

Кинетика процессов растворения и осаждения металлов. "Дофазовое" осаждение

Многостадийные электродные процессы

Выделение водорода и восстановление кислорода.

Стадии E (электрохимические) и C (химические)

Растворение металлов

Электроосаждение

Образование адатомов (underpotential deposition)

Образование новой фазы

10.1, 10.2, 10.4

Стадийные реакции; предшествующие и последующие химические стадии

Классификация: E – электрохимическая стадия; C – химическая стадия

CE:



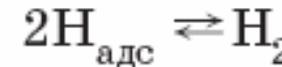
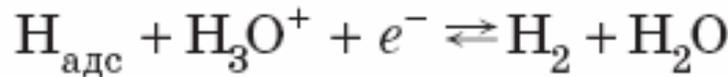
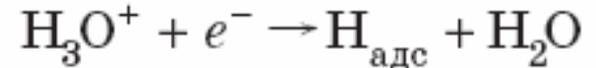
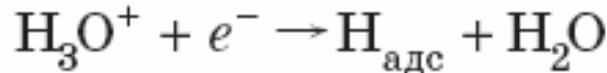
Практически важные стадийные реакции

EC:



Выделение водорода

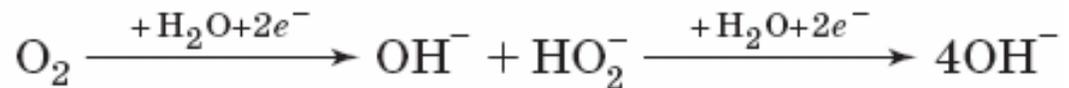
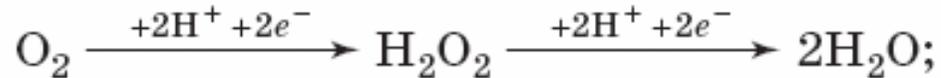
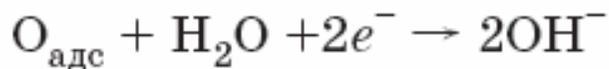
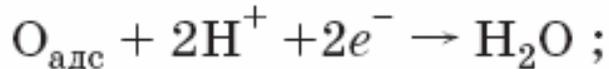
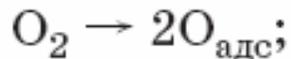
Реакция Фольмера

