

5. *Кравцов В. Е.* Асимптотика парного взаимодействия адсорбированных на поверхности металла атомов.— *Физика твердого тела*, 1979, 21, № 5, с. 1560—1562.
6. *Пайнс Д.* Элементарные возбуждения в твердых телах.— М.: Мир, 1965.— 382 с.
7. *Изотов В. Ю.* Электростатическое взаимодействие точечных зарядов около границы раздела металл/диэлектрическая среда с подвижными носителями зарядов.— *Электрохимия*, 1981, 17, № 2, с. 219—224.
8. *Догонадзе Р. Р., Чизмаджев Ю. А.* Стросние и емкость границы раздела металл — расплавленная соль.— *Докл. АН СССР*, 1964, 157, № 4, с. 944—947.
9. *Марч Н., Тоси М.* Движение атомов жидкости.— М.: *Металлургия*, 1980.— 296 с.
10. *Фаулер Р., Гуггенгейм Э.* Статистическая термодинамика.— М.: Изд-во иностр. лит., 1949.— 612 с.
11. *Воротынцев М. А.* Взаимодействие адсорбированных ионов: влияние свойств слоя Гельмгольца.— *Электрохимия*, 1980, 16, № 9, с. 1350—1358.
12. *Туманова Н. Х., Делимарский Ю. К., Таранишина К. М.* Адсорбция некоторых органических веществ на Р-электродах в расплаве и 0,1 н. растворе роданидов щелочных металлов.— *Укр. хим. журн.*, 1982, 48, № 9, с. 994—995.
13. *Туманова Н. Х., Черепанов Д. С.* Адсорбция сернокислого бензидина на платиновом электроде из расплавленных роданидов.— Там же, 1981, 47, № 11, с. 1220—1222.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,  
Киев

Поступила 25.04.83

УДК 541.135.5

## ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕМЕННОТОКОВОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Н. Х. Туманова, Ю. К. Делимарский, Г. В. Резник

В процессе полярографических измерений на поверхности твердого электрода накапливается осаждающийся металл. В этом случае нельзя применять непосредственно теорию метода, разработанную для ртутного капающего электрода, поверхность которого регулярно обновляется.

Данная работа посвящена изучению особенностей квадратноволновой полярографии на твердых электродах. При съемке полярограмм с наложением прямоугольного импульса на линейно меняющуюся развертку измеряется ток в конце каждого полупериода [1]. Разность импульсов, измеренная за время одного периода, представляет собой переменную составляющую электролитического тока, которая фиксируется прибором. Кривые, полученные этим методом, проходят через максимум: значение тока в точке максимума является одной из важнейших характеристик системы.

Для ртутного капающего электрода существует хорошо разработанная теория [1, 2], согласно которой значение максимального тока определяется формулой

$$I_{\text{макс}} = \frac{n^2 F^2 \Delta E C^0 D^{1/2} H}{RT \bar{n}^{1/2} t_k^{1/2}} \cdot A, \quad (1)$$

где  $\Delta E$  — амплитуда переменного напряжения;  $t_k$  — продолжительность полупериода;  $C^0$  и  $D$  — концентрация и коэффициент диффузии деполаризатора соответственно;  $A$  — площадь электрода;  $H$  — константа данного прибора.

Выражение (1) получено для обратимого процесса при допущениях, что плотность тока определяется плоской полубесконечной диффузией, а площадь электрода постоянна. При выводе уравнения (1) пренебрежение сферической составляющей диффузии в выражении для плотности тока [3]

$$i_d = n F D C_0 \left( \frac{1}{\rho} + \frac{1}{\sqrt{V n D t}} \right) \quad (2)$$

оправдано в случае с ртутной каплей (при достаточно малом периоде капания, который в данном случае определяет время роста диффузионного слоя  $t$  в формуле (2)). Пренебrecь сферической составляющей в формуле (2) можно при условии, что радиус сферического электрода (ртутной капли)  $\rho$  существенно больше толщины диффузионного слоя  $\sqrt{nDt}$ .

На стационарном твердом электроде рост диффузионного слоя происходит в течение всего времени съемки кривой. В таких условиях сферическая составляющая диффузии может оказаться больше плоской, поскольку в формуле (2) величина  $\rho$  будет соответствовать радиусу образующихся зародышей (существенно меньшему, чем радиус ртутной капли).

Полагая, что за время полупериода на поверхности электрода образуется  $N$  зародышей, имеющих вид полусферы радиуса  $\rho$ , можно получить следующее выражение для величины максимального тока:

$$I_{\text{макс}} = \frac{n^2 F^2 \Delta E C^0 D}{RT} \left( \frac{1}{\rho} + \frac{1}{\sqrt{nDt_k}} \right) H \cdot N \cdot 2\pi \rho^2. \quad (3)$$

Вклад сферической и плоской составляющих в суммарный ток можно оценить, выполнив количественный расчет величины  $g$ , пропорциональной  $I_{\text{макс}}$ :

$$g = I_{\text{макс}} (NH\Delta E)^{-1}. \quad (4)$$

Результаты такого расчета для разных значений  $\rho$  и  $t_k$  приведены в таблице, из которой следует, что при радиусах зародышей  $10^{-8}$ — $10^{-6}$  см вклад сферической составляющей диффузии на несколько порядков больше, чем плоской, в интервале частот от 25 до 500 Гц. С увеличением радиуса образующихся зародышей вклад плоской составляющей в общий ток возрастает и становится соизмеримым с вкладом сферической при радиусах порядка  $10^{-4}$  см.

