

## ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ ДИОД КАК ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ ПЕРВИЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

Исходя из аналитического выражения вольт-амперной характеристики электролитического диода для произвольных концентраций доноров протона и гидроксила и с учетом сопряжения потоков различных ионов выявлены характерные черты возможного преобразователя первичной информации. Показано качественное совпадение экспериментального поведения электролитического диода с его теоретическим описанием.

Преобразование первичной информации основано на различных физических и физико-химических принципах. Одним из возможных преобразователей может быть электролитический диод [1, 2]. Суть его работы состоит в том, что в зависимости от полярности приложенного напряжения  $U$  в капилляре, соединяющем два отделения ячейки с растворами кислоты  $\text{HCl}$  и основания  $\text{NaOH}$  соответственно, образуется либо раствор электропроводящей соли  $\text{NaCl}$  (прямое направление), либо запорный слой воды (обратное направление). Продолжая исследования возможного преобразователя первичной информации, авторы [3] показали, что электролитический диод может быть также использован и в качестве транзистора. На это обстоятельство обращают внимание и авторы работы [4]. При этом возможны нелинейные эффекты как в электролитическом диоде, так и в транзисторе [5–8].

Авторы работы [1] с использованием основных положений неравновесной термодинамики получили аналитические выражения вольт-амперной характеристики (ВАХ) электролитического диода для равных концентраций кислоты и основания. Используя тот же подход, с целью более полного выявления свойств этого преобразователя, получим стационарную ВАХ электролитического диода для произвольных концентраций доноров протона  $C_{\text{HCl}}^0$  и гидроксила  $C_{\text{NaOH}}^0$ , а также учтем влияние сопряжения различных потоков ионов на его свойства. Проследим и экспериментальное поведение этой системы.

Вначале остановимся на основных моментах получения ВАХ электролитического диода, не учитывая эффекты взаимодействия. Выражение плотности электролитического тока рассматриваемой системы:

$$i = F(\vec{J}_{\text{Na}} + \vec{J}_{\text{H}} - \vec{J}_{\text{Cl}} - \vec{J}_{\text{OH}})$$

упрощается до

$$i = F(\vec{J}_{\text{Na}} - \vec{J}_{\text{Cl}}), \quad (1)$$

если напряжение прямого направления велико, так как и для  $C_{\text{HCl}}^0 \neq C_{\text{NaOH}}^0$  электрическое поле бла-

гоприятствует потокам ионов натрия  $\vec{J}_{\text{Na}}$  и  $\vec{J}_{\text{Cl}}$  и затрудняет вхождение ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в капилляр ( $F$  — число Фарадея,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  — соответствующие ионы). Сумма и разность этих потоков, деленные на коэффициенты диффузии, определяются как и в [1], через сумму концентраций катионов:

$$\frac{\vec{J}_{\text{Na}}}{D_{\text{Na}}} + \frac{\vec{J}_{\text{Cl}}}{D_{\text{Cl}}} = -2 \frac{d(C_{\text{Na}} + C_{\text{H}})}{dx}; \quad (2)$$

$$\frac{\vec{J}_{\text{Na}}}{D_{\text{Na}}} - \frac{\vec{J}_{\text{Cl}}}{D_{\text{Cl}}} = 2 \frac{F}{RT} (C_{\text{Na}} + C_{\text{H}}) \frac{\partial U}{\partial x}, \quad (3)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура.

Однако в отличие от случая равенства концентраций кислоты и основания эта сумма зависит от  $x$ -й координаты. При удовлетворении следующих граничных условий: начало капиллярной трубки ( $x=0$ ) находится в растворе щелочи с объемной концентрацией  $C_{\text{NaOH}}^0$ , а конец ( $x=d$ ) погружен в раствор кислоты с исходной концентрацией  $C_{\text{HCl}}^0$  (причем при  $x=0$   $U=\Delta U$ , при  $x=d$   $U=0$ ) она равна:

$$C_{\text{Na}} + C_{\text{H}} = \frac{C_{\text{HCl}}^0 - C_{\text{NaOH}}^0}{d} x + C_{\text{NaOH}}^0. \quad (4)$$

