

Кинетика стадии переноса электрона

Поляризационные кривые

Уравнение Тафеля

Феноменологические обоснования

Зависимость энергии активации от потенциала электрода

Экспериментальное определение скорости стадии переноса заряда

Вращающийся дисковый электрод

Импеданс и опасности его использования.

9.1

Обоснование эмпирических соотношений

$$O + n\bar{e} = R; z_O - n = z_R$$

$$E = a + b \log i \quad \leftarrow \text{Эмпирическое уравнение Тафеля, 1905}$$

$$a = \frac{2.3RT}{F} \ln i_0; b = \frac{2.3RT}{\alpha nF}$$

Уравнение Батлера-Фольмера
(Butler-Volmer Equation)

Уравнение Аррениуса

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

$$\text{Перенапряжение: } \eta = \Delta_p^m \varphi - \Delta_p^m \varphi_{\text{равн}} = E - E_{\text{равн}}$$

В условиях равновесия:

плотность

$$\text{тока} \rightarrow i_0 = \vec{i} = \dot{i} = nF \vec{k}^{1-\alpha} \dot{k}^\alpha c_O^{1-\alpha} c_R^\alpha$$

обмена

$$\Delta_p^m \varphi_{\text{равн}} = \frac{RT}{(\alpha + \beta)nF} \ln \frac{\vec{k}}{\dot{k}} + \frac{RT}{(\alpha + \beta)nF} \ln \frac{c_O}{c_R}$$

Уравнение Нернста

коэффициент переноса
свободная энергия реакции

$$\begin{aligned} \vec{i} &= nF \vec{k} c_O \exp \left(- \frac{\alpha nF \Delta_p^m \varphi}{RT} \right) \\ \dot{i} &= nF \dot{k} c_R \exp \left(\frac{\beta nF \Delta_p^m \varphi}{RT} \right) \end{aligned}$$

Соотношение Брёнстеда:
линейная зависимость энергии
активации от гальвани-потенциала

$$\Delta G^\ddagger = \alpha \Delta G_{n\vartheta} = \alpha F \Delta_p^m \varphi$$

9.1, 9.6

Теория замедленного разряда: А.Н.Фрумкин, 1933

Линейная зависимость энергии активации от падения потенциала в зоне реакции

$$\Delta G^\ddagger = \alpha \Delta G_{n\vartheta} = \alpha F (\Delta_p^m \varphi - \psi_1)$$

Зависимость концентрации реагента от потенциала в зоне реакции (пси-прим потенциал) и энергий адсорбции (g) реагента и продукта

$$c_O^{adsc} = c_O \exp\left(\frac{g_O - z_O F \psi_1}{RT}\right); c_R^{adsc} = c_R \exp\left(\frac{g_R - z_R F \psi_1}{RT}\right)$$

$$i = nFk c_O \exp\left(\frac{(\alpha n - z_O) F \psi_1}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha n F E}{RT}\right)$$

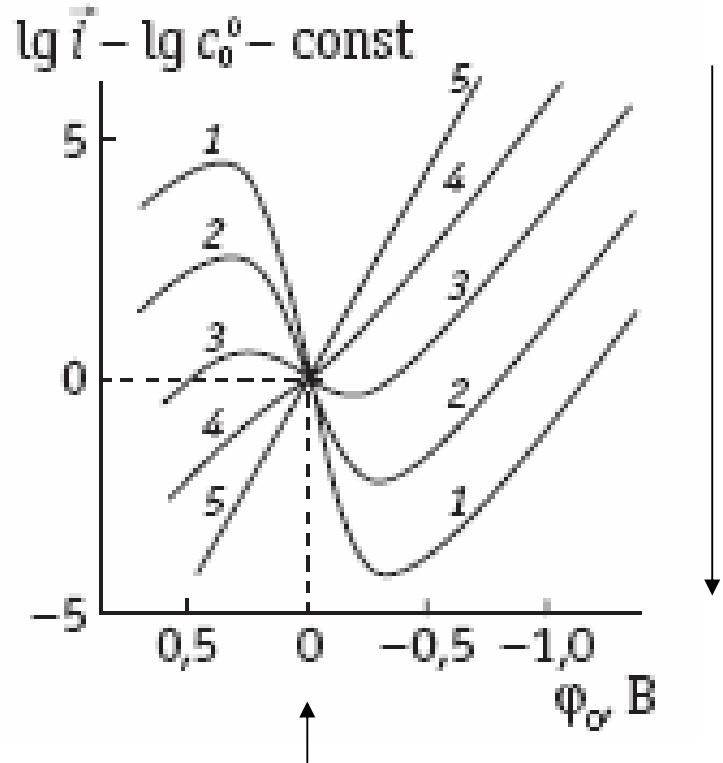
Исправленная Тафелевская зависимость

$$\ln i + \frac{z_O F \psi_1}{RT} = const - \frac{\alpha n F}{RT} (E - \psi_1)$$

В этих координатах при корректном выборе пси-прим потенциала совпадают i, E – кривые для разных концентраций электролита фона и электродов с разными точками нулевого заряда

