

Кинетика электродных процессов в условиях медленного массопереноса

Механизмы массопереноса

Стационарная диффузия к плоскому электроду

Пределный ток и потенциал полуволны

Конвективная диффузия, вращающийся дисковый электрод

Полярография

Вольтамперометрия

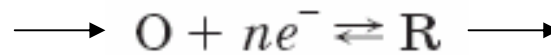
Микроэлектроды

Дополнительная литература:

В.Г.Левич, Физико-химическая гидродинамика. М., Физматлит, 1959.

Электродная реакция, включающая стадии массопереноса

Подвод окисленной формы
вещества к поверхности



Отвод восстановленной формы
вещества от поверхности

Скорость процесса
при наличии нескольких k -ых
последовательных стадий:

$$\frac{1}{v} = \sum_k \frac{1}{v_k}$$

Лимитирующая стадия

Три механизма массопереноса

$$i = \pm nF \vec{j}_k(\Sigma) s$$

Плотность тока = скорость
электродного процесса

Общая постановка
задачи:

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{j}_k(\Sigma) \longrightarrow$$

Суммарный поток вещества к поверхности:

$$\vec{j}_k(\Sigma) = \vec{j}_k(\text{Д}) + \vec{j}_k(\text{М}) + \vec{j}_k(\text{К})$$

Молекулярная
диффузия

Миграция

Конвекция

Общий вид решения:

$$c_k(t, x, y, z)$$

Решение для электрохимической кинетики: представить решение $c_k(t, x, y, z)$ в терминах экспериментально определяемых величин тока и потенциала, а также определяемых или контролируемых параметров

**Процесс, лимитируемый диффузией
(стационарные условия,
плоская поверхность)**

$$0 = \frac{\partial c_k}{\partial t} = D_k \frac{\partial^2 c_k}{\partial x^2};$$

$$i = \pm nFD_k \left(\frac{\partial c_k}{\partial x} \right)_{x=0}$$

$$j_d = -D_i \text{grad } c_i$$

I закон Фика

$$\frac{dc_k}{dx} = \text{const} = \frac{c_k^0 - c_k^s}{\delta_k}$$

Толщина
диффузионного
слоя

Сдвиг потенциала
электрода от
равновесного
значения

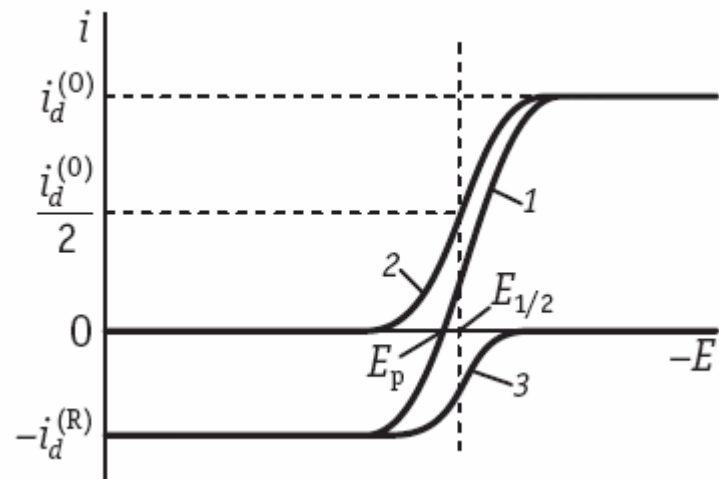
$$i = nFD_O \frac{c_O^0 - c_O^s}{\delta_O}; \quad i = -nFD_R \frac{c_R^0 - c_R^s}{\delta_R}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O^s}{c_R^s}$$