При подстановке (4) в (2) и (3) с учетом граничных условий будем иметь:

$$\frac{\vec{J}_{\text{Na}}}{D_{\text{Na}}} + \frac{\vec{J}_{\text{Cl}}}{D_{\text{Cl}}} = -2 \frac{d(C_{\text{Na}}^0 + C_{\text{H}}^0)}{d}; \quad (5)$$

$$\frac{\vec{J}_{\text{Na}}}{D_{\text{Na}}} - \frac{\vec{J}_{\text{Cl}}}{D_{\text{Cl}}} = \frac{2F}{RT} \frac{C_{\text{HCl}}^0 - C_{\text{NaOH}}^0}{\ln C_{\text{HCl}}^0 / C_{\text{NaOH}}^0} \frac{\Delta U}{d}. \quad (6)$$

Складывая и вычитая почленно два последних выражения, можно определить каждый из потоков  $\vec{J}_{\text{Na}}$  и  $\vec{J}_{\text{Cl}}$ , а затем и их разность:

$$\begin{aligned} & \vec{J}_{\text{Na}} - \vec{J}_{\text{Cl}} = \\ & = \frac{C_{\text{HCl}}^0 - C_{\text{NaOH}}^0}{d} \left( D_{\text{Na}} \left( \frac{E}{RT} \frac{\Delta U}{\ln C_{\text{HCl}}^0 / C_{\text{NaOH}}^0} - 1 \right) + \right. \end{aligned}$$

$$+ \left( D_{\text{Cl}} \left( \frac{E}{RT} \frac{\Delta U}{\ln C_{\text{HCl}}^0 / C_{\text{NaOH}}^0} - 1 \right) \right).$$

При  $\Delta U \geq 100$  В и отношении концентраций  $\frac{C_{\text{HCl}}^0}{C_{\text{NaOH}}^0} = 0.1-10$ , член  $\left| \frac{F}{RT} \frac{\Delta U}{\ln C_{\text{HCl}}^0 - \ln C_{\text{NaOH}}^0} \right| \gg 1$ , поэтому последнее выражение упрощается до

$$\vec{J}_{\text{Na}} - \vec{J}_{\text{Cl}} = \frac{F}{RT} \frac{(D_{\text{Na}} + D_{\text{Cl}})}{d} \cdot \frac{C_{\text{HCl}}^0 - C_{\text{NaOH}}^0}{\ln C_{\text{HCl}}^0 / C_{\text{NaOH}}^0} \cdot \Delta U$$

или

$$\vec{J}_{\text{Na}} - \vec{J}_{\text{Cl}} = \frac{F}{RT} \frac{(D_{\text{Na}} + D_{\text{Cl}})}{d} \cdot \frac{C_{\text{HCl}}^0 - C_{\text{NaOH}}^0}{\ln C_{\text{HCl}}^0 - \ln C_{\text{NaOH}}^0} \cdot \Delta U.$$

Учитывая далее (1), будем иметь:

$$i_{\text{пр}} = \frac{F^2}{RT} \frac{(D_{\text{Na}} + D_{\text{Cl}})}{d} \cdot \frac{C_{\text{HCl}}^0 - C_{\text{NaOH}}^0}{\ln C_{\text{HCl}}^0 / C_{\text{NaOH}}^0} \cdot \Delta U. \quad (7)$$

Анализ выражения (7) плотности тока прямого направления для произвольных концентраций доноров протона и гидроксила показывает, что  $i_{\text{пр}}$  изменяется линейно с напряжением  $\Delta U$ , и эта зависимость является симметричной относительно объемных концентраций  $C_{\text{HCl}}^0$  и  $C_{\text{NaOH}}^0$ , так как

$$\begin{aligned} f(C_{\text{HCl}}^0, C_{\text{NaOH}}^0) &= \frac{C_{\text{HCl}}^0 - C_{\text{NaOH}}^0}{\ln C_{\text{HCl}}^0 / C_{\text{NaOH}}^0} = \\ &= \frac{C_{\text{NaOH}}^0 - C_{\text{HCl}}^0}{\ln C_{\text{HCl}}^0 / C_{\text{NaOH}}^0}. \end{aligned}$$

Кроме того, максимальная величина плотности тока прямого направления достигается, когда концентрация кислоты станет равной концентрации щелочи, поскольку функция  $f(C_{\text{HCl}}^0, C_{\text{NaOH}}^0)$ , хоть и не имеет максимума, так как она в точке  $C_{\text{HCl}}^0 = C_{\text{NaOH}}^0 = C_0$  не определена, тем не менее, на числовом отрезке, скажем от 0 до 1.0 в условных единицах,  $f(C_{\text{HCl}}^0, C_{\text{NaOH}}^0)$  будет достигать наибольшего значения при равенстве концентраций протона и гидроксила. Заметим, что концентрационный член в уравнении (7) обращается при этом условии в неопределенность  $\frac{0}{0}$ . Устремляя  $C_{\text{HCl}}^0$  к  $C_{\text{NaOH}}^0$  или, наоборот, используя правило Лопиталья, можно показать, что он становится равным  $C_0$  и

$$i_{\text{пр}} = \frac{F^2}{RT} \frac{(D_{\text{Na}} + D_{\text{Cl}})}{d} C_0 \Delta U, \quad (8)$$