9.6

Восстановление анионов на отрицательно заряженной поверхности



Потенциал
нулевого
Заряда
(пнз)

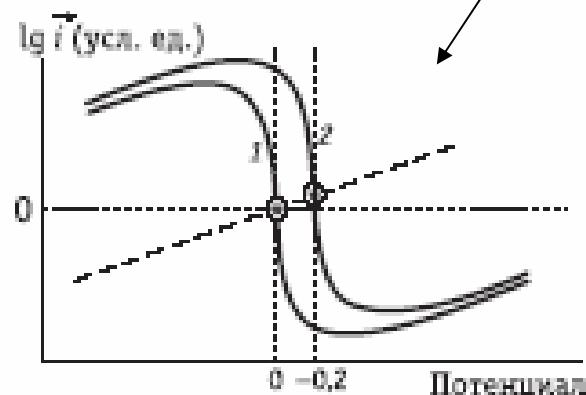
Снижение концентрации электролита фона:

$$\frac{(\alpha n - z_o)F\psi_1}{RT} < 0$$

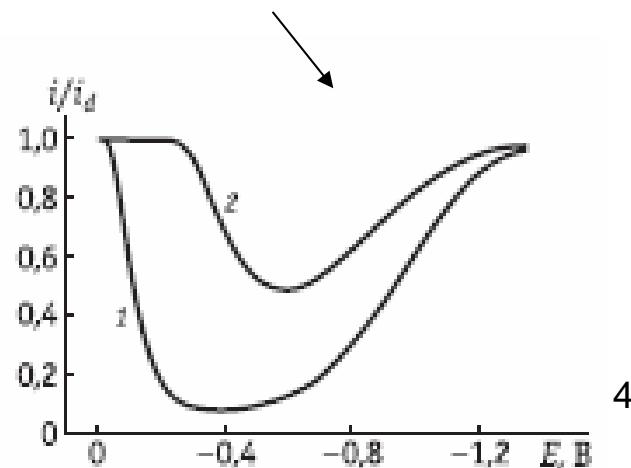
и растет по абсолютной величине

Металлы с разными пнз:

Скорость переноса
электрона



Смешанный ток



4

Кинетика стадии переноса заряда - теория и экспериментальная проверка

Р. Герни, 1931 → принцип Франка-Кондона

Метод переходного состояния

Теория Маркуса:

- Франк-Кондоновский барьер
- реорганизации растворителя

Расчет внутрисферной энергии реорганизации и
энергии реорганизации растворителя

Зависимость коэффициента переноса от перенапряжения

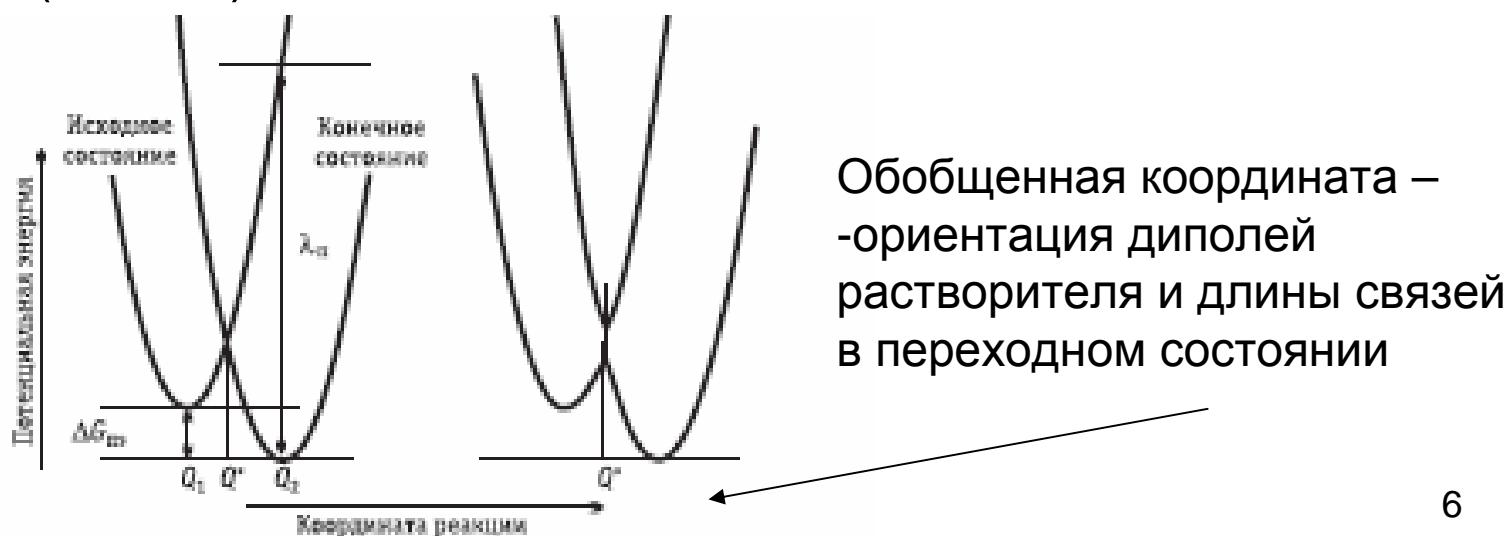
Квантово-механическая теория переноса электрона
(Левич-Догонадзе-Чизмаджев-Кузнецов)

