

交流示波极谱法中 i_f-E 曲线的研究

VIII. “电极/溶液”界面动态双电层微分电容的快速测量

沈雪明* 陈洪洲 高 鸿

(南京大学化学系, 南京, 210008)

“电极/溶液”界面动态双电层微分电容是电极过程动力学中一个重要的物理量。但其测量方法, 多数仍停留在对逐一测定的数据点进行作图分析上。本文以 i_f-E 曲线上电流峰的理论公式为基础, 提出了一个快速测量“电极/溶液”界面动态双电层微分电容的新方法。

关键词: 交流示波极谱法, i_f-E 曲线, 动态双电层微分电容。

“电极/溶液”界面动态双电层微分电容指在“电极/溶液”界面上有 Faraday 过程存在下的双电层微分电容。它是电极过程动力学中一个重要的物理量。电化学研究表明: 当发生电极反应时, “电极/溶液”界面上 Faraday 与非 Faraday (包括双电层充电和吸附) 两种过程同时存在。关于这两种过程耦合与分离的研究, 由来已久^[1-3], 并始终受到电化学家的重视。通过“电极/溶液”界面动态双电层微分电容的测量, 可以揭示“电极/溶液”界面上 Faraday 过程与非 Faraday 过程的相互影响。

与静态双电层微分电容的测量相比, 由于“电极/溶液”界面上存在 Faraday 过程的干扰, 动态双电层微分电容的测量, 就显得十分困难。迄今为止, 多数的测量方法仍停留在对逐一测定的数据点进行作图分析上^[4-9]。相敏交流极谱法, 是后来提出的^[10]。该方法在测量速度方面, 较之逐点测量的方法, 有显著的改进, 但是它对测量仪器有较高的要求, 必须使用性能良好的相敏检波器。

本文在交流示波极谱法中 i_f-E 曲线理论公式研究的基础上, 提出了一种快速测量“电极/溶液”界面动态双电层微分电容的新方法。

原 理

在交流示波极谱中, 由于实验控制的电极电流 i 同时用于去极剂在电极上的电解 (Faraday) 过程和对电极双电层电容的充电 (非 Faraday) 过程, 因而有关系:

$$i(E) = \Delta i_f + C_d(E) \frac{dE}{dt} \quad (1)$$

对于 Faraday 过程



Δi_f 可以用统一的公式来表示:

$$\Delta i_f = i(E) / (1 + E) \quad (3)$$

式(3)中, E 的意义, 见前文^[11,12].

将式(3)代入式(1)中, 得:

当式(2)为可逆($k_s > 1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$)时,

$$C_d(E) = \frac{i(E)}{\frac{dE}{dt}(E)} - \frac{n^2 F^2}{RT} \cdot \frac{p}{(1+p)^2} \sqrt{D_{M^{n+}}} c_{M^{n+}}^* \frac{1}{\sqrt{2\omega}} \quad (4)$$

其中
$$p = \exp \left[\frac{nE}{RT} (E - E_{1/2}) \right]$$

当式(2)为准可逆($1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} > k_s > 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$)时,

$$C_d(E) = \frac{i(E)}{\frac{dE}{dt}(E)} - \frac{n^2 F^2}{RT} \frac{p}{(1+p)^2} \sqrt{D_{M^{n+}}} c_{M^{n+}}^* H \frac{2}{1+G^2} \frac{1}{\sqrt{2\omega}} \quad (5)$$

其中
$$H = 1 + \frac{(\alpha e^{-\eta} - \beta) \sqrt{D} \psi_0}{k_s e^{-\alpha \eta}}$$

$$D = D_O^0 D_R^0 \quad \eta = \frac{nE}{RT} (E - E_{1/2}) \quad \psi_0 = \frac{i'}{nF \sqrt{D_O} c_O^*}$$

$$G = \frac{\sqrt{2\omega}}{\lambda} + 1 \quad \lambda = \frac{k_s}{\sqrt{D}} (e^{-\alpha \eta} + e^{\beta \eta})$$

