

А. А. ЧЕРНЕНКО, Я. М. ЗОЛОВОИЦКИЙ, Л. И. КОРШУНОВ

МЕТОД ТЕМПЕРАТУРНОГО СКАЧКА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 31 XII 1970)

Для исследования кинетики процессов, лимитируемых диффузией, используются различные релаксационные методы, в частности метод температурного скачка, который обычно служит для определения констант скоростей быстрых реакций (переноса протона или электрона, гидролиза, комплексообразования и т. п.). Разогрев на 0,1—10 град. за время 10^{-4} — 10^{-8} сек. создается с помощью импульсных ламп, СВЧ-генераторов или лазеров. За релаксацией следят при помощи спектрофотометрии или кондуктометрии⁽¹⁾.

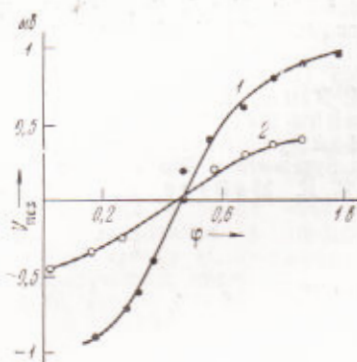


Рис. 1. Зависимость V_{\max} от потенциала электрода при $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ равной: 1 — 0,1; 2 — $5 \cdot 10^{-5}$ N

В настоящей работе исследуется возможность применения метода температурного скачка в электрохимических системах. Как уже сообщалось^(2, 3), при освещении рабочего электрода импульсами полихроматического света с длиной волны, превосходящей красную границу фотоэмиссии ($\lambda > 540$ м μ) в цепи электрохимической ячейки возникает ток. В данной работе разогрев осуществляется импульсным (лампа ИФК-2000 с энергией 700 дж и длительностью импульса $3 \cdot 10^{-4}$ сек.) или прерывистым (лампа ДРШ-1000, частота модуляции $f = 22$ гц) освещением капельного ртутного электрода. Измерительные установки описаны ранее^(2, 4).

В импульсном режиме сигнал $V(t) = RI(t)$ регистрируется осциллографом с измерительного сопротивления R , включенного последовательно с ячейкой. Регистрирующая схема при модулированном освещении позволяет непосредственно измерять средний ток разогрева и состоит из узкополосного усилителя сигнала, настроенного на частоту модуляции, и последующего синхронного детектора.

Ток разогрева не зависит от длины волны и пропорционален интенсивности света. Зависимость пиковой величины сигнала V_{\max} от потенциала электрода ϕ_M представлена на рис. 1: равный нулю в точке нулевого заряда (т.н.з.) металла ϕ_0 сигнал возрастает при удалении от т.н.з., причем при $\phi_M > \phi_0$ сигнал катодный, а при $\phi_M < \phi_0$ — анодный. Вблизи т.н.з. зависимость $V_{\max}(\phi_M)$ линейна. Величина эффекта не зависит от концентрации электролита в пределах $1-10^{-3}$ M, а при дальнейшем разбавлении понижается. В воде с проводимостью 10^{-8} ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ эффект практически отсутствует. Импульсное освещение позволяет исследовать кинетику (рис. 2) процесса релаксации. При практически линейном фронте нарастание сигнала происходит за время $2 \cdot 10^{-4}$ сек., т. е. прекращается еще во время вспышки. Угол наклона фронта импульса к оси времени возрастает при удалении от точки нулевого заряда. Пиковая величина сигнала при заданном потенциале электрода не зависит от величины R в пределах

от 1 ком до 1 Мом. Максимальная величина сигнала для идеально поляризуемых электродов ~ 1 мв. При $R \sim 1$ ком спад происходит за время 1,2 мсек. и имеет экспоненциальный характер. При $R \sim 1$ Мом время спада затягивается и эта часть кривой линейризуется в координатах $V, t^{-1/2}$. При модулированном освещении наблюдается сигнал, соответствующий среднему току разогрева 0,05 μ а.

Для объяснения кинетических кривых и зависимости величины сигнала V_{\max} от потенциала электрода, изображенных на рис. 1 и рис. 2, мы воспользуемся нестационарным вариантом теории Гуи — Штерна. В рамках этой теории распределение концентраций ионов, потоков, напряженности электрического поля и потенциала описывается самосогласованной системой нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных с соответствующими начальными и граничными условиями (см., например, (5, 6)). В (6) был развит метод, позволяющий свести изучение переходных явлений в электрохимических системах на малых временах к исследованию одного обыкновенного нелинейного дифференциального уравнения. С незначительными изменениями он переносится на рассматриваемый здесь случай температурного возмущения.

