

УДК 541.3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. ЕЛКИН, В. Н. АЛЕКСЕЕВ, Л. Л. КНОЦ, Д. И. ЛЕЙКИС

**ИЗМЕРЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА НУЛЕВОГО ЗАРЯДА
ДВУХЧАСТОТНЫМ МЕТОДОМ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 20 I 1971)

Настоящее сообщение — результат исследования возможностей применения нелинейных переменноточковых методов для изучения электрохимических систем с «нелинейной» емкостью. Как показал Баркер (1), наличие зависимости дифференциальной емкости от потенциала приводит к сдвигу заряда поверхности электрода под влиянием переменного тока, пропускаемого через ячейку (при постоянном среднем потенциале электрода):

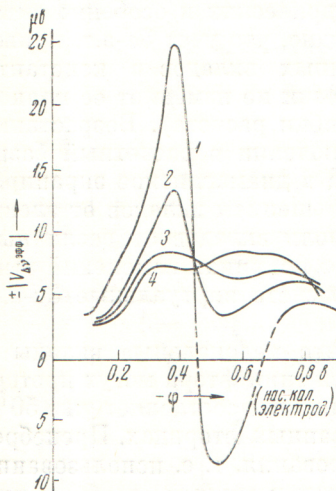


Рис. 1. Кривые зависимости эффективного напряжения разностной частоты от потенциала при различных концентрациях Na_2SO_4 при частоте 500 кГц: 1 — 0,03 N; 2 — 0,1; 3 — 0,3; 4 — 1 N

$$\Delta q = \frac{V^2}{4} C'_\phi, \quad (1)$$

где V — амплитуда переменного напряжения на двойном слое, C'_ϕ — производная дифференциальной емкости двойного слоя по потенциалу при заданном среднем потенциале электрода.

Для изучения систем с «нелинейной» емкостью на электродах с достаточно хорошей поляризуемостью, когда можно пренебречь влиянием электродных реакций, нами использовался двухчастотный метод с контролируемым потенциалом (2). Принцип этого метода заключается в том, что через электрохимическую ячейку пропускаются два синусоидальных тока одинаковой амплитуды с разными, но близкими по величине частотами ν_1 и ν_2 (3). При этом на исследуемый электрод с помощью потенциостата накладывается постоянный во времени или изменяющийся по заданному закону потенциал ϕ . При этих условиях регистрируется зависимость амплитуды $V_{\Delta\nu}$ гармонической составляющей напряжения разностной частоты $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2$ от потенциала. Стабилизация токов высокой частоты обеспечивалась малой величиной емкости балластных конденсаторов ($C_6 = 25 \div 50$ пикофарад), включаемых между генераторами напряжения и ячейкой.

Тогда значение амплитуды напряжения $V_{\Delta\nu}$ разностной частоты, измеренного на зажимах ячейки, равняется:

$$V_{\Delta\nu} = \frac{V_r^2 C_6^2}{2} \left| \frac{C'_\phi}{C^3} \right|, \quad (2)$$

где V_r — амплитуда напряжений, измеренных на выходе каждого генератора напряжения высокой частоты при условии равенства значений этих напряжений, C_6 — значение емкости балластных конденсаторов, C и C'_ϕ —

дифференциальная емкость электрода и ее производная по потенциалу.

Если схему замещения двойного слоя принять состоящей из двух последовательных емкостных нелинейных элементов, то выражение для амплитуды напряжения разностной частоты принимает вид

$$V_{\Delta\nu} = \frac{V_r^2 C_0^2}{2} \left| \frac{C_1'}{C_1^3} + \frac{C_2'}{C_2^3} \right|. \quad (3)$$

Очевидно, что для простой модели двойного слоя в виде двух последовательно соединенных конденсаторов значения C_1, C_2, C_1', C_2'' можно интерпретировать как дифференциальные емкости диффузной и плотной частей двойного слоя и их производные по потенциалу.

Если использовать допущения Грэма (⁴) о том, что емкость плотного слоя зависит только от заряда поверхности электрода и не зависит от концентрации электролита и что значение потенциала, при котором производная емкости диффузного слоя по потенциалу равна нулю, не зависит от концентрации электролита, то в соответствии с уравнением (3) кривые $V_{\Delta\nu} - \varphi$ при различных концентрациях электролита должны пересечься в одной точке.

Для экспериментальной проверки изложенного были проведены измерения напряжения разностной частоты ($\Delta\nu = 1$ кгц) на ртутном электроде в растворах 1*N*, 0,3*N*, 0,1*N*, 0,03*N* Na₂SO₄ при частотах 50, 100, 200, 500 кгц, 1, 2 Мгц.

В качестве примера на рис. 1 приведены кривые зависимости эффективного напряжения разностной частоты от потенциала при различных концентрациях электролита при частоте 500 кгц.

Форма полученных кривых соответствует уравнению (3). Кривые, отвечающие концентрациям 0,03*N*, 0,1*N*, 0,3*N* Na₂SO₄, пересекли кривую, отвечающую концентрации 1*N* Na₂SO₄ при потенциалах -0,440; -0,450; -0,470 в соответственно (по насыщенному каломельному электроду сравнения). Эффект смещения точки пересечения, по нашему мнению, связан с несимметричностью валентного типа электролита (⁵).

Следует подчеркнуть, что импедансные измерения потенциала нулевого заряда электрода путем определения положения минимума на $C - \varphi$ кривой возможны лишь в весьма разбавленных растворах электролита при сравнительно низких частотах (порядка сотен герц), в то время как измерение потенциала нулевого заряда путем определения положения точки пересечения кривых $V_{\Delta\nu} - \varphi$ возможно при значительно больших концентрациях ($> 0,1N$) и при более высоких частотах (> 50 кгц).

Авторы выражают благодарность акад. А. Н. Фрумкину, Б. М. Графовой, В. С. Крылову и Б. Б. Дамаскину за полезные обсуждения результатов работы, а также Л. Г. Ложкиной, Е. А. Соломатину, С. С. Топилину, В. Ф. Могиленко и А. Ф. Викуловой за всестороннюю помощь в процессе работы.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
20 I 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. C. Barker, Transactions of the Symposium on Electrode Processes, Philadelphia, 1959. ² Б. И. Хайкин, В. Г. Левич и др., Авт. свид. № 269554, 1970; Бюлл. изобр., № 15 (1970). ³ В. Г. Левич, Б. И. Хайкин, Б. М. Графов, ДАН, 153, № 6, 1374 (1963). ⁴ D. C. Grahame, Chem. Rev., 41, 441 (1947). ⁵ Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, ЖФХ, 36, 1483 (1962).