当式(2)为不可逆($k_s < 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$)时,

$$C_d(E) = \frac{i(E)}{\frac{dE}{dt}(E)} - \frac{n^2 F^2}{RT} \frac{p}{(1+p)^2} \sqrt{D_{M^{n+}}} c_{M^{n+}}^* H' \frac{2}{1+G'^2} \frac{1}{\sqrt{2\omega}} \quad (6)$$

其中
$$H' = 1 + \frac{\alpha e^{-\eta} \sqrt{D}}{k_s e^{-\alpha \eta}} \psi_0$$

$$G' = \frac{\sqrt{2\omega}}{\lambda'} + 1 \quad \lambda' = \frac{k_s}{\sqrt{D}} e^{-\alpha \eta}$$

因此, 测定有 Faraday 过程存在下的 $i-E$ 和 $dE/dt-E$ 曲线, 并根据该 Faraday 过程的可逆性, 结合式(4)~(6), 就可以测量“电极/溶液”界面动态双电层微分电容。

实 验

实验所使用的仪器装置, 是自行研制的微计算机电化学数据采集系统^[13]. 在该系统上, 进行“电极/溶液”界面动态双电层微分电容测量的计算机程序流程图见图1. 表1中列出了在程序运行过程中所需输入的 Tl^+ 、 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 离子的极谱扩散系数和动力学常数。

为了确保测量结果的准确度, 实验条件应严格按照经典的双电层微分电容的测量方法来控制。

由于测量受到 A/D 转换器采样过程动态误差的影响, 实验中还采取了以下措施:

1. 对 $i-t$ 、 $E-t$ 和 $dE/dt-t$ 通道进行连续 n 次的巡回采样, 将这 n 次采样的结果求平均后, 再来计算“电极/溶液”界面动态双电层微分电容曲线, 这样就可以滤除由 A/D 转换器采样过程的动态误差所带来的干扰。

2. 适当降低施加于电解池中工作电极上的交流电流的幅度, 以减少施加的电流用于支持电解质阳离子(K^+ 离子) 和汞电极本身的氧化还原过程的无益消耗, 就可以增加所要研究电

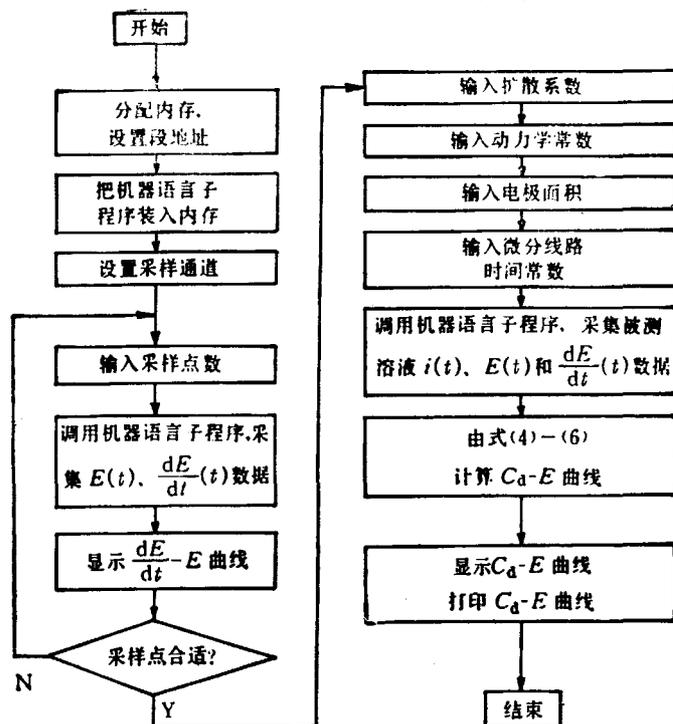


图1 测量“电极/溶液”界面动态双电层微分电容计算机程序流程图

位区间上的采样点数, 从而提高“电极/溶液”界面动态双电层微分电容曲线的分辨率.

