

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

ФАРАДЕЕВСКОЕ ГЕТЕРОДИНИРОВАНИЕ

Применение методов, использующих переменный ток, началось более 20 лет назад и позволило решить ряд принципиальных вопросов теории электродных процессов (1). В настоящее время для исследования кинетики быстрых электрохимических реакций широкое распространение получил метод измерения импеданса (2), соответствующего фарадеевской составляющей тока, т. е. той части переменного тока, которая связана с протеканием на электроде электрохимической реакции. Применение методов, использующих переменный ток, для исследования быстрых электрохимических реакций основано на уменьшении диффузионных ограничений с увеличением частоты переменного тока. Однако значительное повышение частоты приводит к увеличению нефарадеевской (через емкость двойного слоя) составляющей тока по сравнению с фарадеевской составляющей, а также к уменьшению электрического сопротивления границы электрод — раствор по сравнению с омическим сопротивлением ячейки. Эти две причины ограничивают возможности метода фарадеевского импеданса.

В последнее время для исследования кинетики быстрых электрохимических реакций применяют методы, использующие нелинейные свойства электрохимической ячейки (3-7). Преимущество этих методов перед методом фарадеевского импеданса состоит в том, что при соблюдении определенных условий нелинейность ячейки в основном обусловлена протеканием электрохимической реакции, и, следовательно, эффекты, связанные с нелинейностью, дают информацию относительно электрохимической реакции (если сняты, конечно, диффузионные ограничения).

В настоящее время при исследовании электрохимических реакций применяются два метода, использующие нелинейные свойства электрохимической ячейки: метод фарадеевского выпрямления с применением высокочастотного сигнала, амплитудно модулированного прямоугольными импульсами (4, 6, 7), и метод фарадеевского искажения (5). Первый метод имеет две разновидности, связанные с использованием высокочастотных генераторов тока или напряжения. Целью настоящей работы является развитие еще одного аналогичного метода, который может дать некоторые преимущества (в том числе и аппаратного характера) по сравнению с существующими методами. Соответствующие расчеты (см. ниже) могут быть проведены в весьма общей форме, поскольку результаты расчетов можно выразить через величины, которые ранее были рассчитаны (или могут быть рассчитаны) для ряда конкретных электрохимических систем.

Пусть электрод поляризуется переменным током, плотность фарадеевской составляющей которого обозначим через j^* . Если величина j достаточно мала, так что вызванное прохождением переменного тока изменение потенциала электрода удовлетворяет условию $\Delta\phi \ll RT/nF$ (обозначения обычные), то в первом приближении справедлива линейная связь между величинами $\Delta\phi$ и j :

$$\Delta\phi^{(1)} = \hat{L}_\phi j, \quad (1)$$

где \hat{L}_ϕ — линейный оператор.

* Предполагается, что прохождение фарадеевской и нефарадеевской составляющих тока происходит независимо. Это справедливо при избытке индифферентного электролита.

Если ток j имеет чисто синусоидальный характер

$$j = j^{(0)} \cos \omega t \quad (2)$$

($j^{(0)}$ — амплитуда, ω — частота, t — время), то операция (1) в установившемся режиме сводится к изменению амплитуды и фазы синусоидальной величины:

$$\Delta\varphi^{(1)}|_{t \rightarrow \infty} = \hat{L}_\varphi \{j^{(0)} \cos \omega t\} = Z_\varphi(\omega) j^{(0)} \cos [\omega t + \theta_\varphi(\omega)], \quad (3)$$

где $Z_\varphi(\omega)$ — модуль фарадеевского импеданса, $\theta_\varphi(\omega)$ — фазовый угол между потенциалом и током. Совокупность величин $Z_\varphi(\omega)$ и $\theta_\varphi(\omega)$ определяет фарадеевский импеданс.

Аналогично изменение любой другой величины Δa , вызванное прохождением через ячейку переменного тока (например, изменение концентраций веществ вблизи поверхности электрода или изменение заполнения поверхности при адсорбции и т. п.), может быть в первом приближении выражено с помощью линейного соотношения

$$\Delta a^{(1)} = \hat{L}_a j, \quad (4)$$

где \hat{L}_a — линейный оператор, соответствующий величине a . В установившемся режиме, аналогично (3), имеем

$$\Delta a^{(1)}|_{t \rightarrow \infty} = Z_a(\omega) j^{(0)} \cos [\omega t + \theta_a(\omega)]. \quad (5)$$

