

В. И. МЕЛИК-ГАЙКАЗЯН и П. И. ДОЛИН

ИЗМЕРЕНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННОЙ ЕМКОСТИ ТОКАМИ ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ

Измерение поляризационной емкости переменным током является одним из методов изучения строения электрического двойного слоя и процессов, протекающих на поверхности электрода. Первые попытки прямого измерения этой величины были предприняты еще в конце прошлого века. Однако, несмотря на все старания исследователей, полученные из прямых измерений значения емкости двойного слоя были в несколько раз меньше значений, вычисленных из электрокапиллярных измерений и из измерений с капельным электродом [1]. Только в 1935 г. М. А. Проскурнину и А. Н. Фрумкин [2] удалось получить значения емкости, соответствующие теоретическим представлениям о строении двойного слоя. Тем самым была доказана принципиальная возможность экспериментального получения правильных значений этой величины и вскрыты причины неудач предыдущих исследований [3, 4, 5]. С этого момента стало возможным использование этого метода для изучения различных электрохимических явлений. В частности, он был применен для изучения двойного слоя в разбавленных растворах токами низкой частоты [6], для изучения действия поливалентных катионов на строение двойного слоя и знак заряда поверхности электрода [7], для изучения кинетики разряда H^+ ионов и ионизации H атомов на платиновом электроде [8] и т. д.

Методика измерения емкости двойного слоя с помощью переменного тока сводится к следующему. На испытуемый электрод, поляризуемый до желаемого потенциала от источника постоянного тока, накладывается переменный потенциал малой амплитуды. В результате этого электрод, находясь под потенциалом, являющимся алгебраической суммой этих потенциалов, все время попеременно заряжается и разряжается. Отношение тока заряжения или разряжения к величине амплитуды переменного потенциала дает дифференциальную емкость электрического двойного слоя при данном потенциале электрода. Это отношение определяется с помощью импедансного мостика путем сравнения емкости двойного слоя с магазином емкостей, включенным в одно из плеч мостика. Изменяя величину постоянной поляризации, можно получить кривую зависимости дифференциальной емкости от потенциала электрода. Изменяя частоту колебаний переменного потенциала и измеряя дифференциальную емкость, можно судить о скорости данного электродного процесса, вызывающего изменения в заряде поверхности или в строении двойного слоя. Постоянство значений дифференциальной емкости при возрастании частоты означает, что время, необходимое для установления равновесия при изменении потенциала электрода на величину, равную амплитуде переменного потенциала, меньше времени полупериода колебания. Понижение значений дифференциальной емкости с возрастанием частоты означает, что равновесие не успевает установиться за время, равное полупериоду колебания, и характеризует кинетику данного электродного процесса.

Однако применение различных частот для изучения кинетики электродных процессов долгое время давало непонятную зависимость измеряемой емкости от частоты, даже в случае, когда единственно возможным процессом на электроде было заряджение двойного слоя. Это приводило к различным неправильным предположениям о свойствах двойного слоя и времени его установления [9, 10].

Выяснить причину влияния частоты на значения емкости двойного слоя удалось Грему [11], который показал, что это влияние часто обусловлено конструктивными особенностями экспериментальных ячеек. В частности, к таким особенностям относится взаимное пространственное расположение электродов, которое должно быть таким, чтобы длины линий тока между электродами были бы по возможности одинаковыми. В случае, когда они сильно отличаются между собой, ток с ростом частоты и падением емкостного сопротивления двойного слоя будет проходить преимущественно по наиболее коротким линиям, причем чем выше частота, тем сильнее будет выражен этот эффект. При этом в измерениях постепенно перестают участвовать отдаленные участки рабочей поверхности испытуемого электрода, следствием чего является дисперсия значений дифференциальной емкости. Гремом была разработана методика, позволяющая проводить измерения емкости в интервале частот от 200 до 5000 гц. За пределами этого интервала точность измерений сильно падала.

В настоящей работе изложены методические усовершенствования измерительной схемы, позволившие нам расширить интервал частот от 20 до 200 000 гц, не снижая точности измерения (1%), и до 500 000 гц при некотором снижении точности. Расширение интервала частот диктуется тем обстоятельством, что многие процессы, протекающие на электроде, настолько быстры, что для изучения их кинетики требуется применение высоких частот. Применение низких частот необходимо для изучения тех же процессов в условиях, близких к равновесным. В частности, высокие частоты были использованы нами для определения верхнего предела времени установления нормального двойного слоя, причем в интервале частот от 20 до 500 000 гц не было замечено какого-либо различия в значениях емкости, что свидетельствует о том, что время установления двойного слоя менее одной миллионной секунды.

