

Влияние толщины слоя электролита на его электропроводность

В. Г. Нефедов, В. В. Матвеев, Д. Г. Королянчук

ГВУЗ Украинский государственный химико-технологический университет,
пр. Гагарина, 8, г. Днепропетровск, 49005, Украина, e-mail: VNefedov@i.ua, korolyanchuk@ya.ru

Изучена электропроводность слоев 1,5 н гидроксида натрия в зависимости от толщины. Электропроводность пленок оценивалась двумя методами на постоянном и переменном токе. Толщина слоев электролита в диапазоне от 2 мкм до 50 нм определялась интерферометрическими методами. Показано, что при уменьшении толщины слоя электролита от 10 нм до 0,5 мкм электропроводность увеличивается примерно в 150–250 раз; при дальнейшем уменьшении толщины (до 50 нм) она остается примерно постоянной.

Ключевые слова: электролиз воды, удельная электропроводность, кластерная структура воды.

УДК 544.723;541.136

ВВЕДЕНИЕ

Общеизвестно, что подвижность H^+ и OH^- в растворах в три-семь раз превышает подвижность остальных ионов [1]. Причина в том, что кроме миграционного переноса электрические заряды могут переноситься по водородным связям молекул воды. Этот перенос представляет собой туннелирование заряда между двумя ориентированными определенным образом молекулами воды. Молекулы ориентируются и стабилизируются водородными связями, энергия которых относительно невелика – $18\div 20$ кДж/моль. Поэтому образующиеся структуры недолговечны – легко размываются в результате теплового движения молекул и образуются вновь. То есть в жидкой воде формируются «мерцающие кластеры» с ближним порядком расположения молекул [2–4], размеры последних составляют несколько нанометров [5]. В этом случае процесс переноса заряда состоит из быстрого туннелирования протона вдоль водородной связи и медленной вращательной переориентации молекул, в результате которой должна сформироваться новая конфигурация, благоприятствующая следующему переносу [6]. Наряду с эстафетным механизмом переноса заряда известен механизм переноса Гротгуса. Его можно представить как одновременный сдвиг зарядов от одного конца цепочки пространственно структурированных молекул к другому. С точки зрения скорости переноса этот механизм более эффективен, поскольку заряд переносится на значительно большее расстояние и не требует затрат времени на пространственную перестройку молекул воды. Однако существование этого механизма вызывает сомнения, поскольку предполагает наличие дальнего порядка расположения молекул в жидкой фазе. Тем не менее его возможность не отвергается [7, 8]. В

настоящее время есть работы, в которых рассматривается существование кластеров $(\text{H}_2\text{O})_{48}\text{H}^+$ [9], кластеров размером до 250 нм [10] и супрамолекулярных комплексов размером до 100 мкм с упорядоченным расположением молекул воды [11]. Отмечается, что структуры обнаруживаются или имеют преимущественное право на существование вблизи поверхности жидкость-газ, что можно объяснить наличием некоторого избыточного запаса энергии.

Дальний порядок расположения молекул воды на поверхности газ-жидкость и перенос зарядов туннелированием должны сказаться на величине электропроводности поверхности и тонких слоев электролита. Действительно, в наших работах описано новое явление – аномально высокая скорость переноса ионов H^+ и OH^- в слоях электролита на границе с воздухом при электролизе воды [12]. Показано, что при электрохимической генерации H^+ и OH^- ионов в слое электролита глубиной 1 мм на границе с воздухом эффективная величина удельной электропроводности превышает объемную, измеренную мостовой схемой, в 1,5–2,5 раза. Предельная толщина слоя электролита, при которой проявляется повышенная электропроводность, составляет около 10 мм. Если прирост электропроводности определяется туннелированием заряда по упорядоченным структурам на поверхности воды, то повышение температуры должно привести к разрушению кластеров и снижению прироста электропроводности. Проведенные нами эксперименты подтвердили высказанные предположения: с ростом температур до 60–70°C прирост электропроводности не увеличивается, а уменьшается, и при температуре 4°C (наиболее правильная структура воды) удельная электропроводность, измеренная в ячейке глубиной 1 мм, возрастает примерно в 8 раз [13]. Величина прироста элект-