9.7

Принцип Франка-Кондона

Безызлучательный электронный перенос может осуществляться только при близких (или равных) уровнях энергии электрона в частицах донора и акцептора.

Время перехода электрона (порядка 10^{-15} с) существенно меньше времени, в течение которого ядра могут изменить свое положение (10^{-13} с).



9.7

Теория Маркуса (1956)

$$U_{h/k}(Q) = \frac{1}{2} \hbar \omega (Q - Q_{h/k}) + U_{h/k}^0$$

Параболические термы
начального/конечного
состояний с одинаковой
 крутизной

$$\lambda = \frac{1}{2} \hbar \omega (Q_2 - Q_1)^2$$

Энергия реорганизации, Q_1 и Q_2 – координаты
минимумов U_h и U_k

$$\Delta G_{n\vartheta} = U_k^0 - U_h^0$$

Свободная энергия переноса электрона

$$\Delta G^\neq = \frac{1}{2} \hbar \omega (Q^* - Q_1)^2$$

Энергия активации (Франк-кондоносский барьер)

$$\Delta G^\neq = \frac{(\Delta G_{n\vartheta} + \lambda)^2}{4\lambda}$$

Перенапряжение

$$\alpha = \frac{d(\Delta G^\neq)}{d(\Delta G_{n\vartheta})} = \frac{1}{2} + \frac{\Delta G_{n\vartheta}}{2\lambda}$$

коэффициент переноса

Работы
подвода

$$-F\eta - W_h + W_k$$

Скорость реакции переноса электрона $O + e = R$: перевод на язык теории замедленного разряда

Работы подвода реагента
и отвода продукта:

$$W_O = Fz_O\psi_1 + g_O; \quad W_R = Fz_R\psi_1 + g_R$$

$$\begin{array}{c}
 c_O = c_O^{(0)} \exp\left(-\frac{W_O}{RT}\right) \quad \frac{F\eta + W_R - W_O}{(\Delta G_{\text{пэ}} + \lambda_{\text{п}})^2} \\
 \downarrow \qquad \qquad \qquad \downarrow \\
 i = nFc_O k_{\text{пэ}} \quad \quad \quad \frac{4\lambda_{\text{п}}}{\Delta G^{\ddagger}} \\
 \uparrow \qquad \qquad \qquad \uparrow \\
 k_{\text{пэ}} = A_{\text{п}} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}\right) \\
 \uparrow \qquad \qquad \qquad \uparrow \\
 A_{\text{п}} = \kappa_{\text{эл}} \frac{\omega_{\text{эфФ}}}{2\pi} \delta x \quad \frac{\omega_{\text{эфФ}}}{2\pi} = \left(\frac{v_{\text{вн}}^2 \lambda_{\text{вн}} + v_p^2 \lambda_p}{\lambda_{\text{п}}} \right)^{1/2} \\
 \uparrow \qquad \qquad \qquad \uparrow \\
 \kappa_{\text{эл}} = \frac{2\pi}{\omega_{\text{эфФ}}} \frac{4\pi^2}{\hbar} H_{DA}^2 \left(\frac{1}{4\pi\lambda_{\text{п}} kT} \right)^{1/2}
 \end{array}$$

**Все обозначения
см. в 9.7**

9.7

Формулы Маркуса для энергии реорганизации

$$\lambda_p = N_A \frac{(e_0)^2}{4\pi\varepsilon_0} \left(\frac{1}{\varepsilon_{on}} - \frac{1}{\varepsilon} \right) \left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} - \frac{1}{R} \right)$$

