия

Электроды промыть в дистиллированной воде и подключить к потенциостату по **трехэлектродной схеме**:

контакты “Comp” и “Work” (+) потенциостата соединить и подключить к **стальному рабочему электроду** в виде проволоки (длина рабочей части проволоки 1-3 мм, проволоку обезжирить и промыть дистиллятом, измерить диаметр проволоки);

контакт “Counter” (–) потенциостата подключить к **Pt противозлектроду** (площадь поверхности электрода должна быть большей по сравнению с рабочим электродом);

контакт “Ref” (–) потенциостата подключить к **хлорсеребряному электроду сравнения** (заполненному 3,5 М раствором KCl) с электролитическим ключом. Прибор стабилизирует величину сигнала электрода “Comp” относительно электрода “Ref”, причем ток в этой цепи мал.

В электрохимическую ячейку поместить смесь 0,25 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 0,25 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Включить измерения в режиме мониторинга (либо в режиме вольтметра) и зарегистрировать величину потенциала разрыва цепи (при достижении стационарного состояния эта величина соответствует стационарному потенциалу). Перед началом регистрации каждой стационарной кривой необходимо дождаться установления стационарного потенциала.

Провести измерение кривой поляризации при катодной поляризации рабочего электрода от 0 до –1200 мВ от потенциала разрыва цепи, использовать режим линейной развертки потенциала со скоростью 10 мВ/с.

Провести измерение кривой поляризации при анодной поляризации рабочего электрода от 0 до 2000 мВ от потенциала разрыва цепи, использовать режим линейной развертки потенциала со скоростью 10 мВ/с.

Повторить измерения кривых анодной и катодной поляризации.

Не забудьте измерить геометрические размеры стальной проволоки: диаметр и длину рабочей части электрода, чтобы определить площадь поверхности, контактирующую с раствором.

Из анодных поляризационных кривых определить значения потенциала пассивации  $E_{\text{пасс}}$  и плотность тока  $i_{\text{пасс}}$  в области пассивного состояния. Написать уравнения реакций, происходящих на рабочем электроде.

Привести графики зависимости  $i - E$  (во всем интервале) и  $E - \lg |i|$  для начальных участков (в интервале до 200–250 мВ от стационарного потенциала) кривых выделения водорода и растворения металла в исходном растворе. Для аппроксимации участков кривых по формуле Тафеля выделить прямолинейные участки, отстоящие более чем на 50 мВ от стационарного потенциала. Провести аппроксимацию по формуле Тафеля, определить тангенсы углов наклона линейных участков (в мВ) и соответствующие им величины  $\alpha$  и  $\beta$ , экстраполяцией полученных прямых определить плотность тока саморастворения  $i_c$  (мА/см<sup>2</sup>). Во сколько раз отличаются плотности токов саморастворения и в области пассивного состояния.

## Литература

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. М.: Высшая школа, 1987. 295 с. **Глава VII.**
2. Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии. Долгопрудный: Интеллект, 2008. 424 с. **Главы 21-24, 26,27, 30, 31, 33-35, 40, 47.** (о процессах на электродах, методах их исследования и коррозии)
3. Назаров В.В., Гродский А.С. и др. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 374 с. **Работа 4.** (про электрокапиллярность)

## Вопросы для допуска к лабораторной работе

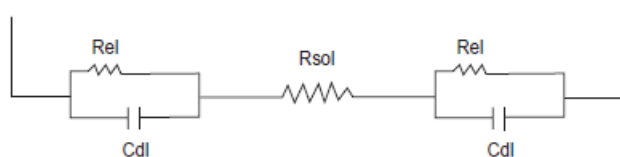
1. В чем сущность явления электрокапиллярности?
2. Что такое специфическая адсорбция ионов?
3. Как изменяется электрокапиллярная кривая при специфической адсорбции катионов и анионов?
4. Каков принцип измерения поверхностного натяжения ртути в данной работе?
5. Как по форме капли без транспортира можно определить краевой угол смачивания? В чем преимущество такого метода?
6. Зачем в данной работе используется трехэлектродная схема?
7. Каков план выполнения работы?
8. Почему в процессе регистрации электрокапиллярной кривой ртутный электрод является в большинстве случаев катодом?
9. Почему не бывает идеально поляризуемых электродов? Чем ограничена область поляризуемости? Как ее расширить?
10. В чем отличие стационарных и равновесных электродных потенциалов?

