

## ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АКТИВАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

А.В.Городынский и Ю.К.Делимарский

*Институт общей и неорганической химии,  
Академия наук Украинской ССР, Киев, СССР*

Поступило в редакцию 23 июня 1970

В работе выведена новая формула, описывающая связь между электрохимическим током и перенапряжением на границе электрод-раствор. В отличие от уравнения тафельского типа здесь учитывается то обстоятельство это перенапряжение не может превышать некоторое предельное значение, которое связано с равновесной энергией активации электродного процесса.

При контакте проводников I и II рода на межфазовой границе возникает добавочное нелинейное сопротивление. Падение напряжения на этом сопротивлении рассматривается в электрохимической кинетике как *перенапряжение*. Современная теория перенапряжения<sup>1-3</sup> базируется на существовании энергетического барьера между двумя фазами таких проводников. Этот барьер (сопротивление межфазовой границы) зависит от электродного потенциала (перенапряжения). Такие взгляды, получившие название *теории замедленного разряда*, нашли свое окончательное подтверждение в трудах Фрумкина<sup>3</sup>, учитывающих влияние потенциала диффузной части двойного слоя и позволяющих, вследствие этого, связать выводы теории с количественной стороной электрохимического эксперимента. В настоящее время теория замедленного разряда является общепризнанной и, по-видимому, не вызывает сомнений. В последнее время она полностью подтверждена квантовомеханическими представлениями.

Если энергия активации  $\bar{w}$  не слишком близка к своему нулевому значению (рис. 1), то теория замедленного разряда приводит к уравнению тафельского типа:

$$i = i_0 \left[ \exp \frac{\alpha n F \eta}{RT} - \exp \frac{-(1 - \alpha) n F \eta}{RT} \right]. \quad (1)$$

Здесь  $i$  ток,  $i_0$  — ток обмена,  $\eta$  — перенапряжение (знак перенапряжения совпадает со знаком тока). Это уравнение блестяще подтверждается на многих примерах электрохимической кинетики. Тем не менее, уравнение Тафеля не следует считать общим уравнением теории замедленного разряда. Дело в том, что уравнение (1)  $\eta = \eta(i)$  является неограниченной функцией:  $\eta(\infty) = \infty$ . Это обстоятельство приводит к противоречию с общей теорией замедленного разряда.

Во многих случаях электродные реакции протекают без какого-либо видимого перенапряжения (так называемые „обратимые“ системы). Теория замедленного разряда (теория переноса заряда, теория реакций перехода) является общей теорией электродных систем. Ее выводы не требуют ограничения какими-либо конкретными случаями. Можно достоверно утверждать, что межфазный энергетический барьер той или другой величины существует для каждой двухфазной электрохимической системы. Если же такой барьер существует, то теория замедленного разряда остается безусловно верной. С этой точки зрения все электродные системы должны обнаруживать перенапряжение перехода, а „обратимые“ системы являются просто системами с исчезающе малым перенапряжением. Однако согласно уравнению Тафеля любая величина перенапряжения может быть достигнута при достаточно большом токе. В результате уравнение Тафеля без всяких видимых причин исключает „обратимые“ электродные процессы из общей теории замедленного разряда.

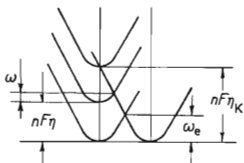


Рис. 1  
Электронные термы и энергия активации

Общая теория электродных процессов перехода может охватывать все электрохимические системы только в том случае, если вольтамперные характеристики этих систем  $\eta = \eta(i)$  имеют предел по величине перенапряжения. Этот предел имеет конечное значение  $\eta(\infty) \neq \infty$  и тогда необратимые и „обратимые“ процессы будут различаться только по величине такого предельного перенапряжения.

Уравнение Тафеля также не может объяснить, почему, например, при электролизе водного раствора NaOH (на электроде без деполаризации — графитовом) из-за выделения водорода не достигается потенциал выделения натрия. Ведь по уравнению Тафеля для водородных ионов можно получить любое перенапряжение, даже такое, когда потенциал выделения натрия будет достигнут. Очевидно, и в этом примере следует исходить из невозможности достижения любого перенапряжения.

Ограниченность перенапряжения, т. е. существование предела  $\eta(\infty) \neq \infty$  не противоречит общей теории замедленного разряда, которая связывает энергию активации электродного процесса  $\bar{w}$  с перенапряжением (рис. 1):

$$\bar{w} = \bar{w}_e - anF\eta, \quad (2)$$

( $\bar{w}_e$  — равновесная энергия активации). Поскольку<sup>4</sup> всегда  $\bar{w} < 0$ , то будет более

удобным записать выражение (2) в следующем виде:

$$\bar{w} = \begin{cases} \bar{w}_e - \alpha n F \eta & \text{при } \eta \leq \bar{w}_e / \alpha n F \\ 0 & \text{при } \eta \geq \bar{w}_e / \alpha n F \end{cases} \quad (3)$$

Это выражение отличается от выражения (2) только тем, что ограничивает величину  $\bar{w}$  положительными значениями.