По оценкам, приведенным в монографии [3], радиус критического зародыша определяется величиной  $\rho_0 = \frac{10^{-8}}{\eta}$  см ( $\eta$  — перенапряжение).

Следовательно, при  $\eta = 0,02$ — $0,08$  В (реально возникающие перенапряжения)  $\rho_0 \approx 10^{-6}$  см. Поэтому формула (1), не учитывающая сферической составляющей (которая при таких радиусах на несколько порядков больше плоской), в данном случае мало пригодна.

Непосредственное использование формулы (3) для определения максимального тока на стационарном твердом электроде требует количественных оценок радиуса зародышей и величины  $N$ . Для оценки радиуса зародышей можно воспользоваться следующей моделью. В результате скачкообразного возрастания напряжения на величину  $\Delta E$  во время первого полупериода образуется  $N$  зародышей. При минимальных значениях переменного напряжения во время второго полупериода новые зародыши не образуются, а происходит лишь рост уже возникших, лимитируемый сферической диффузией. В такой модели изменение радиуса зародыша за время  $t_k$  можно оценить по закону Фарадея:

$$\rho = \rho_0 + \gamma_F n F D C^0 \int_0^{t_k} \frac{dt}{\rho(t)}, \quad (5)$$

где  $\gamma_F = \frac{k}{d}$  ( $k$  и  $d$  — электрохимический эквивалент и плотность осаждающегося металла соответственно).

Из формулы (5) следует, что значение радиуса  $\rho$ , входящее в выражение (3), зависит от времени полупериода  $t_k$  и не зависит от времени съемки.

Зависимость вклада постоянной и сферической составляющих тока в общий ток в зависимости от размера зародышей

$\rho$ , см	$i_{сф}$ , А/см <sup>2</sup>	Величины $\frac{i_{пл}}{g}$ для следующих значений $t_k$ , с				
		$2 \cdot 10^{-3}$ (500 Гц)	$5 \cdot 10^{-3}$ (200 Гц)	$10^{-2}$ (100 Гц)	$2 \cdot 10^{-2}$ (50 Гц)	$4 \cdot 10^{-2}$ (25 Гц)
$10^{-8}$	$5,2265 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-18}$ $5,2267 \cdot 10^{-14}$	$1,32 \cdot 10^{-18}$ $5,2267 \cdot 10^{-14}$	$9,32 \cdot 10^{-19}$ $5,2266 \cdot 10^{-14}$	$6,59 \cdot 10^{-19}$ $5,2266 \cdot 10^{-14}$	$4,66 \cdot 10^{-19}$ $5,2266 \cdot 10^{-14}$
$10^{-7}$	$5,2265 \cdot 10^{-13}$	$2,08 \cdot 10^{-16}$ $5,229 \cdot 10^{-13}$	$1,32 \cdot 10^{-16}$ $5,228 \cdot 10^{-13}$	$9,32 \cdot 10^{-17}$ $5,227 \cdot 10^{-13}$	$6,59 \cdot 10^{-17}$ $5,227 \cdot 10^{-13}$	$4,66 \cdot 10^{-17}$ $5,227 \cdot 10^{-13}$
$10^{-6}$	$5,2265 \cdot 10^{-12}$	$2,08 \cdot 10^{-14}$ $5,247 \cdot 10^{-12}$	$1,32 \cdot 10^{-14}$ $5,2397 \cdot 10^{-12}$	$9,32 \cdot 10^{-15}$ $5,236 \cdot 10^{-12}$	$6,59 \cdot 10^{-15}$ $5,233 \cdot 10^{-12}$	$4,66 \cdot 10^{-15}$ $5,23 \cdot 10^{-12}$
$5 \cdot 10^{-6}$	$2,61 \cdot 10^{-11}$	$5,2 \cdot 10^{-13}$ $2,66 \cdot 10^{-11}$	$3,3 \cdot 10^{-13}$ $2,65 \cdot 10^{-11}$	$2,33 \cdot 10^{-13}$ $2,64 \cdot 10^{-11}$	$1,65 \cdot 10^{-13}$ $2,63 \cdot 10^{-11}$	$1,16 \cdot 10^{-13}$ $2,62 \cdot 10^{-11}$
$10^{-5}$	$5,2265 \cdot 10^{-11}$	$2,08 \cdot 10^{-12}$ $5,435 \cdot 10^{-11}$	$1,32 \cdot 10^{-12}$ $5,358 \cdot 10^{-11}$	$9,32 \cdot 10^{-13}$ $5,32 \cdot 10^{-11}$	$6,59 \cdot 10^{-13}$ $5,29 \cdot 10^{-11}$	$4,66 \cdot 10^{-13}$ $5,27 \cdot 10^{-11}$
$5 \cdot 10^{-5}$	$2,61 \cdot 10^{-10}$	$5,21 \cdot 10^{-11}$ $3,13 \cdot 10^{-10}$	$3,3 \cdot 10^{-11}$ $2,94 \cdot 10^{-10}$	$2,33 \cdot 10^{-11}$ $2,846 \cdot 10^{-10}$	$1,648 \cdot 10^{-11}$ $2,778 \cdot 10^{-10}$	$1,16 \cdot 10^{-11}$ $2,73 \cdot 10^{-10}$
$10^{-4}$	$5,2265 \cdot 10^{-10}$	$2,08 \cdot 10^{-10}$ $7,3 \cdot 10^{-10}$	$1,32 \cdot 10^{-10}$ $6,54 \cdot 10^{-10}$	$9,32 \cdot 10^{-11}$ $6,16 \cdot 10^{-10}$	$6,59 \cdot 10^{-11}$ $5,8859 \cdot 10^{-10}$	$4,66 \cdot 10^{-11}$ $5,69 \cdot 10^{-10}$
$5 \cdot 10^{-4}$	$2,61 \cdot 10^{-9}$	$5,21 \cdot 10^{-9}$ $7,83 \cdot 10^{-9}$	$3,3 \cdot 10^{-9}$ $5,91 \cdot 10^{-9}$	$2,33 \cdot 10^{-9}$ $4,94 \cdot 10^{-9}$	$1,648 \cdot 10^{-9}$ $4,26 \cdot 10^{-9}$	$1,166 \cdot 10^{-9}$ $3,78 \cdot 10^{-9}$
$10^{-3}$	$5,2265 \cdot 10^{-9}$	$2,08 \cdot 10^{-8}$ $2,61 \cdot 10^{-8}$	$1,32 \cdot 10^{-8}$ $1,84 \cdot 10^{-8}$	$9,32 \cdot 10^{-9}$ $1,45 \cdot 10^{-8}$	$6,59 \cdot 10^{-9}$ $1,18 \cdot 10^{-8}$	$4,66 \cdot 10^{-9}$ $9,9 \cdot 10^{-9}$