ропроводности зависит также от природы раствора [14]. Другой проверкой аномально высокой поверхностной электропроводности является уменьшение толщины слоя электролита и увеличение доли электричества, переносимого безактивационно по кластерам на поверхности. В данном сообщении исследуется влияние толщины слоя электролита на величину его электропроводности.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Электропроводность растворов измерялась, как в наших предыдущих работах [12–14], с использованием мостовой схемы на переменном и постоянном токе, по величине падения напряжения в слое электролита известной конфигурации при заданной токовой нагрузке. Плоская ячейка для измерения электропроводности в тонких слоях электролита описана в [12]. Источником постоянного тока служил потенциостат ПИ-50-1,1 в режиме гальваностата. Регистрация падения напряжения осуществлялась на самопишущем приборе Н307/1 или на компьютере, подключенном через мультиметр UT70В. Поскольку в плоской ячейке получить слои электролита толщиной менее 1 мм не удавалось – электролит собирался в каплю силами поверхностного натяжения, для уменьшения поверхностного натяжения к электролиту добавлялись поверхностно-активные вещества. В качестве электролита применялся раствор гидроксида натрия концентрацией 1,5 моль/л с добавкой ПАВ–ДС-10 концентрацией 20 г/л. Столь высокая концентрация ПАВ в электролите объяснялась необходимостью обеспечить существование тонких слоев электролита при проведении измерений.

Для измерения электропроводности в слоях толщиной 100 мкм и меньше нами использовались два типа ячеек с разными условиями формирования слоя электролита толщиной менее 100 мкм. Один из них представлял собой рамку, боковыми стенками которой являлись электроды из никелевой проволоки диаметром 200 мкм, торцевыми стенками – тонкие стержни из полипропилена (рис. 1а). Ширина ячеек составляла 2 см, длина – от 2 до 7 см. Слой электролита, стабилизированного ПАВ, формировался после погружения и извлечения рамки из электролита с ДС-10.

Во втором типе ячеек (рис. 1б) длина электродов достигала 25 см при межэлектродном расстоянии 2 см. По электродам перемещалась подвижная каретка из фторпласта. Электролит микродозатором подавался в щель между кареткой и элементом штатива 2. Пленка разной толщины образовывалась по мере отодвигания каретки.

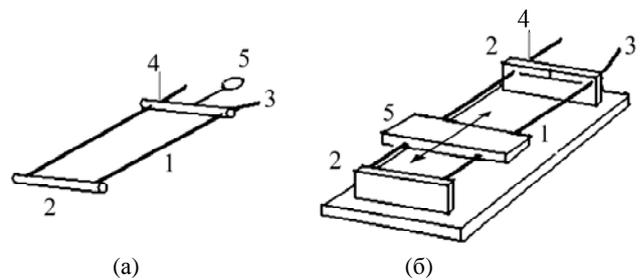


Рис. 1. Схема ячеек для исследования проводимости тонких пленок: (а) – ячейка-рамка; 1 – электроды; 2 – полипропиленовые стержни; 3 – токоподводы питания электродов; 4 – токоподвод для подключения хлорсеребряного электрода сравнения; 5 – петелька для подвешивания. (б) – ячейка с подвижной кареткой; 1 – электроды; 2 – элементы штатива для крепления электродов; 3 – токоподводы питания электродов; 4 – токоподвод для подключения хлорсеребряного электрода сравнения; 5 – подвижная каретка.

Электропроводность пленки электролита рассчитывалась по закону Ома. Для исключения поляризации электродов из измеряемой величины падения напряжения использовалась схема, приведенная на рис. 2. Напряжение измерялось между одним из рабочих электродов и хлорсеребряным электродом сравнения, который перемещался от точки измерения 1 к точке измерения 2. При постоянном токе и постоянной поляризации электродов такая схема позволяла оценивать только падение напряжения в электролите между электродами.

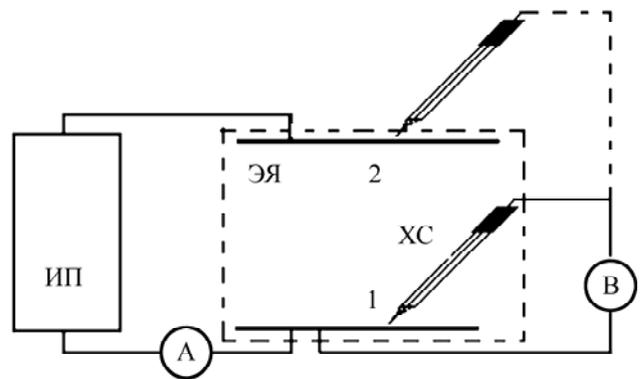


Рис. 2. Схема измерения падения напряжения в пленке электролита. ИП – схематичное обозначение источника постоянного тока; ЭЯ – электролитная ячейка (показана штрихом, поскольку не содержит корпуса как конструктивного элемента); ХС – хлорсеребряный электрод сравнения; 1, 2 – точки измерения падения напряжения в электролите.

