Доклады Академии наук СССР
1962. Том 146, № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

ПЕРЕМЕННЫЙ ТОК В БИНАРНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Представляет принципиальный интерес провести исследование картины распределения поля и вещества в простейшей электрохимической системе — ячейке с бинарным электролитом при наличии обратимой электродной реакции. Ниже рассматривается импеданс такой системы.

Распределение поля и концентраций в ячейке даются известными уравнениями

$$j_+ = D_+ (-\partial n_+ / \partial x + z_+ E n_+ e / kT); \tag{1}$$

$$j_- = D_- (-\partial n_- / \partial x - z_- E n_- e / kT); \tag{2}$$

$$\partial E / \partial x = 4\pi e (z_+ n_+ - z_- n_-) / \varepsilon; \tag{3}$$

$$\partial j_+ / \partial x + \partial n_+ / \partial t = 0, \quad \partial j_- / \partial x + \partial n_- / \partial t = 0, \tag{4}$$

где j_+, j_-; n_+, n_-; z_+, z_- — соответственно потоки, концентрации и зарядности ионов; E — электрическое поле.

Рассмотрение поляризации ячейки слабым синусоидальным током мы проведем, используя представление о резком переходе между областью диффузного слоя и диффузионной областью. Чтобы исключить влияние естественной конвекции, будем считать, что электролиз проводится в капилляре длиной L, на открытом конце которого поддерживается исходная концентрация ионов n_+^0 и n_-^0 [1]. Любую величину можно представить в виде суммы равновесной величины (будем ее отмечать прямой чертой) и переменной добавки (будем ее отмечать волнистой чертой). В диффузионной области $x^{(d)} \leqslant x \leqslant L$ с учетом условия электронейтральности из (1), (2) и (4) можно получить

$$z_- \tilde{n}_- = z_+ \tilde{n}_+ = z_+ \tilde{n}_+^{(d)} e^{-k_\omega (x - x^{(d)})}; \tag{5}$$

$$z_+ \tilde{n}_+^{(d)} = \frac{\tilde{j}_+^{(d)} D_+^{-1} + \tilde{j}_-^{(d)} D_-^{-1}}{k_\omega (z_+^{-1} + z_-^{-1})}; \quad k_\omega = \left[i\omega \frac{(D_+ z_+)^{-1} + (D_- z_-)^{-1}}{z_+^{-1} + z_-^{-1}} \right]^{1/2}, \tag{6}$$

где ω — частота синусоидального тока $I = I_0 \exp(i\omega t)$. При написании (5) и (6) предполагалось, что $|k_\omega^{-1}| \ll L$ и поэтому искалось решение в неограниченной области. Величины с индексом (d) относятся к границе диффузного и диффузионного слоя. Из (1) и (2) с учетом того, что $\bar{E} = 0$, $\bar{n}_+ = n_+^0$, $\bar{n}_- = n_-^0$ для падения потенциала в диффузионной области можно получить

$$\tilde{\varphi}^{(d)} - \tilde{\varphi}^{(L)} = (z_+ e \tilde{j}_+^{(d)} - z_- e \tilde{j}_-^{(d)}) \lambda^{-1} L + (D_- - D_+) \lambda^{-1} e z_+ \tilde{n}_+^{(d)}, \tag{7}$$

где λ — проводимость раствора. Первое слагаемое в (7) представляет собой омические потери в растворе постоянной концентрации. Мы это слагаемое дальше учитывать не будем, подразумевая, что омические потери включены в некоторое омическое сопротивление, соединенное последовательно с ячейкой. Второе слагаемое в (7) связано с концентрационными изменениями в диффузионной области

$$(\tilde{\varphi}^{(d)} - \tilde{\varphi}^{(L)})_{\text{конц}} = e\,(D_- - D_+)\,\lambda^{-1}\tilde{n}_+^{(d)} z_+. \qquad (8)$$

Перейдем теперь к рассмотрению области диффузной части двойного слоя $0 \leqslant x \leqslant x^{(d)}$. Мы будем считать, что в электрохимической реакции принимают участие положительные ионы, а электрический заряд в диффузном слое определяется отрицательными ионами. Уравнение Пуассона (3) можно переписать в виде

$$\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial x} = -\frac{4\pi e^2 z_-}{\varepsilon\theta} n_- \quad \left(\mathscr{E} = \frac{eE}{\theta};\ \theta = kT\right). \qquad (9)$$

Концентрация отрицательных ионов возрастает к электроду. Прохождение электрического тока практически не изменит их распределения по закону Больцмана

$$n_- = n_-^{(d)} e^{z_-(\psi - \psi^{(d)})} \quad \left(\mathscr{E} = -\frac{\partial \psi}{\partial x}\right). \qquad (10)$$

Чтобы формально получить (10), нужно в (2) опустить член с током. Если частота переменного тока ω много меньше частоты релаксации заряда в двойном слое ω_0, то, как показывают оценки, это можно сделать. Порядок ω_0 равен $D_- \varkappa_-^2$, где $\varkappa_-^2 = 4\pi e^2 n_-^0/(\varepsilon\theta)$. Мы будем предполагать, что неравенство $\omega \ll \omega_0$ хорошо выполняется.

