

СВИНЦОВЫЙ ЭЛЕКТРОД

II. ЕМКОСТЬ ДВОЙНОГО СЛОЯ И ИЗМЕРЕНИЕ ИСТИННОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Б. Кабанов и Р. Юдкевич

При измерении перенапряжения на свинце¹ мы встретились с необходимостью выяснить величину истинной поверхности свинцового электрода.

Измерения емкости для определения истинной поверхности никеля, серебра и платины было впервые произведено Боуденом и Райдилом² осциллографическим методом.

Шлыгин и Фрумкин³ усовершенствовали этот метод. Они измеряли емкость платинированной платины при пропускании слабого тока; зарядка двойного слоя продолжалась часами. При таком методе осциллографическая запись уже не требуется, благодаря чему методика значительно упрощается и уточняется.

Емкость обычно измеряют в таких условиях, когда нет утечек в „конденсаторе“, т. е. когда всеми другими электродными процессами, кроме зарядки двойного слоя, как конденсатора, практически можно пренебречь. В методе Боудена и Райдила это достигается тем, что зарядку производят быстро, при большой плотности тока; в методе Шлыгина и Фрумкина — тем, что применяется электрод с большой поверхностью и из раствора удаляются неиндифферентные газы. Наконец, в методе Эршлера⁴ это достигается тем, что в его приборе находится чрезвычайно малое количество электролита (несколько кубических миллиметров), а следовательно, и ничтожное количество деполяризатора. Измерения кроме того производились в такой области потенциалов, где электрохимические процессы практически не идут, например, на платиновом электроде между кислородным и водородным потенциалом; для свинца в кислом растворе нельзя найти такой области потенциала, в которой скоростью разряда ионов водорода можно было бы полностью пренебречь при медленном зарядке поверхности¹).

Фольмер⁵ предложил при вычислении емкости из осциллографической кривой зарядки двойного слоя вводить поправку на одновременно происходящий разряд вследствие деполяризации (зависящей, главным образом, от выделения водорода). Для вычисления емкости этим способом надо сложить тангенсы углов наклона кривых поляризации (под током) и деполяризации (без тока) при одном и том же потенциале.

Армстронг и Батлер⁶ вывели уравнение, которое (в несколько преобразованном виде) можно использовать для определения емкости по спаданию потенциала электрода и по соответствующей потенциалу силе тока из уравнения Тафеля для перенапряжения водорода. Этот способ предполагает, однако, полное постоянство констант уравнения Тафеля в условиях, при которых измеряется спадание потенциала, что на практике обычно не имеет места. Так, использование данных, приведенных в цитированной работе, для вычисления емкости ртутного электрода, приводит к неверным и расходящимся результатам.

Для измерения емкости двойного слоя часто применяют метод переменного тока⁷. Однако этот метод экспериментально сложен и требует специальной аппаратуры (осциллограф или гальванометр переменного тока и т. п.).

Задавшись целью выработать для определения поверхности свинцовых электродов удобный и простой метод, мы решили использовать для измерения емкости двойного слоя метод постоянного тока. Однако, для того чтобы успеть сделать ряд отсчетов при пропускании постоянного тока в одном направлении, сила тока должна быть невелика; а при этом деполяризация электрода оказывается так велика, что поправки по Фольмеру оказываются больше, чем сама скорость зарядки.

Весьма просто и удобно оказалось определять емкость двойного слоя комбинированным способом — по скорости деполяризации, вводя поправку на скорость зарядки двойного слоя при той же силе тока, при которой производилась начальная поляризация.

¹) По крайней мере в той области потенциалов, где емкость практически не зависит от потенциала, см. ниже.

При таком способе измерения и расчета наиболее точные значения емкости получаются при одинаковой скорости заряжения и разряда двойного слоя.