表1 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KCl}$ 中离子的扩散系数^[14-17]和动力学常数^[15-19]

M^{n+}	$D_{M^{n+}}$ ($10^{-6}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	D_M ($10^{-5}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	α	k_s ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)
Tl^+	15.7	1.05	0.9	0.15
Cd^{2+}	7.9	1.51	0.78	2.9
Zn^{2+}	7.9	1.68	0.3	0.004

结果与讨论

三个典型体系的测量结果示于图2—4中. 它们分别是在“ $\text{Hg/KCl}(1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$ ”界面上, 有 Faraday 过程(2)(其中 M^{n+} 分别为 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Tl^+)存在下的动态双电层微分电容曲线. 这些曲线与用交流阻抗法^[6,7]和相敏交流极谱法^[10]测量的结果相一致.

图2和3表明: 当去极剂在“电极/溶液”界面上只发生 Faraday 过程, 而不发生非 Faraday 吸附过程时, 动态双电层微分电容与静态双电层微分电容基本相同. 这就为扣除交流示波极谱中双电层充电电流, 建立 \dot{v}_r-E 曲线交流示波极谱法, 提供了理论依据.

由于 Tl^+ 在“ Hg/KCl ”界面上不仅发生 Faraday 过程, 而且还发生非 Faraday 吸附过程, 此时动态双电层微分电容与静态双电层微分电容之间出现差异, 这种差异可全部归咎于 Tl^+ 在“ Hg/KCl ”界面上的非 Faraday 吸附. 图4表明: 当 Tl^+ 的浓度减小时, 动态与静态双电层微分电容之间的差异亦减小. 因此, 可在 Tl^+ 的浓度不很大时, 对其进行定量分析.

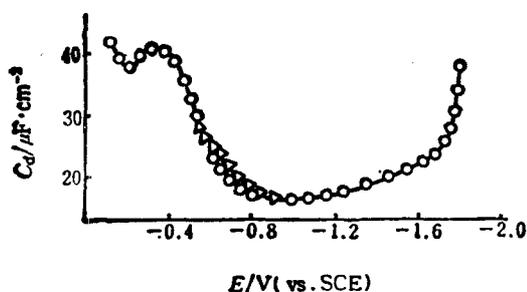


图2 “电极/溶液”界面双电层微分电容曲线

- △ 1 mol·L⁻¹KCl-5.0×10⁻⁵ mol·L⁻¹Cd²⁺;
○ 1 mol·L⁻¹KCl; 25°C

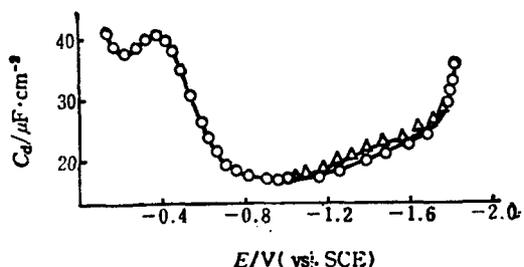


图3 “电极/溶液”界面双电层微分电容曲线

- △ 1 mol·L⁻¹KCl-5.0×10⁻⁵ mol·L⁻¹Zn²⁺;
○ 1 mol·L⁻¹KCl; 25°C

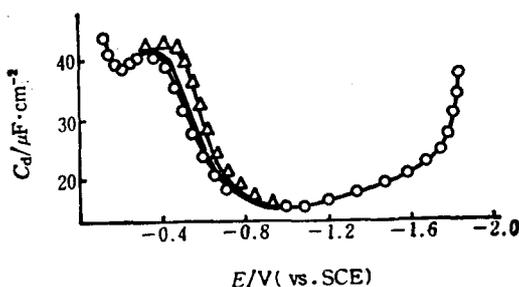


图4 “电极/溶液”界面双电层微分电容曲线

- △ 1 mol·L⁻¹KCl-4.2×10⁻⁵ mol·L⁻¹Tl⁺;
— 1 mol·L⁻¹KCl-9.0×10⁻⁶ mol·L⁻¹Tl⁺;
○ 1 mol·L⁻¹KCl; 25°C

