

Член-корреспондент АН СССР В. Г. ЛЕВИЧ, Б. М. ГРАФОВ

ФАРАДЕЕВСКОЕ ВЫПРЯМЛЕНИЕ В РАСТВОРЕ БИНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

В последнее время при изучении кинетики электрохимических реакций стал использоваться эффект фарадеевского выпрямления (¹). При поляризации ячейки синусоидальным током на ячейке, кроме переменного напряжения, возникает некоторый постоянный сдвиг потенциала, обусловленный нелинейностью электрохимической ячейки. По этому сдвигу потенциала можно сделать определенные выводы относительно константы скорости и так называемых коэффициентов переноса электрохимической реакции. Существующая теория фарадеевского выпрямления (^{1, 2}) относится к ячейке, в которой имеется избыток индифферентного электролита. Вместе с тем несомненный интерес представляет эффект выпрямления в ячейке без постороннего электролита, в ячейке с бинарным электролитом. Мы рассмотрим поляризацию ячейки с неподвижным раствором бинарного электролита током относительно малой частоты, так чтобы можно было бы не учитывать наличия емкости двойного слоя и эффектов запаздывания в диффузной части двойного слоя. Дальше всюду будут использоваться обозначения, принятые в работах (^{3, 4}).

Мы рассмотрим случай достаточно большого равновесного значения потенциала в плоскости наибольшего приближения $|\bar{\varphi}^*| \gg 1$. Тогда можно считать, что электрический заряд в диффузной части двойного слоя определяется в основном зарядом одного лишь сорта ионов, например зарядом отрицательных ионов.

Рассмотрим сначала случай, когда отрицательные ионы участвуют в электродной реакции. Для плотности электрического тока, протекающего через электрод, в соответствии с теорией замедленного разряда (⁵), можно написать

$$i_- = z_{-}en^0_{-}v_{-} [e^{\alpha\Delta\psi z_{-}} \bar{n}_{-}^{*} / \bar{n}_{-}^{*} - e^{-\beta\Delta\psi z_{-}}], \quad (1)$$

где величина $z_{-}en^0_{-}v_{-}$ равна току обмена электрохимической реакции, а v_{-} — константа скорости реакции. Мы будем считать, как это обычно принимается при рассмотрении эффекта фарадеевского выпрямления (^{1, 2}), что поляризация ячейки происходит вблизи равновесного состояния синусоидальным током достаточно малой амплитуды. Поэтому, удерживая лишь члены первого и второго порядков малости по амплитуде тока, можно выражение (1) переписать в виде

$$\tilde{i}_{-} = z_{-}en^0_{-}v_{-} [z_{-}\tilde{\Delta\psi} + \tilde{n}_{-}^{*} / \bar{n}_{-}^{*} + 1/2 (\alpha - \beta) z_{-}^2 \tilde{\Delta\psi}^2 + \alpha z_{-} \tilde{\Delta\psi} \tilde{n}_{-}^{*} / \bar{n}_{-}^{*}]. \quad (2)$$

Нас интересует значение потенциала, усредненное по периоду синусоидального тока, в частности, среднее значение $\langle \tilde{\Delta\psi} \rangle$ падения напряжения в плотной части двойного слоя

$$\langle \tilde{\Delta\psi} \rangle = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \tilde{\Delta\psi} dt. \quad (3)$$

Усредняя выражение (2) по времени, получим

$$\langle \tilde{\Delta\psi} \rangle = \frac{1}{2} (\beta - \alpha) z_{-} \langle \tilde{\Delta\psi}^2 \rangle - \alpha \langle \tilde{\Delta\psi} \tilde{n}_{-}^{*} / n_{-}^0 \rangle - \frac{1}{z_{-}} \langle \tilde{n}_{-}^{*} / n_{-}^0 \rangle. \quad (4)$$

При вычислении средних значений от величин второго порядка малости типа $\langle \Delta \tilde{\psi}^2 \rangle$, $\langle \Delta \tilde{\psi} \tilde{n}_-^* \rangle$ можно воспользоваться выражениями, полученными при удержании лишь слагаемых первого порядка малости, т. е. выражениями, которые использовались при нахождении импеданса ячейки (³, ⁴). В дальнейшем вычисление средних значений от величин, представляющих произведение двух переменных величин, будет проводиться только таким образом.