Как известно⁸, адсорбция поверхностно-активных веществ сильно снижает емкость двойного слоя. Для отравления гладкой поверхности металла достаточно уже ничтожного количества органического вещества, тогда как для отравления металла с сильно развитой поверхностью требуется соответственно большее количество поверхностно-активного вещества. Эти факты надо учесть при интерпретации результатов применения метода емкости к измерению величины истинной поверхности. Вполне сравнимыми будут результаты, полученные в отсутствие органических веществ или при одинаковой конечной (т. е. после того, как адсорбция закончится) концентрации органического вещества. С другой стороны, метод измерения емкости (на одном и том же электроде) можно

использовать для определения адсорбируемости на металле растворенного органического вещества.

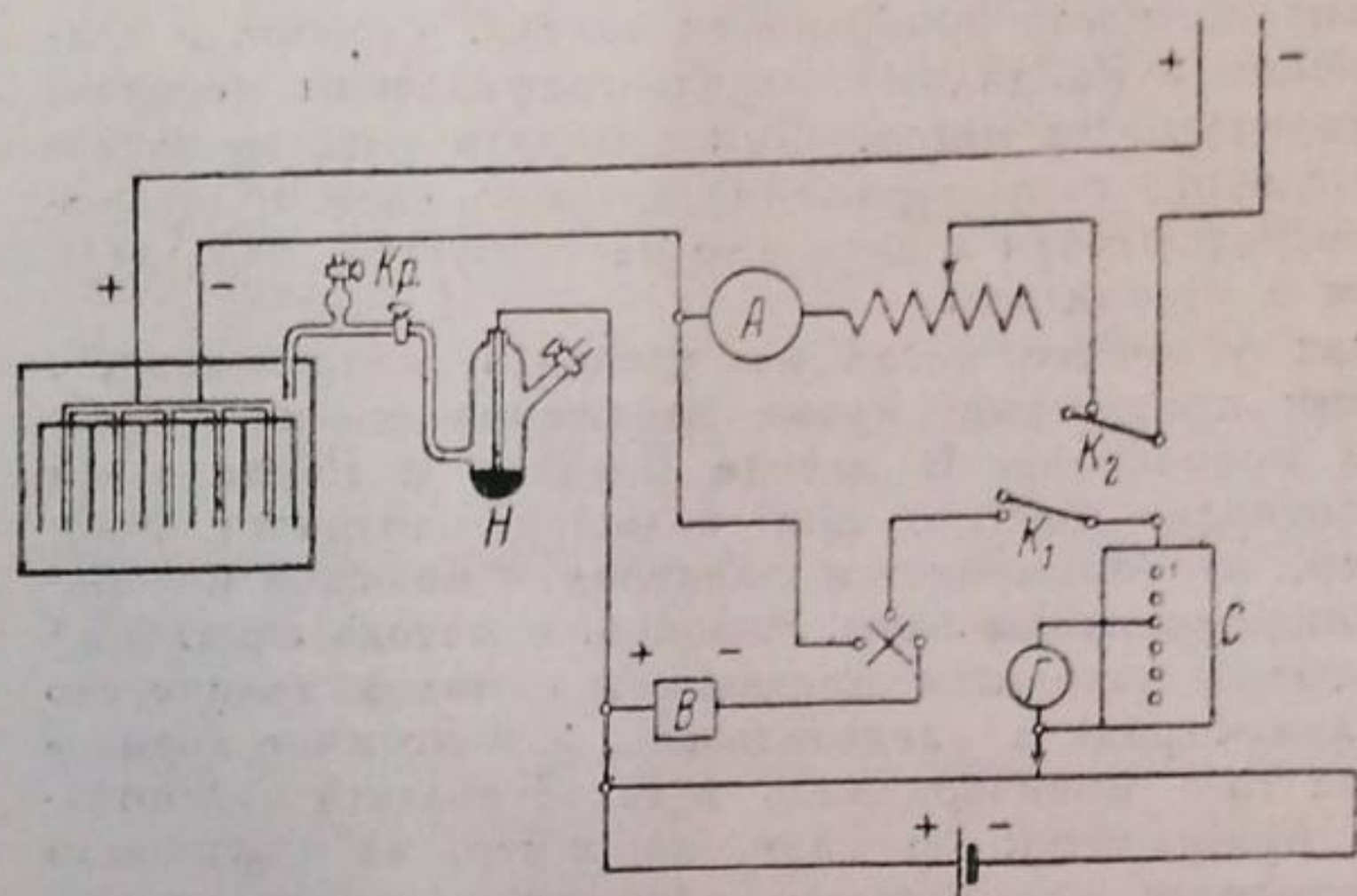


Рис. 1. Схема установки для измерения емкости двойного слоя свинцового электрода с губчатой поверхностью.