Очевидно, что между энергией активации  $w$  и дифференциальным сопротивлением электрода  $d\eta/di$  существует функциональная зависимость

$$d\eta/di = f(w). \quad (4)$$

Существование функции (4) не вызывает сомнения, поскольку и уравнение Тафеля является ее частным случаем. Предметом обсуждения может служить только непрерывность функции (4) в отрезке  $0 \leq \bar{w} \leq \bar{w}_e$ . Если в таком отрезке функция (4) непрерывна, то вольтамперная кривая

$$\int_{i_0}^{\vec{i}} di = \vec{i} - i_0 = \int_0^{\eta} \frac{d\eta}{f(\bar{w})} = F(\eta) \quad (5)$$

имеет асимптоту ( $\vec{i}$  — частный катодный ток). Это не трудно показать, разлагая  $f(\bar{w})$  в ряд по степеням  $\bar{w}$

$$f(\bar{w}) = \sum_{m=0}^{\infty} K_m \bar{w}^m \quad (6)$$

и определяя параметры  $p$  и  $q$  возможной асимптоты

$$\vec{i} - i_0 = p(\eta + q) \quad (7)$$

по обычным формулам

$$p = \lim_{\eta \rightarrow \infty} (F(\eta)/\eta), \quad (8)$$

$$q = \lim_{\eta \rightarrow \infty} [F(\eta) - p\eta]/p. \quad (9)$$

Подстановка (6), (3) и (5) в (8) и (9) дает

$$p = 1/K_0, \quad q = -w_e/\alpha n F \quad (10, 11)$$

т. е. существует асимптота

$$\vec{i} - i_0 = \frac{1}{K_0} \left( \eta - \frac{w_e}{\alpha n F} \right). \quad (12)$$

Здесь  $K_0$  является коэффициентом  $K_m$  разложения (6) при  $m = 0$ .

Поскольку в теории замедленного разряда причиной возникновения межфазного сопротвления  $d\eta/di$  является энергетический межфазный барьер  $w$ , то в уравнении (4)  $f(0) = 0$  и, следовательно,  $K_0 = 0$ . При этом выражение (12) обозначает существование асимптоты, параллельной оси  $\vec{i} - i_0$ , т. е. существование предельной величины перенапряжения  $w_e/\alpha n F$ . Таким образом, единственное предположение о непрерывности функции (4) в отрезке  $0 \leq w \leq w_e$  приводит к выводу о существовании у вольтамперных характеристик асимптоты  $\eta = w_e/\alpha n F$ .

Уравнения (4-6) не дают возможности определить вид вольтамперной характеристики  $\eta = \eta(i)$ . Но в самом простейшем варианте, т. е.  $K_m = 0$ , если  $m \neq 1$ , эти уравнения дают

$$\vec{i} - i_0 = \frac{1}{\alpha n F K_1} \cdot \ln \frac{\eta_k}{\eta_k - \eta}, \quad (13)$$

где  $\eta_k = w_e/\alpha n F$  — предельное перенапряжение. Делая аналогичные преобразования для частного анодного тока  $\vec{i}$ , получаем выражение для общего результирующего тока:

$$i = \vec{i} - \vec{i} = \frac{1}{n F K_1} \ln \frac{[\eta_k/(\eta_k - \eta)]^{1/\alpha}}{[-\eta_A/(-\eta_A + \eta)]^{1/\beta}}, \quad (14)$$

где  $\beta = 1 - \alpha$ ,  $-\eta_A = w_e/\beta n F$ . Поскольку для малых  $i$  уравнение (14) должно совпадать с уравнением Тафеля, то  $d\eta(0)/di$  в уравнении (14) и в уравнении (1) должны быть одинаковыми. Это дает возможность определения величины  $K_1$ . В результате

$$i = \frac{i_0 n F}{2 R T} \left[ \eta_k \ln \frac{\eta_k}{\eta_k - \eta} + \eta_A \ln \frac{-\eta_A}{-\eta_A + \eta} \right], \quad (15)$$

Для симметричных кривых  $\alpha = 1 - \alpha$ ,  $\eta_k = -\eta_A = \eta_0$  и

$$i = i_0 \eta_0 \frac{n F}{R T} \operatorname{Arth} \frac{\eta}{\eta_0}. \quad (16)$$

Уравнения (15) и (16) удовлетворительно описывают имеющиеся в электрохимической литературе экспериментальные данные.

Как указывалось выше, уравнения (15) и (16), и вообще существование предельного перенапряжения не противоречит теории замедленного разряда. Однако эта точка зрения требует, чтобы при применении уравнения Аррениуса

$$\bar{i} = k_s \exp(-w/RT) \quad (17)$$

в электрохимической кинетике константа скорости  $k_s$  рассматривалась как функция потенциала. Экспериментально это подтверждается при изучении частных токов  $\bar{i}$  и  $\bar{i}$  с помощью изотопов.