## Вопросы для сдачи работы

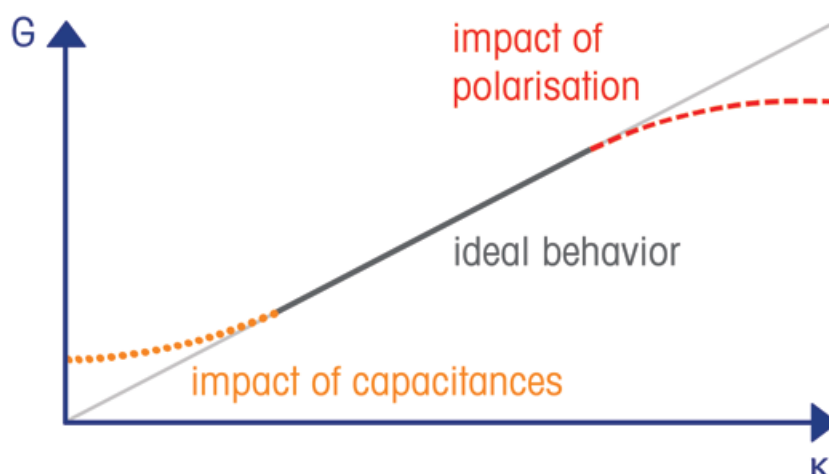
11. Что можно сказать о свойствах ртутного электрода в условиях лабораторной работы? Можно ли его назвать идеально поляризуемым? Неполяризуемым?
12. Как изменяется электрокапиллярная кривая при специфической адсорбции катионов, анионов и адсорбции органических соединений?
13. Двойной электрический слой и его структура. Различные механизмы его возникновения на фазовых границах. Методы его изучения (адсорбционный, электрокапиллярный, по измерению емкости и пр.).
14. Различные модельные подходы к описанию двойного электрического слоя: Гельмгольца–Перрена, **Гуи–Чапмена**, Штерна. Какие экспериментальные данные описываются теорией Гельмгольца-Перрена? Гуи-Чампена?
15. Произвести численную оценку емкости двойного электрического слоя и его толщины в растворе электролита заданной концентрации (в предположении отсутствия специфической адсорбции ионов).
16. Электрокапиллярные явления. Потенциал нулевого заряда, зависимость от природы металла и методы его определения для жидких и твердых электродов. Вычисление поверхностного заряда и адсорбции отдельных ионов.
17. Электрокинетический потенциал.



18. Поляризуемые и неполяризуемые электроды, их вольт-амперная характеристика и применение. Простейшая эквивалентная электрическая схема поверхности электрода Эршлера–Рэндлса.
19. Необходимость использования трёхэлектродной схемы для измерения ёмкости двойного электрического слоя и исследования электродных процессов. Требования к электродам (площадь поверхности, поляризуемость): рабочему, вспомогательному и электроду сравнения.
20. В качестве вспомогательного электрода должен быть идеально поляризуемый или идеально неполяризуемый электрод? Можно ли использовать хлорсеребряный? Почему?
21. Модифицируйте приведенную ниже эквивалентную электрическую схему кондуктометрических измерений в двухэлектродной схеме на переменном токе для случая исследования образцов типа деионизованной воды (типичная электропроводность  $10^{-3}$  мСм/см и ниже).