Измерения емкости двойного слоя проводились нами посредством мостика, изображенного на рис.1, где: T — специальный трансформатор, описание которого будет дано ниже, R_1 и R_2 — одинаковые сопротивления, изготовленные из тонкой манганиновой проволоки, R_3 — прецизионный курбельный магазин сопротивлений, C_3 — прецизионный слюдяной магазин емкостей, O — осциллограф с усилителем, обладающим большим коэффициентом усиления, употребляемый как нуль-инструмент, D_0 — дроссель с коэффициентом самоиндукции в 80 генри; G — гальванометр для измерения силы поляризующего тока.

Величины сопротивлений R_1 и R_2 подбирались близкими к импедансному сопротивлению противоположных плеч, что обеспечивало наибольшую чувствительность мостика; это особенно важно при высоких частотах, при которых емкостное сопротивление весьма мало. Конструктивно эти сопротивления располагались так, чтобы их индуктивности взаимно компенсировались и чтобы емкостная связь между ними была наименьшей.

В курбельном магазине сопротивлений R_3 все проводники, подключенные к данному курбелю, обладали одинаковой длиной, но различной площадью поперечного сечения. При установлении ручки курбеля на нуль одно сопротивление заменяется другим медным проводом той же длины и конфигурации, но с большим поперечным сечением. Таким образом, при

изменении сопротивления магазина от нуля до любой величины общая длина и расположение находящихся в нем включенных проводников остается все время постоянной. Такая конструкция магазина обеспечивала постоянную индуктивность, которую можно компенсировать катушкой самоиндукции L ($\sim 10^{-12}$ генри), включенной в смежное плечо мостика. Отсутствие катушки L влечет за собой искажение измеряемых величин емкости при высоких частотах иногда в несколько раз и может явиться причиной появления дисперсии значений емкости.

Дроссель D_0 служил для устранения возможности проникновения переменного тока в поляризационную часть схемы. В случае малых токов поляризации дроссель заменялся большим сопротивлением ($1 = 2 \text{ M}\Omega$) Каминского для уменьшения наводки.

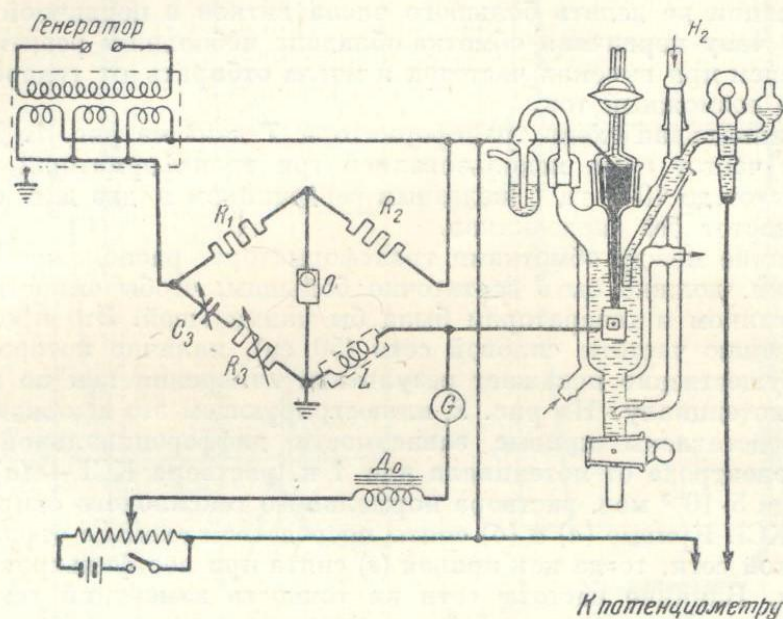


Рис. 1. Измерительная схема и экспериментальная ячейка (ячейка изготовлена стеклодувом Е. Д. Уваровым)

Для соединения использовались бронированные многожильные провода для уменьшения «скин-эффекта» и для уменьшения наводки посторонних электрических колебаний в измерительную схему. Из тех же соображений все приборы схемы тщательно экранировались, причем их расположение выбиралось так, чтобы соединительные провода были бы по возможности короче. Для стабильности работы схемы и для точности измерений весьма важно наличие хорошего заземления.