что совпадает с результатом работы [1] для равных концентраций кислоты и основания. Поскольку в (7) и (8) входят параметры, характеризующие соль NaCl, то капиллярная трубка в случае прямого направления градиента электрического потенциала и различных концентраций кислоты и основания должна вести себя так, как если бы она была заполнена раствором соли NaCl концентрации  $\frac{C_{\text{HCl}}^0 - C_{\text{NaOH}}^0}{\ln C_{\text{HCl}}^0 - \ln C_{\text{NaOH}}^0}$ , тогда как при  $C_{\text{HCl}}^0 = C_{\text{NaOH}}^0 = C_0$  — как если бы она была заполнена раствором соли концентрации  $C_0$ . Численный расчет с использованием данных по удельному сопротивлению растворов NaCl различной концентрации подтверждает это.

Для больших обратных напряжений капиллярную трубку, как и в [1], можно разделить на три части — щелочную, кислую и область чистой воды, если при этом пренебречь некомпенсированным потоком ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  вследствие неравенства концентраций кислоты и основания. Данное предположение будет выполняться тем в большей мере, чем меньше значения концентраций  $C_{\text{HCl}}^0$  и  $C_{\text{NaOH}}^0$  и чем меньше они отличаются друг от друга. В силу этого предположения остаются справедливыми рассуждения, используемые в [1]. С учетом неравенства концентраций кислоты и основания для плотности тока обратного направления  $i_{\text{обр}}$  получим уравнение:

$$\begin{aligned} i_{\text{обр}} &= \frac{F}{d} \left( 2(D_{\text{H}} C_{\text{HCl}}^0 + D_{\text{OH}} C_{\text{NaOH}}^0) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{F}{RT} \sqrt{K_w} (D_{\text{H}} + D_{\text{OH}}) \Delta U \right) \quad (9) \end{aligned}$$

(здесь  $K_w$  — константа диссоциации воды), которое и представляет собой аналитическое выражение ВАХ электролитического диода с произвольными концентрациями доноров протона и гидроксила. Если  $C_{\text{HCl}}^0 = C_{\text{NaOH}}^0 = C_0$ , то (9) с очевидностью [1] перейдет в:

$$i_{\text{обр}} = \frac{F(D_{\text{H}} + D_{\text{OH}})}{d} (2C_0 + \frac{F}{RT} \sqrt{K_w} \Delta U). \quad (10)$$

Оценка величины плотности тока по формулам (7) и (9) для одних и тех же значений, например,  $\Delta U = 10^3$  В,  $C_{\text{HCl}}^0 = 0.01$  М,  $C_{\text{NaOH}}^0 = 0.009$  М, показывает, что коэффициент выпрямления  $\gamma = i_{\text{пр}} / i_{\text{обр}} = 2 \cdot 10^3$ . Это и обуславливает диодный характер рассматриваемой системы, и чем больше кон-

центрации кислоты и основания, тем меньше  $\gamma$ .

Учтем далее сопряжения потоков ионов, одновременно направляющихся в капилляр. Для неравных нулю перекрестных феноменологических коэффициентов  $z_{ki}$  выражение потока  $k$ -го компонента будет иметь вид:

$$\vec{j}_k = -D_K' \left( \frac{z_k F}{RT} C_k \vec{\nabla} \phi + \vec{\nabla} C_k \right) - D_K' \left( \frac{z_i F}{RT} C_i \vec{\nabla} \phi + \vec{\nabla} C_i \right). \quad (11)$$