Предельный диффузионный ток i_d и потенциал полуволны $E_{1/2}$

$$i_d^{(O)} = nFD_O \frac{c_O^0}{\delta_O} \quad \longrightarrow \quad c_O^s = \frac{i_d^{(O)} - i}{b_O}, \quad c_R^s = \frac{i_d^{(R)} + i}{b_R} \quad \left| \begin{array}{l} b_O = nFD_O / \delta_O \\ b_R = nFD_R / \delta_R \end{array} \right.$$

$$i_d^{(R)} = nFD_R \frac{c_R^0}{\delta_R}$$



- 1 – присутствуют O и R
- 2 – присутствует только O
- 3 – присутствует только R

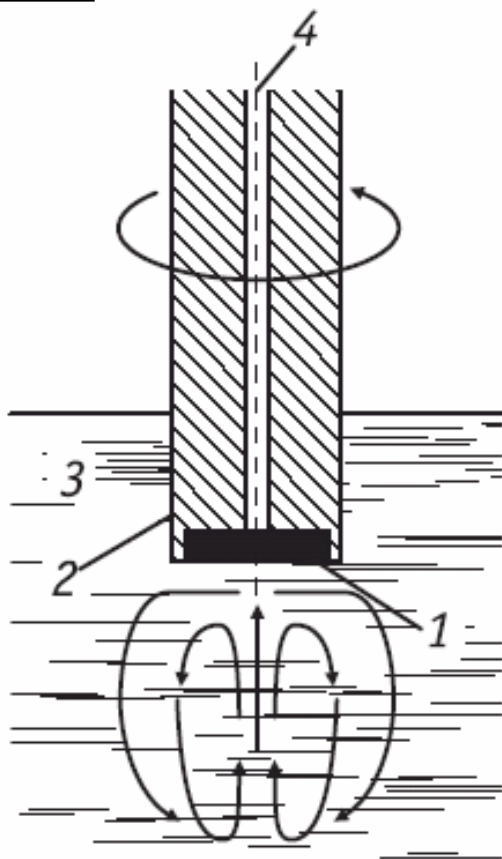
$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d^{(O)} - i}{i_d^{(R)} + i}$$

$$E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_R \delta_O}{D_O \delta_R}$$

Справедливо также для

- стационарной диффузии в сочетании с миграцией,
- стационарной конвективной диффузии

Нарушается: на микроэлектродах ($r < 10$ мкм)



$$i = \pm 0,62nFD_k^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} (c_k^0 - c_k^s)$$

Уравнение Левича (1943)

- Определение числа переносимых электронов n
- Определение коэффициентов диффузии D
- Определение порядков реакции (при переходе к замедленной последующей химической стадии)
- Определение скорости переноса заряда (смешанная кинетика)

Вращающийся дисковый электрод
с кольцом

(А.Н.Фрумкин, Л.Н.Некрасов, 1959):
регистрация продуктов реакции

1 — металлический диск; 2 —
изолирующая оболочка электро-
да; 3 — раствор; 4 — токоотвод