Используя (10), можно получить решение (9) в виде

$$\frac{1}{2}\mathscr{E}^2 = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon\theta} n_-^{(d)} \left(e^{z_-(\psi-\psi^{(d)})} - 1\right) + \frac{1}{2}(\mathscr{E}^{(d)})^2.$$

Постоянная интегрирования определена из условия смыкания с диффузионной областью. Учитывая малость электрического поля в диффузионной области и быстроту изменения экспоненциальной функции, можно написать, что для большей части диффузного слоя, во всяком случае при $\psi - \psi^{(d)} \gg 1$, выполняется соотношение

$$\frac{1}{2}\mathscr{E}^2 = \varkappa_-^2 \frac{n_-}{n_-^0} = \varkappa_-^2 \frac{n_-^{(d)}}{n_-^0} e^{z_-(\psi-\psi^{(d)})}. \qquad (11)$$

Ток смещения в гельмгольцевской части двойного слоя обусловлен колебаниями плотности отрицательных ионов в диффузной части двойного слоя. По мере удаления от электрода ток смещения будет переходить в электрический ток отрицательных ионов. Поэтому ток отрицательных ионов на границе с диффузионным слоем будет равен току смещения в плоскости наибольшего приближения. Величины, относящиеся к этой плоскости, будут отмечаться звездочкой

$$\tilde{j}_-^{(d)} = -\frac{\varepsilon\theta}{4\pi e^2 z_-} i\omega\tilde{\mathscr{E}}^*. \qquad (12)$$

Так как положительные ионы не участвуют в образовании заряда двойного слоя и ток смещения не создается колебаниями их плотности, то ток положительных ионов не будет меняться с расстоянием в пределах двойного слоя

$$\tilde{j}_+^{(d)} = \tilde{j}_+^*. \qquad (13)$$

Используя (11) и (13), решение уравнения (2) можно записать в виде

$$n_+ = n_+^{(d)} e^{-z_+(\psi-\psi^{(d)})} + \tilde{j}_+^{(d)} e^{-\frac{z_-}{2}(\psi-\psi^{(d)})} \left[\varkappa_- D_+ (z_+ - z_-/2) \sqrt{2\frac{n_-^{(d)}}{n_-^0}}\right]^{-1}. \qquad (14)$$

При этом считали, что $z_+ > z_-/2$ и воспользовались большим значением $\psi - \psi^{(d)}$ (случай $z_+ < z_-/2$ мы оставляем в стороне). Соотношения, связывающие малые переменные величины, могут быть найдены из (10), (11), (14) непосредственным дифференцированием. Таким образом, имеем

$$\widetilde{\psi}^* - \widetilde{\psi}^{(d)} = \frac{1}{z_-}\frac{\widetilde{n}^*_-}{n^0_-} e^{-z_-\overline{\psi}^*} - \frac{1}{z_-}\frac{\widetilde{n}^{(d)}_-}{n^0_-};$$
$$\overline{\mathscr{E}}^*\widetilde{\mathscr{E}}^* = \frac{\varkappa^2_- \widetilde{n}^*_-}{n^0_-}; \tag{15}$$

$$\widetilde{n}^*_+ = (z_+^{-1} + z_-^{-1})\, z_+\, \widetilde{n}^{(d)}_+ e^{-z_+\overline{\psi}^*} - \frac{z_+}{z_-}\overline{n}^*_+ e^{-z_-\overline{\psi}^*}\frac{\widetilde{n}^*_-}{n^0_-} + \frac{\widetilde{j}^{(d)}_+ e^{-\frac{z_-}{2}\overline{\psi}^*}}{D_+\varkappa_-(z_+ - z_-/2)\sqrt{2}}. \tag{16}$$

В случае обратимой реакции для концентрации розряжающихся ионов можно написать

$$n^*_+ = \overline{n}^*_+ e^{z_+\Delta\psi}; \qquad \Delta\psi = \varepsilon\delta_{\text{г}}(\mathscr{E}^* - \overline{\mathscr{E}}^*)/\varepsilon_{\text{г}},$$

где $\delta_{\text{г}}$ и $\varepsilon_{\text{г}}$ — толщина и диэлектрическая постоянная гельмгольцевского слоя. Отсюда для переменных величин находим

$$\widetilde{n}^*_+ = \overline{n}^*_+ z_+ \Delta\widetilde{\psi}; \qquad \Delta\widetilde{\psi} = \varepsilon\delta_{\text{г}}\widetilde{\mathscr{E}}^*/\varepsilon_{\text{г}}. \tag{17}$$