Здесь  $z_k$  — зарядовое число  $k$ -го компонента;  $D_k = z_k \frac{RT}{C_k}$ ,  $D_k' = z_{ki} \frac{RT}{C_i}$  — коэффициенты собственной и взаимной диффузии, для которых их концентрационной зависимостью можно пренебречь вследствие разбавленности растворов;  $\vec{\nabla} \phi$  и  $\vec{\nabla} C_K$  — градиенты электрического потенциала и концентрации. Для простоты будем рассматривать случай равных концентраций кислоты и основания  $C_{\text{HCl}}^0 = C_{\text{NaOH}}^0 = C_0$ . Предполагается, что потоки ионов натрия и хлора, одновременно входящие в капилляр при напряжении прямого направления, по-прежнему не зависят от координат пространства. Записав уравнение (11) для каждого из ионных компонентов, присутствующих в системе, получим соответствующую систему уравнений (12), из которой с помощью простых алгебраических преобразований имеем:

$$\begin{aligned} \frac{\vec{J}_{\text{Na}}}{D_{\text{Na}}} - \frac{\vec{J}_{\text{Cl}}}{D_{\text{Cl}}} &= \left( \frac{D'_{\text{Na}}}{D_{\text{Na}}} - \frac{D_{\text{Cl}}}{D'_{\text{Cl}}} \right) \left( -\frac{\partial C_{\text{Cl}}}{\partial x} + \frac{F}{RT} C_{\text{Cl}} \frac{\partial U}{\partial x} \right), \\ \frac{\vec{J}_{\text{Cl}}}{D_{\text{Cl}}} - \frac{\vec{J}_{\text{Na}}}{D_{\text{Na}}} &= \left( \frac{D_{\text{Cl}}}{D_{\text{Cl}}} - \frac{D_{\text{Na}}}{D'_{\text{Na}}} \right) \left( -\frac{\partial C_{\text{Na}}}{\partial x} - \frac{F}{RT} C_{\text{Na}} \frac{\partial U}{\partial x} \right), \\ \frac{\vec{J}_{\text{H}}}{D_{\text{H}}} - \frac{\vec{J}_{\text{OH}}}{D_{\text{OH}}} &= \left( \frac{D_{\text{H}}}{D_{\text{H}}} - \frac{D_{\text{OH}}}{D'_{\text{OH}}} \right) \left( -\frac{\partial C_{\text{OH}}}{\partial x} + \frac{F}{RT} C_{\text{OH}} \frac{\partial U}{\partial x} \right), \\ \frac{\vec{J}_{\text{OH}}}{D_{\text{OH}}} - \frac{\vec{J}_{\text{H}}}{D_{\text{H}}} &= \left( \frac{D'_{\text{OH}}}{D_{\text{OH}}} - \frac{D_{\text{H}}}{D'_{\text{H}}} \right) \left( -\frac{\partial C_{\text{OH}}}{\partial x} - \frac{F}{RT} C_{\text{H}} \frac{\partial U}{\partial x} \right). \end{aligned} \quad (12)$$

Складывая почленно левые и правые части уравнений, входящих в систему (12), получим с учетом больших значений напряжений прямого направления и условия электронеutrальности раствора:

$$\begin{aligned} \frac{(\vec{J}_{\text{Na}}(D'_{\text{Cl}} - D_{\text{Cl}}) + \vec{J}_{\text{Cl}}(D'_{\text{Na}} - D_{\text{Na}}))}{D'_{\text{Na}} D'_{\text{Cl}} - D_{\text{Na}} D_{\text{Cl}}} &= \\ = -2 \frac{\partial (C_{\text{Na}} + C_{\text{H}})}{\partial x}. \end{aligned} \quad (13)$$

Так как потоки  $\vec{J}_{\text{Cl}}$  и  $\vec{J}_{\text{Na}}$  постоянны по  $x$ , то правая часть последнего выражения равна константе, вследствие чего ее можно заменить на конечные разности, откуда следует, что  $C_{\text{H}}^0 = C_{\text{Na}}^0 = \text{const} = C_0$  и если  $C_{\text{HCl}}^0 = C_{\text{NaOH}}^0 = C_0$ , то

$$\frac{(\vec{J}_{\text{Na}}(D'_{\text{Cl}} - D_{\text{Cl}}) + \vec{J}_{\text{Cl}}(D'_{\text{Na}} - D_{\text{Na}}))}{D'_{\text{Na}} D'_{\text{Cl}} - D_{\text{Na}} D_{\text{Cl}}} = 0. \quad (14)$$