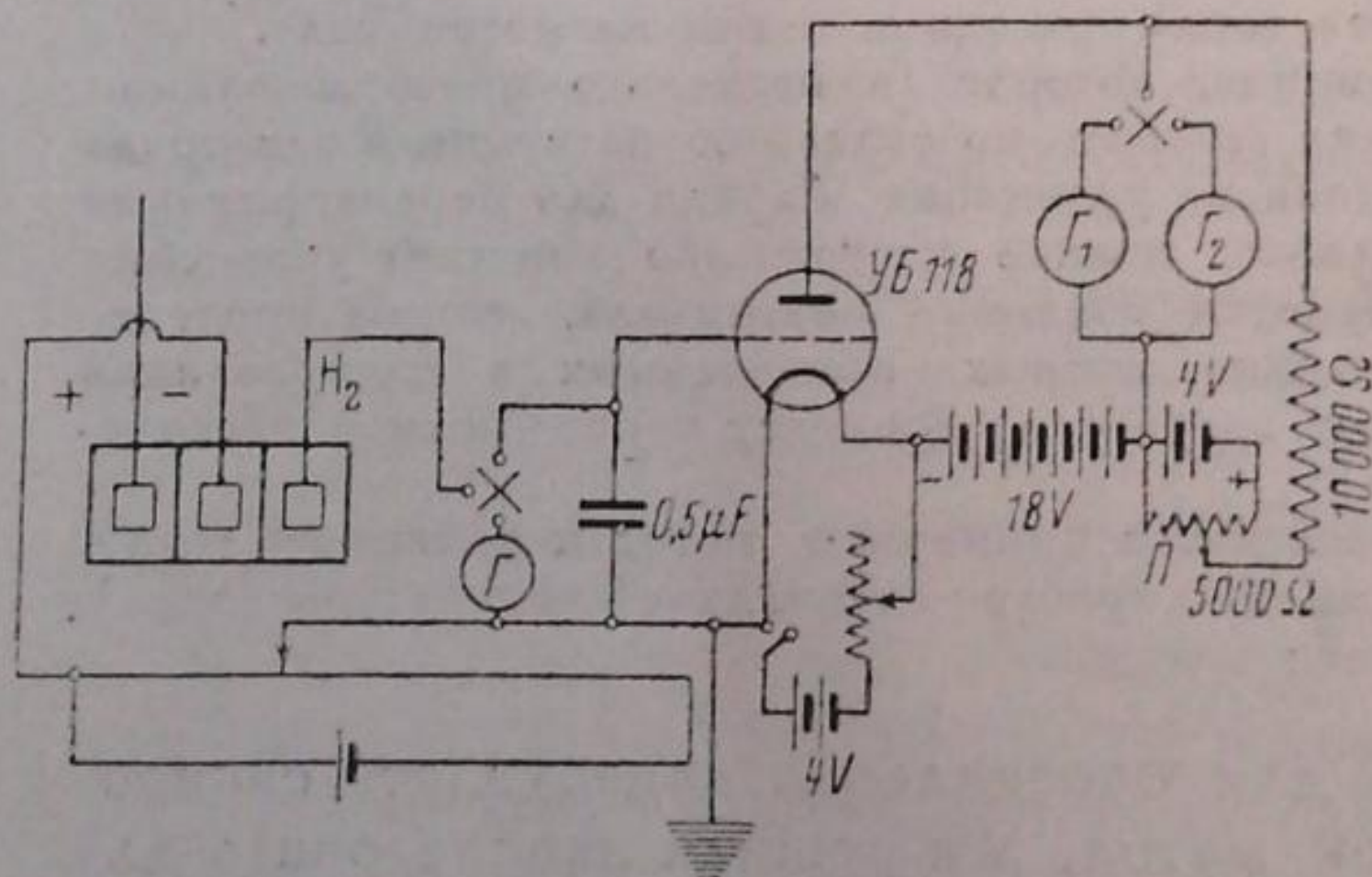


Рис. 2. Схема установки для измерения емкости двойного слоя гладкого электрода. G_1 — короткопериодный гальванометр чувствительности $5 \cdot 10^{-7}$ А/мм; G_2 — гальванометр чувствительности 10^{-5} А. При сеточном напряжении $= 0$ устанавливают гальванометры (сперва G_2 , затем G_1) на нуль, с помощью потенциометра Π . Чувствительность установки $4 \text{ мВ} - 1 \text{ мм}$ шкалы.

дельно гальванометру присоединялось значительное сопротивление. Это сопротивление подбиралось так, чтобы общее сопротивление магазина и цепи превращало гальванометр в вольтметр с определенной чувствительностью, обычно 10 делений соответствовало 0,05 В.

Методика

При измерении емкости двойного слоя поверхность металла должна быть вполне восстановлена, и кроме того деполаризация электрода не должна быть велика. Измерение емкости гладкого свинцового электрода мы производили в герметическом стеклянном приборе в атмосфере водорода, при соблюдении тех же условий, как при измерении перенапряжения водорода¹. Деполаризации приходилось избегать с несколько меньшей тщательностью, чем при измерении перенапряжения в области малых плотностей тока. Перед измерением емкости электрод подвергался в течение нескольких часов катодной поляризации при потенциале $-0,65$, $-0,70$ В против водородного электрода. Потенциал измерялся при помощи вспомогательного сернокислого ртутного или водородного электрода компенсационным методом, причем нуль-инструмент являлся вольтметром (рис. 1). При измерении электродов с малой емкостью двойного слоя, например, электродов с гладкой поверхностью, и