

Кинетика стадии переноса электрона

Поляризационные кривые

Уравнение Тафеля

Феноменологические обоснования

Зависимость энергии активации от потенциала электрода

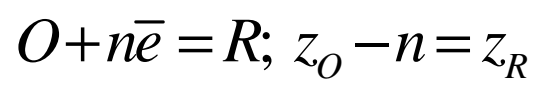
Экспериментальное определение скорости стадии переноса заряда

Вращающийся дисковый электрод

Импеданс и опасности его использования.

9.1

Обоснование эмпирических соотношений



$E = a + b \log i$ ← 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

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

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

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

В условиях равновесия:

плотность
тока
обмена

$$i_0 = \vec{i} = \bar{i} = nF\vec{k}^{1-\alpha}\bar{k}^\alpha c_O^{1-\alpha} c_R^\alpha$$

Соотношение Брэнстеда:
линейная зависимость энергии
активации от гальвани-потенциала

$$\Delta G^\ddagger = \alpha \Delta G_{нэ} = \alpha F \Delta_p^M \varphi$$

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

Уравнение Нернста

коэффициент переноса

свободная энергия реакции

9.1, 9.6**Теория замедленного разряда: А.Н.Фрумкин, 1933**

Линейная зависимость энергии активации от падения потенциала в зоне реакции

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

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

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

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

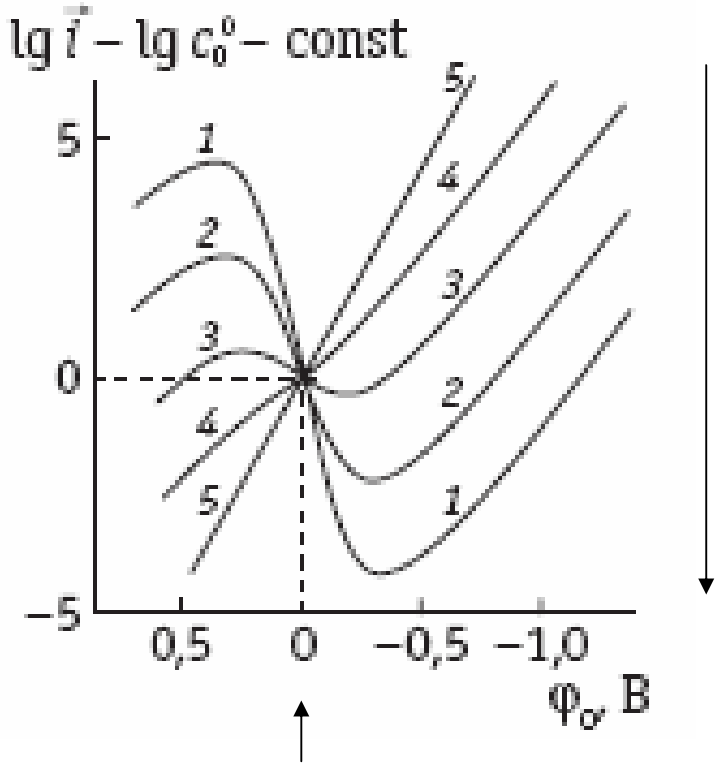
Исправленная Тафелевская зависимость

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

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



Снижение концентрации электролита фона:

$$\frac{(\alpha n - z_0) F \psi_1}{RT} < 0$$

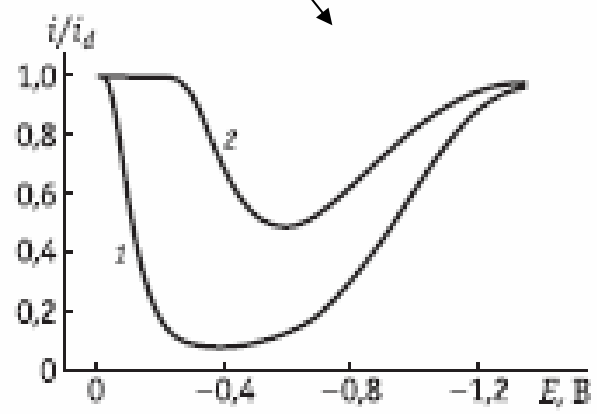
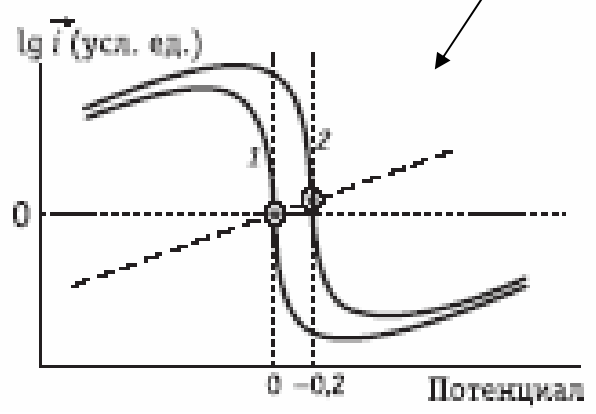
и растет по абсолютной величине

Металлы с разными пнз:

↑
Потенциал
нулевого
Заряда
(пнз)

Скорость переноса
электрона

Смешанный ток



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

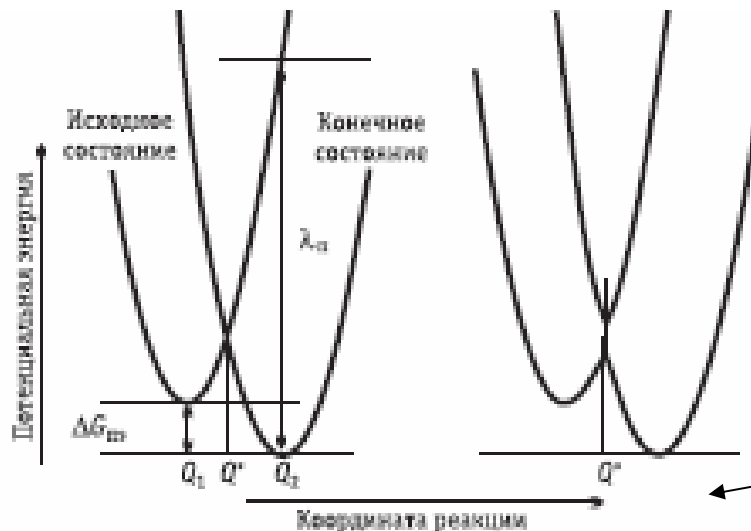
Зависимость коэффициента переноса от перенапряжения

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

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).



Обобщенная координата –
-ориентация диполей
растворителя и длины связей
в переходном состоянии

9.7

Теория Маркуса (1956)

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

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

$$\Delta G_{нэ} = U_K^0 - U_H^0 \quad \text{Свободная энергия переноса электрона}$$

$$\Delta G^\ddagger = \frac{1}{2} \hbar \omega (Q^* - Q_1)^2 \quad \text{Энергия активации (Франк-кондоновский барьер)}$$

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\Delta G_{нэ} + \lambda)^2}{4\lambda}$$

$$\alpha = \frac{d(\Delta G^\ddagger)}{d(\Delta G_{нэ})} = \frac{1}{2} + \frac{\Delta G_{нэ}}{2\lambda}$$

коэффициент переноса

Перенапряжение

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:

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

$$c_O = c_O^{(0)} \exp\left(-\frac{W_O}{RT}\right)$$

$$i = nFc_O k_{\text{пэ}}$$

$$k_{\text{пэ}} = A_{\text{п}} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

$$A_{\text{п}} = \kappa_{\text{эл}} \frac{\omega_{\text{эфф}}}{2\pi} \delta x$$

$$\kappa_{\text{эл}} = \frac{2\pi}{\omega_{\text{эфф}}} \frac{4\pi^2}{\hbar} H_{DA}^2 \left(\frac{1}{4\pi\lambda_{\text{п}} kT}\right)^{1/2}$$

$$\frac{\omega_{\text{эфф}}}{2\pi} = \left(\frac{v_{\text{вн}}^2 \lambda_{\text{вн}} + v_{\text{п}}^2 \lambda_{\text{п}}}{\lambda_{\text{п}}}\right)^{1/2}$$

$$\frac{F\eta + W_R - W_O}{(\Delta G_{\text{пэ}} + \lambda_{\text{п}})^2}$$

$$4\lambda_{\text{п}}$$

Все обозначения
см. в 9.7

9.7

Формулы Маркуса для энергии реорганизации

$$\lambda_p = N_A \frac{(e_0)^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon_{on}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} - \frac{1}{R} \right)$$

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

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

$$\lambda_p = N_A \frac{(e_0)^2}{8\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon_{on}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{2R} \right)$$

Энергия внутрисферной реорганизации

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

Внутрисферная энергия реорганизации

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

Частоты из ИК-спектров, длины связей из структурных данных

Эксперимент, проблемы твердых электродов:

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

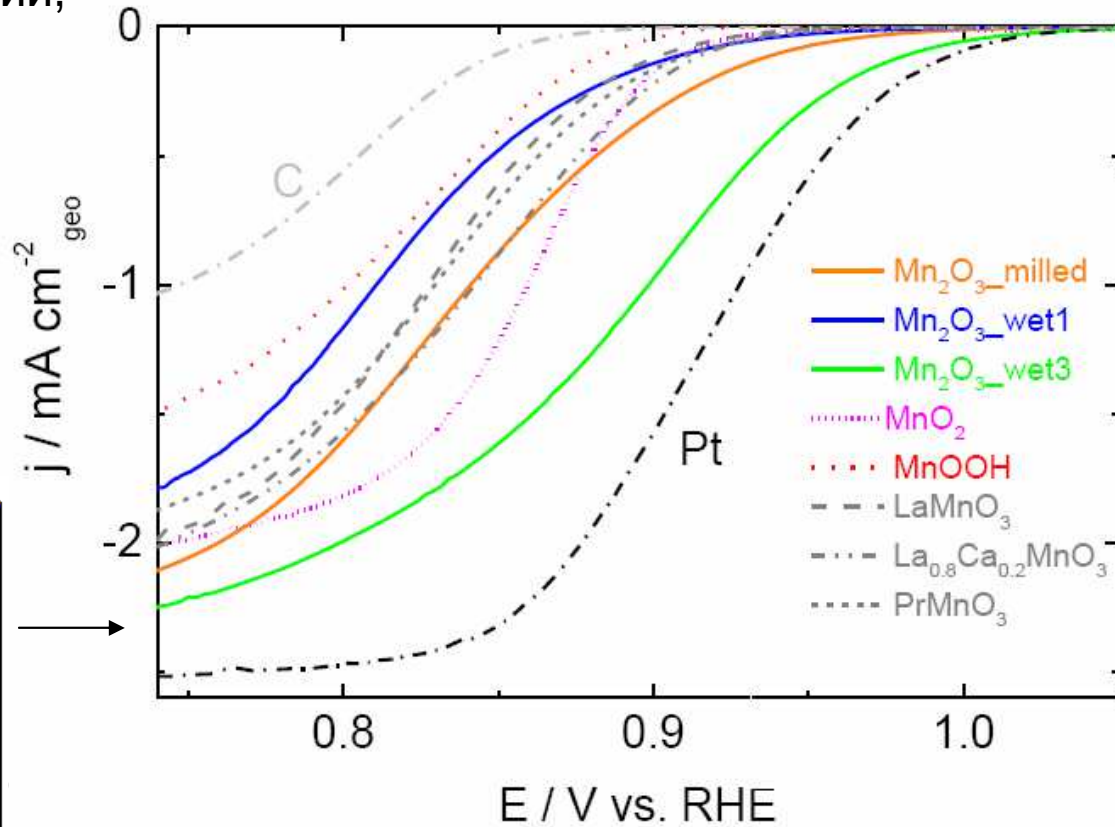
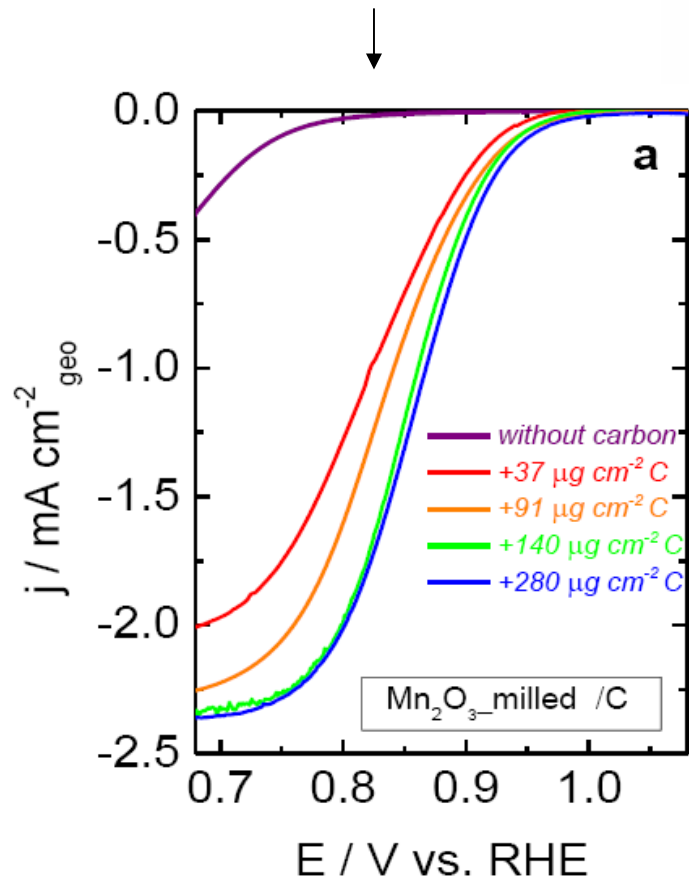
Наиболее надежный вариант – вращающийся дисковый электрод:

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

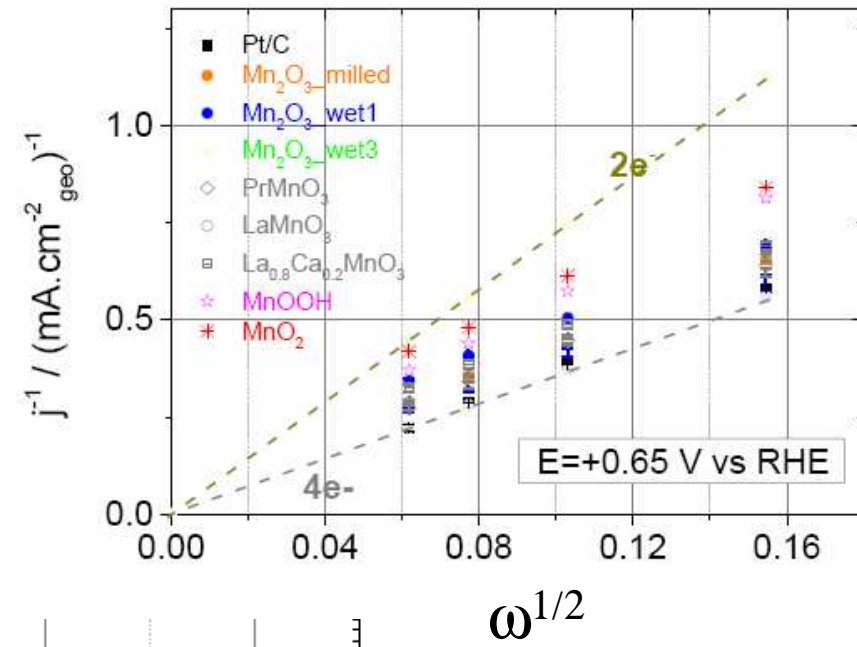
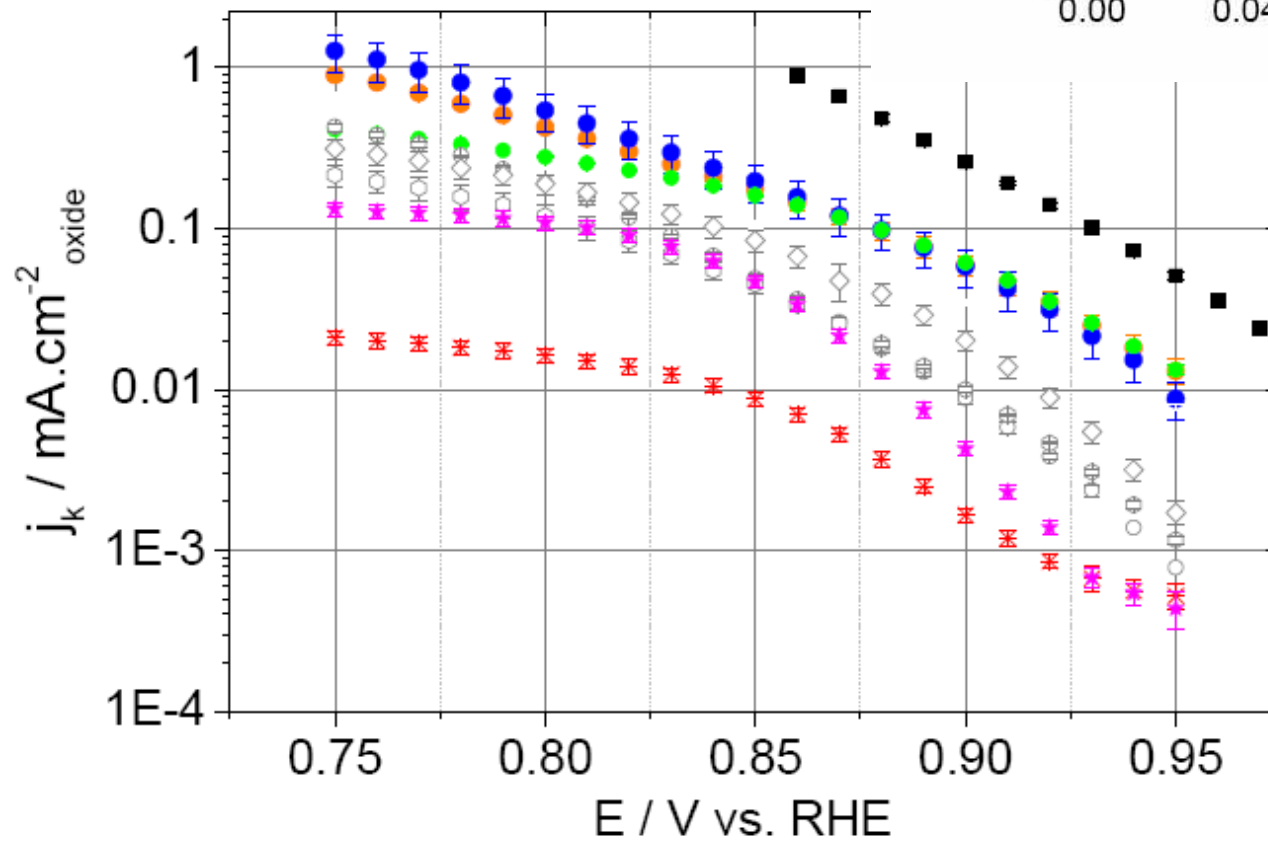
Весь ли исследуемый материал «работает»?