Для вычисления среднего сдвига потенциала в диффузной части двойного слоя $\langle \tilde{\psi}^* - \tilde{\psi}^{(d)} \rangle$ можно воспользоваться выражением (³)

$$\frac{1}{2} \tilde{\mathcal{G}}^{*2} = \kappa_-^2 \frac{n_-^{(d)}}{n_-^{(0)}} e^{2-(\psi^* - \psi^{(d)})},$$

из которого с точностью до величин второго порядка малости следует

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{G}}^* \tilde{\mathcal{G}} + \frac{1}{2} \tilde{\mathcal{G}}^{*2} &= \kappa_-^2 e^{z_- \psi^*} \{ \tilde{n}_-^{(d)} / n_-^0 + z_- (\tilde{\psi}^* - \tilde{\psi}^{(d)}) + \\ &+ \frac{1}{2} z_-^2 (\tilde{\psi}^* - \tilde{\psi}^{(d)})^2 + z_- (\tilde{\psi}^* - \tilde{\psi}^{(d)}) \tilde{n}_-^{(d)} / n_-^0 \}. \end{aligned}$$

Усреднение по времени дает

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\psi}^* - \tilde{\psi}^{(d)} \rangle &= \frac{e^{-z_- \tilde{\psi}^*}}{2 \kappa_-^2 z_-} \langle \tilde{\mathcal{G}}^{*2} \rangle + \frac{\tilde{\mathcal{G}}^*}{\varepsilon \delta_r} e^{-z_- \tilde{\psi}^*} \langle \Delta \tilde{\psi} \rangle - \\ &- \frac{1}{2} z_- \langle (\tilde{\psi}^* - \tilde{\psi}^{(d)})^2 \rangle - \langle (\tilde{\psi}^* - \tilde{\psi}^{(d)}) \tilde{n}_-^{(d)} / n_-^0 \rangle. \end{aligned} \quad (5)$$

Для вычисления среднего сдвига потенциала в диффузионной области воспользуемся уравнением переноса

$$j_- D_-^{-1} = - \frac{\partial n_-}{\partial x} - z_- \mathcal{G} n_-,$$

из которого с точностью до членов, квадратичных по амплитуде тока, следует

$$\langle z_- \tilde{\mathcal{G}} \rangle = \frac{1}{n_-^0} \left\langle \frac{\tilde{n}_-}{n_-^0} \frac{\partial \tilde{n}_-}{\partial x} \right\rangle + \frac{1}{n_-^0 D_-} \langle \tilde{j}_- \tilde{n}_- / n_-^0 \rangle. \quad (6)$$

Если проинтегрировать (6) по координате и воспользоваться при усреднении величинами, вычисленными с точностью до первого порядка малости, то можно получить

$$\langle \tilde{\psi}^{(d)} - \tilde{\psi}^{(L)} \rangle = \frac{1}{4 n_-^0} \left(\frac{i^{(0)}}{z_- e (1 + z_- / z_+)} k'_{\omega} D_- \right)^2 \frac{z_- (D_+ - D_-)}{z_+ D_+ + z_- D_-}, \quad (7)$$

где i^0 — амплитуда синусоидального тока и

$$k'_{\omega} = \sqrt{\frac{z_+ D_+ + z_- D_-}{D_- D_+ (z_+ + z_-)}} \omega.$$

Возникновение среднего сдвига потенциала в области, примыкающей к диффузному слою (в ней соблюдается условие электронейтральности) физически связано с изменением доли тока, переносимого тем и другим сортом ионов. Непосредственно около диффузного слоя ток переносят в основном только ионы, участвующие в электродной реакции. Вдали от электрода доля тока, переносимого тем или другим сортом ионов, определяется законом Ома. Если коэффициенты диффузии ионов равны между собой, то сдвиг потенциала в диффузионной области отсутствует.

В области, где соблюдается закон Ома, средний сдвиг потенциала равен нулю из-за наличия линейной связи между напряженностью поля и электрического тока.

Используя (7), (4), (5) и результаты (4), можно получить следующее выражение для среднего сдвига полного падения напряжения:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{V} \rangle &= \langle \Delta \tilde{\Psi} \rangle + \langle \tilde{\Psi}^* - \tilde{\Psi}^{(d)} \rangle + \langle \tilde{\Psi}^{(d)} - \tilde{\Psi}^{(L)} \rangle = \\ &= \frac{1}{4z_-} \left(\frac{i^{(0)}}{z_- en_-^0} \right)^2 \left\{ \frac{\beta - \alpha}{v_-^2} + \frac{1}{D_- \omega} \left(\frac{z_+ D_+}{z_+ D_+ + z_- D_-} \right)^2 \right\}. \end{aligned} \quad (8)$$

При написании (8) мы опустили величину $\epsilon_r (\epsilon \delta_r \bar{\epsilon}^*)^{-1}$ как малую по сравнению с разностью $(\beta - \alpha)$.