Возвращаясь к системе (12) и вычитая из суммы первого и третьего уравнений сумму второго и четвертого, получаем для прямого направления при больших  $U$ :

$$\begin{aligned} \frac{(\vec{J}_{\text{Cl}}(D'_{\text{Na}} + D_{\text{Na}}) - \vec{J}_{\text{Na}}(D'_{\text{Cl}} + D_{\text{Cl}}))}{D'_{\text{Na}} D_{\text{Cl}} - D_{\text{Na}} D_{\text{Cl}}} &= \\ = \frac{2F}{RT} (C_{\text{Na}} + C_{\text{H}}) \frac{\partial U}{\partial x}. \end{aligned} \quad (15)$$

Проинтегрировав (15) по  $x$  от 0 до  $d$  с учетом прежних граничных условий, получим:

$$\begin{aligned} \frac{(\vec{J}_{\text{Na}}(D'_{\text{Cl}} + D_{\text{Cl}}) - \vec{J}_{\text{Cl}}(D'_{\text{Na}} + D_{\text{Na}}))}{D'_{\text{Na}} D_{\text{Cl}} - D_{\text{Na}} D_{\text{Cl}}} &= \\ = \frac{2F}{RT} C_0 \frac{\Delta U}{d}. \end{aligned} \quad (16)$$

Затем, решая систему уравнений (14) и (16) относительно потоков ионов  $\vec{J}_{\text{Cl}}$  и  $\vec{J}_{\text{Na}}$ , будем иметь:

$$\begin{aligned} \vec{J}_{\text{Na}} &= \frac{F}{RT} C_0 \frac{\Delta U}{d} (D_{\text{Na}} - D'_{\text{Na}}); \\ \vec{J}_{\text{Cl}} &= \frac{F}{RT} C_0 \frac{\Delta U}{d} (D_{\text{Cl}} - D'_{\text{Cl}}), \end{aligned}$$

что дает нам с использованием (1) выражение ВАХ электролитического диода прямого напряжения с учетом сопряжения потоков ионов, диффундирующих в капилляр:

$$i_{\text{пр}} = \frac{F^2}{RT} C_0 \frac{\Delta U}{d} (D_{\text{Na}} + D_{\text{Cl}} - D'_{\text{Na}} - D'_{\text{Cl}}). \quad (17)$$

Оно отличается от соответствующего выражения (8) присутствием отрицательной суммы коэффициентов взаимной диффузии  $-(D'_{\text{Na}} + D'_{\text{Cl}})$ . Известно, что последние в большинстве случаев по сравнению с  $D_k$  малы [9]. Поскольку они входят в выражение (17) в качестве слагаемых, а не сомножителей, то взаимодействие сопряженных потоков не окажет существенного влияния на величину плотности тока прямого направления. Для того чтобы получить аналитическое выражение ВАХ обратного направления, с учетом взаимодействия

одновременно диффундирующих в капилляр потоков ионов  $H^+$  и  $OH^-$  выделим, как и прежде, в капилляре три участка — щелочной, кислотный и область  $\delta$  чистой воды. На щелочном участке  $\vec{J}_H \approx 0$ ,  $C_H \approx 0$ ,  $C_{CF} \approx 0$ ,  $C_{OH} \approx C_H$ . Складывая левые и правые части уравнений, входящих в систему (12), будем иметь для больших  $U$ :

$$\frac{\vec{J}_{OH}(D_H' - D_H)}{D_H'D_{OH}' - D_H D_{OH}} = -2 \frac{dC_{OH}}{dx} = -2 \frac{\Delta C_{OH}}{\Delta x} = -2 \frac{C_0}{\Delta x_{OH}}. \quad (18)$$

Поскольку в щелочном отделении поток  $\vec{J}_{OH}$  не зависит от пространственных координат (так как здесь нет источника этих ионов в силу стационарности), то дифференциалы в (18) заменены на конечные разности. На этом участке  $i_{обр} = -F\vec{J}_{OH}$ , и с использованием (18) получим:

$$i_{обр} = \frac{2F(D_H'D_{OH}' - D_H D_{OH})}{D_H' - D_H} \cdot \frac{C_0}{\Delta x_{OH}}. \quad (19)$$

Рассуждая аналогичным образом, будем иметь для кислотного участка:

$$i_{обр} = \frac{2F(D_H'D_{OH}' - D_H D_{OH})}{D_H' - D_H} \cdot \frac{C_0}{\Delta x_H}. \quad (20)$$

Из двух последних выражений получим:

$$\begin{aligned} \Delta x_H + \Delta x_{OH} &= d - \delta = \\ &= -\frac{2F}{i_{обр}} C_0 (D_H'D_{OH}' - D_H D_{OH}) \cdot \\ &\cdot \left( \frac{1}{D_H' - D_H} + \frac{1}{D_{OH}' - D_{OH}} \right). \end{aligned} \quad (21)$$