Совпадают ли прямой и обратный ход?

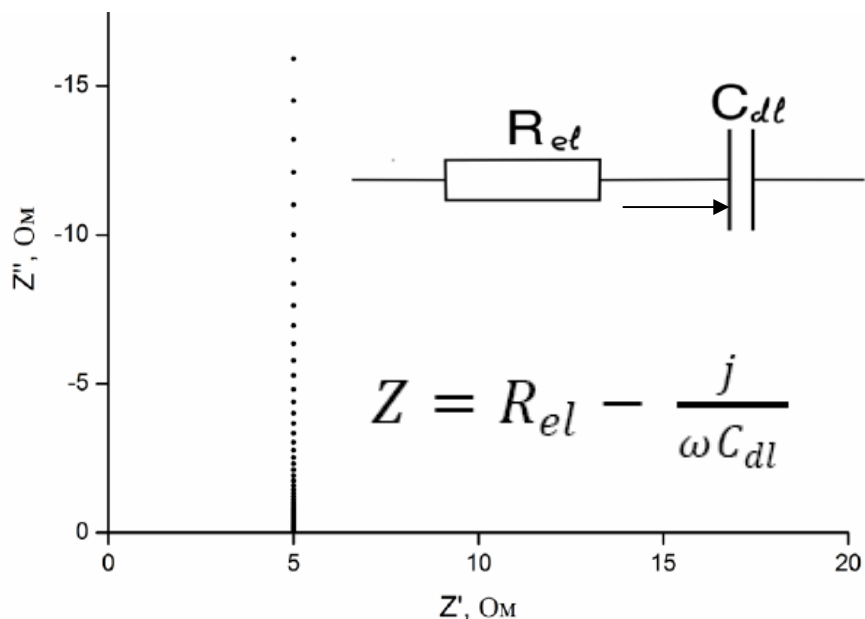
Чему отвечает «предельный ток»?

Расчет кинетических токов, отнесение к истинной поверхности



Метод электрохимической спектроскопии импеданса

Идеально поляризуемый электрод



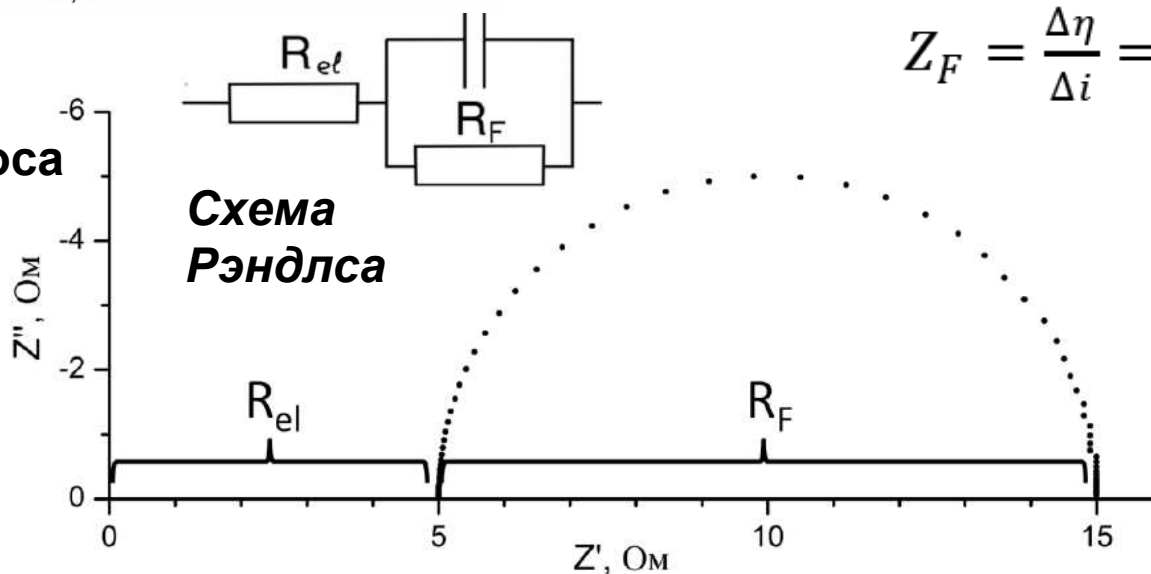
$$i = i_0 \left\{ e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right\}$$