в случае значительной деполаризации, в качестве нуль-инструмента употребляли короткопериодный гальванометр чувствительности $5 \cdot 10^{-7}$ А с одноламповым усилителем (рис. 2). В случае электродов с большой поверхностью применяли обыкновенный стрелочный гальванометр чувствительности 10^{-7} А (с нулем по середине шкалы). Последовательно и парал-

После измерения силы тока и потенциала электрода пускался в ход метроном (один удар в секунду), включалась компенсационная цепь ключом K_1 , и движок мостика сдвигался так, чтобы отклонение гальванометра равнялось 10 делениям. Затем размыкалась цепь ключом K_2 ; электрод деполяризовался, и потенциал его относительно вспомогательного электрода падал — стрелка гальванометра передвигалась к нулю, переходила через нуль и двигалась дальше. Через каждые 2 сек., т. е. на каждый второй удар метронома, производился отсчет показаний гальванометра. Более частые отсчеты затруднительны. Практически изменение потенциала между двумя отсчетами должно быть порядка 10 mV и не должно превышать 40 mV. Если даже при потенциале — 0,55 V против водородного электрода деполяризация так велика, что все 20 делений гальванометра пробегаются в 2—5 сек., то измерение будет не достаточно точно, надо принять меры, чтобы ослабить деполяризацию.

Обычно стрелка гальванометра пробегает 20 делений шкалы (0,1 V) за 15—20 сек. При этом инерция стрелки практически не сказывается, особенно в средней части кривой. Уменьшения инерционной ошибки можно достичь уменьшением чувствительности милливольтметра или применением упомянутого выше короткопериодного гальванометра.