Толщины слоев электролита, стабилизированных ПАВ, а именно черных пленок, мыльных пленок и пен, в зависимости от их структуры измеряют либо методами интерферометрии, либо быстрым замораживанием и последующим измерением толщины среза, либо по электропроводности или электрической емкости [15–17]. Толщину слоя электролита в нашем случае оценивали оптическим методом по количеству пиков интерференции по формуле (1) [18]:

$$\delta = \frac{\left(m\lambda + \frac{\lambda}{2}\right)}{2\sqrt{n^2 - \sin^2 \Theta}}, \quad (1)$$

где δ – толщина слоя; λ – длина волны света; m – количество пиков интерференции; n – показатель преломления; θ – угол падения света на слой электролита.

Показатель преломления определяется как

$$n = \frac{\sin \Theta}{\sin \Omega}, \quad (2)$$

где Ω – угол преломления света в тонком слое электролита.

По данным [19], показатель преломления при температуре 18°C для воды равен 1,3329, для длины волны света – 589,3 нм.

Схема установки для измерения приведена на рис. 3. В качестве источника когерентного излучения использовался лазер с длиной волны 630 нм. Измерения проводили в отраженном свете; чувствительным элементом служил фотоэлемент. Результаты измерений регистрировались компьютером, подключенным к цифровому потенциостату. Рамка располагалась вертикально. Угол падения луча на пленку в разных экспериментах составлял от 10 до 45°.

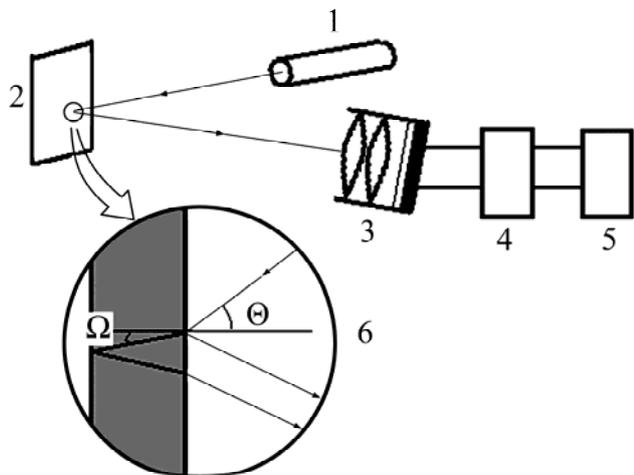


Рис. 3. Схема оптического измерения толщины пленок.

Все эксперименты проводились при температуре 18°C. Количество определений электропроводности для каждой толщины слоя составляло не меньше 5.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Определение толщины слоев электролита

Типичная интерферограмма, полученная на ячейке первого типа длиной 7 см с электродами диаметром 200 мкм, приведена на рис. 4. Как видно из рисунка, количество пиков составляет 11 (некоторых экспериментах – 9), что соответствует толщине слоя 2,3÷3,6 мкм.

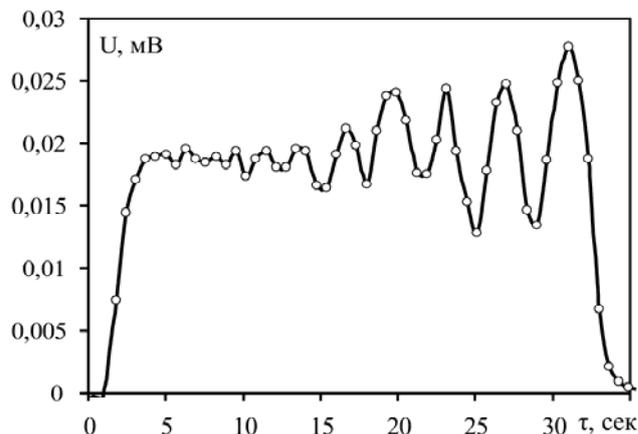


Рис. 4. Интерферограмма к определению толщины пленки на ячейке типа рамка.

