

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

### ФАЗА ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ ПЕРЕМЕННОГО ПОТЕНЦИАЛА И КОЭФФИЦИЕНТЫ ПЕРЕНОСА БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В настоящее время представление о замедленном характере электрохимического разряда можно считать твердо установленным<sup>(1)</sup>. В уравнение теории замедленного разряда в качестве параметров входят ток обмена электрохимической реакции и так называемые коэффициенты переноса. При рассмотрении окислительно-восстановительных реакций вместо тока обмена удобно использовать константу скорости электрохимической реакции при стандартном потенциале  $k_s$ , а замедленность электрохимической стадии характеризовать величиной  $L^{эл} = D/k_s$ , где  $D$  — коэффициент диффузии. Величина  $L^{эл}$  имеет размерность длины и может быть названа эффективной длиной электрохимической реакции.

Анализ существующих методов исследования электрохимических реакций<sup>(1-12)</sup> показывает, что для получения надежных сведений об электрохимической стадии электродного процесса необходимо электролиз проводить так, чтобы эффективная длина электрохимической реакции  $L^{эл}$  была много больше или сравнима с диффузионной длиной  $L^{диф}$ . Для быстрых электрохимических реакций длина  $L^{эл}$  мала и, следовательно, возникает необходимость в уменьшении диффузионной длины  $L^{диф}$ . Малые толщины диффузионного слоя  $L^{диф}$  достигаются применением синусоидальных токов. В этом случае

$$L^{диф} \sim \sqrt{D/\omega},$$

где  $\omega$  — частота переменного тока. Чем быстрее электрохимическая реакция, тем выше должна быть частота  $\omega$ . Однако применение высоких частот вызывает осложнения, связанные или с током заряжения емкости двойного слоя и омическим сопротивлением раствора (метод фарадеевского импеданса) или со значительными техническими трудностями (метод фарадеевского выпрямления). Поэтому несомненный интерес мог бы представить метод, позволяющий на низких частотах для сколь угодно быстрых электрохимических реакций проводить определение по крайней мере одного из параметров теории замедленного разряда, а именно коэффициента переноса  $\alpha$ . Создание такого метода к тому же значительно облегчило бы нахождение константы скорости быстрой электрохимической реакции с помощью других методов, использующих нелинейные свойства ячейки. Действительно, определение  $k_s$  при известном значении  $\alpha$  можно надежно провести при  $L^{диф}$  порядка  $L^{эл}$ , в то время как при неизвестном значении для определения обоих параметров теории замедленного разряда необходимо применять более высокие частоты<sup>(4)</sup>.

Основная цель настоящей работы — показать, что определение коэффициента  $\alpha$  можно провести на низкой частоте, снимая зависимость от потенциала электрода сдвига фазы второй гармоники переменного потенциала относительно фазы чисто синусоидального тока, поляризующего электрод. В работе<sup>(13)</sup> вычислены значения амплитуды и фазы второй гармоники переменного потенциала вблизи положения равновесия и предложено для исследования электродных процессов проводить измерение амплитуды (метод фарадеевского искажения). Дальнейший анализ выражения

для фазы с учетом зависимости концентраций вблизи электрода от потенциала приводит для окислительно-восстановительной реакции



к результату

$$\text{ctg } \chi = YP^\alpha \frac{1 - \alpha - \alpha P + YP^\alpha (1/2 - \alpha)}{1 - P^2 + YP^\alpha (1 - \alpha - \alpha P)}, \quad (1)$$

где

$$Y = \frac{\sqrt{2\omega D_1}}{k_s} \left(\frac{D_2}{D_1}\right)^{\alpha/2};$$

$D_1$  и  $D_2$  — коэффициенты диффузии веществ  $\text{Ox}$  и  $\text{Rd}$ ;

$$P = \exp \left\{ \frac{nF}{RT} (\varphi - \varphi_{1/2}) \right\}; \quad (2)$$

$\varphi$  — потенциал;  $\varphi_{1/2}$  — потенциал полуволны:

$$\varphi_{1/2} = \varphi^{(0)} + \frac{1}{2} \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_2}{D_1};$$

$\varphi^{(0)}$  — стандартный потенциал. Фаза  $\chi$  входит в выражение для составляющей потенциала электрода, изменяющейся с удвоенной частотой, в виде

$$\varphi_{2\omega} = \varphi_{2\omega}^{(0)} \cos (2\omega t - \chi).$$

При этом переменный ток, поляризующий электрод, равен

$$I = I^{(0)} \cos \omega t.$$

Значение  $Y$  по порядку величины совпадает с отношением  $L^{\text{эл}}/L^{\text{диф}}$  и для быстрых электрохимических реакций на низких частотах мало. На рис. 1 для этого случая представлена зависимость фазы второй гармоники  $\chi$  от величины  $P$ , определяемой соотношением (2). Как видно, фаза  $\chi$  принимает постоянные значения  $+\pi/2$  и  $-\pi/2$ . Поворот фазы происходит при потенциале полуволны ( $P = 1$ , I поворот фазы) и при некотором значении потенциала ( $P = P_\alpha$ , II поворот фазы), зависящем только от коэффициента переноса  $\alpha$ :  $P_\alpha = (1-\alpha)/\alpha$  или

$$\alpha = \frac{1}{1 + P_\alpha}. \quad (3)$$

Таким образом, если известно значение потенциала электрода  $\varphi_\alpha$ , при котором происходит II поворот фазы, то по формуле (3) с использованием (2) легко может быть найден коэффициент переноса\*.