Значения величин $Z_a(\omega)$ и $\theta_a(\omega)$ определяются свойствами оператора \hat{L}_a . Линейная связь (1) справедлива лишь в первом приближении по величине сигнала. В следующем приближении в правую часть (1) добавляются квадратичные слагаемые, т. е. слагаемые типа $\Delta\varphi \cdot \Delta a$, $(\Delta\varphi)^2$ и т. д. В качестве множителей в квадратичных слагаемых следует брать величины, вычисленные в первом приближении. Поэтому с точностью до величин второго порядка малости вместо (1) можно написать

$$\Delta\varphi = \hat{L}_\varphi j + \sum \gamma_{ab} \hat{L}_{aj} \cdot \hat{L}_{bj}, \quad (6)$$

где суммирование ведется по всем квадратичным слагаемым. Коэффициенты γ_{ab} — параметры, характеризующие нелинейную стадию процесса. В рассматриваемом нами случае такой стадией является электрохимическая реакция, и коэффициенты γ_{ab} зависят от тока обмена и так называемых коэффициентов переноса в соответствии с известным уравнением теории замедленного разряда. Подставляя выражения (3) и (5) в соотношение (6), получим, что в установившемся режиме с учетом слагаемых второго порядка малости на электроде возникает постоянный сдвиг потенциала ψ_0 (фарадеевское выпрямление) и потенциал, изменяющийся с удвоенной частотой $\psi_{2\omega}$ (фарадеевское искажение):

$$\psi_0 = \frac{1}{2} (j^{(0)})^2 \sum \gamma_{ab} Z_a(\omega) Z_b(\omega) \cos [\theta_a(\omega) - \theta_b(\omega)], \quad (7)$$

$$\psi_{2\omega} = \frac{1}{2} (j^{(0)})^2 \sum \gamma_{ab} Z_a(\omega) Z_b(\omega) \cos [2\omega t + \theta_a(\omega) + \theta_b(\omega)]. \quad (8)$$

Квадратичное детектирование и удвоение частоты являются частными случаями нелинейных преобразований, осуществляемых в радиотехнике с помощью нелинейных элементов (8). Кроме указанных нелинейных операций, можно проводить также смешение частот — гетеродинирование. Пусть вместо тока (1) протекает ток

$$j = j^{(0)} [\cos \omega_1 t + \cos \omega_2 t], \quad (9)$$

представляющий сумму двух синусоидальных токов частот ω_1 и ω_2 одной

и той же для простоты амплитуды амплитуды $j^{(0)}$. Тогда в установившемся режиме потенциал электрода представляет сумму синусоидальных величин, изменяющихся с частотами $\omega_1, \omega_2, 2\omega_1, 2\omega_2, \omega_1 + \omega_2, \omega_1 - \omega_2$ и постоянного сдвига. Нас будет интересовать составляющая потенциала, изменяющаяся с разностной частотой $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$. Для нее из (6) с использованием (9) получается выражение

$$\Psi_{\Delta\omega} = \frac{1}{2} (j^{(0)})^2 \sum \{Z_a(\omega_1) Z_b(\omega_2) \cos [\Delta\omega t + \theta_a(\omega_1) - \theta_b(\omega_2)] + Z_a(\omega_2) Z_b(\omega_1) \cos [\Delta\omega t + \theta_b(\omega_1) - \theta_a(\omega_2)]\}. \quad (10)$$

Если предположить, что частоты ω_1 и ω_2 весьма близки друг к другу

$$\omega_1 \approx \omega_2 \approx \omega, \quad \frac{\Delta\omega}{\omega} = \frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega} \ll 1, \quad (11)$$

то из (10) и (7) следует

$$\Psi_{\Delta\omega} = 2\psi_0 \cos \Delta\omega t, \quad (12)$$

где ψ_0 — величина фарадеевского выпрямления, рассчитанная ранее для ряда конкретных электрохимических систем (3, 4, 6, 7). Формула (12) (в отличие от обычного радиотехнического соотношения (8)) справедлива только в случае достаточно малых значений $\Delta\omega$. Это связано с тем, что электрохимическая ячейка в терминах теории электрических цепей является системой с распределенными параметрами и нелинейностью.