Рассмотрим замкнутую электрическую цепь, состоящую из электрохимической ячейки (идеально поляризуемый сферический электрод в растворе бинарного 1—1 электролита), измерительного сопротивления R и внешнего источника э.д.с. E . Пусть в момент времени $t = 0$ начинается изменение температуры системы по закону $T = T(t)$. Температурное поле будем считать однородным; соображения в пользу такого приближения приведены ниже. Ограничимся изучением поведения системы в интервале времени $t \sim L_d r_0 / (D_+ D_-)^{1/2}$, где $L_d = (\epsilon_0 kT / 4\pi^2 N_0)^{1/2}$ — длина Гуи, r_0 — радиус электрода, D_+ , D_- — коэффициенты диффузии ионов. Как было показано в (6), в этом интервале времени происходит перестройка двойного слоя, а изменениями в объеме раствора за счет диффузионно-миграционных процессов можно пренебречь.

Воспользовавшись методом (6), нетрудно получить дифференциальное уравнение для полного тока $I(t)$:

$$(R + R_0) \frac{dI}{dt} + \left[\frac{1}{C_d} + \frac{1}{C_T} + \frac{\partial R_0}{\partial T} \dot{T} + (R + R_0) \frac{1}{\epsilon_T} \frac{\partial \epsilon_T}{\partial T} \dot{T} \right] I =$$

$$= \left[\frac{1}{\epsilon_T} \frac{\partial \epsilon_T}{\partial T} \Phi_{M,0} + \left(\frac{1}{\epsilon_0} \frac{\partial \epsilon_0}{\partial T} - \frac{1}{\epsilon_T} \frac{\partial \epsilon_T}{\partial T} \right) \tilde{\Phi} + \frac{k}{e} \left(1 + \frac{T}{\epsilon_0} \frac{\partial \epsilon_0}{\partial T} \right) \left(\text{th} \frac{e\tilde{\Phi}}{2kT} - \frac{e\tilde{\Phi}}{kT} \right) \right] \dot{T}, \quad (1)$$

$$I(0) = 0, \quad (2)$$

где R_0 — сопротивление объема раствора; C_d , C_T , ϵ_0 , ϵ_T — дифференциальные емкости и диэлектрические проницаемости соответственно диффузионной и плотной части двойного слоя. Для сферического электрода

$$R_0 = kT / [4\pi r_0 e^2 (D_+ + D_-) N_0], \quad (3)$$

$$C_d = L_d^{-1} r_0^2 2^{1/2} \epsilon_0 \text{ch}(\tilde{e}\tilde{\Phi}/2kT), \quad C_T = \epsilon_T r_0^2 / d_T, \quad (4)$$

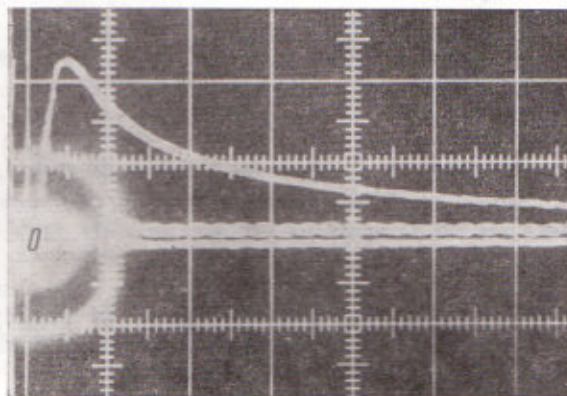


Рис. 2. Оциллограмма токов разогрева при импульсном освещении (0,1 N HClO₄); $\Phi = 0,0$ в (н.к.э.); по горизонтальной оси развертка 200 мсек/см; по вертикальной — 500 мв/см

где N_0 — объемная концентрация электролита, e — заряд электрона ($e > 0$), d_Γ — толщина слоя Гельмгольца. Функция пограничного слоя $\bar{\phi}$ в (1), (4) определена трансцендентным уравнением

$$e\bar{\phi}/kT + 2^{3/2}(e_0 d_\Gamma |\varepsilon_\Gamma L_d) \operatorname{sh}(e\bar{\phi}/2kT) + e(R + R_0)I/kT = e\varphi_{M,0}/kT, \quad (5)$$

где $\varphi_{M,0}$ — потенциал электрода при $t < 0$, отсчитанный от точки нулевого заряда.