Энергия реорганизации
растворителя для **гомогенной**
реакции переноса электрона

Энергия реорганизации
растворителя для **гетерогенной**
реакции переноса электрона

$$\lambda_p = N_A \frac{(e_0)^2}{8\pi\varepsilon_0} \left(\frac{1}{\varepsilon_{on}} - \frac{1}{\varepsilon} \right) \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{2R} \right)$$

Энергия внутрисферной реорганизации

$$\lambda_{\text{вн}} = \frac{1}{2} \sum_j f_j (\Delta Q_j)^2$$

Внутрисферная энергия
реорганизации

$$\lambda_{\text{вн}} = \frac{1}{2} \sum_j f_j (\Delta Q_j)^2; f_j = \frac{2f_O f_R}{f_O + f_R}$$

Частоты из ИК-спектров, длины связей
из структурных данных

Эксперимент, проблемы твердых электродов:

- изменение состояния поверхности
- диффузионные ограничения
- «фоновые» вклады
- параллельные процессы
- многостадийность

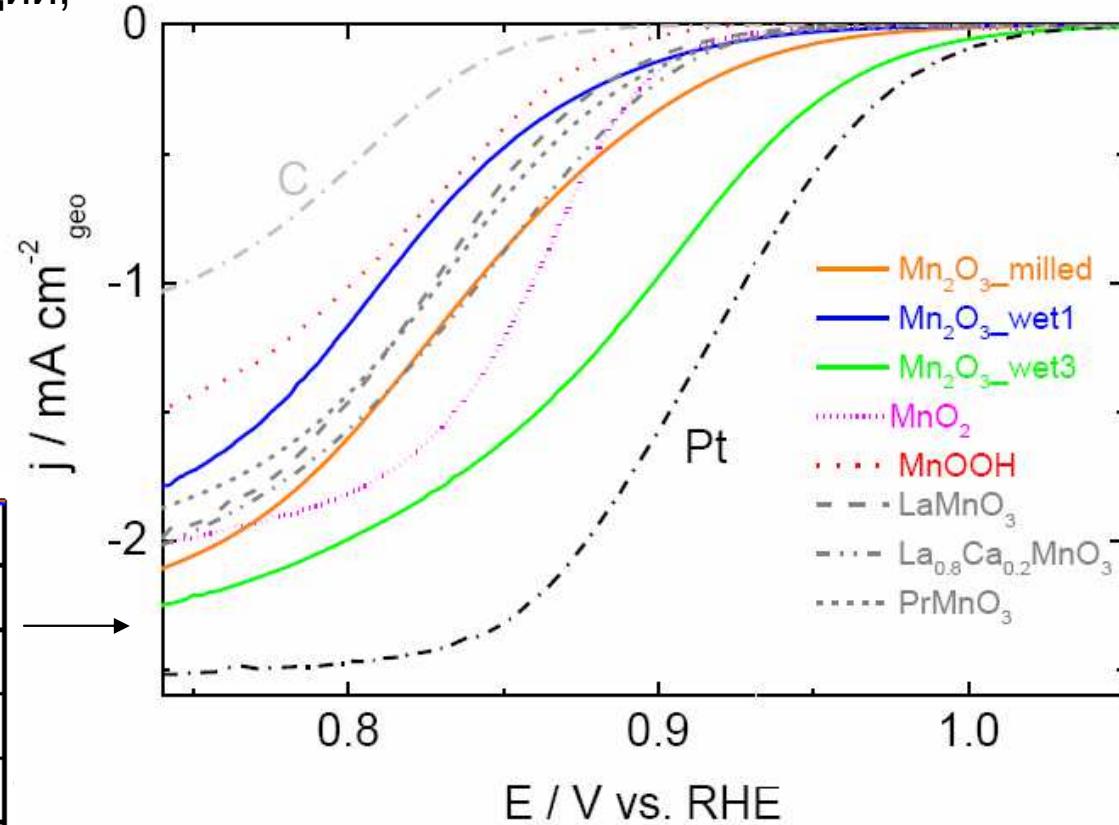
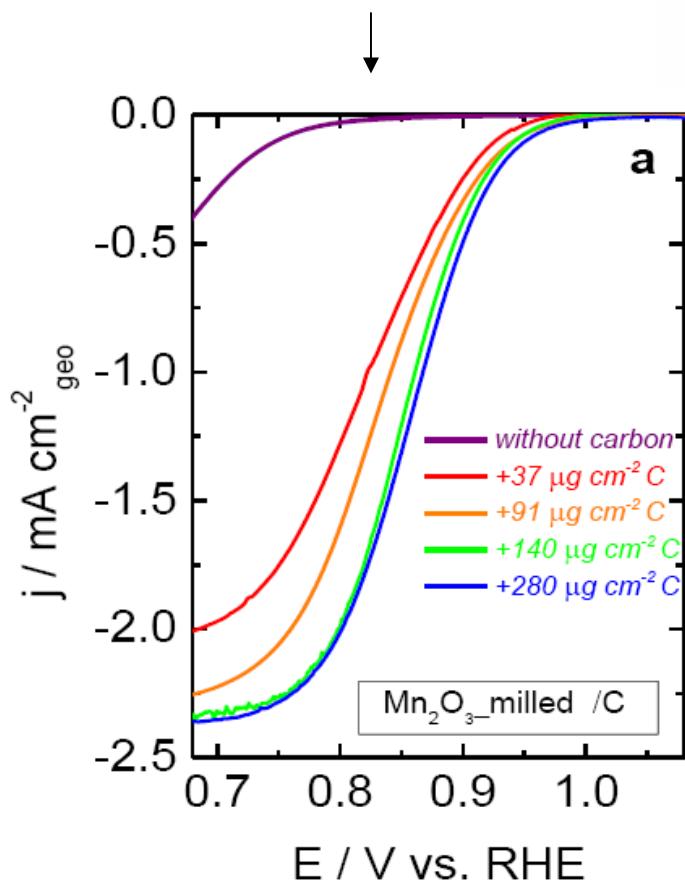
Наиболее надежный вариант – вращающийся дисковый электрод:

0. Тестирование воспроизводимости

1. Серия кривых при разных скоростях вращения → 2. Определение кинетических токов
3. Серия кривых при разных концентрациях реагента → 4. Определение порядка реакции

**«Сырые» данные – вращающийся дисковый электрод,
оксид-углеродные композиции,
восстановление кислорода**

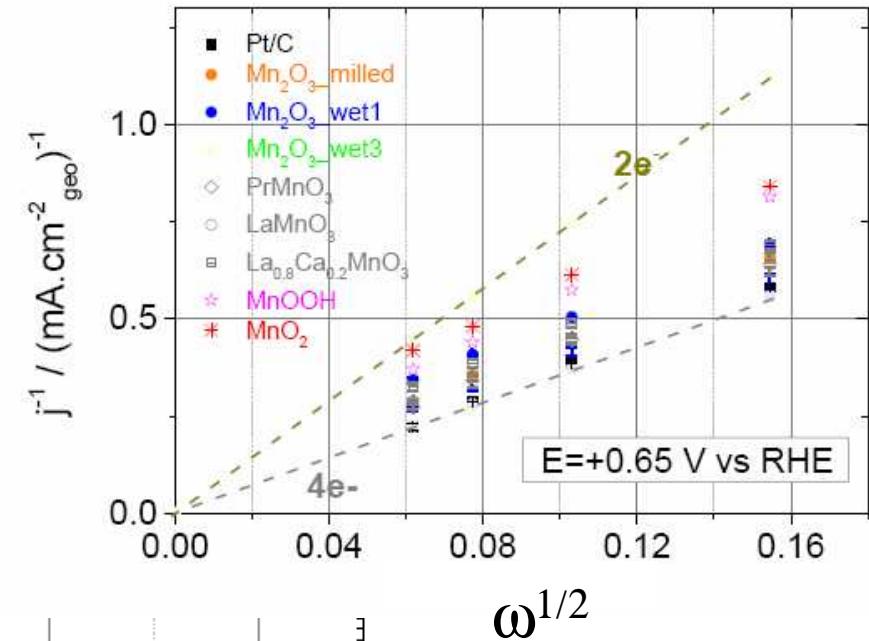
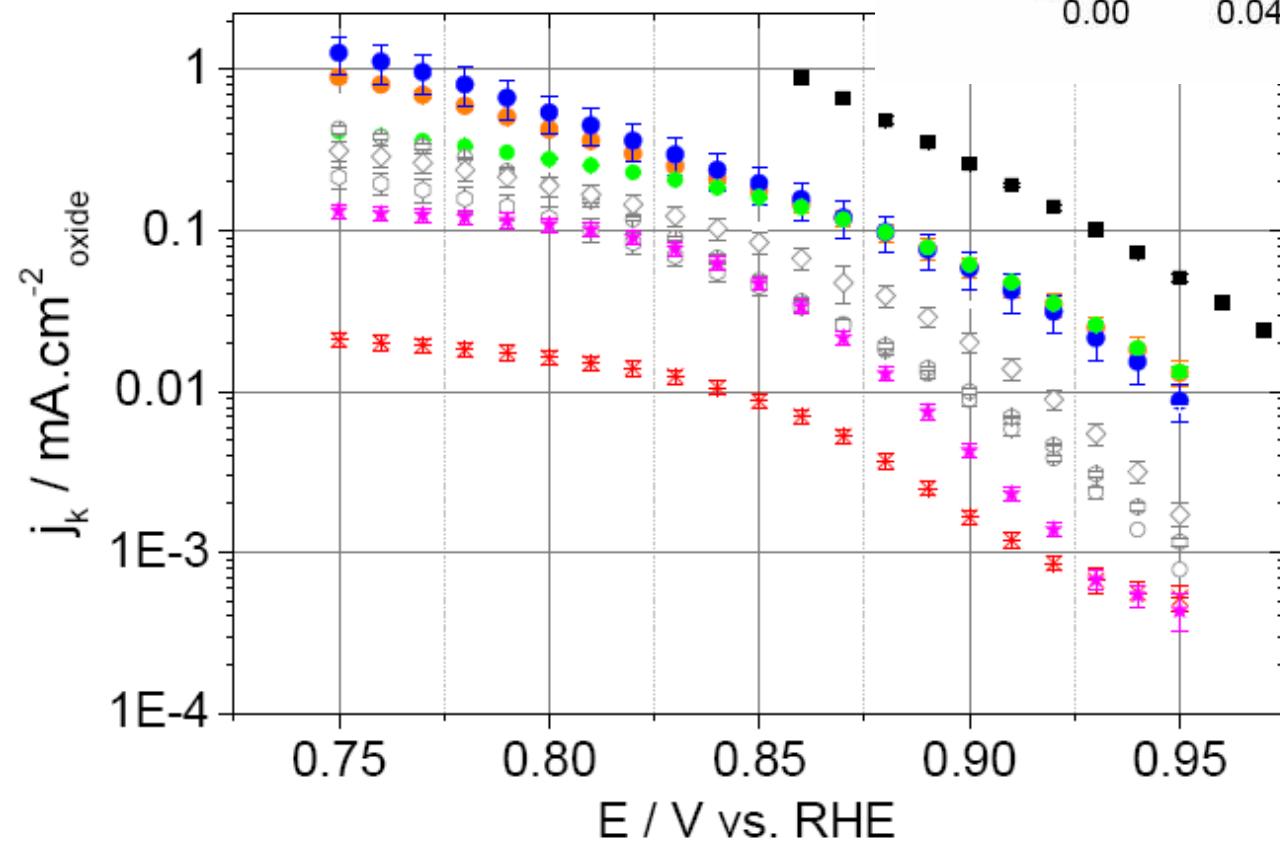
**Весь ли исследуемый
материал «работает»?**