22. На графике схематично представлено, как при кондуктометрических измерениях измеренная электропроводность ( $G = 1/R = A_I / A_U$  - определяется из отношения амплитуд переменного тока и напряжения, измеряется в См) изменяется в зависимости от реальной удельной электропроводности  $\kappa = 1/\rho$  раствора. Объясните, почему возникают отклонения от линейной зависимости  $G = \kappa \cdot S/l$  для растворов с большой ( $\kappa \sim 10^3$  мСм/см) и малой ( $\kappa$  ниже  $10^{-3}$  мСм/см) удельной электропроводностью? Считать, что измерения ведутся в двухэлектродной схеме на переменном токе  $f \approx 10$  кГц.

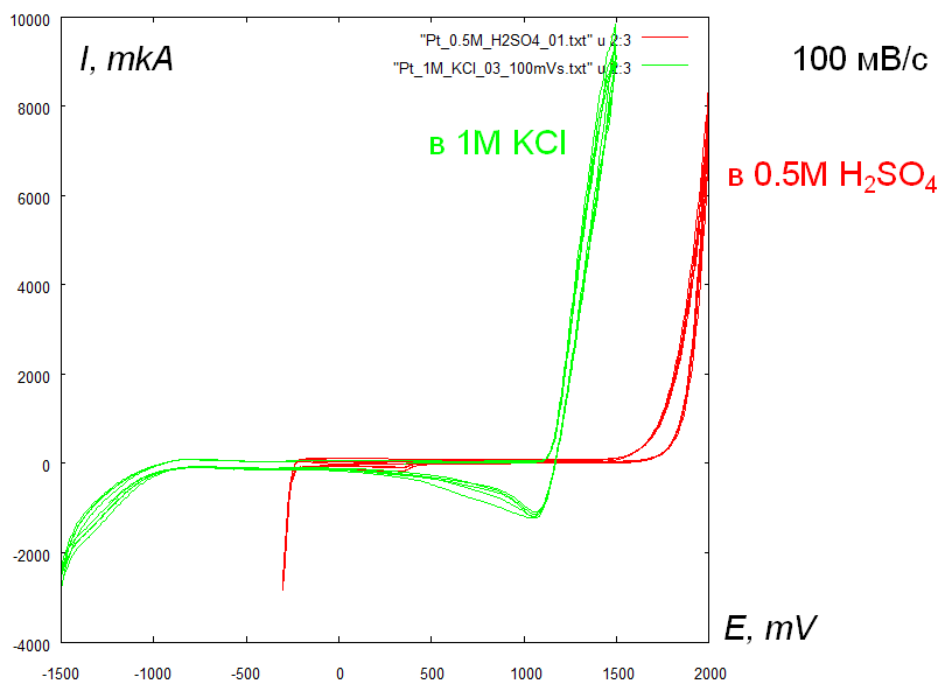


23. Объясните, почему данные методы оказываются действенными для уменьшения влияния поляризации электродов при кондуктометрических измерениях: а) переход к измерениям на переменном токе (либо с большей частотой); б) увеличение истинной площади поверхности электродов (например, электроды из платиновой черни – покрытые высокодисперсной Pt); в) использование четырехэлектродных ячеек.