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)

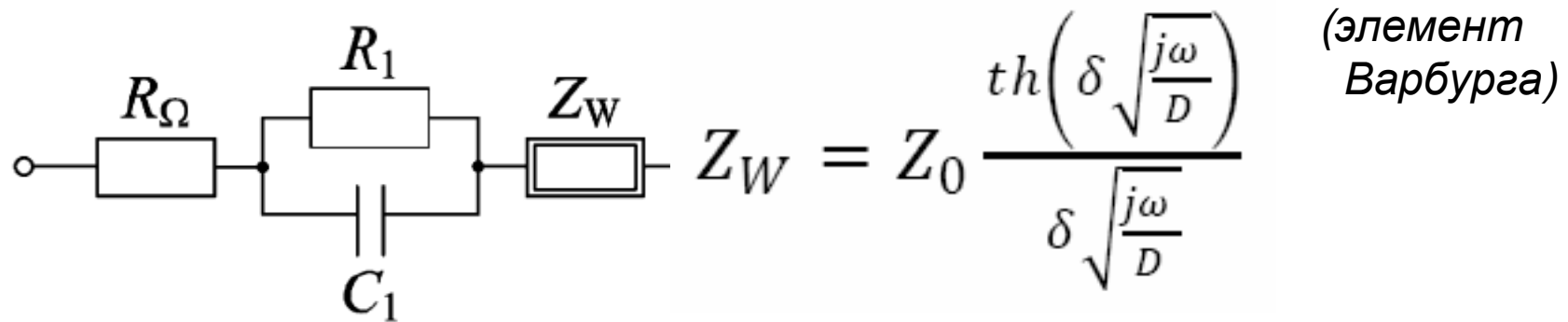
Замена емкости на «элемент постоянного сдвига фаз»
(constant phase element, CPE)