Совпадают ли прямой и обратный ход?

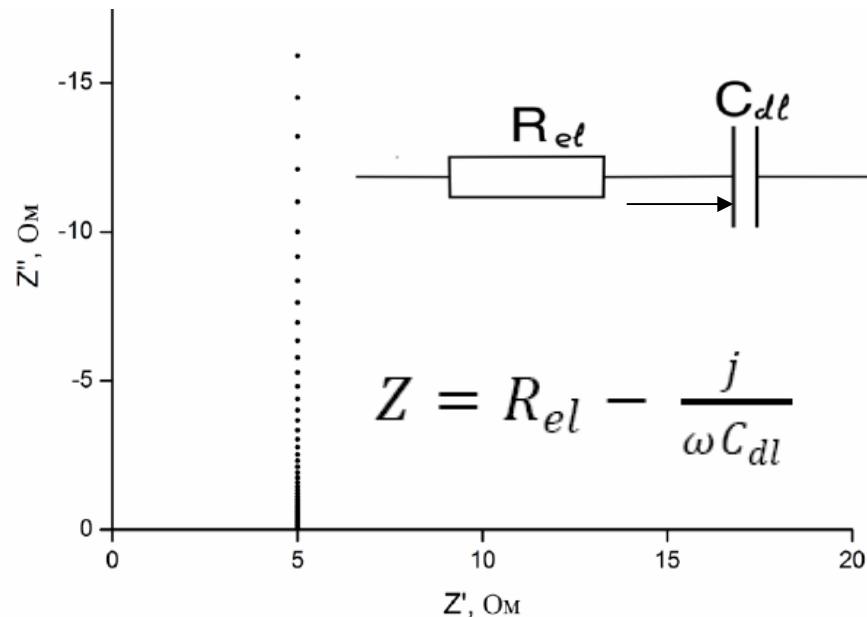
Чему отвечает «предельный ток»?

