

УДК 621.794

С.И. Кричмар

**ИМПЕДАНС ПРИ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ**

*У статті пояснено характер зависимости импедансу мідного анода при розчиненні у концентрованої ортофосфатній кислоті від поляризації. Проведено порівняння теорії та експерименту.*

В [1,2] описано поведение дифференциальной ёмкости двойного электрического слоя медного анода при различных потенциалах в концентрированной ортофосфатной кислоте. Сейчас это называют комплексным сопротивлением или электрохимическим импедансом, поскольку эта величина включает не только ёмкость двойного электрического слоя, но и сопротивление утечки за счет проводимости электролита. Измерение импеданса проводили по классической схеме измерения ёмкости, состоящей из последовательно включенных ячейки, звукового генератора и фарадометра. В [1] потенциал изменяли через равные промежутки времени, в [2] его медленно линейно увеличивали. В [1] по мере роста потенциала наблюдалось быстрое увеличение дифференциальной ёмкости до максимума и дальнейший ее спад. Объяснения этому не приведено.

Задача этой работы состоит в объяснении этого явления.

Электрическая ёмкость  $C$  связана с количеством электричества

$$Q = \int I(V) dt, \quad (1)$$

где  $I$  – ток,  $t$  – время,  $V$  – концентрационная поляризация.

$$C = \frac{It}{V}. \quad (2)$$

Поляризационная кривая для концентрационной поляризации имеет вид

$$I = I_0 \left( 1 - e^{-\frac{zF}{RT} V} \right), \quad (3)$$

где  $I_0$  – предельный диффузионный ток,  $F$  – число Фарадея,  $z$  – число электронов в элементарном электрохимическом акте,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура.

$$I_0 = \frac{SzFDc_0}{\delta}, \quad (4)$$

где  $S$ ,  $c$ ,  $D$ ,  $\delta$  – соответственно: площадь электрода, предельная концентрация продукта реакции у поверхности анода, коэффициент диффузии продуктов реакции, эффективная толщина диффузионного слоя.

С учётом (3), (4), импеданс  $Z$  имеет вид:

$$Z = \frac{V}{C} = Z_0 \frac{x}{1 - e^{-x}}, \quad (5)$$

где  $x = \frac{VzF}{RT}$ ,  $Z_0 = \frac{RT}{zFI_0t}$  – безразмерны величины.

Анализ уравнения (5) показывает, что в начале при  $V=0$ ,  $Z_0 = \frac{RT}{zFI_0t}$ .

В этой же точке располагается минимум функции.

На рис. 1 представлены начальные участки теоретических зависимостей тока и импеданса от поляризации медного анода при растворении в концентрированных растворах ортофосфатной кислоты. Вольтамперная кривая имеет чётко выраженный предельный ток, связанный с накоплением у

поверхности электрода слоя раствора, перенасыщенного продуктами реакции из-за высокой вязкости. На рис. 2 представлен фрагмент результатов эксперимента, приведены зависимости плотности тока от поляризации (пунктир) в случае растворения медного анода в 14,5 моль/л ортофосфатной кислоты и зависимости импеданса от поляризации для нескольких частот (сплошные линии).

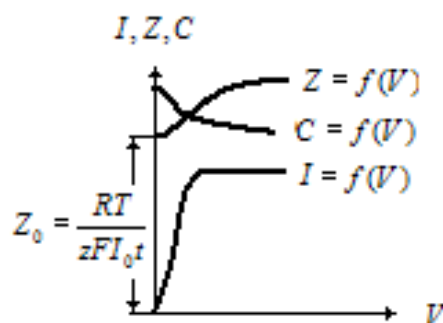


Рис. 1. Теоретические зависимости тока и импеданса от поляризации медного анода

$I=f(V)$  – поляризационная прямая,  $C=f(V)$  – дифференциальная емкость,  $Z=f(V)$  – зависимость импеданса.

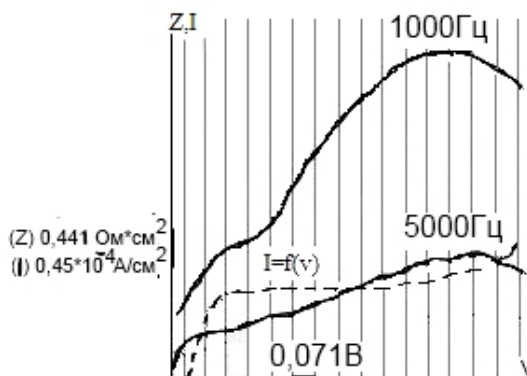


Рис. 2. Поляризационная кривая

Пунктир – зависимость плотности тока от поляризации, сплошная линия – зависимость импеданса, отнесенного к единице поверхности, от поляризации.

Как видно из приведенных данных, представленные теоретические рассуждения объясняют появление максимумов на кривых зависимости электрохимического импеданса от величины поляризации.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Кричмар С.И., Галушко В.П., Шапунов Л.А. О дифференциальной ёмкости медных анодов в  $H_3PO_4$  // Журнал физической химии, Т.30. – № 7. – 1956 г.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. Учеб. пособие для вузов // М.: «Высшая школа», 1975. – 416 с.
3. Кричмар С.И. Изменение микрогеометрии поверхности при электроосаждении и растворении металлов: Автореферат диссертации. М.: Институт ИЭЛ АН СССР. – 1968.

КРИЧМАР Савва Иосифович – д.х.н., профессор кафедры химических технологий и биохимического синтеза Херсонского национального технического университета.

Научные интересы:

- физическая химия;
- электрохимия;
- инструментальные методы химического анализа.