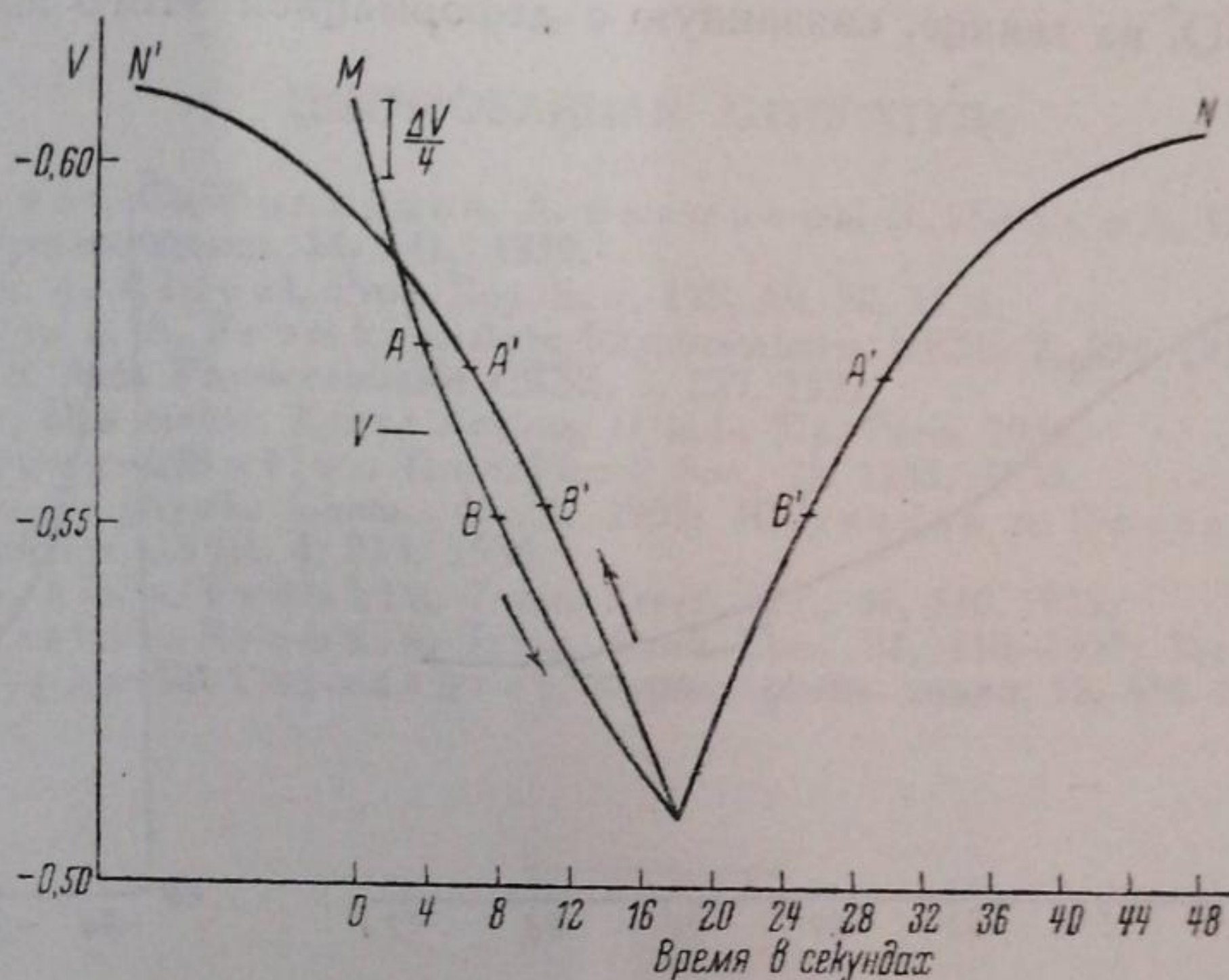


Рис. 3. Кривые разряда и заряжения двойного слоя. При потенциале — 0,564 V за 4 сек. потенциал спадает на 0,0235 V и под током повышается на 0,019 V; $\Delta V = 0,0425$. Сила тока заряжения $2,36 \cdot 10^{-6}$ A/cm². Емкость двойного слоя