Расчет кинетических
токов, отнесение к
истинной поверхности



Метод электрохимической спектроскопии импеданса

Идеально поляризуемый электрод



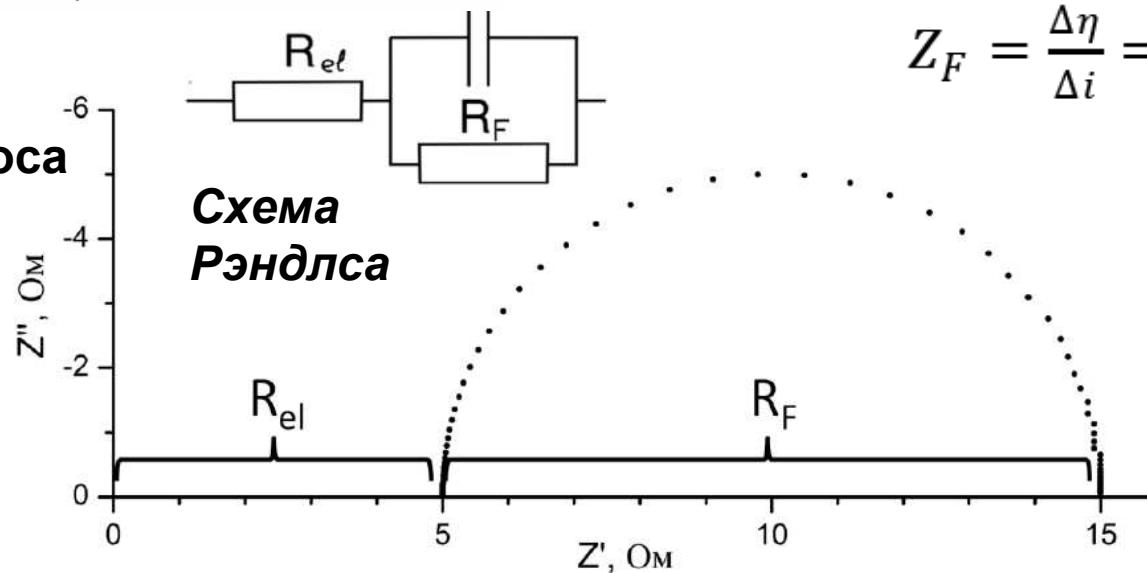
$$i = i_0 \left\{ e^{\frac{\alpha nF\eta}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} \right\}$$

Разложение – только при малых перенапряжениях!

$$\Delta i = i_0 \frac{nF}{RT} \Delta \eta$$

$$Z_F = \frac{\Delta \eta}{\Delta i} = R_F = \frac{RT}{nF i_0}$$

+ реакция переноса
электрона



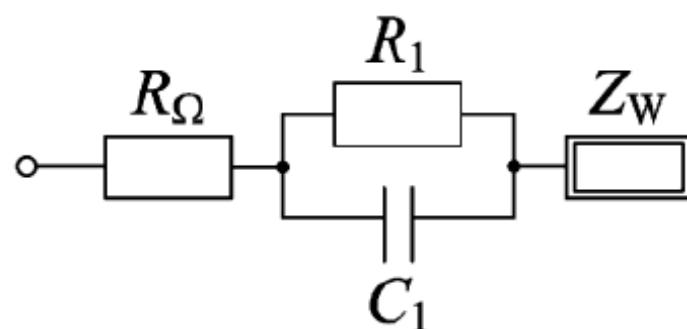
Модификация схемы Рэндлса для пористых электродов (феноменология)

Замена емкости на «элемент постоянного сдвига фаз»
(constant phase element, CPE)

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} = \frac{1}{Q\omega^n} e^{-\frac{\pi}{2}nj}, \quad 0 \leq n \leq 1$$