В ряде случаев может оказаться целесообразным поляризовать электрод не переменными токами, а переменными потенциалами (от генераторов напряжения). В этих случаях через ячейку начинает протекать ток, плотность фарадеевской составляющей которого в первом приближении равна

$$j^{(1)} = \hat{L}_\varphi^{-1} \Delta\varphi, \quad (13)$$

где \hat{L}_φ^{-1} — оператор, обратный \hat{L}_φ . В установившемся режиме операция (13) сводится к делению амплитуды потенциала на $Z_\varphi(\omega)$ и изменению фазы на угол $-\theta_\varphi(\omega)$ (ср. (1) — (3)). Во втором приближении ток, протекающий через ячейку, будет иметь сложный спектр. Из (6) получается, что для составляющих тока во втором приближении справедлива формула

$$j^{(2)} = -\hat{L}_\varphi^{-1} \left\{ \sum \gamma_{ab} \hat{L}_{aj}^{(1)} \cdot \hat{L}_{bj}^{(1)} \right\}. \quad (14)$$

Для тока разностной частоты в установившемся режиме с точностью до несущественного фазового множителя из (14) следует

$$j_{\Delta\omega} = \frac{\Psi_{\Delta\omega}}{Z_\varphi(\Delta\omega)}, \quad (15)$$

где $\Psi_{\Delta\omega}$ определяется формулами (10) или (12), $Z_\varphi(\Delta\omega)$ — фарадеевский импеданс на частоте $\Delta\omega$, т. е. величина, известная для многих электрохимических систем.

Для выяснения возможностей метода фарадеевского гетеродинамирования (измерение потенциала или тока разностной частоты) сравним его с другими методами, использующими нелинейные свойства электрохимической ячейки. Метод фарадеевского выпрямления с поляризацией переменным током и метод фарадеевского искажения не могут быть использованы в случае высоких частот и малых концентраций потенциал-определяющих ионов (первый — вследствие переходных процессов в цепи, содержащей емкость двойного слоя (4), второй — вследствие шунтирующего действия емкости двойного слоя (5)). Метод фарадеевского выпрямления с поляризацией электрода переменным потенциалом может быть применен в этом наи-

более важном случае, но связан с измерениями в нестационарных условиях (6, 7) и требует сложной аппаратуры. Рассматриваемый здесь метод фарадеевского гетеродинамирования дает возможность проводить измерения только установившихся во времени синусоидальных величин (что ведет к значительным упрощениям в аппаратуре) и может быть использован в случае высоких частот и малых концентраций потенциал-определяющих ионов. Для этого необходимо лишь выбрать разностную частоту $\Delta\omega$ достаточно малой, так чтобы сопротивление емкости двойного слоя на этой частоте было много больше фарадеевского импеданса (на основных частотах ω_1 и ω_2 сопротивление емкости двойного слоя может быть много меньше фарадеевского импеданса). Малость разностной частоты в указанном смысле обеспечивает к тому же малость искажений, вносимых нелинейностью емкости двойного слоя.

Авторы выражают благодарность акад. А. Н. Фрумкину и С. Б. Цфасману за полезные обсуждения.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
14 IX 1963

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- * М. А. Проскурнин, А. Н. Фрумкин, *Trans. Farad. Soc.*, **31**, 110 (1935); М. А. Проскурнин, М. А. Ворсина, *ДАН*, **24**, 915 (1939); М. А. Ворсина, А. Н. Фрумкин, *ДАН*, **24**, 918 (1939); А. Фрумкин, *Trans. Farad. Soc.*, **36**, 117 (1940); П. И. Долин, Б. В. Эршлер, *ЖФХ*, **14**, 886 (1940); П. И. Долин, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин, *ЖФХ*, **84**, 907 (1940); П. И. Долин, А. Н. Фрумкин, Б. В. Эршлер, *ЖФХ*, **14**, 916 (1940). ² J. E. B. Randles, *Disc. Farad. Soc.*, **1**, 11 (1947); В. Ershler, *Disc. Farad. Soc.*, **1**, 269 (1947); Б. В. Эршлер, *ЖФХ*, **22**, 683 (1948); D. C. Grahame, *J. Electrochem. Soc.*, **99**, C370 (1952); П. Делакс-ей, *Новые приборы и методы в электрохимии*, М., 1957. ³ K. S. G. Doss, H. P. Agarwal, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, **34**, sec. A, 263 (1951); **35**, sec. A, 45 (1952); Ю. А. Вдовин, *ДАН*, **120**, 554 (1958); G. C. Barker, R. L. Faircloth, A. W. Gardner, *Nature*, **181**, 247 (1958). ⁴ G. C. Barker, *Trans. Symp. Electrode Proc. Philadelphia*, 1959. ⁵ K. B. Oldham, *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 766 (1960). ⁶ H. Matsuda, P. Delahay, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1547 (1960). ⁷ P. Delahay, M. Senda, C. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 312 (1961); M. Senda, P. Delahay, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1580 (1961); *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3763 (1961); M. Senda, H. Imai, P. Delahay, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1253 (1961). ⁸ Б. П. Асеев, *Основы радиотехники*, М., 1947; А. А. Харкевич, *Основы радиотехники*, М., 1963.