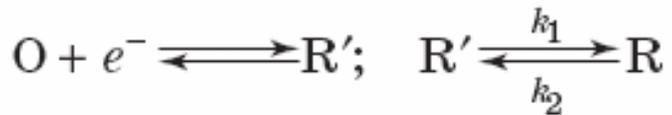


Реакция Гейровского

Реакция Тафеля

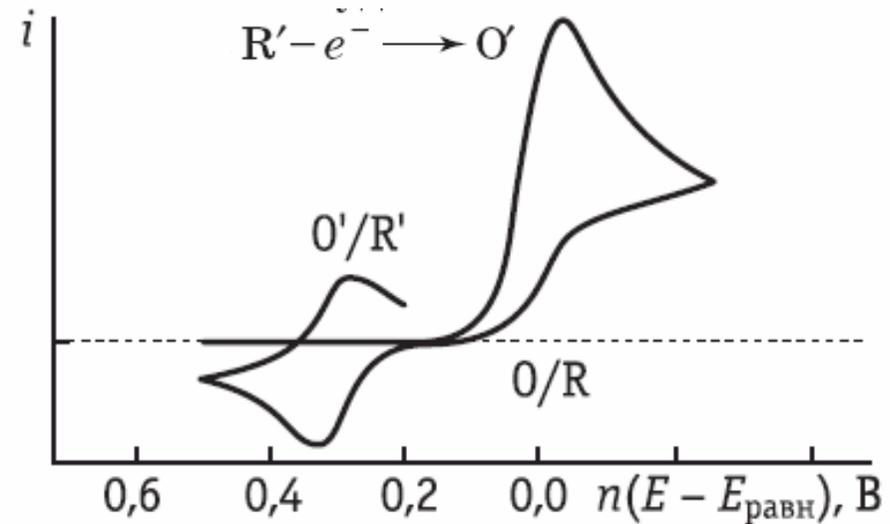
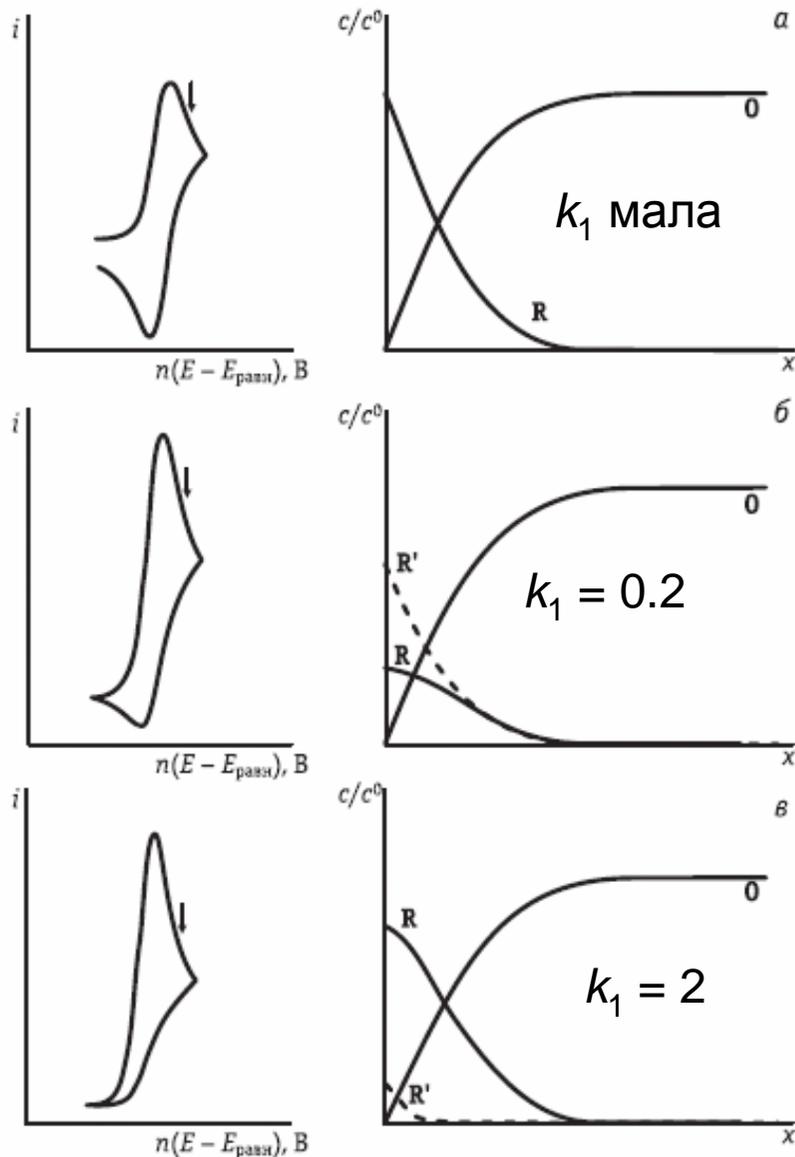
Восстановление кислорода