Принципиально методика измерения дифференциальной емкости, как уже отмечалось выше, сводится к попеременному заряду и разряду переменным током двойного слоя. При этом от генератора должен идти ток, достаточный для зарядки поверхности до заданного потенциала. С повышением частоты время зарядки уменьшается и, следовательно, сила заряжающего тока должна расти. Начиная с некоторой частоты, ток, даваемый генератором, становится недостаточным из-за большого внутреннего сопротивления генератора, и точность измерений сильно падает. Обычно таким пределом, смотря по величине измеряемой емкости и мощности генератора, является частота в 5 000—10 000 гц.

Эта трудность была преодолена нами применением понижающих трансформаторов с большим коэффициентом трансформации, устроенных так, чтобы использовать большое напряжение, которое может дать обычный генератор. Чтобы вторичная обмотка трансформатора могла бы дать достаточно большой ток при малом падении напряжения на ее концах, внутреннее сопротивление ее должно быть по возможности малым. С этой целью вторичная обмотка трансформатора была составлена из нескольких соединенных параллельно одинаковых секций с малым числом витков. Малое число витков обеспечивало малое реактивное сопротивление каждой секции при высоких частотах, а параллельное их соединение еще более уменьшало как активное, так и реактивное сопротивление вторичной цепи, сохраняя необходимое число ампервитков. Малое число витков в каждой из секций позволило при достаточно большом коэффициенте трансформации не делать большого числа витков в первичной обмотке, благодаря чему первичная обмотка обладала небольшим реактивным сопротивлением при высоких частотах и могла отбирать от генератора максимально возможный ток.

Принципиальная схема трансформатора T дана на рис. 1. Для всего интервала частот нами использовались три трансформатора: один для низких частот до 1000 гц с железным сердечником и два для средних и высоких частот без сердечников.

Расстояние между обмотками трансформатора, расположенными концентрически, должно быть достаточно большим, чтобы емкостная связь между мостиком и генератором была бы наименьшей. Это препятствует проникновению частоты силовой сети (50 гц), наличие которой в цепи мостика существенно искажает результаты измерения как по величине, так и по потенциалу. На рис. 2, иллюстрирующем это искажающее действие, представлены кривые зависимости дифференциальной емкости ртутного электрода от потенциала для 1 н. раствора KCl — (а) чистого, (б) и (в) для $5 \cdot 10^{-3}$ мол. раствора нормального гексилового спирта в 1 н. растворе KCl. Кривые (а) и (б) сняты посредством схемы с отфильтрованной частотой сети, тогда как кривая (в) снята при неотфильтрованной частоте сети. Влияние частоты сети на точность измерений тем больше, чем меньше величина измеряемой емкости и чем сильнее зависит ее величина от потенциала электрода. Применяемая для измерений амплитуда переменного потенциала должна быть минимальной для того, чтобы получаемые при измерениях значения дифференциальной емкости были по возможности менее усреднены по потенциалу. В наших измерениях амплитуда переменного потенциала не превышала 5 мВ.

Построенный мостик использовался нами для изучения кинетики процессов адсорбции поверхностно-активных веществ на ртутном электроде, имевшем форму капли, висящей на конце тонкого стеклянного капилляра. Размер капли определялся посредством горизонтального микроскопа. Вспомогательным электродом служил платиновый цилиндр. В качестве электрода сравнения использовался нормальный каломельный электрод. Общий вид ячейки представлен на рис. 1.

Применение в качестве испытуемого электрода маленькой висящей капли приводит к тому, что силовые линии тока не перераспределяются с возрастанием частоты и изменением соотношения между емкостным сопротивлением двойного слоя и омическим сопротивлением раствора, так как основное падение напряжения приходится на слой раствора, непосредственно прилегающие к поверхности капли, и небольшое различие в расстоянии между различными участками поверхности испытуемого и вспомогательного электродов не является существенным. Однако

в случае очень маленьких капель (диаметром $\sim 0,5$ мм) сказывается экранирующее действие капилляра, на котором висит капля. Кроме того, в измерениях емкости при низких частотах участвует часть поверхности ртути в капилляре из-за затекания раствора между стенками капилляра