В отделении чистой воды

$$\frac{\partial C_H}{\partial x} = \frac{\partial C_{OH}}{\partial x} = 0, \quad \text{а } C_H = C_{OH} = \sqrt{K_w},$$

поэтому

$$\begin{aligned} \vec{J}_H &= \frac{F}{RT} \sqrt{K_w} \frac{\partial U}{\partial x} (D_H' - D_H), \\ \vec{J}_{OH} &= \frac{F}{RT} \sqrt{K_w} \frac{\partial U}{\partial x} (D_{OH}' - D_{OH}). \end{aligned} \quad (22)$$

Для нейтральной части  $i_{обр} = F(\vec{J}_H - \vec{J}_{OH})$ , подставляя сюда значения потоков  $\vec{J}_H$  и  $\vec{J}_{OH}$  из (22) и учитывая, что здесь  $\frac{\partial U}{\partial x} \approx \frac{\Delta U}{\delta}$ , вследствие низкой электропроводности воды, получим:

$$i_{обр} = \frac{F^2}{RT} \sqrt{K_w} \frac{\Delta U}{\delta} (D_H' - D_H + D_{OH}' - D_{OH}). \quad (23)$$

Исключая из (23)  $\delta$  с помощью (21), будем иметь аналитическое выражение ВАХ обратного направления с учетом взаимодействия сопрягающих потоков  $\vec{J}_H$  и  $\vec{J}_{OH}$ :

$$\begin{aligned} i_{обр} &= \frac{F}{d} (D_H + D_{OH} - D_H' - D_{OH}') \cdot \\ &\cdot \left( 2C_0 \frac{D_H D_{OH} - D_H' D_{OH}'}{(D_H' - D_H)(D_{OH}' - D_{OH})} + \frac{F}{RT} \sqrt{K_w} \Delta U \right). \end{aligned} \quad (24)$$

Оно отличается от соответствующего выражения (10) наличием отрицательной суммы коэффициентов диффузии  $-(D_H' - D_{OH}')$ , а также иным коэффициентом при члене  $2C_0$ . Можно показать, что этот коэффициент с неплохим приближением равен единице, так как  $D_H'$  и  $D_{OH}'$  намного меньше коэффициентов  $D_H$  и  $D_{OH}$  [9]. Это и обуславливает несущественное влияние сопряжения потоков ВАХ электролитического диода обратного направления и на выпрямительные свойства последнего в целом. Отметим, что электрохимические свойства электрохимического диода также основаны на диффузионных процессах. Между ними, однако, имеется существенное различие. В электрохимическом диоде выпрямляющий эффект обусловлен электродными процессами, протекающими в режиме концентрационной поляризации [10, 11]. Напротив, в электролитическом диоде процессы разряда (окисления) деполяризатора несущественны. В силу этого последний будет тем лучше проявлять выпрямляющие свойства, чем большее напряжение подается на него. Величина импульса напряжения обратного хода ограничена значением величины пробивной напряженности запирающего слоя [12], возникающего при таком включении ячейки, тогда как прямой импульс напряжения ограничен, по сути дела, лишь условиями возможности эффективного отвода выделяющегося тепла. В то же время электрохимический диод проявляет выпрямляющие свойства при малых напряжениях (не превышающих 1.0 В), иначе будет происходить электролиз растворителя и он потеряет свои выпрямляющие свойства. Однако  $\gamma$  последнего тем больше, в отличие от электролитического диода, чем больше отношение концентраций окисленной и восстановленной формы деполяризатора, и чем больше отношение поверхностей большого и малого электродов, тогда как в рассматриваемом диоде оба электрода могут быть и

одинаковыми. Полная ВАХ последнего состоит из двух линейных участков, в то время как ВАХ электрохимического диода существенно нелинейна; несимметричность ее возрастает при увеличении отношения концентраций Ох- и Red-форм деполаризатора.

В принципе возможно создание системы электролитического диода и на основе неводных растворителей, обладающих большим дипольным моментом и малой константой диссоциации  $K_d$ .