По количеству пиков на интерферограмме и их частоте была построена зависимость изменения толщины слоя во времени (рис. 5). Тонкий слой электролита на вертикально ориентированной ячейке-рамке утоньшается за счет стекания и при достижении определенной минимальной толщины разрывается. Обратный отсчет времени существования слоя от точки разрыва (на 33-й секунде) позволяет с некоторым приближением также судить о толщине исследуемых слоев.

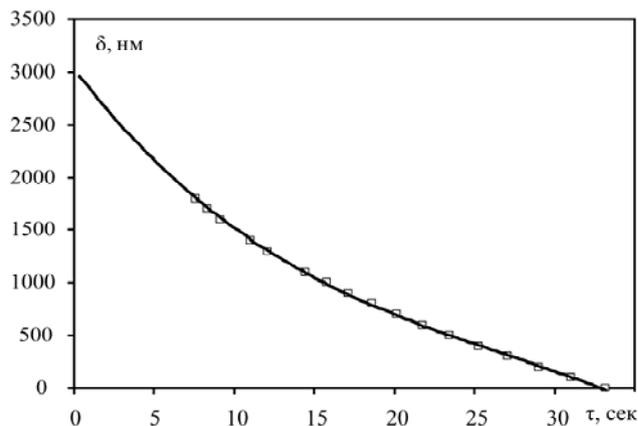


Рис. 5. Изменение толщины пленки электролита, стабилизированного ПАВ, во времени.

Ячейка с подвижной кареткой располагалась горизонтально, угол падения света был равен 30–45°. При длине слоя 1 см на интерферограмме насчитывалось от одного до трех пиков, а слой существовал около 10 с. Точно зарегистрировать количество пиков на интерферограмме оказалось затруднительным, поскольку при передвижении каретки в слое жидкости возникали интенсивные потоки, волны, которые искажали наблюдаемую картину. Время их успокоения примерно равнялось времени существования слоя. Для указанных условий рассчитанная по формуле (1) толщина составляла 380÷770 нм. Расчет толщины слоев по графику на рис. 5 для времени существования пленки 10 с дает примерно такую же величину. При растяжении пленки от 7 до 25 см

получить интерферограмму не удалось. В этих условиях слои электролита, стабилизированные ПАВ, существовали от 4 до 1,5 с. В данном случае их толщина определялась по рис. 5. Для указанного времени толщина слоя составляет от 150 до 50 нм.

2.2. Определение электропроводности

Измерение объемной электропроводности гидроксида натрия с добавкой ДС-10 с помощью мостовой схемы показало, что она уменьшилась с 19,8 до 17,4 Ом⁻¹м⁻¹. Это может быть связано с появлением в электролите неэлектропроводных мицелл ДС-10. Измерение электропроводности в плоской ячейке [12] показало, что в слое глубиной 1 мм она выше, чем в объеме электролита. Однако прирост эффективной величины удельной электропроводности вырос всего в 1,1 раза вместо 1,5 раза в электролите без ПАВ [12] (рис. 6, кривые 1 и 2). Скорее всего, уменьшение прироста электропроводности связано с тем, что молекулы ПАВ выходят на поверхность электролита и их полярные части частично разрушают упорядоченную структуру поверхностного слоя. Прирост измеряемой величины удельной электропроводности обусловлен тем, что перенос зарядов идет параллельно (по классическому механизму) и с гораздо большей скоростью вдоль поверхности раздела фаз. В итоге регистрируется некоторая усредненная величина электропроводности.