ИЛИ

Введение других «обычных» элементов

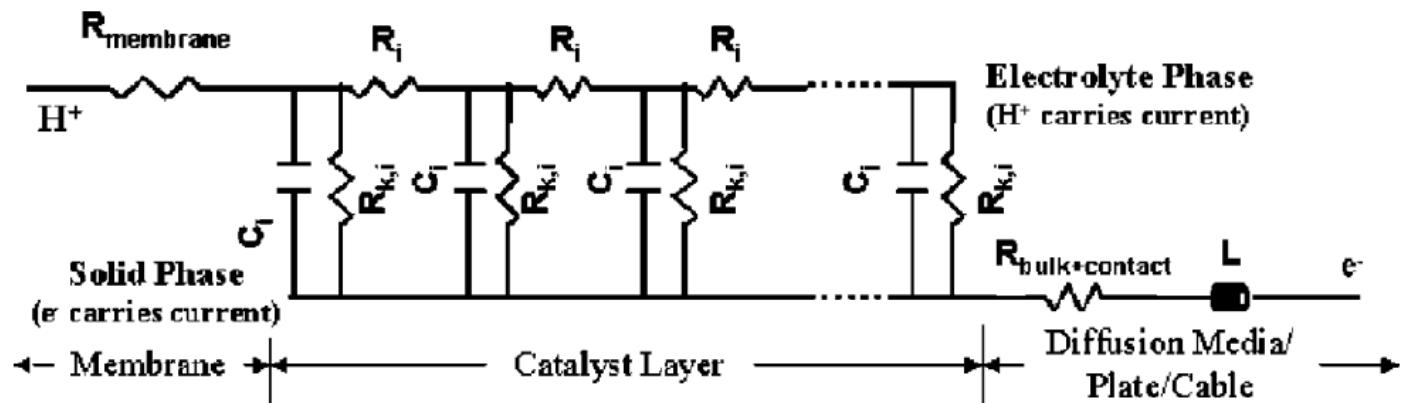


Диффузия к плоскому электроду
в слое конечной толщины

$$Z_W = Z_0 \frac{\operatorname{th}\left(\delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}}\right)}{\delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}}} \quad (\text{элемент Варбурга})$$

ИЛИ

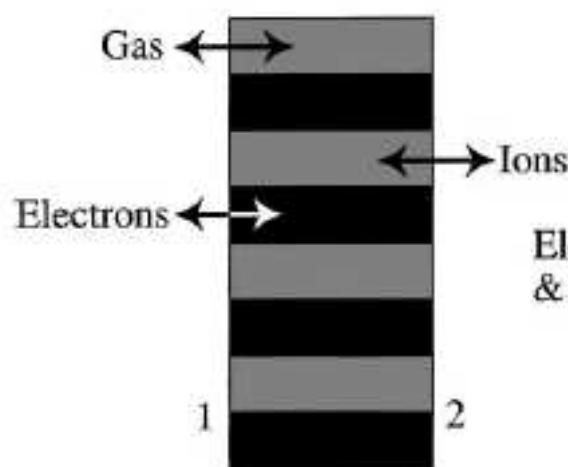
Схемы «с
длинной линией»
(transmission line
model)



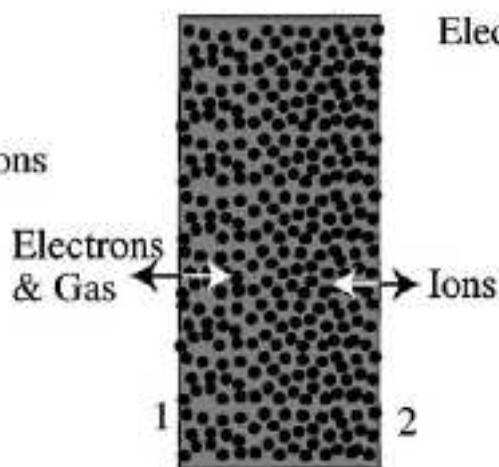
**Далее, для поиска физического смысла,
нужны конкретные модели электрода**

- Electrolyte (solid or liquid)
- Electronic phase
- Gas phase

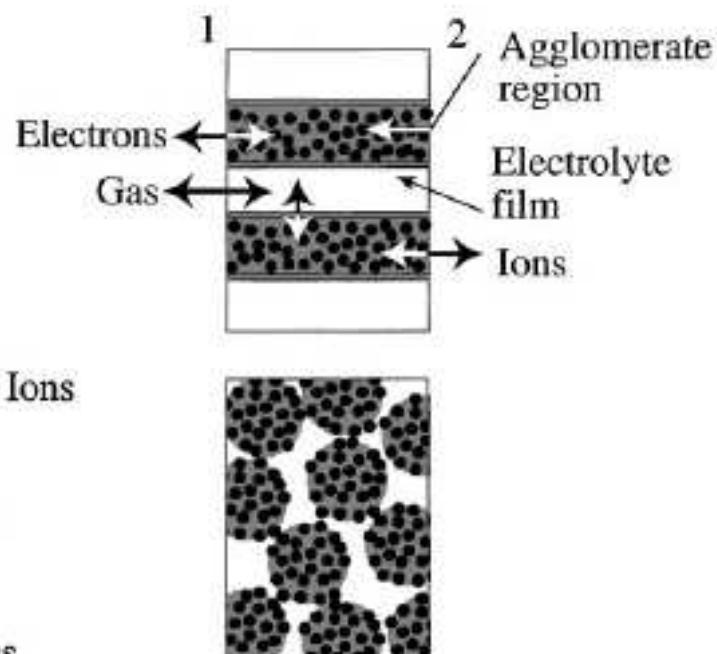
1: current collector side
2: electrolyte side



(A) Cylindrical
pore model



(B) Homogeneous
model



(C) Cylindrical agglomerate
with thin-film model (top)

(D) Spherical agglomerate
model (bottom)

Опасности в эксперименте:

- геометрия ячейки
- индуктивность проводов/измерительной системы