Используя (6), (12), (13), (15), (16), (17), можно получить для комплексной проводимости ячейки выражение

$$\sigma = \frac{i\omega C_{\text{дв}} + \dfrac{[z_+\overline{n}^*_+ + k_\omega^{-1} D_-^{-1} e^{-z_+\overline{\psi}^*}\theta i\omega C_{\text{дв}}(e^2 z_-)^{-1}]\, z_+ e^2\theta^{-1}}{k_\omega^{-1} D_+^{-1} e^{-z_+\overline{\psi}^*} + e^{-z_-\overline{\psi}^*/2}[D_+\varkappa_-\sqrt{2}(z_+ - z_-/2)]^{-1}}}{1 - \dfrac{D_+ k_\omega^{-1}}{n^0_+(z_+D_+ + z_-D_-)}\,\dfrac{z_+\overline{n}^*_+ - i\omega\theta C_{\text{дв}} e^{-z_-\overline{\psi}^*/2}[e^2 z_- D_-\varkappa_-\sqrt{2}(z_+ - z_-/2)]^{-1}}{k_\omega^{-1} e^{-z_-\overline{\psi}^*/2}[\varkappa_-\sqrt{2}(z_+ - z_-/2)]^{-1}}}, \tag{18}$$

где $C_{\text{дв}} = \varepsilon_{\text{г}} / (4\pi\delta_{\text{г}})$.

При написании (18) опущена как малая по сравнению с единицей величина $\varepsilon_{\text{г}}(\varepsilon\delta_{\text{г}}\overline{\mathscr{E}}^*)^{-1}$. В случае достаточно малого значения ω, когда выполняется условие

$$L_\omega = |k_\omega^{-1}| \gg L_{\text{дв}} = \varkappa_-^{-1}[\sqrt{2}(z_+ - z_-/2)]^{-1} e^{(z_+ - z_-/2)\overline{\psi}^*}, \tag{19}$$

из (18) можно получить

$$\sigma = \left(\frac{z_+D_+ + z_-D_-}{z_-D_-}\right)^2 i\omega C_{\text{дв}} + \frac{z_+D_+ + z_-D_-}{z_-D_-}\frac{z_+^2 e^2}{\theta} n^0_+ k_\omega. \tag{20}$$

При выводе (20) считалось, что величина $|\varepsilon_{\text{г}} k_\omega^2 L_{\text{дв}}[\varepsilon\delta_{\text{г}}\varkappa_-^2]^{-1}|$ является малой по сравнению с единицей. Если выполняется неравенство, обратное (19), но частота еще не очень велика, так что $|k_\omega^2 L_{\text{дв}}\varkappa_-^{-1}| \ll 1$, то из (18) получим

$$\sigma = i\omega C_{\text{дв}} - \frac{z_-D_-}{z_+D_+ + z_-D_-}\frac{e^2 z_+^2 n^0_+ D_+}{\theta L_{\text{дв}} k_\omega L_{\text{дв}}} + \frac{e^2 z_+^2 n^0_+ D_+}{\theta L_{\text{дв}}}. \tag{21}$$

Наконец, в случае еще бо́льших частот, когда наряду с неравенством, обратным (19), выполняется неравенство $|k_\omega^2 L_{\text{дв}}\varkappa_-^{-1}| \gg 1$, получим из (18)

$$\sigma = i\omega C_{\text{дв}} + e^2 z_+^2 n^0_+ D_+ \theta^{-1} L_{\text{дв}}^{-1}. \tag{22}$$

Заметим, что выражение для $L_{\text{дв}}$, в (19), полученное нами для случая переменного тока, совпадает с выражением для эффективной длины диффузии в двойном слое при постоянном токе, полученным в работе [2]. Колебания отрицательных ионов, связанные с наличием тока смещения, в диффузионной области в силу электронейтральности раствора приводят к колебаниям разряжающихся (положительных) ионов. При соблюдении (19) эти колебания легко могут дойти до электрода и вызвать ток, по порядку величины совпадающий с током смещения. Первое слагаемое в (20) отвечает этому току и току смещения. Если значение величины $[(z_+D_+ + z_-D_-)/z_-D_-]^2$ велико по сравнению с единицей, то емкость, не зависящая от частоты, аномально велика. При выполнении (19) колебания плотности положительных ионов, отвечающие условию (17), легко проникают через область двойного слоя в диффузионную область, вызывая там колебания, ведущие к появлению в (20) второго слагаемого, вид которого совпадает с видом обычного фарадеевского импеданса, свойства которого хорошо известны [3].

Если выполняется неравенство, обратное (19), то связь между колебаниями положительных ионов в гельмгольцевской плоскости и колебаниями в диффузионной области нарушается. В этом случае, как показывает (22), емкость ячейки определяется зарядной емкостью, а сопротивление не зависит от частоты и определяется колебаниями положительных ионов в пределах двойного слоя.

В заключение отметим, что изложенная выше теория естественным образом переносится на случай, когда заряд в двойном слое определяется положительными ионами, а разряжаются ионы отрицательные.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
3 V 1962

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, М., 1952. [2] В. Г. Левич, ДАН, 67, 309 (1949). [3] П. Делахей, Новые приборы и методы в электрохимии, ИЛ, 1957.