由于微计算机电化学数据采集系统可对实验数据进行实时采集和处理,因此,新方法就显得十分快速和方便,整个测量过程只需几分钟,这是逐点测量方法所无法比拟的。此外,与相敏交流极谱法相比,本方法还避免了对测量仪器的特殊要求。

“电极/溶液”界面动态双电层微分电容的准确测量,从另一个侧面验证前文^[11,12]对 $\partial C_d/\partial E$ 曲线理论公式推导的正确性。

参 考 文 献

- [1] Randles, J. E. B.; Somerton, K. W., *Trans. Faraday Soc.*, **1952**, *48*, 937; 951.
- [2] Delahay, P., *J. Phys. Chem.*, **1966**, *70*, 2067; 2086; 2373.
- [3] Reinmuth, W. H., *Anal. Chem.*, **1968**, *40*, 185R.
- [4] McMullen, J. J.; Hackerman, N., *J. Electrochem. Soc.*, **1959**, *106*, 341.
- [5] Cahan, B. D.; Ruetschi, P., *J. Electrochem. Soc.*, **1959**, *106*, 543.
- [6] Sluyters-Rehbach, M.; Sluyters, J. H., *Rec. Trav. Chim.*, **1963**, *82*, 525; 535.
- [7] Sluyters-Rehbach, M.; Timmer, B.; Sluyters, J. H., *Rev. Trav. Chim.*, **1963**, *82*, 553.
- [8] De Levie, R., *Electrochim. Acta*, **1965**, *10*, 395.
- [9] Butler, J. N.; Meehan, M. L., *J. Phys. Chem.*, **1965**, *69*, 4051.
- [10] Retajczyk, T. F.; Roe, D. K., *J. Electroanal. Chem.*, **1968**, *16*, 21.
- [11] 沈雪明,陈洪渊,高 鸿,高等学校化学学报, **1991**, *12*, 882.
- [12] Shen, Xue-Ming; Chen, Hong-Yuan; Gao, Hong, *Chem. Res. Chinese Univ.* **1992**, *8*, 71.
- [13] Shen, Xue-Ming; Chen, Hong-Yuan; Gao, Hong, *Chem. Res. Chinese Univ.* **1992**, *8*, 108.
- [14] 高 鸿,张祖训著,“极谱电流理论”,科学出版社,北京, **1986**.
- [15] Bellavance, M. I.; Miller, B., “*Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*”, Vol. 4, ed. by Bard, A. J., Marcel Dekker, New York, **1975**.
- [16] Latham, R. J.; Hampson, N. A., “*Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*”, Vol. 1, ed. by Bard, A.

- J., Marcel Dekker, New York, 1973.
- [17] Brodd, R. J.; Leger, V. E., "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", Vol. 5, ed. by Bard, A. J., Marcel Dekker, New York, 1976.
- [18] Barker, G. C., "Transaction of the Symposium on Electrode Processes", ed. by Yeager, E., Wiley, New York, 1961.
- [19] McCord, T. G.; Smith, D. E., *Anal. Chem.*, 1970, 42, 126.

Investigations on i_t - E Curve in Cyclic Derivative Chronopotentiometry

VIII. Measurement of the Dynamic Double-layer Capacitance

Shen, Xue-Ming* Chen, Hong-Yuan Gao, Hong
(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing, 210008)

Abstract

Several methods for measuring the dynamic double-layer capacitance, i.e. the double-layer capacitance in the presence of faradaic process have been reported, but most of them require a graphical analysis of individually obtained data points. Because the importance of the dynamic double-layer capacitance in electrode kinetics, a new method for measuring the dynamic double-layer capacitance automatically has been proposed on the basis of the fundamental equations of i_t - E curve.