УДК 541.135.4

СТАЦИОНАРНЫЕ ТОКИ ФАРАДЕЕВСКОГО ВЫПРЯМЛЕНИЯ ПРИ КОНТРОЛИРУЕМОМ ПОТЕНЦИАЛЕ

В. И. Черненко, И. И. Папанова, Ю. Э. Удовенко

Фарадеевское выпрямление, являющееся одним из наиболее мощных методов исследования кинетики электродных процессов [1—4], не получило, однако, в своем классическом виде достаточного распространения. Это объясняется сложностью экспериментальных установок, включающих в себя источники модулированного квадратно-волновым напряжением высокочастотного сигнала и громоздкие фильтры для выделения зависящей от времени постоянной составляющей отклика электрода. Кроме того, теория метода содержит недостаточно обоснованные аппроксимации [5].

Основным недостатком теории, развитой в работе [6], является то, что частотная зависимость выпрямленного тока учитывается посредством выражений для фарадеевского импеданса, которые имеют силу лишь на линейном участке вольт-амперной характеристики, в то время как сам эффект выпрямления обусловлен нелинейностью последней. Кроме того, существующие теории фарадеевского выпрямления при контролируемом потенциале дают выражение для неустановившегося выпрямленного тока или напряжения [6, 7]. Если при изучении быстрых реакций измерения в неустановившемся режиме оправданны, то при определении кинетических параметров медленных процессов регистрация стационарных эффектов может оказаться более выгодной.

В данной работе получены и проанализированы зависимости стационарного выпрямленного фарадеевского тока при поляризации электрода синусоидальным контролируемым потенциалом без упрощающих предположений о величине амплитуды последнего.

Рассмотрим окислительно-восстановительную реакцию, протекающую на границе электрод — раствор в избытке индифферентного электролита при перемешивании:

$$\mathrm{Ox} + e \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftarrows}} \mathrm{Red}. \tag{1}$$

Соответствующую этому электродному процессу краевую задачу диффузии сформулируем следующим образом:

$$\frac{\partial g_0}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 g_0}{\partial z^2}; \tag{2}$$

$$\tau = 0, \quad g_0 = 0, \quad 0 < z < 1; \tag{3}$$

$$\tau > 0, \quad g_0 = 0, \quad z \geqslant 1; \tag{4}$$

$$-\left.\frac{\partial g_0}{\partial z}\right|_{z=0} = \frac{F}{i_{\text{пр}_0}}\left[k_f(\tau)\, C_0^0 (1 - g_0) - k_b(\tau)\, C_r^0 (1 - g_r)\right]; \tag{5}$$

$$i_{\text{пр}_0} \left.\frac{\partial g_0}{\partial z}\right|_{z=0} + i_{\text{пр}_r} \left.\frac{\partial g_r}{\partial z}\right|_{z=0} = 0. \tag{6}$$

Здесь $\tau = D_0 t/\delta^2$, $z = x/\delta$, $g_0 = C_0^0 - C_0/C_0^0$, $g_r = C_r^0 - C_r/C_r^0$ — соответственно безразмерные время, расстояние, концентрации окисленной и восстановленной форм; δ — толщина диффузионного слоя; $k_f(\tau)$ и $k_b(\tau)$ — формальные константы скорости прямой и обратной реакций.

Будем считать, что электрод поляризуется контролируемым косинусоидальным потенциалом:

$$\Delta\Phi(\tau) = \Phi_m \cos \Omega\tau, \tag{7}$$

где $\Phi_m = \varphi_m F/RT$ — безразмерная амплитуда потенциала, измеренная относительно его равновесного значения, а $\Omega = \omega\delta^2/D_0$ — безразмерная частота. Тогда

$$k_f(\tau) = k_1 \exp(-\alpha\Phi_m \cos\Omega\tau); \tag{8}$$

$$k_b(\tau) = k_2 \exp[(1-\alpha)\Phi_m \cos\Omega\tau], \tag{9}$$

где, как обычно, $k_1 = i_0/FC_0^0$, $k_2 = i_0/FC_r^0$.

Последние выражения удобно представить в виде разложений в ряд Фурье по функциям Бесселя [8]:

$$k_f(\tau) = k_1 \left[I_0(\alpha\Phi_m) + 2\sum_{k=1}^{\infty} I_k(\alpha\Phi_m)\cos k\Omega\tau \right]; \tag{10}$$

$$k_b(\tau) = k_2 \left\{ I_0[(1-\alpha)\Phi_m] - 2\sum_{k=1}^{\infty} I_k[(1-\alpha)\Phi_m \cos k\Omega\tau] \right\}. \tag{11}$$

Здесь $I_0(x)$, $I_k(x)$ — функции Бесселя мнимого аргумента.