При выводе уравнений (1)–(5) была принята простейшая модель плотной части двойного слоя с линейным ходом потенциала, предполагалось, что специфическая адсорбция отсутствует и диэлектрическим насыщением можно пренебречь. Уравнения (1)–(5) описывают релаксацию тока в интервале времени $t \sim L_d r_0 / (D_+ D_-)^{1/2}$, а фактически в интервале $t \sim (R + R_0)C$, если только $(R + R_0)C \ll r_0^2 / (D_+ D_-)^{1/2}$; ограничения на время, связанные с предположением об однородности температурного поля, как показывают приведенные ниже оценки, можно не принимать во внимание.

Исследование уравнений (1)–(5) существенно упрощается, если учесть, что относительное изменение температуры мало и время облучения по условиям эксперимента много меньше характерного времени $(R + R_0)C$

$$\Delta T/T_0 \equiv [T(t) - T(0)]/T(0) \ll 1, \quad t_{\min} \ll (R + R_0)C. \quad (6)$$

Рассмотрим предельные случаи больших и малых отклонений потенциала металла $\varphi_{M,0}$ от точки нулевого заряда $\varphi_{M,0} = 0$. Пусть $(e|\varphi_{M,0}|/kT_0) \ll 1$, т. е. система при $t < 0$ находится вблизи от точки нулевого заряда. В этом случае из (1), (2), (5) с учетом (6) можно получить выражение для тока

$$I(t) \simeq (R + R_0)^{-1} \Omega_1(T_0) \varphi_{M,0} \exp[-t/(R + R_0)C] \Delta T(t), \quad (7)$$

где

$$C = C_x C_\Gamma / (C_x + C_\Gamma), \quad (8)$$

$$\Omega_1(T_0) = \left(1 + 2^{-1/2} \frac{\varepsilon_\Gamma L_d}{\varepsilon_0 d_\Gamma}\right)^{-1} \left[\frac{1}{\varepsilon_\Gamma} \frac{\partial \varepsilon_\Gamma}{\partial T} + 2^{-1/2} \frac{\varepsilon_\Gamma L_d}{\varepsilon_0 d_\Gamma} \left(\frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\partial \varepsilon_0}{\partial T} - \frac{1}{T_0} \right) \right], \quad (9)$$

причем в (7)–(9) все величины, зависящие от T , взяты при $T = T_0$, а емкость C_x определена выражением (4) при $\bar{\phi} = 0$.

Вдали от точки нулевого заряда ($e|\varphi_{M,0}|/kT_0 \gg 1$), как это следует из (5) и первого неравенства (6), $\bar{\phi}$ слабо зависит от I и t . Поэтому в уравнении (1) параметры R_0 , C_x , C_Γ , $\bar{\phi}$, T можно считать постоянными, сохранив однако члены с T ; само уравнение (1) при этом линеаризуется и его решение имеет вид

$$I(t) \simeq (R + R_0)^{-1} \Omega_2(T_0, \varphi_{M,0}) \varphi_{M,0} \exp[-t/(R + R_0)C] \Delta T(t), \quad (10)$$

где

$$\Omega_2(T_0, \varphi_{M,0}) = \left[\frac{1}{\varepsilon_\Gamma} \frac{\partial \varepsilon_\Gamma}{\partial T} + \frac{k}{e\varphi_{M,0}} \left(1 + \frac{T_0}{\varepsilon_0} \frac{\partial \varepsilon_0}{\partial T}\right) - \frac{2k}{e|\varphi_{M,0}|} \left(1 + \frac{T_0}{\varepsilon_\Gamma} \frac{\partial \varepsilon_\Gamma}{\partial T}\right) \ln \left(\frac{\varepsilon_\Gamma L_d e |\varphi_{M,0}|}{\varepsilon_0 d_\Gamma k T_0} \right) \right], \quad (11)$$

причем, так же как и в (7)–(9), все величины, зависящие от T , взяты при $T = T_0$. Поскольку максимум температуры достигается при $0 < t < t_{\min}$, то с достаточной степенью точности можно считать

$$I_{\max} \simeq \begin{cases} (R + R_0)^{-1} \Omega_1 \varphi_{M,0} \Delta T_{\max}, & \text{при } e|\varphi_{M,0}|/kT_0 \ll 1, \\ (R + R_0)^{-1} \Omega_2 \varphi_{M,0} \Delta T_{\max}, & \text{при } e|\varphi_{M,0}|/kT_0 \gg 1. \end{cases} \quad (12)$$

При выводе уравнения (1) для тока $I(t)$ температурное поле считалось однородным. Чтобы оправдать такое упрощающее предположение,