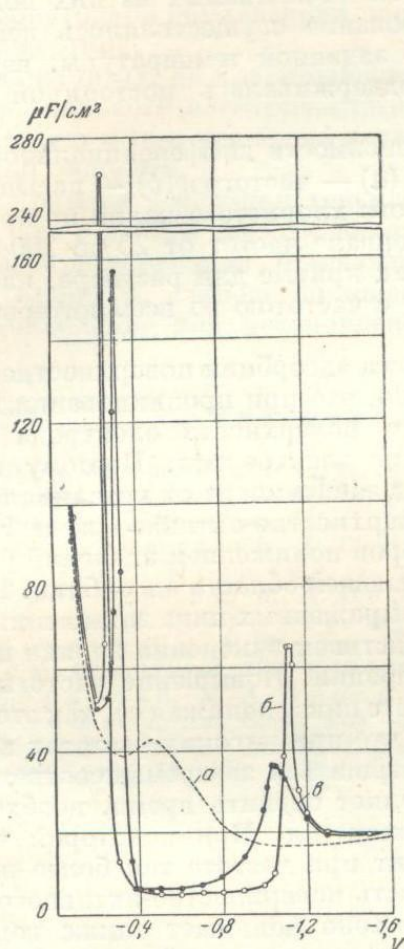


Рис. 2. Кривые зависимости дифференциальной емкости двойного слоя на ртутном электроде от потенциала, снятые при частоте в 20 гц:

1 — схема с фильтрующим трансформатором — (а) 1 н. раствор KCl и (б) $5 \cdot 10^{-3}$ мол. раствор гексилового спирта в 1 н. KCl; 2 — схема без фильтрующего трансформатора — (в) $5 \cdot 10^{-3}$ мол. раствор гексилового спирта в 1 н. KCl

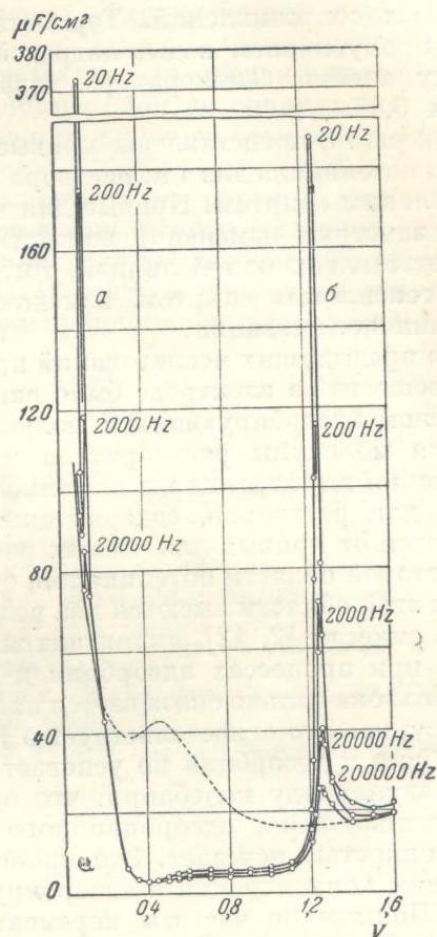


Рис. 3. (а) — дифференциальная емкость ртутного электрода в зависимости от потенциала при частотах от 20 до 200 000 гц в 1 н. растворе KCl; (б) — то же для раствора 1 н. KCl, насыщенного гексиловым спиртом

и ртутью. Если размер капли очень мал (0,5—0,7 мм в диаметре), то участие в измерениях этой дополнительной поверхности завышает значения емкости при низких частотах на несколько процентов. С повышением частоты этот эффект завышения значений емкости исчезает¹.

Применение капель диаметром 1,2 мм при внутреннем диаметре капилляра 0,2 мм и толщине его стенок $\sim 0,04$ мм позволило проводить

¹ На значение явления затекания было указано Б. В. Эршлером.

измерения в интервале частот от 20 до 500 000 гц без каких-либо заметных искажений.

Все опыты проводились нами при постоянной температуре (25°), так как колебания последней сильно влияют на величину измеряемых сопротивлений и приводят к неточности вычисляемых из них поляризационных сопротивлений. Термостатирование осуществлялось непрерывным пропусканием воды, нагретой до заданной температуры, через рубашку ячейки. Температура воды поддерживалась постоянной в пределах $0,1^\circ$.

На рис. 3 представлены кривые зависимости дифференциальной емкости от потенциала для 1 н. раствора KCl (а) — чистого и (б) — насыщенного гексиловым спиртом. Кривые для чистого хлористого калия не претерпевают заметных изменений во всем интервале частот от 20 до 200 000 гц и представлены одной линией, тогда как кривые для раствора, насыщенного гексиловым спиртом, изменяются с частотой во всем интервале изменения поляризации.