24. Какую постоянную ячейки (или какой размер) требуется для измерения электропроводности чистой воды и концентрированных растворов?
25. Какие электроды подходят при исследовании малых токов в биофизике? Можно ли измерять токи в процессах открытия-закрытия ионных каналов на клеточных мембранах (точнее их участках порядка 1 мкм) хлорсеребряными электродами или надо брать электроды из чистой платины?
26. Студент решил измерить сопротивление бислойной липидной мембраны после формирования в ней одиночных ионных каналов. Прикладывание напряжения больше 200 мВ нельзя - мембрана разрушается. Известно, что исходное удельное сопротивление мембраны составляет около 1 МОм/см<sup>2</sup> и оно уменьшается примерно на 2 порядка. Площадь мембраны примерно 1 мм<sup>2</sup>. Удельная проводимость раствора 100 См/м. Можно ли измерить сопротивление в двухэлектродной схеме? 4-электродной? Какие два электрода лучше взять для этого? Платиновые или хлорсеребряные?
27. При измерении на переменном токе емкости модельных бислойных липидных мембран, которые являются хорошими изоляторами (липидный бислой площадью около 1 мм<sup>2</sup> толщиной около 4 нм, в отверстии перегородки, разделяющей две полуячейки), используют небольшие хлорсеребряные электроды. Какими недостатками обладают платиновые электроды и при каких условиях их можно использовать для данных измерений? Нужно ли использовать 4х-электродную схему и почему?
28. На бислойных липидных мембранах исследуют также электрический пробой (кинетику роста тока в ответ на импульс напряжения). Какую схему для этого необходимо использовать (2х или 4х электродную) и какие электроды? Почему?
29. При наложении на липидную мембрану периодических треугольных импульсов напряжения амплитудой (от пика до пика) 50 мВ получили отклик тока в виде периодических ступенек с амплитудой 5 пА. Определить емкость мембраны и ее площадь, если толщина ее гидрофобной части с диэлектрической проницаемостью 2 составляет 4 нм.
30. Можно ли определить зависимость заряда хлорсеребряного электрода от его потенциала? Можно ли вообще зарядить этот электрод?
31. Изменится ли потенциал хлорсеребряного электрода, если его поверхность наполовину очистить от слоя хлорида до металла? Как?
32. Два студента сделали хлорсеребряные электроды. Один – в растворе HCl, второй – в растворе KCl. Готовые электроды погрузили в раствор 0,1 М KCl и измерили между ними разность потенциалов. Что увидели (качественно)? После этого оба сделали комбинированные электроды, поместив их в трубку с узким оттянутым кончиком (как в практикуме), заполненную растворами одинаковой 1 М концентрации: первый – в раствор HCl, второй – в раствор KCl. Оба таких комбинированных электрода опять поместили в 0,1 М KCl и измерили между ними разность потенциалов. Что увидели? Если можно, оцените измеренную величину.
33. Хлорсеребряные электроды можно готовить как в растворах KCl, так и HCl. Где ниже приложенное напряжение для одинаковых концентраций и одинаковой плотности тока. Почему?
34. Что такое плотная и диффузная части двойного электрического слоя? Почему емкость диффузной части зависит от потенциала, а емкость плотной - нет?

35. Нарисуйте график емкости двойного электрического слоя при пнз в зависимости от концентрации, начиная с дистиллята до насыщенного раствора. Можно ли из этой зависимости определить емкость плотного слоя? Как?
36. Чем определяется величина пнз? Может ли быть пнз у неметаллической поверхности? Рассмотрите границу раздела масло/вода и бислойную липидную мембрану. Как вы это объясните?
37. Нарисуйте качественно кривые зависимости дифференциальной емкости от потенциала электрода в рамках модели Штерна (Гуи-Чапмена+Гельмгольца) в растворе электролита двух разных концентраций, где анион, будучи менее гидратированным, подходит ближе к поверхности, чем катион.
38. Опишите возможные способы создания двойного электрического слоя у поверхности липидного бислоя.
39. Известно, что в область липидных головок липидного бислоя свободно проникает вода и ионы. Отличается ли строение двойного электрического слоя у его поверхности от двойного слоя у поверхности ртутного электрода?
40. Используя таблицу стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, объясните различие в циклических вольт-амперных кривых на Pt электроде в растворах KCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (потенциалы даны относительно хлорсеребряного электрода в 3.5 M KCl). Какие реакции происходят на электроде в разных точках кривой?

### ЦВА на Pt электроде, 3-хэлектродная схема (относительно хлорсеребряного электрода)



41. Как в гальваническом элементе, например медно-цинковом, повысить напряжение и как ток отдачи (емкость элемента)?
42. Стандартный потенциал некоторой реакции в кислой среде (pH 0) выше, чем в щелочной (pH 14). Что это различие говорит об изменении окислительных

свойств? Чем это обусловлено? Можно ли вычислить эту разницу? Какие нужны данные?

43. Может ли на катоде происходить восстановление анионов?