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

ИЛИ

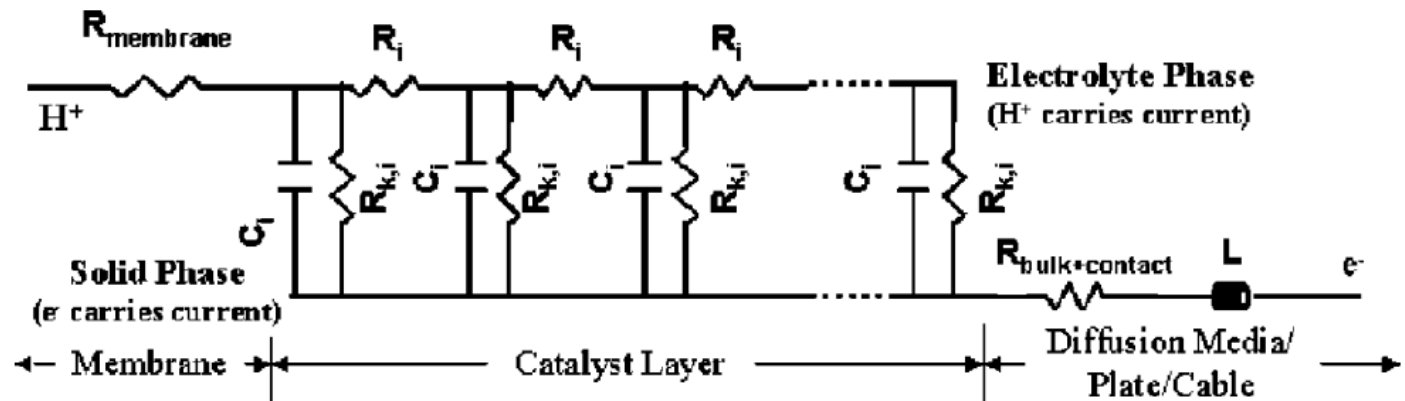
Введение других «обычных» элементов

Диффузия к плоскому электроду в слое конечной толщины



ИЛИ

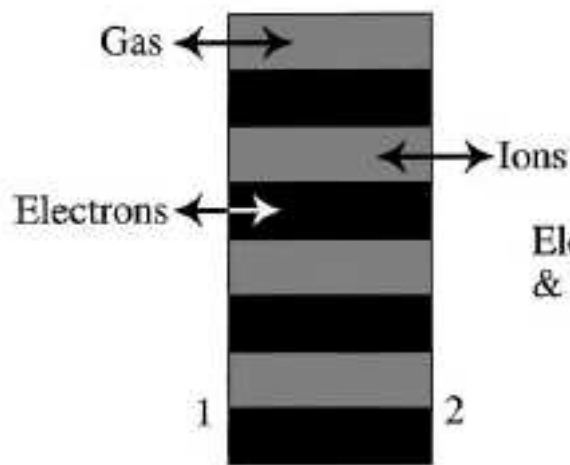
Схемы «с длинной линией»
(transmission line model)



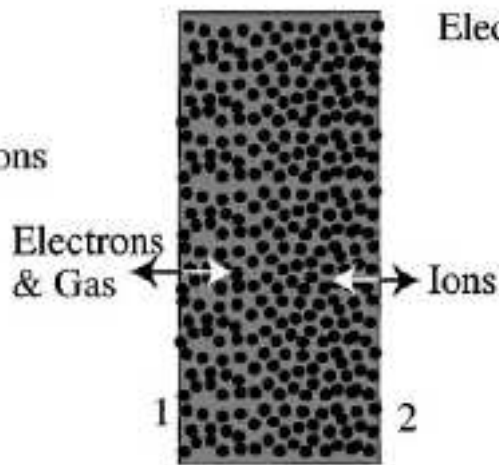
Далее, для поиска физического смысла,
нужны конкретные модели электрода

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

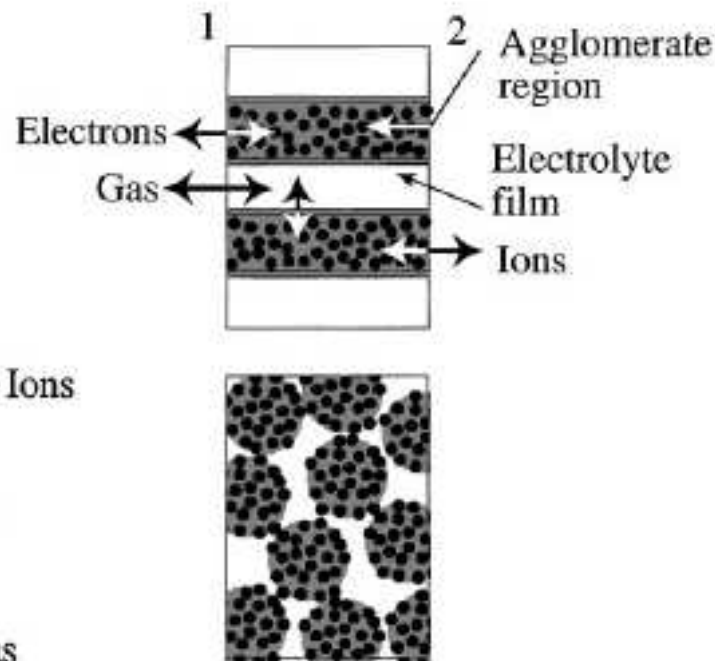
1: current collector side
2: electrolyte side



(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