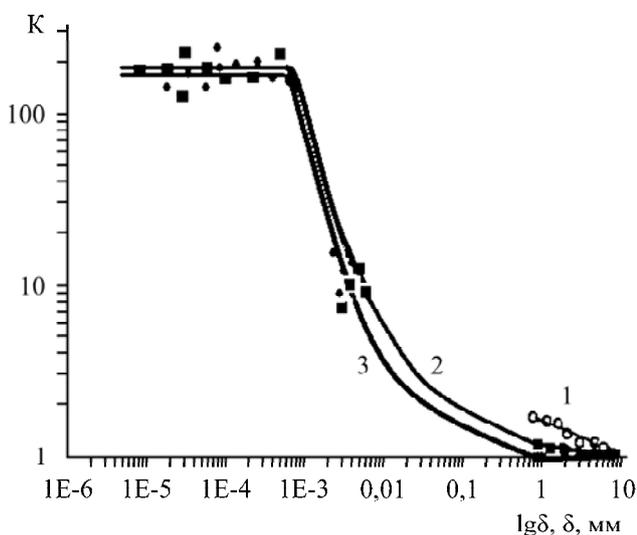


Рис. 6. Зависимость электропроводности от толщины слоя электролита: 1 – измерения при электролизе в слое электролита толщиной 1–10 мм без ПАВ [12]; 2 – измерения при электролизе в слое электролита с ПАВ; 3 – измерения мостовой схемой.

Расчет электропроводности по падению напряжения при электролизе в слое толщиной 2,3÷4,1 мкм на ячейке-рамке в разных экспериментах дал величину $\kappa_{\text{пов}} \sim 93 \div 150 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Измерение сопротивления на мостовой схеме показа-

ло соизмеримую величину $\kappa_{\text{пов}} \sim 110 \div 190 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Коэффициент увеличения электропроводности, определяемый как отношение электропроводности в тонком слое к электропроводности в объеме электролита:

$$K = \frac{\kappa_{\text{пов}}}{\kappa_{\text{об}}}, \quad (3)$$

составил примерно 6,4÷11. Эта величина близка к приведенной в [20], где для мыльных пленок зафиксировано увеличение электропроводности в 8 раз.

Полученные результаты достаточно неожиданны, поскольку в предыдущих экспериментах электропроводность, измеренная мостовой схемой, всегда соответствовала электропроводности в объеме электролита.

Зависимость коэффициента увеличения удельной электропроводности от толщины слоев электролита, полученных в разных экспериментах, показана на рис. 6. Поскольку измерения проводились в большом диапазоне величин, принята логарифмическая шкала.

Измерения на ячейке с подвижной кареткой с помощью мостовой схемы показали, что при длине слоя 1 см и толщине 380÷770 нм его сопротивление в разных экспериментах колебалось в пределах 770–860 Ом. Это означает, что удельная электропроводность слоя электролита составляет 373–4980 Ом⁻¹м⁻¹. Коэффициент увеличения электропроводности соответственно равен 194–245. Измерения в таком тонком слое электролита при электролизе показали, что для длины слоя 1÷7 см в ячейке с подвижной кареткой электропроводность составляет 2734–4540 Ом⁻¹м⁻¹, что достаточно близко к результатам, полученным на мостовой схеме.

Было также показано, что при отодвигании каретки от положения 1 см до 25 см сопротивление слоя электролита не изменялось, что свидетельствует о сохранении постоянной площади поперечного сечения последнего между электродами. Можно сказать, что толщина слоя электролита в ячейке с кареткой уменьшалась пропорционально длине ее растяжения.

Приведенные на рис. 6 кривые 2 и 3 свидетельствуют, что при уменьшении толщины слоя электролита от 10⁻² до 10⁻³ мм наблюдается резкое увеличение коэффициента прироста электропроводности; при дальнейшем уменьшении толщины слоя электропроводность остается примерно постоянной. Это позволяет предположить изменение условий переноса заряда в пленках толщиной менее микрометра. Если считать, что структура пленки соответствует трехслойной модели (ПАВ–электролит–ПАВ), а перенос заряда происходит по крокетному механизму, то рез-

кое увеличение электропроводности должно соответствовать увеличению структурированности слоя электролита между слоями ПАВ.

Подводя итог данным на рис. 6, можно отметить, что с уменьшением толщины слоя и увеличением доли поверхности в переносе зарядов коэффициент прироста удельной электропроводности действительно возрастает. Это указывает на аномально высокую электропроводность поверхности электролита на границе с воздухом. Можно также отметить некоторое противоречие в полученных результатах. С одной стороны, введение ПАВ в электролит с толщиной слоя до 1 мм приводит к уменьшению коэффициента прироста электропроводности при электролизе от 1,5 до 1,1. Измерения мостовой схемой прироста электропроводности в такой ячейке не показывают. С другой стороны, в слоях толщиной до одного микрона и менее и при электролизе, и с использованием мостовой схемы регистрируются аномально большие электропроводности. Однозначного объяснения наблюдаемому явлению у нас пока нет. В качестве предположения можно высказать следующую версию. В достаточно толстых слоях электролита с поверхностью, укрытой ПАВ, действуют факторы как увеличивающие степень структурирования молекул воды, так и разрушающие структуру. Структурирование приповерхностных слоев происходит за счет избыточной поверхностной энергии. Разрушают образующиеся кластеры тепловое движение и полярные группы ПАВ. В слоях толщиной менее 1 мкм за счет вязкости интенсивность теплового движения снижается и размеры структурированных цепочек, по которым осуществляется перенос зарядов, увеличиваются. В результате увеличивается электропроводность, регистрируемая мостовой схемой.