Из предыдущих исследований процесса адсорбции поверхностно-активных веществ на электроде было известно, что при проникновении в двойной слой адсорбирующихся молекул с поверхности электрода вытесняются молекулы растворителя и ионы электролита. Поэтому кривые изменения дифференциальной емкости в зависимости от потенциала электрода для растворов, содержащих поверхностно-активное вещество, отличаются от кривых для чистых растворов понижением значений емкости в некоторой области потенциалов, отвечающей области адсорбции. На границах этой области имеются два резко выраженных пика завышенных значений емкости [2, 12], являющихся следствием изменения заряда поверхности при процессах адсорбции и десорбции. Повышение частоты переменного тока сильно сказывается на высоте пика, понижая ее, как это видно из рисунка. Это свидетельствует о том, что при высоких частотах процесс адсорбции и десорбции не успевает завершиться за время, соответствующее полупериоду колебания, что позволяет оценить время, необходимое для установления адсорбционного равновесия. При некоторой частоте пик полностью исчезает. Это происходит при частоте тем более низкой, чем ниже концентрация и адсорбируемость поверхностно-активного вещества. Повышение частоты переменного тока понижает также величину дифференциальной емкости и в области поляризаций, где адсорбция не зависит от потенциала, по видимому, по причине замедленности проникновения ионов в слой адсорбированных на ртути молекул спирта. Опыты, проведенные при различных частотах с различными концентрациями амилового, гексилового и октилового спиртов, дали аналогичные результаты.

Значения емкости почти не зависят от частоты только в области поляризаций $-0,35$ — $-0,45$ В, где они достигают минимума (рис. 3). Появление такого минимума нами было обнаружено в насыщенных растворах гексилового и в особенности октилового спиртов в случае тщательно экранированной от посторонних наводок схемы. Причина возникновения этого минимума нами изучена еще недостаточно и в настоящей статье мы воздерживаемся от обсуждения этого явления. Оно приводится нами, также как и явление, иллюстрированное на рис. 2, только как пример, указывающий, насколько важна тщательная экранировка схемы.

ВЫВОДЫ

1. Собрана измерительная схема, позволившая провести измерения емкости и сопротивления в интервале частот от 20 до 200 000 гц с точностью порядка 1% и до 500 000 гц с несколько меньшей точностью.

В опубликованных до настоящего времени работах аналогичные измерения проводились с частотами, не превышающими 10 000 гц.

Надежные измерения при высоких частотах стали возможными благодаря применению специальных понижающих и фильтрующих трансформаторов и благодаря компенсации паразитных индуктивностей, имеющих-
ся в цепи мостика.

2. При частотах, не превышающих 500 000 гц, дисперсия в значениях емкости нормального электрического двойного слоя не обнаружена. Это свидетельствует о том, что время установления двойного слоя менее одной миллионной секунды.

3. На примере адсорбции гексилового спирта на ртутном электроде показано, что с ростом частоты высота пика завышенных значений емкости в области поляризаций, отвечающей кинетике неравновесного адсорбционного процесса, сильно понижается. Последнее позволяет оценить время, необходимое для установления адсорбционного равновесия.

Л и т е р а т у р а

1. А. Н. Фрумкин. *Ergeb. exakt. Naturw.* **7**, 235, 1928.
2. М. А. Проскурнин, А. Н. Фрумкин. *Trans. Faraday Soc.* **31**, 110, 1935.
3. Krüger. *Z. physik. Chem.* **45**, 1, 1903.
4. Krüger, Krumreich. *Z. Elektrochem.* **19**, 620, 1913.
5. Erdey-Gruz, Kromrey. *Z. physik. Chem. A.*, **157**, 213, 1931.
6. М. А. Проскурнин, М. А. Ворсина. *ДАН СССР* **24**, 915, 1939.
7. П. И. Долин, Б. В. Эршлер. *Журн. физ. хим.* **14**, 886, 1940.
8. М. А. Ворсина, А. Н. Фрумкин. *Журн. физ. хим.* **17**, 295, 1943.
9. N. Thon. *Compt. rend.* **198**, 1219 (1934); **200**, 54, 1935.
10. Т. И. Борисова, М. А. Проскурнин. *Журн. физ. хим.* **14**, 368, 1940.
11. D. Grahame. *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 301, 1946.
12. А. Ксенофонов, М. А. Проскурнин, А. В. Городецкая. *Журн. физ. хим.* **12**, 403, 1938.