Вольтамперометрия в условиях многостадийной реакции

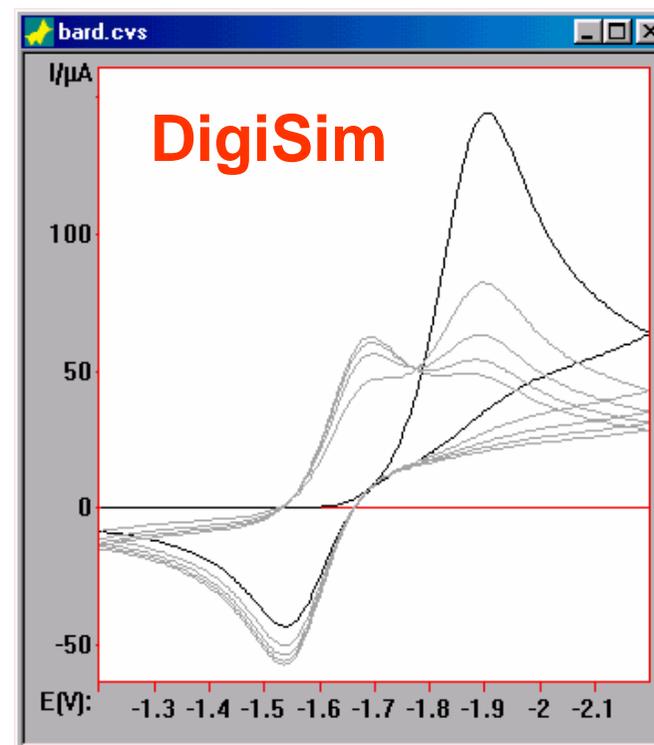
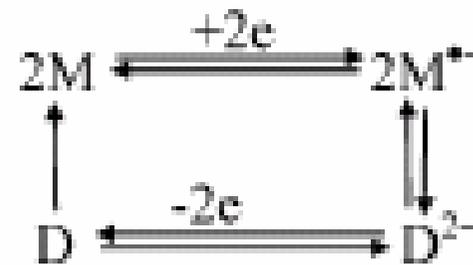
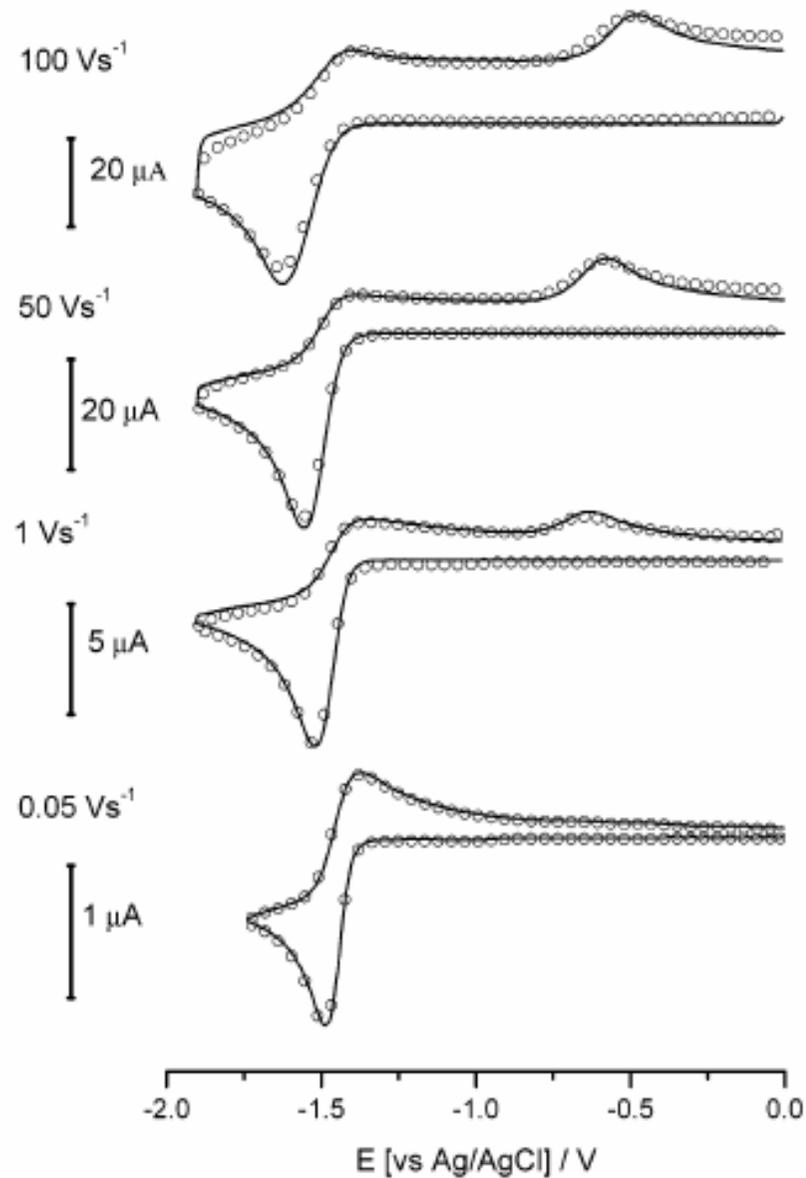
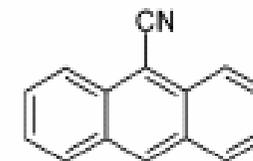
10.2