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Украины, договор № Ф3.25/079.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Справочник по электрохимии*. Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
2. Зацепина Г.Л. *Физические свойства и структура воды*. М.: Изд-во. МГУ, 1998. 185 с.
3. Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.С. *Основы физики воды*. Киев: Наук. думка, 1991. 661 с.
4. Chen B., Ivanov I., Klein M.L., Piranello M. Hydrogen Bonding in Water. *Phys Rev Lett*. 2003, **91**(21), 215503.
5. Эрдей-Груз Т. *Явления переноса в водных растворах*. М.: Мир, 1976. 595 с.
6. Антропов Л.И. *Теоретическая электрохимия*. М.: Высшая школа, 1975. 560 с.
7. Наберухин Ю.Н., Шуйский С.Н. Аномальная подвижность протона в водных системах и структура воды. *Журнал структурной химии*. 1970, **11**(2), 197–206.
8. Noam Agmon. The Grotthuss Mechanism. *Chemical Phys Lett*. 1995, **244**(5-6), 456–462.
9. Buch V., Milt A., et al. Water Surface is Acid. *Proceedings of National Academy of Sciences*. 2007, **104**, 7342.
10. Teschke O., de Souza E.F. Water Molecule Clusters Measurement at Water/Air Interface Using Atomic Force Microscopy. *Phys Chem Chem Phys*. 2005, **7**, 3856–3865.
11. Смирнов А.Н., Лапшин В.Б., Балышев А.В., Лебедев И.М., Сыроешкин А.В. Супранадмолекулярные комплексы воды. *Электронный журнал «Исследовано в России»*. 2004, С. 413–421. <http://zhurnal.ape.relam.ru/2004/038pdf>.
12. Нефедов В.Г., Зюбенко Т.О. Влияние поверхности раздела «газ–жидкость» на электропроводность раствора при электролизе воды. *Вестник ХПИ*. 2005, (15), 119–122.
13. Королячук Д.Г., Нефедов В.Г. Влияние температуры на электропроводность в тонких слоях электролита на границе с воздухом. *Вопросы химии и химической технологии*. 2012, (1), 171–175.
14. Нефедов В.Г., Бондарь Д.В. Оценка факторов, влияющих на аномалии электропроводности тонких слоев жидкости у поверхности воздух–электролит. *Вопросы химии и химической технологии*. 2007, (4), 121–126.
15. Кругляков П.М., Ексерова Д.Р. *Пены и пенные пленки*. М.: Химия, 1990. 432 с.
16. Дерягин Б.В. *Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок*. М.: Наука, 1986. 203 с.
17. Кругляков П.М., Ровин Ю.Г. *Физико-химия черных углеводородных пленок*. М.: Наука, 1976. 183 с.
18. Иродов И.Е. *Волновые процессы. Основные законы*. М.: Высшая школа, 1981. 523 с.
19. Кухлинг Х. *Справочник по физике*. М.: Мир, 1980. 520 с.
20. *Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин*. В 10-ти томах. Под ред Л.К. Мартенса. М.: Советская энциклопедия, 1933. Т. 10. 413 с.

Поступила 18.06.13

После доработки 12.09.13

Summary

Electroconductivity of 1.5 N sodium hydroxide layers stabilized by a surfactant was studied in terms of thickness. The electroconductivity of films was evaluated by two methods on DC and AC. The thickness was determined by interferometric methods. It was shown that at the decrease of the electrolyte thickness from 10 nm to 0.5 μm the electroconductivity increases by 150–200 times, while, further, at the decrease of thickness to 50 nm the electroconductivity remained approximately constant.

Keywords: water electrolysis, specific conductance, cluster structure of water.