В результате решения сформулированной таким образом краевой задачи диффузии находим выражение для изображения плотности протекающего через электрод тока:

$$-i(p) = \left\{ i_0 [I_0(\alpha\Phi_m) - I_0[(1-\alpha)\Phi_m]] + 2i_0 \left[\sum_{k=1}^{\infty} I_k(\alpha\Phi_m)\frac{p}{p^2+(k\Omega)^2} - \right.\right.$$
$$\left.\left. - \sum_{k=1}^{\infty} I_k[(1-\alpha)\Phi_m]\frac{p}{p^2+(k\Omega)^2} \right] \right\} \times \left\{ 1 + \left[\frac{i_0}{i_{\text{пр}_0}} \left(I_0(\alpha\Phi_m) + \right.\right.\right.$$
$$\left. + 2\sum_{k=1}^{\infty} I_k(\alpha\Phi_m)\frac{p}{p^2+(k\Omega)^2} \right) + \frac{i_0}{i_{\text{пр}_r}} \left(I_0[(1-\alpha)\Phi_m] - \right.$$
$$\left.\left.\left. - 2\sum_{k=1}^{\infty} I_k[(1-\alpha)\Phi_m]\frac{p}{p^2+(k\Omega)^2} \right) \right] \frac{\sqrt{p}\,\mathrm{th}\sqrt{p}}{p} \right\}^{-1}. \tag{12}$$

После обратного преобразования второго слагаемого уравнения (12) получаем периодические слагаемые тока с комбинационными частотами и со средним значением за период, равным нулю. Поэтому при расчете выпрямленного тока его можно не учитывать. Обратное преобразование первого слагаемого должно дать постоянную составляющую и периодические члены с основными частотами. Представим знаменатель выражения (12) в виде степенного ряда, ограничившись двумя первыми членами разложения, и отбросим при этом все слагаемые, содержащие изображения косинуса, вклад которых в постоянную составляющую равен нулю. Тогда

$$-i(p) = i_0 [I_0(\alpha\Phi_m) - I_0[(1-\alpha)\Phi_m]] \times$$
$$\times \left\{ 1 - i_0 \left[\frac{I_0(\alpha\Phi_m)}{i_{\text{пр}_0}} + \frac{I_0[(1-\alpha)\Phi_m]}{i_{\text{пр}_r}} \right] \frac{\sqrt{p}\,\mathrm{th}\sqrt{p}}{p} \right\}. \tag{13}$$

Подставив в последнее уравнение $p = j\Omega = j\omega\delta^2/D_0$, где $j = \sqrt{-1}$, при условии, что $\Omega \gg 1$, получим частотную зависимость выпрямленного тока [9]:

$$-\overline{i(\omega)} = i_0 [I_0(\alpha\Phi_m) - I_0[(1-\alpha)\Phi_m]] \times$$
$$\times \left\{1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{i_0}{F\sqrt{\omega}} \left[\frac{I_0(\alpha\Phi_m)}{C_0^0\sqrt{D_0}} + \frac{I_0[(1-\alpha)\Phi_m]}{C_r^0\sqrt{D_r}}\right]\right\}. \quad (14)$$

При $\varphi_m < 100$ мВ в разложениях функций Бесселя в степенные ряды

$$I_0(x) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(x/2)^{2k}}{(k!)^2},$$

достаточно ограничиться двумя первыми слагаемыми. Таким образом,

$$-\overline{i(\omega)} = (2\alpha - 1) i_0 \varphi_m^2 (F/2RT)^2 \left\{1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{i_0}{F\sqrt{\omega}} \times\right.$$
$$\left.\times \left[\frac{1}{C_0^0\sqrt{D_0}} + \frac{1}{C_r^0\sqrt{D_r}} + \varphi_m^2 (F/2RT)^2 \left(\frac{\alpha^2}{C_0^0\sqrt{D_0}} + \frac{(1-\alpha)^2}{C_r^0\sqrt{D_r}}\right)\right]\right\}. \quad (15)$$

С помощью последнего уравнения можно рассчитать параметры электродной реакции по экспериментальным значениям выпрямленного тока, измеренного при разных частотах и амплитудах поляризующего потенциала, если только известны коэффициенты диффузии окисленной и восстановленной форм.

Определение стационарного выпрямленного тока при контролируемом потенциале можно свести к измерению отклика электрода на синусоидальное возбуждение, задаваемое потенциостатом, с помощью амперметра магнитоэлектрической системы, который, как известно [10], регистрирует среднее значение периодического несинусоидального тока.

1. *Вдовин Ю. А.* Теория фарадеевского выпрямления.— Докл. АН СССР, 1958, **120**, № 3, с. 554—561.
2. *Дамаскин Б. Б.* Принципы современных методов изучения электрохимических реакций.— М.: Изд-во МГУ, 1965, с. 79—86.
3. *Agarwal H. P.* Electrode kinetics studies using faradaic rectification.— Electrochim. Acta, 1971, **16**, N 9, p. 1395—1414.
4. *Barker G. C.* Faradaic rectification.— In: Trans. of the philadelphia symposium on electrode processes. N. Y. 1961, p. 325—365.
5. *De Leeuwe R., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J.* H. Faradaic rectification : an amended treatment.— Electrochim. Acta, 1967, **12**, N 11, p. 1593—1599.
6. *Matsuda H., Delahay P.* Faradaic rectification wis control of alternating potential variations — application to electrode kinetics for fast processes.— J. Amer. Chem. Soc., 1960, **82**, N 7, p. 1547—1550.
7. *Delahay P., Senda M., Weis C. H.* Faradaic rectification and electrode processes.— J. Amer. Chem. Soc., 1961, **83**, N 2, p. 312—322.
8. *Градштейн И. С., Рыжик И. М.* Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений.— М.: Физматгиз, 1962.— 975 с.
9. *Колобов А. М.* Избранные главы высшей математики.— Минск : Вышэйшая школа, 1965.— 139 с.
10. *Бессонов Л. А.* Теоретические основы электротехники.— М.: Высш. школа, 1964.— 249 с.

Днепропетровский химико-технологический институт

Поступила 25.05.82