$$C = \frac{4 \cdot 2,36 \cdot 10^{-6} \cdot 10^6}{0,0425} = 222 \mu F/cm^2.$$

Стрелка, начавшая движение с — 10 делений, перешла через нуль и приближается к +10 делениям. Здесь во время одного из ударов метронома производилось включение заряжающего тока (ключом K_2) и опять делались отсчеты через 2 сек., пока потенциал не достигал прежней величины. При нанесении зависимости потенциала электрода от времени на график получают характерные кривые M и N (рис. 3). Для удобства дальнейшего графического расчета и для экономии места можно кривую возрастания потенциала наносить по оси времени в обратном направлении (кривая N'). Расчет емкости производился следующим образом. К обеим кривым проводились касательные в точках, соответствующих одному и тому же потенциалу. Если изменение кривизны вдоль кривой не очень велико, то вместо касательных можно брать хорды. Практически измерялась по масштабу разность потенциалов между третьим и пятым отсчетами (точки AB кривой деполяризации — снижения потенциала). К этой величине ΔV_1 прибавлялось возрастание потенциала ΔV_2 за такой же промежуток времени (4 сек.) в той же области потенциалов (между точками $A'B'$ кривой заряжения). Сумма дает такую величину изменения потенциала ΔV при заряжении двойного слоя электрода силой тока D A/cm² в течение 4 сек., которая наблюдалась бы при отсутствии разряда ионов на электроде (деполяризации). Отсюда вычисляется емкость:

$$C = \frac{4D \cdot 1000}{\Delta V_1 + \Delta V_2} \mu F/cm^2,$$

где ΔV выражена в mV.

Из этого уравнения видно, что обе переменные, ΔV_1 — спадание потенциала и ΔV_2 — возрастание потенциала, а следовательно, обе кривые принципиально равноценны для определения емкости двойного слоя электрода.

Пределы чувствительности метода измерения емкости определяются точностью отсчетов показаний гальванометра и времени (приблизительно 5%).

Была измерена емкость гладкого свинцового электрода в интервале потенциалов от $-0,43$ до $-0,6$ V против водородного электрода, в 8 N серной кислоте. Полученные результаты представлены на кривой рис. 4. На том же рисунке для сравнения приведена кривая емкости ртутного электрода⁸. В случае свинца кривая поднимается более резко, чем в случае ртути. Кроме того подъем кривой у свинца происходит в области, повидимому, более близкой к потенциалу нулевого заряда поверхности, чем у ртути. Все это указывает на сравнительно сильную адсорбируемость иона SO_4^{2-} на свинце, связанную с деформацией этого иона.