«диагностика» стадийного механизма:

- по форме вольтамперограммы
- по зависимости от скорости развертки
- путем детектирования интермедиатов
- по анализу продуктов

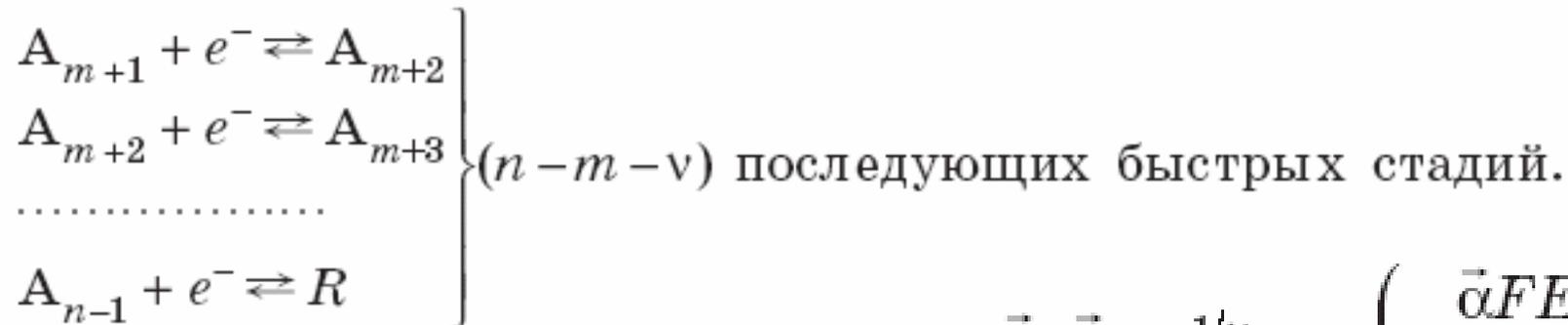
Пример: электрохимическая димеризация



Наклоны поляризационных кривых для многостадийных реакций переноса электрона (ЕЕЕЕ...Е)



$v(A_m + e^- \rightarrow A_{m+1})$ лимитирующая стадия, повторяющаяся v раз;