Параметры: коэффициент диффузии,
вязкость, скорость вращения ω

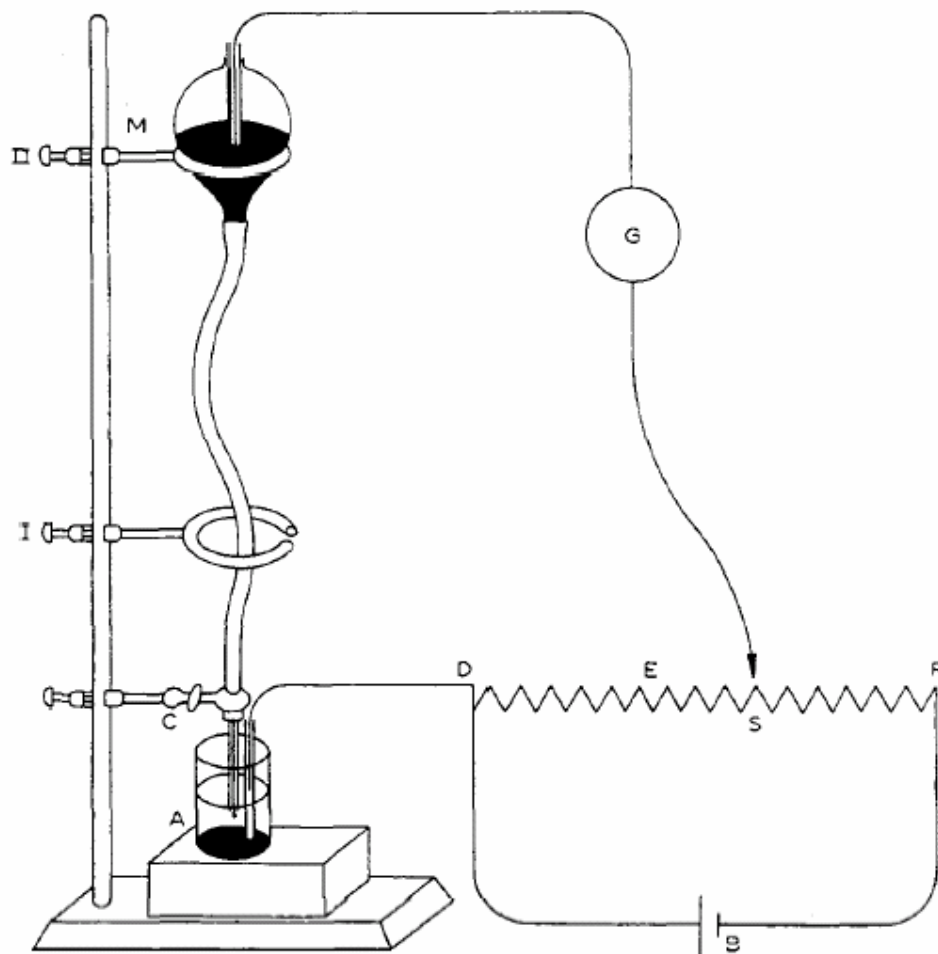
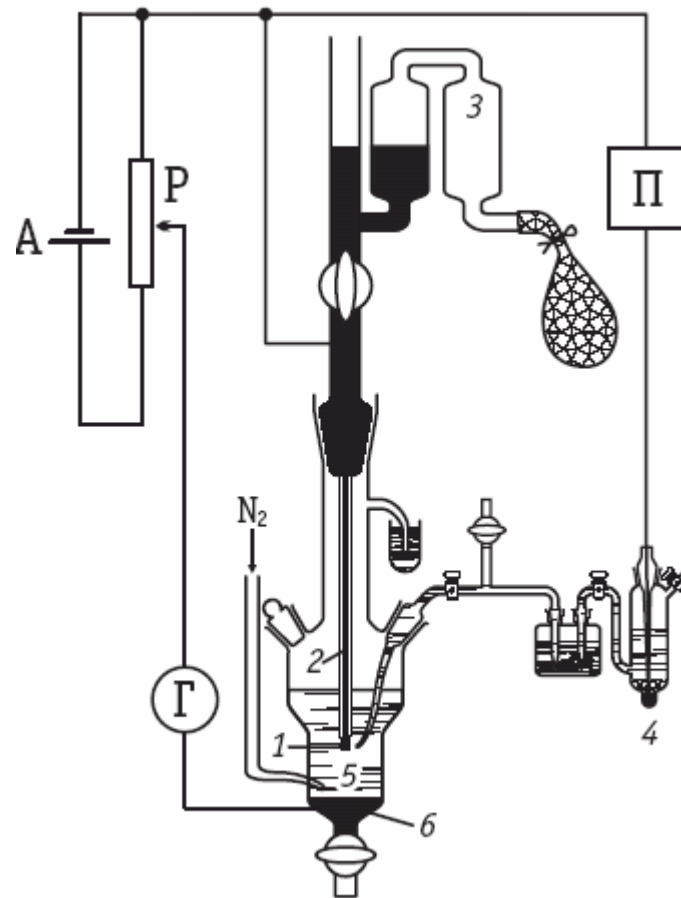


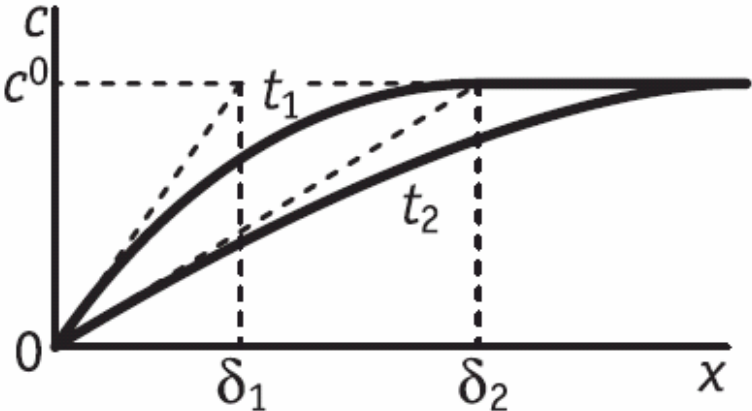
Fig. 2. Simplest polarographic arrangement.



