

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

О ВОЗМОЖНОСТИ ОБНАРУЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПУТЕМ ИЗМЕРЕНИЯ ИМПЕДАНСА ЭЛЕКТРОДА

Д. Н. Лейкус и Л. Л. Кноц

При исследовании кинетики электродных процессов прежде всего возникает вопрос, не лимитируется ли скорость всего электродного процесса стадией диффузии реагирующих частиц к границе электрод — электролит или диффузией продуктов реакции от этой границы. Иначе говоря, имеется ли на электроде концентрационная поляризация. Для выяснения этого вопроса в ряде работ применялся метод измерения составляющих импеданса электрода в переменном токе различной частоты. Применение этого метода основано на том, что концентрационная поляризация, возникающая на электроде, эквивалентна соответствующим величинам емкости и сопротивления, включенным параллельно или последовательно, причем сдвиг фаз всего этого элемента равен 45° , а составляющие импеданса линейно зависят от $1/\sqrt{\omega}$, где ω — круговая частота переменного тока [1—3].

При изучении кинетики электродных процессов обнаружение линейной зависимости составляющих импеданса электрода от $1/\sqrt{\omega}$ обычно было критерием существования концентрационной поляризации на электроде [2]. Однако указанная зависимость составляющих импеданса

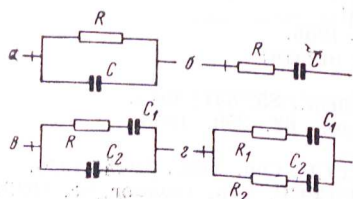


Рис. 1

всего электрода от $1/\sqrt{\omega}$ в сравнительно широком интервале частот может наблюдаться только в том случае, если емкостное сопротивление двойного слоя в этом диапазоне частот значительно больше сопротивления концентрационного члена и первым можно пренебречь, по сравнению со вторым, так как они подключаются параллельно. В случае, когда нельзя пренебречь емкостным сопротивлением двойного слоя, например, если емкость двойного слоя весьма велика, или если концентрационная поляризация велика (диффузионные затруднения возникают в твердой фазе), зависимость составляющих импеданса от $1/\sqrt{\omega}$ имеет более сложный характер, и критерий линейности не может быть использован для обнаружения на электроде концентрации затруднений.

Однако анализируя зависимость составляющих импеданса электрода от $1/\sqrt{\omega}$ с учетом емкости двойного слоя, мы обнаружили такое свойство активной составляющей импеданса как функции $1/\sqrt{\omega}$, которое может быть легко использовано для решения вопроса о наличии на электроде концентрационной поляризации. Мы предположили, что любой электрод в отсутствие концентрационной поляризации в первом приближении может быть моделирован одной из четырех схем, изображенных на рис. 1*.

При этом импеданс этого электрода равен $\hat{z}_0 = R_0 - iX_0$, где R_0 и X_0 — активная и реактивная составляющие. Запишем импеданс для каждой схемы рис. 1, а — з:

$$\hat{z}_{0(1)} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - i \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} = R_{0(1)} - iX_{0(1)}; \quad (1)$$

$$\hat{z}_{0(2)} = R - i \frac{1}{\omega C} = R_{0(2)} - iX_{0(2)}; \quad (2)$$

* При этом мы предполагаем, что емкостные элементы схем, соответствующие емкостям двойного слоя или адсорбционной емкости, а также элементы сопротивления, соответствующие сопротивлениям отдельных стадий реакций, в процессе измерения зависимости их от частоты остаются неизменными.