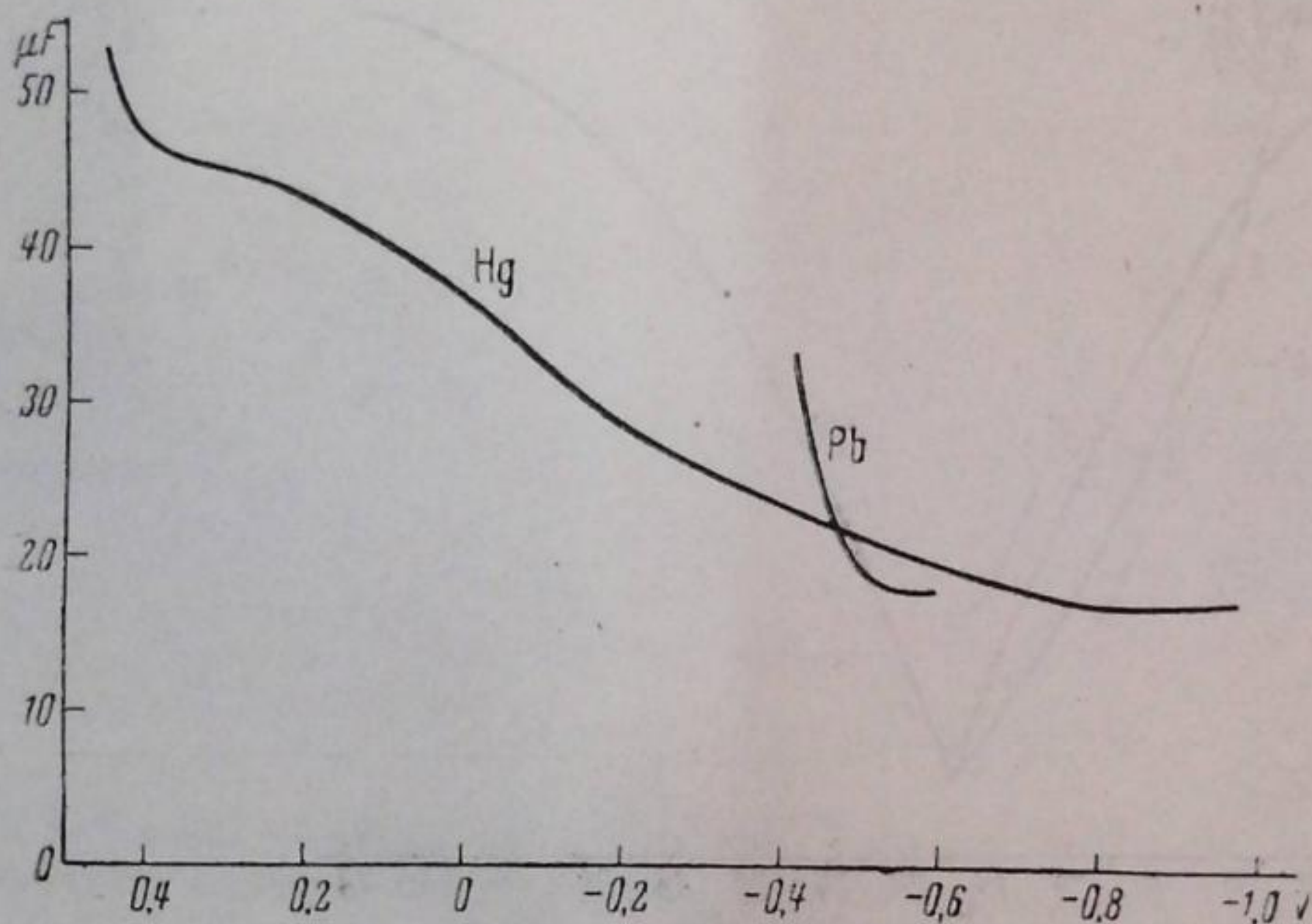


Рис. 4. Зависимость емкости двойного слоя от потенциала гладкого свинцового электрода в 1 N H_2SO_4 и ртутного электрода в 1 N Na_2SO_4 .