Выражение для сдвига потенциала в бинарном электролите удобнее писать через амплитуду синусоидального тока $i^{(0)}$, а не амплитуду синусоидального напряжения $V^{(0)}$, равного падению напряжения на ячейке за вычетом чисто омических потерь. Это связано с тем обстоятельством, что омические потери в ячейке с бинарным электролитом весьма велики и выделить на их фоне часть, связанную с нелинейностью ячейки (двойной слой и т. д.), может оказаться затруднительным. Однако выражение (8) имеет смысл переписать через амплитуду напряжения $V^{(0)}$ с тем, чтобы можно было сравнить эффект выпрямления в бинарном электролите с фарадеевским выпрямлением при наличии индифферентного электролита.

При $\omega \ll v_-^2/D_-$ из (8) и (4) следует

$$\langle \tilde{V} \rangle = \frac{1}{4} z_- \frac{z_+ D_+ + z_- D_-}{D_+ (z_+ + z_-)} V^{(0)2}. \quad (9)$$

Выражение (9) отличается от соответствующего выражения для сдвига напряжения при наличии постороннего электролита ^(1, 2) только множителем $(z_+ D_+ + z_- D_-)/[D_+ (z_+ + z_-)]$. Если коэффициенты диффузии равны, то это отличие пропадает.

При больших частотах, когда $\omega \gg v_-^2/D_-$, выражение (8) переходит в

$$\langle \tilde{V} \rangle = \frac{z_-}{4} (\beta - \alpha) V^{(0)2}, \quad (10)$$

которое в точности совпадает с соответствующей формулой для больших частот в случае наличия индифферентного электролита. Это вполне естественный результат, так как при больших частотах сказывается конечная величина скорости разряда. При этом основное падение напряжения приходится на область гельмгольцевского слоя, и отличие бинарного электролита от электролита с добавкой индифферентного пропадает.

Используя ту же методику вычисления и результаты ^(3, 4), можно получить выражение для фарадеевского выпрямления для случая, когда разряжающиеся ионы (положительные) отталкиваются от электрода. Оно имеет вид:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{V} \rangle &= \langle \Delta \tilde{\Psi} \rangle + \langle \tilde{\Psi}^* - \tilde{\Psi}^{(d)} \rangle + \langle \tilde{\Psi}^{(d)} - \tilde{\Psi}^{(L)} \rangle = \\ &= \frac{1}{4} \frac{i^{(0)2}}{z_+^3 e^2 n_+^{02} D_+^2} \left\{ - \frac{z_-^2 D_-^2 D_+}{(z_+ D_+ + z_- D_-)^2 \omega} + \sqrt{2} \frac{-L_{дв} + L_p (\beta - 1)}{k'_\omega} + \right. \\ &\quad \left. + (L_p + L_{дв}) [L_{дв} + (2\beta - 1) L_p] \right\}, \end{aligned} \quad (11)$$

где L_p — эффективная реакционная длина, $L_{дв}$ — эффективная длина диффузии в двойном слое:

$$L_p = \frac{D_+}{v_+}, \quad L_{дв} = e^{(z_+ - z_-/2)\tilde{\Psi}^*} [\kappa_-^* \sqrt{2} (z_+ - z_-/2)]^{-1},$$

v_+ — константа скорости реакции. Величина $z_+ en_+^0 v_+$ представляет собой ток обмена электродной реакции.

Выражение (11) справедливо лишь в случае, когда удвоенная зарядность

положительных ионов превосходит зарядность отрицательных ионов, определяющих заряд в диффузном слое, т. е. если выполняется неравенство

$$z_+ > z_-/2. \quad (12)$$

Если вместо неравенства (12) выполняется обратное неравенство, то для фарадеевского выпрямления получается выражение

$$\begin{aligned} \langle \tilde{V} \rangle &= \langle \Delta \tilde{\psi} \rangle + \langle \tilde{\psi}^* - \tilde{\psi}^{(d)} \rangle + \langle \tilde{\psi}^{(d)} - \tilde{\psi}^{(L)} \rangle = \\ &= \frac{1}{4} \frac{i^{(0)2}}{z_+^3 e^2 n_+^{02} D_+^2} \left\{ - \frac{z_-^2 D_-^2 D_+}{(z_+ D_+ + z_- D_-)^2 \omega} + \sqrt{2} \frac{L_p (\beta - 1)}{k_\omega} + (2\beta - 1) L_p^2 \right\}. \end{aligned} \quad (13)$$

Выражение (13) формально получается из (11), если в (11) положить эффективную длину диффузии в двойном слое равной нулю.

В заключение отметим, что полученные результаты легко обобщаются на случай, когда заряд диффузного слоя в основном определяется зарядом положительных ионов.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
30 VII 1962

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. C. Barker, Trans. Symposium on Electrode Processes, Philadelphia, 1959.
² Ю. А. Вдовин, ДАН, 120, 554 (1958). ³ В. Г. Левич, Б. М. Графов, ДАН, 146, № 2 (1962). ⁴ В. Г. Левич, Б. М. Графов, ДАН, 146, № 3 (1962).
⁵ А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, 1952.