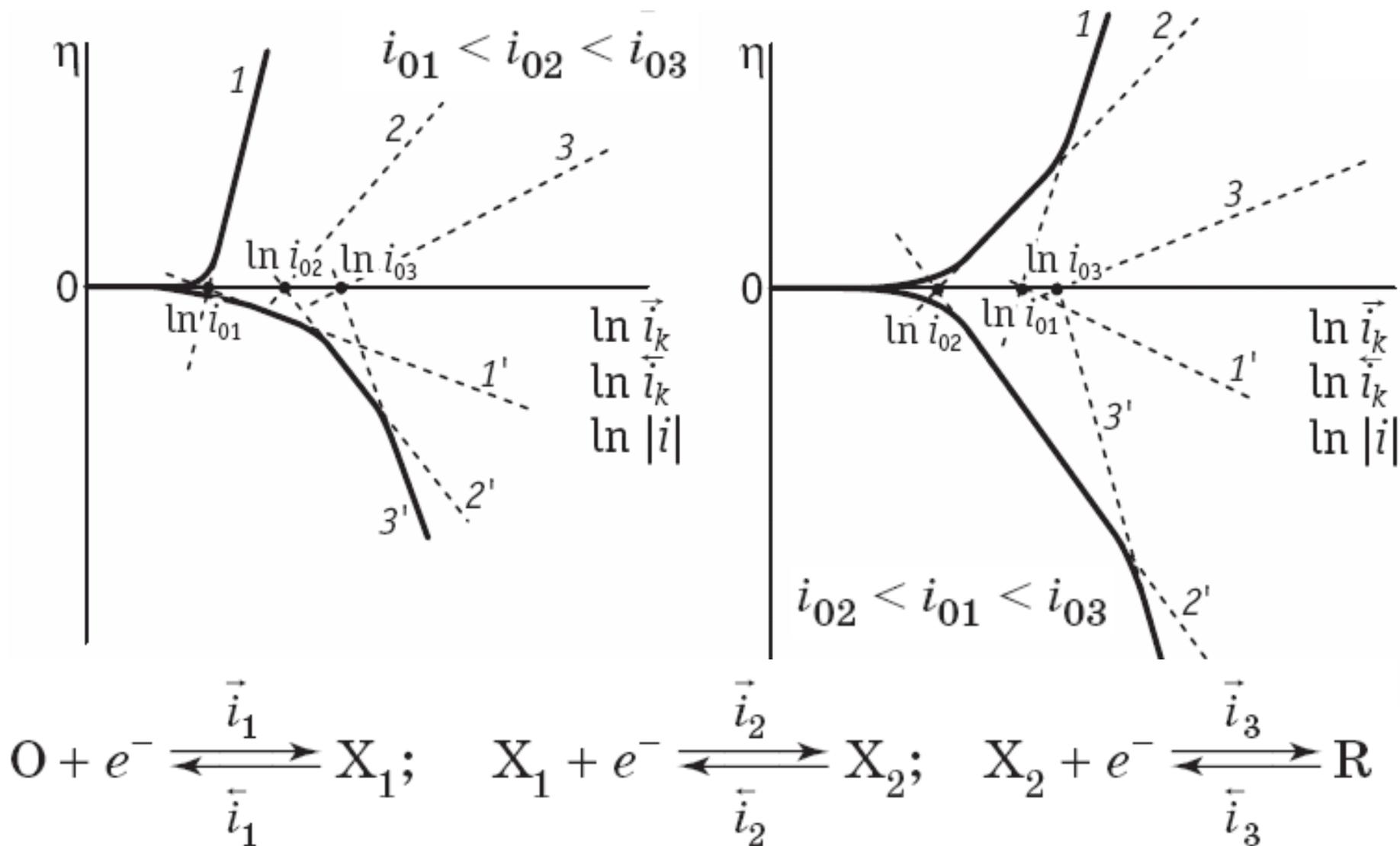


$$\bar{\alpha} = \frac{m}{v} + \alpha$$

$$i_0 = n i_{0m} = n F \bar{k} (\bar{K} c_O)^{1/v} \exp\left(-\frac{\bar{\alpha} F E_p}{RT}\right) =$$

$$= n F \bar{k} (\bar{K} c_R)^{1/v} \exp\left(-\frac{\bar{\alpha} F E_p}{RT}\right).$$

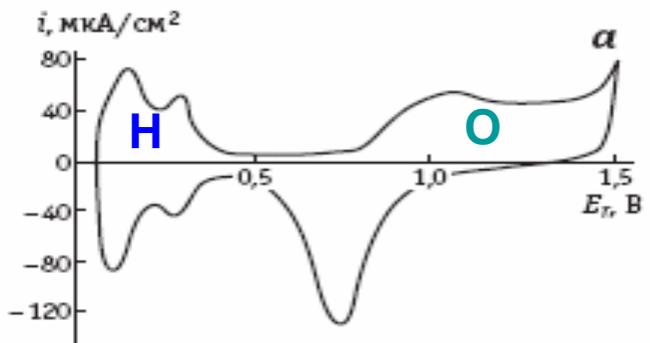
Диагностический признак многостадийности – изломы, низкие наклоны (формально – коэффициент переноса больше 1)