$$\dot{Z}_{0(3)} = \frac{RC_1^2}{\omega^2 R^2 C_1^2 C_2^2 + (C_1 + C_2)^2} - i \frac{\omega^2 R^2 C_1^2 C_2^2 + \omega^{-1}(C_1 + C_2)}{\omega^2 R^2 C_1^2 C_2^2 + (C_1 + C_2)^2} = R_{0(3)} - iX_{0(3)}; \quad (3)$$

$$\dot{Z}_{0(4)} = \frac{\omega^2 C_1^2 C_2^2 R_1 R_2 (R_1 + R_2) + R_1 C_1^2 + R_2 C_2^2}{\omega^2 (R_1 + R_2)^2 C_1^2 C_2^2 + (C_1 + C_2)^2} -$$

$$- i \frac{\omega C_1 C_2 (R_1^2 C_1 + R_2^2 C_2) + \omega^{-1}(C_1 + C_2)}{\omega^2 (R_1 + R_2)^2 C_1^2 C_2^2 + (C_1 + C_2)^2} = R_{0(4)} - iX_{0(4)}; \quad (4)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} R_{0(1)} = R; \quad (5)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} R_{0(2)} = R; \quad (6)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} R_{0(3)} = \frac{RC_1^2}{(C_1 + C_2)^2} < R; \quad (7)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} R_{0(4)} = \frac{R_1 C_1^2}{(C_1 + C_2)^2} + \frac{R_2 C_2^2}{(C_1 + C_2)^2} < R_1 + R_2. \quad (8)$$

Из написанного видно, что во всех приведенных схемах R_0 — ограниченная сверху функция. При этом предел, к которому стремится R_0 , не может превышать сопротивления электрохимической стадии электродного процесса или суммы таковых, если они идут параллельно [уравнение (5) — (8)]. Включение в моделирующую электрод схему члена, эквивалентного концентрационной поляризации, делает эту функцию неограниченной, так как последний является неограниченной функцией от $1/\sqrt{\omega}$. Иллюстрацией сказанного служит рис. 2. Кривая 1 показывает общий ход активной составляющей R_0 , как функции $1/\sqrt{\omega}$ для схемы г рис. 1; кривая 3 показывает ход этой кривой в случае, если ко всей схеме г рис. 1 подключен последовательно концентрационный член. Кривая 2 (рис. 2) показывает изменение R_0 для случая, когда концентрационный член включен последовательно с C_1 или C_2 (схема г рис. 1). Как видно из рис. 2, включение концентрационного члена превращает R_0 из ограниченной функции в неограниченную.

Таким образом из измерений зависимости активной составляющей импеданса от $1/\sqrt{\omega}$ можно сделать вывод о наличии на электроде концентрационной поляризации. Наличие предела у активной составляющей импеданса при $\omega \rightarrow 0$ является критерием отсутствия концентрационной поляризации. Неограниченное возрастание активной составляющей электрода при $\omega \rightarrow 0$ свидетельствует о наличии концентрационной поляризации. Линейная зависимость R_0 от $1/\sqrt{\omega}$ появляется при наличии концентрационной поляризации в общем случае только при достаточно малых частотах, при которых можно пренебречь влиянием сопротивления реакции и емкости двойного слоя, но еще не столь малых частотах, чтобы конвекция нарушала нормальный ход нестационарной диффузии.

В заключение считаем приятным долгом выразить глубокую благодарность проф. Б. Н. Кабанову за ценные советы при обсуждении данной работы.

Академия наук СССР
Институт электрохимии

Поступила
6.II.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Эршлер, Ж. физ. химии, 22, 683, 1948.
2. Б. Эршлер, К. Розенталь, Тр. Советов по электрохимии, АН СССР, 1950 г. Москва, 1953, стр. 446.
3. Н. Gerischer, Z. phys. Chem. 198, 287, 1951.

ON THE POSSIBILITY OF REVEALING CONCENTRATION POLARIZATION BY MEASUREMENTS OF THE ELECTRODE IMPEDANCE

D. I. Leikis and L. L. Knets (Moscow)

Summary

The dependence of the active component of the electrode impedance (R) upon $1/\omega$ (where ω is the radian frequency) may serve as criterium for the presence of concentration polarization at the electrode; namely, unlimited increase in R at $\omega \rightarrow 0$ indicates the presence of concentration polarization, whereas the tendency of R to a limit at $\omega \rightarrow 0$, shows that it is absent.