необходимо рассмотреть вспомогательную задачу теплопроводности. Поскольку нам неизвестно распределение тепловых источников, были рассмотрены два случая: 1) тепловые источники локализованы на поверхности рабочего электрода, 2) тепловые источники распределены равномерно по некоторому объему раствора вокруг электрода. В первом случае в интервале времени $L_d^2/a_1^2 \ll t \ll r_0^2/a_2^2$ (где a_1^2, a_2^2 — коэффициенты температуропроводности соответственно раствора и металла) в шаровом слое толщины $\sim L_d$ вблизи поверхности электрода температурное поле можно считать однородным и при расчетах пренебречь кривизной поверхности электрода. Во втором случае ограничение $t \gg L_d^2/a_1^2$ снимается. При $a_1^2 \sim 10^{-3}$ см²/сек, $a_2^2 \sim 4 \cdot 10^{-2}$ см²/сек, $r_0 \sim 10^{-1}$ см, $L_d \sim 10^{-6}$ см получаем численную оценку 10^{-9} сек $\ll t \ll 10^{-1}$ сек. С другой стороны, детальный анализ исходных уравнений в частных производных показывает, что рассматриваемый эффект обусловлен изменением температуры только в области пространства, в которой имеется объемный заряд. Поэтому распределение температуры вне двойного слоя не имеет существенного значения.

Нетрудно проверить, что изложенная теория качественно объясняет совокупность экспериментальных фактов. Действительно, зависимость $V_{\max} = RI_{\max}$ от $\Phi_{M,0}$, согласно (12), совпадает с изображенной на рис. 1. Кинетические кривые (7), (9) соответствуют рис. 2. При $R \gg R_0 \sim \sim 10^{-2} \div 1$ ком для $N_0 \sim 1 \cdot 10^{-3}$ М величина сигнала $V(t)$, согласно (7), (9), не зависит от R , т. е. ячейка работает как генератор напряжения. Получает объяснение зависимость асимптотики $I(t)$ от измерительного сопротивления R . При $R \approx 1$ ком, $C \approx 7$ мф имеем $(R + R_0)C \approx 10^{-2}$ сек.; согласно (7), (9) асимптотика $I(t)$ должна иметь экспоненциальный характер. При $R \approx 1$ Мом характерное время $(R + R_0)C \approx 1$ сек., т. е. асимптотика функции $I(t)$ должна совпадать с асимптотикой $\Delta T(t)$. Последняя в пределах двойного слоя имеет вид: $\Delta T(t) \sim t^{-1/2}$ при $t \gg t_{\text{инд}}$. Наконец, формула (12) правильно описывает зависимость величины эффекта от концентрации, в чем легко убедиться, раскрыв зависимость R_0, Ω_1, Ω_2 от N_0 . Для количественного сравнения теории с экспериментом необходимо знать $\frac{1}{\epsilon_r} \frac{\partial \epsilon_r}{\partial T}$ и $\frac{1}{\epsilon_0} \frac{\partial \epsilon_0}{\partial T}$; согласно экспериментальным данным Грэма (7, 8), $\epsilon_0 = 80, \epsilon_2 = 15, d\epsilon_0/\partial T \approx \partial \epsilon_r/\partial T \approx 0,3$, что приводит к пиковому значению величины сигнала (в режиме генератора напряжения) $V_{\max} \approx 1$ мв при $\Phi_{M,0} \sim 100$ мв и $\Delta T_{\max} \sim 1^\circ \text{C}$ (соответствует поглощаемой электродом энергии светового излучения).

В заключение отметим, что развитая выше теория непосредственно переносится на случай рабочего электрода произвольной формы; при этом только необходимо сделать соответствующую замену величины R_0, C_d, C_g в уравнениях (1) — (4).

Авторы признательны А. М. Бродскому и В. А. Бендерскому за интерес, проявленный к данной работе.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
1 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Колдин, Быстрые реакции в растворе, М., 1966, стр. 74. ² Л. И. Коршунов, Я. М. Золотовицкий, В. А. Бендерский, Электрохимия, 4, 499 (1968). ³ Л. И. Коршунов, Кандидатская диссертация, ИХФ АН СССР, М., 1970. ⁴ Л. И. Коршунов, Я. М. Золотовицкий, В. А. Бендерский, Электрохимия, 5, 716 (1969). ⁵ В. Г. Левич, В. М. Графов, ДАН, 146, № 2 (1962). ⁶ А. А. Черненко, Электрохимия, 6, 1738 (1970). ⁷ D. C. Grahame, J. Am. Chem. Soc., 79, 2093 (1957). ⁸ J. R. Macdonald, C. A. Barlow, J. Chem. Phys., 36, 3062 (1962).