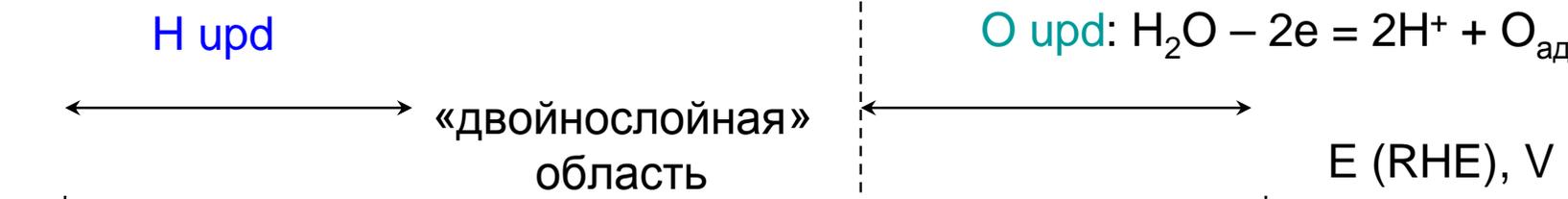
Так часто бывает при растворении металлов с образованием многозарядных ионов.

7.6

Underpotential deposition (upd) – образование адатомов при потенциалах положительнее равновесного («дофазовое» осаждение)

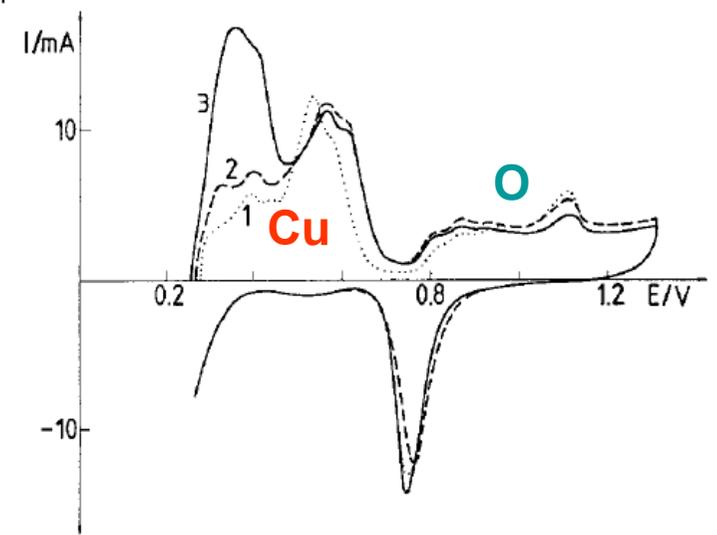


потенциал максимальной адсорбции анионов



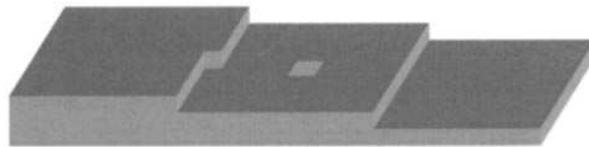
потенциал нулевого свободного заряда

RHE – reversible hydrogen electrode (обратимый водородный электрод в том же растворе)

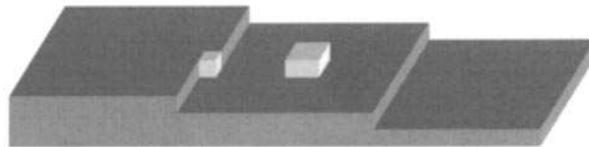


Electrode Potential E

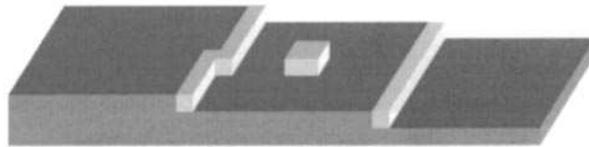
Bare stepped substrate



E_{0D} system
Decoration of point defects by 0D Systems



E_{1D} system
Decoration of monatomic steps by 1D Systems



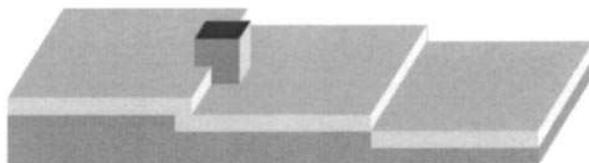
Formation of expanded gas-like 2D Systems