В последнее время ряд исследований по электрохимической кинетике выполнен на основе квантово-механических представлений Левичем, Догонадзе и Чизмаджевым<sup>5-8</sup>. Для гетерогенных реакций электронного обмена ими получено<sup>8</sup> следующее выражение:

$$i = \frac{\pi e l Q_F}{\hbar} |L_{F_s}|^2 \cdot A^{\frac{1}{2} + (e\eta/2E_s)} \cdot B^{\frac{1}{2} - (e\eta/2E_s)} \cdot \exp \frac{-E_s}{4kT} \cdot \exp \frac{-e^2 \eta^2}{4E_s kT} \cdot \left( \exp \frac{e\eta}{2kT} - \exp \frac{-e\eta}{2kT} \right) \cdot \left( \frac{E_s + e\eta}{E_s - e\eta} \right)^{e\eta/2E_s} \quad (18)$$

(для симметричных вольтамперных кривых). Здесь знак тока  $i$ , как и выше, совпадает со знаком перенапряжения  $\eta$ ,  $e$  — заряд электрона,  $A$  и  $B$  — концентрации реагирующих веществ,  $\hbar$ ,  $k$ ,  $l$ ,  $Q_F$ ,  $L_{F_s}$  — постоянные, не зависящие от перенапряжения.

Особого внимания в уравнении (18) заслуживает параметр  $E_s$ . Он носит название *энергии переполаризации*, т. е. обозначает изменение энергии растворителя при переходе реагирующей системы из начального в конечное состояние.

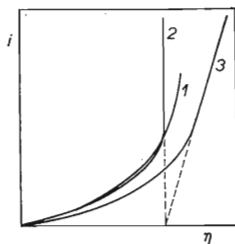


Рис. 2

Вольтамперные кривые

1 Уравнение (1); 2 уравнения (16) и (18); 3 уравнения (16) и (18) с добавкой падения напряжения на постоянном сопротивлении.

Под растворителем следует понимать все молекулы и ионы, кроме того, который участвует в реакции в данный момент. Если мы проанализируем уравнение (18), то станет очевидным, что перенапряжение  $\eta$  не может превысить определенное значение. Как только величина  $e\eta$  (независимо от знака) приблизится к величине  $E_s$ , то последний множитель уравнения (18) обратится в бесконечность. И поскольку все остальные множители сохраняют при этом свое конечное значение и ни один из них не обращается в нуль, то и сила тока стремится к бесконечности. Таким образом, величина  $e\eta$  по своему абсолютному значению не может быть больше  $E_s$ .

В уравнении (18) при малых  $\eta$  играет роль только предпоследний, тафелевский множитель (разность двух экспонент), поскольку остальные зависимые от перенапряжения множители мало отличаются от единицы. Таким образом, вольт-амперная характеристика на участке вдали от предельного перенапряжения подчиняется уравнению Тафеля (рис. 2). Кривые, рассчитанные по уравнению (16) и по уравнению (18) не слишком отличаются друг от друга. На рис. 2 приведены примерные кривые  $\eta = \eta(i)$ , соответствующие формуле (1) — кривая 1 — и формуле (16) или (18) — кривая 2. Для последнего случая приведена также зависимость  $\eta = \eta(i) + ir$  — кривая 3 — когда в вольт-амперную характеристику включается еще и падение напряжения на постоянном сопротивлении  $r$  (например, в электролите).

Если мы обратимся к рассмотрению электронных термов в различных реакционных состояниях, то оказывается<sup>8</sup>, что величина  $E_s$  равна максимальной энергии активации обратного (встречного) процесса. Таким образом, как и при выводе уравнения (16), в уравнении (18) достижение предельного перенапряжения связано с перемещением термов до достижения нулевой энергии активации прямого процесса.

#### Литература

1. Buttler J. A. V.: *Trans. Faraday Soc.* 19, 729, 734 (1923).
2. Erdey-Gruz T., Volmer M.: *Z. Physik. Chem.* 150 A, 203 (1930).
3. Frumkin A. N.: *Z. Physik. Chem.* 164A, 121 (1933).
4. Кришталик Л. И.: *Успехи химии* 34, 1831 (1965).
5. Левич В. Г., Догонадзе Р. Р.: *Докл. Акад. наук СССР* 124, 123 (1959); 133, 158 (1960), *Сборник Чехословацк. хим. работ* 26, 193 (1961), *Сборник Основные вопросы современной теоретической электрохимии*, стр. 21. Изд. „Мир“, Москва 1965,
6. Р. Р. Догонадзе: *Докл. Акад. Наук СССР* 133, 1368 (1960); 142, 1108 (1962).
7. Догонадзе Р. Р., Чизмаджев Ю. А.: *Докл. Акад. Наук СССР* 144, 1077 (1962); 145, 849 (1962); 150, 333 (1963).
8. Левич В. Г.: *Сборник Всесоюзного Института научно-технической информации „Итоги науки“*, серия „Химия“, выпуск „Электрохимия 1965“, стр. 5, Москва 1967.