Решением интегрального уравнения (5) является следующая зависимость радиуса от времени:

$$\rho = \rho_0 + \sqrt{2\gamma_F n F D C^0 t_k} \quad (6)$$

Выражение (6) получено в результате дифференцирования формулы (5) по  $t_k$ , деления переменных в полученном уравнении и последующего интегрирования. Аналогичные расчеты радиуса растущего зародыша описаны в работе [4]. Полученная нами формула отличается учетом размеров критического зародыша  $\rho_0$ , что в данном случае необходимо, поскольку при импульсных режимах первый и второй члены в (6) могут быть соизмеримы.

Количество зародышей, образующихся за время полупериода, можно оценить по формуле  $N = It$ , где скорость образования зародышей  $v$  определяется выражением [5]:

$$v = qS_k \exp\left(-\frac{16\bar{n}\sigma^3 V^3}{3kT(ne\eta)^2}\right) \quad (7)$$

Здесь  $qS_k$  — число ионов, разряжающихся на катоде;  $\sigma$  — удельная поверхностная энергия границы раздела зародыш — электролит;  $V$  — атомный объем зародыша. Выражение (7) получено для нуклеации капель ртути, поэтому применимо для образования жидких зародышей.

Подставляя выражения (6) и (7) в формулу (3), можно получить значение максимального тока в квадратноволновой полярографии на твердом электроде:

$$I_{\max} = \frac{n^2 F^2 \Delta E C^0 D}{RT} \left( \frac{1}{\rho_0 + \sqrt{2\gamma_F n F D C^0 t_k}} + \frac{1}{\sqrt{\bar{n} D t_k}} \right) \cdot qS_k \exp\left(-\frac{16\bar{n}\sigma^3 V^3}{3kT(ne\eta)^2}\right) \cdot t_k \quad (8)$$

В выражение (8) входит величина  $\sigma$ , которая существенно зависит от природы раствора и присутствия в растворе ПАВ [5, 6]. Поэтому следует ожидать, что введение в раствор органических добавок будет приводить к изменению величины максимального тока в случае необратимых и обратимых процессов.

1. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа.— М.: Мир, 1974.— 552 с.
2. Цфасман С. Б. Электронные полярографы.— М.: Metallurgizdat, 1960.— 164 с.
3. Феттер К. Электрохимическая кинетика.— М.: Химия, 1968.— 856 с.
4. Hills G. I., Schiffrin D. J., Thompson J. Electrochemical nucleation from molten salts / Diffusion controlled electrodeposition of silver from alkali molten nitrates.— *Electrochim. acta*, 1974, 19, N 11, p. 657—671.
5. Полукаров Ю. М. Начальные стадии электрокристаллизации металлов.— В кн.: Электрохимия, 1979, М.: ВИНТИ, с. 3—61 (Итоги науки и техники. Т. 15).
6. Барабошкин А. Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей.— М.: Наука, 1976.— 279 с.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,  
Киев

Поступила 15.09.83