Ртутный капающий электрод

8.5

полярография: задача о нестационарной диффузии к растущей сфере



$$i = \pm nFD_k \frac{c_k^0 - c_k^s}{\sqrt{\pi D_k t}}$$

Эффективная толщина диффузионного слоя

$$c_k(x, 0) = c_k^0; \quad c_k(\infty, t) = c_k^0; \quad c_k(0, t) = c_k^s = \text{const} \quad (\text{т. е. } E = \text{const})$$

Уравнение Ильковича (1934)

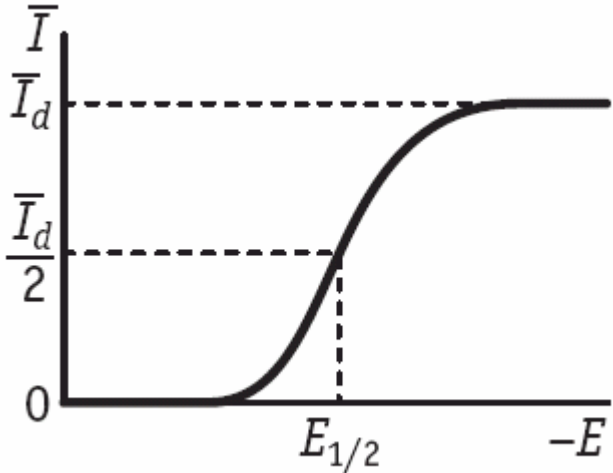
$$\bar{I} = \pm 6,29 \cdot 10^{-3} nFD_k^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} (c_k^0 - c_k^s)$$

Средний ток за время жизни капли

Скорость вытекания

Период капания

параметры



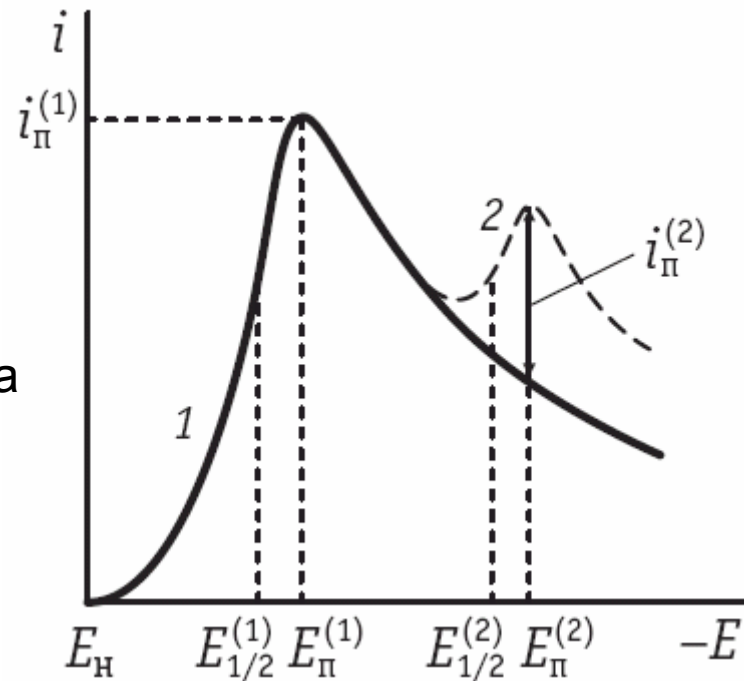
Вольтамперометрия

Уравнение Рэндлса-Шевчика (1948)