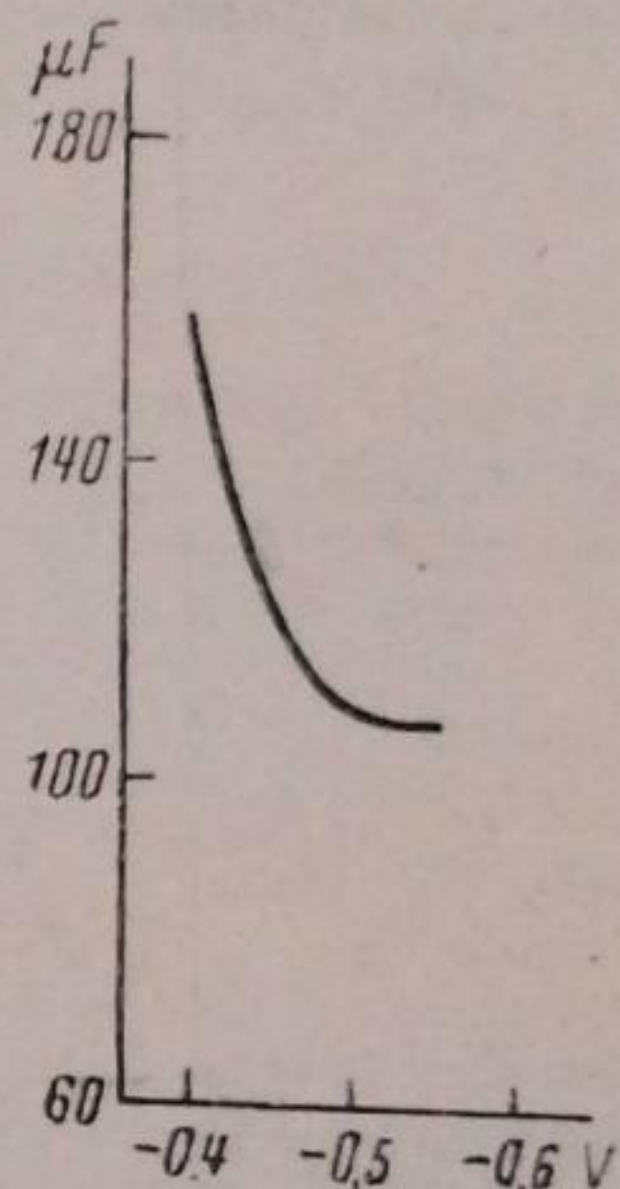


Рис. 5. Зависимость емкости двойного слоя свинцового электрода с губчатой поверхностью от потенциала.

Аналогичная по форме кривая емкости получается на свинцовых электродах с губчатой поверхностью (рис. 5). Сравнивая между собой кривые емкости (или емкость при одном и том же потенциале) гладкого свинца и данного свинцового электрода, можно определить величину истинной поверхности свинцового электрода. Отношение емкостей равно отношению поверхностей. Например, если на потенциале $-0,6$ V емкость одного электрода оказалась равной $18 \mu\text{F}$, а другого — $360 \mu\text{F}$, то отсюда следует, что поверхность второго электрода в 20 раз больше, чем первого.

Абсолютная величина емкости гладкого свинцового электрода в области минимума кривой емкости оказалась равной $18 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, т. е. такой же, как для ртути. Можно думать, что всякая чистая отрицательно заряженная металлическая поверхность независимо от природы металла имеет емкость того же порядка величины.

В присутствии поверхностно-активных органических веществ емкость двойного слоя поверхности свинцового электрода резко снижается, вполне аналогично тому, что было найдено на ртути⁹. Так, например, в 0,005 моль растворе β -нафтохинолина емкость электрода с губчатой поверхностью оказалась равной $320 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, тогда как в чистом растворе серной кислоты емкость равнялась $750 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Выводы

1. Разработан простой метод определения истинной величины поверхности свинцовых электродов посредством измерения емкости двойного слоя металла постоянным током.
 2. Найдена зависимость емкости свинцового электрода от потенциала.
 3. Обнаружено влияние органических веществ на емкость свинцового электрода.
- Выражаем благодарность А. Н. Фрумкину, выдвинувшему тему этой работы.

Москва

Физико-химический институт им. Карпова

Поступило в редакцию
4 ноября 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Кабанов, С. Филиппов, Л. Ванюкова, З. Иофа и А. Прокофьева Журнал физич. химии, **13**, 341, 1939.
2. Bowden a. Rideal, Proc. Roy. Soc., **120**, 59, 80, 1928.
3. A. Slygin a. A. Frumkin. Acta Physicochimica URSS, **3**, 791, 1935.
4. Ershler, Acta Physicochimica URSS, **7**, 327, 1937.
5. Volmer, Das elektr. Krist.; Act. sc. et ind., 373, Paris, 1934.
6. Armstrong a. Butler, Trans. Farad. Soc., **29**, 1261, 1933.
7. Krüger, Z. physik. Chem., **45**, 1, 1903; Борисова и Проскурнин, Acta Physicochimica USSR, **4**, 819, 1936.
8. Proskurnina a. Frumkin, Trans. Farad. Soc., **31**, 110, 1935.
9. Proskurnina a. Frumkin, Trans. Farad. Soc., **31**, 110, 1935; Ксенофонов Проскурнин и Городецкая, Журнал физич. химии, **12**, 410, 1938.