Применение методов, использующих нелинейные свойства ячейки, обычно предполагает проведение измерений величин второго порядка малости по амплитуде сигнала (измерение выпрямленного напряжения или тока, амплитуды второй гармоники и т. д.). Здесь же необходимо лишь зарегистрировать потенциал, при котором происходит поворот фазы одной из

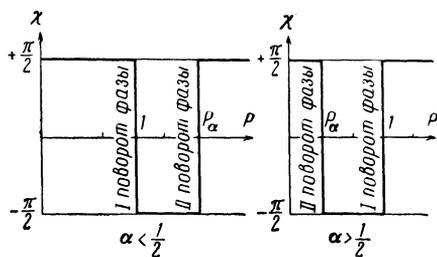


Рис. 1

\* Заметим, что I поворот фазы может быть использован для более точной регистрации потенциала полуволны.

таких величин. Это, конечно, должно привести к значительным техническим упрощениям. Использование низких частот, т. е. частот, на которых электрическое сопротивление границы электрод — раствор определяется фарадеевским импедансом, исключает шунтирующее действие емкости двойного слоя, обуславливающее на высоких частотах уменьшение величины полезного сигнала в методе фарадеевского искажения<sup>(13)</sup>.

Определенный интерес представляет также снятие кривой зависимости от потенциала электрода сдвига фазы второй гармоники на более высоких частотах, когда  $L_{эл} \sim L_{диф}$ . Как видно из (1), I резкий поворот фазы пропадает и заменяется плавным переходом, а II поворот фазы остается. В этом случае по кривой  $\chi-P$  можно определить величину  $k_s$  (величина  $\alpha$  предполагается известной из измерений на низкой частоте). Однако такой метод определения  $k_s$  не может быть использован в наиболее интересном случае быстрых электрохимических реакций и малых концентраций потенциалопределяющих ионов, поскольку при этом сопротивление емкости двойного слоя меньше фарадеевского импеданса и уровень полезного сигнала падает. Это же обстоятельство ограничивает и возможности методов фарадеевского импеданса и фарадеевского искажения. Но тем не менее метод снятия  $\chi-P$ -кривой на высоких частотах может иметь некоторые преимущества перед двумя указанными методами: в отличие от метода фарадеевского импеданса он исключает влияние омического сопротивления раствора, а в отличие от метода фарадеевского искажения не требует знания величины составляющей потенциала электрода, изменяющейся с основной частотой.

В связи с имеющейся возможностью определения на низких частотах коэффициента переноса  $\alpha$  особенно перспективным представляется комплексное использование метода фарадеевского гетеродинамирования<sup>(14)</sup> и метода снятия на низких частотах кривой  $\chi-P$  для одновременного определения параметров уравнения теории замедленного разряда, характеризующих быструю электрохимическую реакцию. При этом все измерения проводятся в стационарном режиме с использованием лишь синусоидальных токов и напряжений.

Авторы выражают благодарность акад. А. Н. Фрумкину, Р. Ш. Нигматуллину и С. Б. Цфасману за полезные обсуждения.

Институт электрохимии  
Академии наук СССР

Поступило  
14 IX 1963

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий и др., Кинетика электродных процессов, М., 1952. <sup>2</sup> П. Делахей, Новые приборы и методы в электрохимии, М., 1957. <sup>3</sup> P. Delahay, Trans. Symposium Electrode Processes, Philadelphia, 1959. <sup>4</sup> G. C. Barker, Trans. Symposium Electrode Processes, Philadelphia, 1959. <sup>5</sup> H. Gerischer, Ann. Rev. Phys. Chem., 12, 227 (1961). <sup>6</sup> J. van Sakenberghе, Bull. Soc. Chim. Belg., 60, 3 (1951); I. Tachi, M. Senda, Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 632 (1955). <sup>7</sup> K. S. G. Doss, H. P. Agarwal, J. Sci. Industr. Res. India, 9B, 280(1950). <sup>8</sup> K. B. Oldham, Trans. Farad. Soc., 53, 80 (1957). <sup>9</sup> Ю. А. Вдовин, ДАН, 120, 554 (1958). <sup>10</sup> G. C. Barker, Anal. chim. acta, 18, 118 (1958). <sup>11</sup> H. Matsuda, P. Delahay, J. Am. Chem. Soc., 82, 1547 (1960). <sup>12</sup> P. Delahay, M. Senda, C. Weiss, J. Am. Chem. Soc., 83, 312 (1961). <sup>13</sup> K. B. Oldham, J. Electrochem. Soc., 107, 766 (1960). <sup>14</sup> В. Г. Левиц, Б. И. Хайкин, Б. М. Графов, ДАН, 153, № 6 (1963).