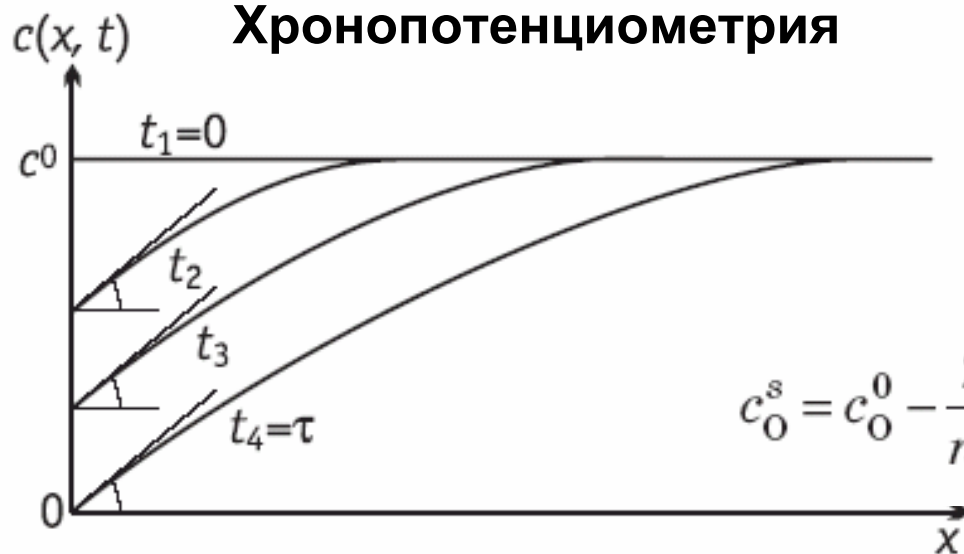
$$i = nFD \frac{c^0 - c^s(t)}{\delta_{эфф}(t)} \quad i = nF \left(\frac{nF}{RT} D_O v \right)^{1/2} c_O^0 f(\lambda), \quad \lambda = \frac{nF}{RT} (E_H - E) = \frac{nF}{RT} vt$$

$$i_{\Pi} = 0,4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} s D_O^{1/2} c_O v^{1/2}$$

Параметр: скорость развертки потенциала



Хронопотенциометрия

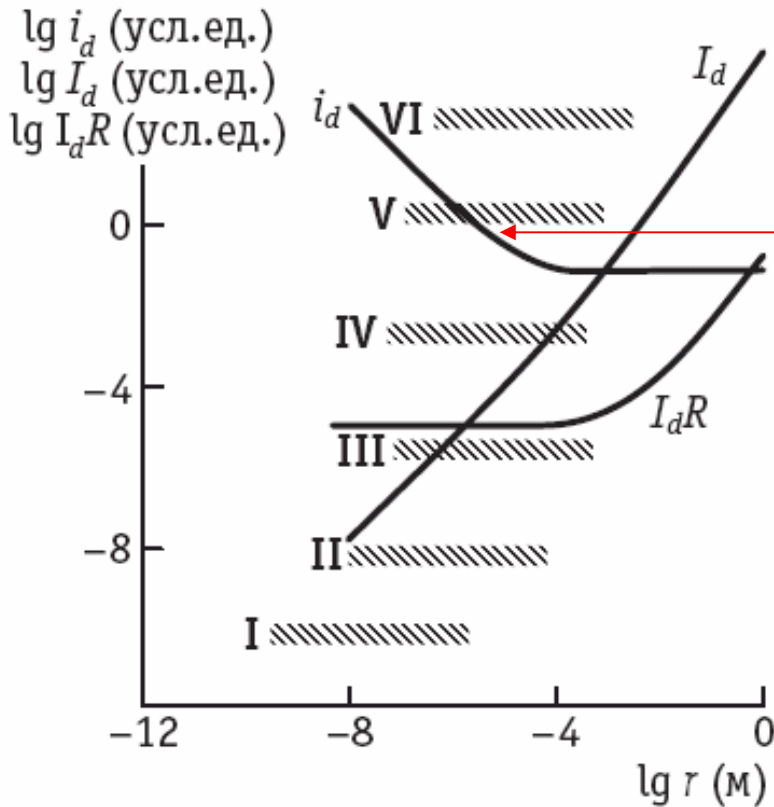


$$c_O^s = c_O^0 - \frac{2i}{nF} \sqrt{\frac{t}{\pi D_O}}$$

$$c_R^s = \frac{2i}{nF} \sqrt{\frac{t}{\pi D_R}}$$

Размерные зависимости

предельного диффузионного тока, плотности тока и омических потерь



I — наноструктурирование с использованием микроэлектродов, в том числе в конфигурации установки СТМ; II — электронно-лучевые технологии; III — ионно-лучевые технологии; IV — голографическая литография; V — рентгеновская литография; VI — фотолитография

Микроэлектроды

8.8

(размер электрода меньше толщины диффузионного слоя)