В экспериментальной части работы вначале нами было изучено кислотно-основное взаимодействие при различных напряженностях электрического поля (до 200 В/см). При этом оказалось, что характер данного взаимодействия остается в количественном отношении неизменным, то есть эквивалентные количества растворов кислоты и щелочи, как при наложении электрического поля, так и без него практически совпадают. Они находились в первом случае по кривым амперометрического титрования, а во втором — обычными методами объемного анализа. Отсюда следует, что можно ожидать образование запорного слоя воды в капилляре или заполнение его электропроводной солью при соответствующей полярности подаваемого на ячейку напряжения.

Далее нами была собрана электролитическая ячейка соответствующей конструкции с капиллярной трубкой длиной 15 или 5 см и радиусом  $\approx 0.05$  мм. Последний определялся из данных по электропроводности раствора КСl. В стаканы помещались платиновые электроды площадью 1.0 см<sup>2</sup> напротив внутреннего отверстия капиллярной трубки. Заправка капилляра производилась горячим 10 %-м водным раствором желатина, после чего он помещался в отделения ячейки с определенными значениями концентраций кислоты и основания ( $C_{\text{HCl}}^0 = C_{\text{NaOH}}^0 = 10^{-2}$  М,  $C_{\text{HCl}}^0 = 10^{-2}$  М,  $C_{\text{NaOH}}^0 = 10^{-3}$  М или  $C_{\text{HCl}}^0 = 10^{-3}$  М,  $C_{\text{NaOH}}^0 = 10^{-2}$  М).

С помощью магнитных мешалок в термостатированной ячейке производилось перемешивание раствора. Импульсы постоянного напряжения величиной до 900 В подавались в той или иной полярности от трех источников напряжения УИП-2. Величина тока, протекающего в ячейке в прямом или обратном направлении, фиксировалась нановольтамперметром типа Ф-128/1.

Многочисленные опыты показали, что значения силы тока прямого направления достигают определенных из теоретических величин порядка 20 мкА для равных концентраций кислоты и основа-

ния и 10 мкА — для растворов электролитов разной концентрации при  $U=900$  В и длине капилляра  $d=5$  см. В то же время ток обратного направления имел значения 200—300 нА, что превышает ожидаемые значения  $i_{\text{обр}}$  почти на два порядка и обуславливает соответствующее уменьшение коэффициента выпрямления. Как показано выше, сопряжение потоков  $\vec{J}_{\text{H}}$  и  $\vec{J}_{\text{OH}}$  к данному обстоятельству не имеет отношения. Остается предположить, что, несмотря на образование студнеобразующего раствора в капилляре, все же в определенной мере проявляются электрокинетические явления. Этим явлений, вероятно, можно было избежать, если бы заправка капилляра производилась не раствором желатина, а раствором поливинилглицеридальдегида [3] или другим гидрогелем, обладающим более прочными механическими свойствами.

**РЕЗЮМЕ.** Виходячи з аналітичного виразу вольт-амперної характеристики електролітичного діода для довільних концентрацій донорів протону та гідроксилу і з урахуванням спряження потоків різних іонів виявлені характерні риси можливого перетворювача первинної інформації. Показано якісний збіг експериментальної поведінки електролітичного діода з його теоретичним описом.

**SUMMARY.** By getting analytic equation for current-voltage characteristics of electrolytic diode for arbitrary concentrations of proton and hydroxyl donors and minding the coupling of the flows of different ions, character features of possible transformer of the primary information are found out. Also the qualitative coincidence of experimental behavior of electrolyte diode with its theoretical description is established.

1. Noszticzus Z., Schubert A. // Period. polytechn. Chem. Eng. -1973. -17, № 2. -P. 165—177.
2. Noszticzus Z., Esterie M., Mudri J. // 29-th Meeting int. soc. of electro-chem., ext. abstr. -Budapest, 1978. -Pt 1. -P. 20—22.
3. Hegedus L., Kirschner N., Wittmann M. et al. // J. Phys. Chem. -1998. -A 102. -P. 6491—6526.
4. Lindner J., Snita D., Marek M. // Phys. Chem. Chem. Phys. -2002. -4. -P. 1348—1354.
5. Hegedus L., Kirschner N., Wittmann M., Noszticzus Z. // ACH – Models in Chemistry. -1998. -135. -P. 279—286.
6. Hegedus L., Kirschner N., Wittmann M. et al. // CHAOS. -1999. -9. -P. 283—297.
7. Kirschner N., Simon P.L., Wittmann M., et al. // Macromol. Symp. -2000. -160. -P. 167—173.
8. Snita D., Paues M., Lindner J. et al. // Faraday Discuss. -2001. -120. -P. 53—66.
9. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. -М.: Мир, 1976.

10. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. - М.: Высш. шк., 1975.
11. Боровков В.С., Графов Б.М., Добрынин Е.М. и др. Электрохимические преобразователи первичной

- информации. - М.: Машиностроение, 1969.
12. Балыгин И.Е. Электролитическая прочность жидких диэлектриков. - М.:Л.: Энергия, 1964.

Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича

Поступила 07.05.2007

УДК 544.651.22+546.681

Л.Ф. Козин, А.В. Гайдин

## ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ЖИДКОМ ГАЛЛИЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ ФТОРИДА КАЛИЯ

Изучены закономерности выделения водорода при катодной поляризации жидкого галлиевого электрода в щелочном фторидном электролите при температурах 30—60 °С. Определены кинетические параметры катодного процесса выделения водорода — токи обмена ( $6.76 \cdot 10^{-4}$ — $3.98 \cdot 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>), коэффициенты переноса электронов в катодном процессе ( $\alpha_{\Gamma} = 0.42$ — $0.33$ ) и энергия активации  $E_a = 43.32$  кДж/моль. Рассмотрен механизм электрохимического процесса выделения водорода из исследованного раствора на жидком галлиевом электроде.

Исследованию закономерностей водородного перенапряжения на жидком галлии посвящено большое число работ [1—3]. Установлено, что на величину водородного перенапряжения особое влияние оказывает агрегатное состояние галлия [4, 5], а также его чистота [1, 4, 6]. Величина водородного перенапряжения зависит от природы чистых кислот (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, HCl, HBr, HI), их солей (KCl, KBr, KI) и оснований (NH<sub>4</sub>OH, NaOH, KOH и др.) [5—7]. Снижение перенапряжения водорода в том или ином электролите приводит к падению катодных выходов галлия по току, а также к увеличению коррозионных процессов и росту анодных выходов галлия по току [8, 9].

Значительное влияние на перенапряжение выделения водорода оказывает адсорбция катионов щелочных металлов на жидком галлии [10]. Известно, что потенциал нулевого заряда жидкого галлия в растворе  $8 \cdot 10^{-3}$  М HClO<sub>4</sub>  $E_{q=0} = -0.69 \pm 0.02$  В (отн. н.в.э.) [11]. Стандартное значение потенциала галлиевого электрода  $E_{Ga^{3+}/Ga^0}^0 = -0.529$  В (н.в.э.) [12]. Следовательно, при более положительных потенциалах галлиевого электрода, расположенных левее потенциала нулевого заряда, поверхность галлиевого электрода заряжена положительно, а правее  $E_{q=0}$  — отрицательно. В щелочных растворах, например, при pH 13.6  $E_{Ga(OH)_4^-/Ga^0}^0 = -1.326$  В (н.в.э.) [13], а при pH 14—16  $E_{H_2GaO_3^-/Ga^0}^0 = -1.6 \div -1.72$  В [14] и, как следствие, потенциал нулевого заряда сдвигается в отрицательную сторону и

при этом поверхность электрода левее  $E_{q=0}$  меняет отрицательный заряд на положительный. Поэтому адсорбция катионов в щелочных растворах резко возрастает, что приводит к смещению потенциала выделения водорода на катоднополяризуемом электроде, в том числе и на галлиевом, в отрицательную сторону [15—17].

Настоящая работа посвящена детальному исследованию перенапряжения выделения водорода в растворе 7.0 М KOH + 2.5 М KF, обладающем, как показали наши эксперименты, хорошей разделительной способностью при рафинировании галлия до высокой чистоты.

Перенапряжение выделения водорода на жидком галлии из калийсодержащего щелочно-фторидного электролита изучали методом снятия поляризационных кривых в термостатируемой трехэлектродной электрохимической ячейке. Ячейка была снабжена капилляром Луггина. Потенциал галлиевого электрода измеряли относительно хлорид-серебряного электрода сравнения. Поляризационные исследования проводили на потенциостате П-5827 с регистрацией кривых при помощи самописца КСП-4 от малых плотностей тока к большим. Скорость развертки потенциала составляла 6 мВ/с. Электродом служил жидкий галлий чистотой 99.9999 % с величиной поверхности 0.89 см<sup>2</sup>, в качестве контактного металла использовали платиновую проволоку ( $d = 1$  мм). Растворы готовили на основе дважды дистиллированной воды, используя

© Л.Ф. Козин, А.В. Гайдин, 2008