E_{2D} system
Formation of condensed 2D Systems



E_{3D} system
Formation of 3D Systems



«дофазовое»
осаждение
(underpotential
deposition, UPD)

Фазовое осаждение

Пересыщение → Образование зародыша (nucleus)

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c^*}{c_H}$$

Работа образования новой поверхности:

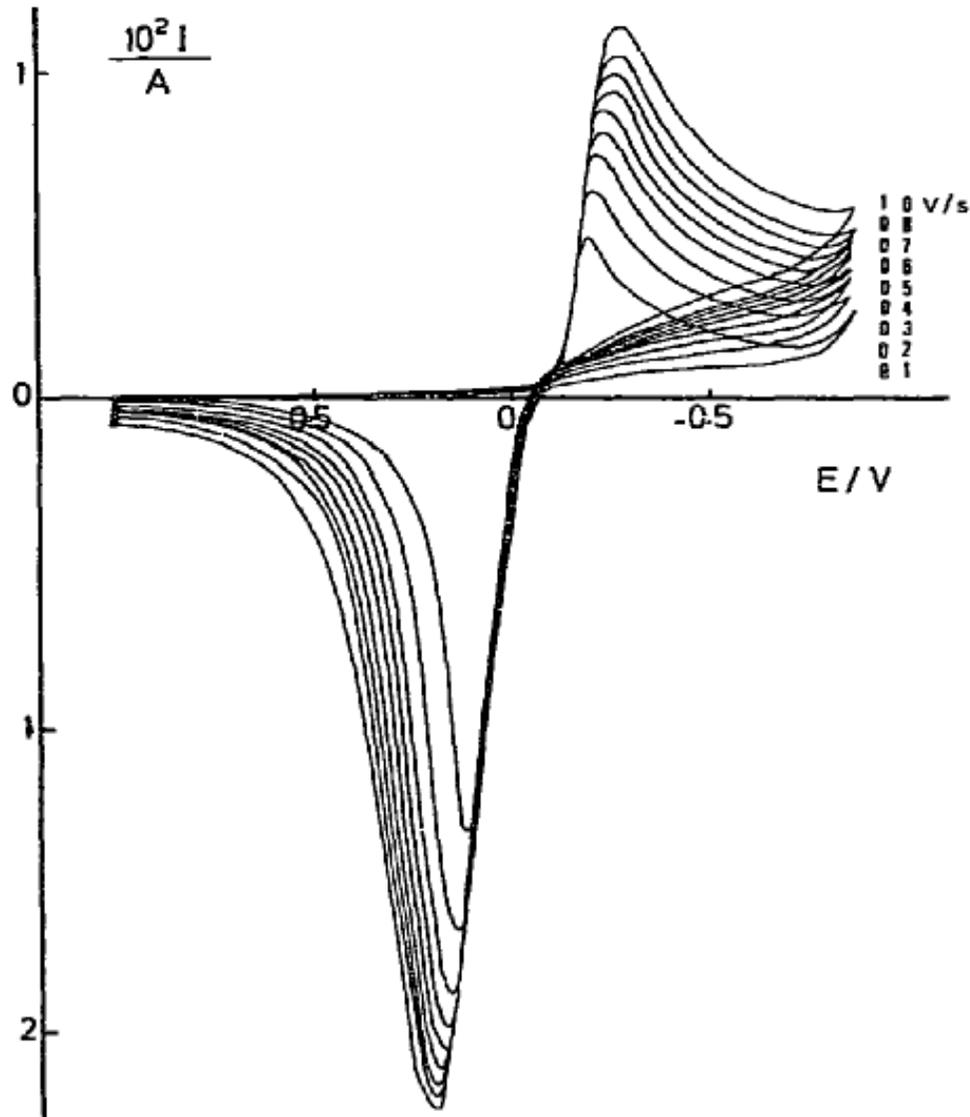
$$A = -\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4\pi r^3}{3V_M} RT \ln \frac{c^*}{c_H} \xrightarrow{d(\Delta G)/dr = 0} RT \ln \frac{c^*}{c_H} = \frac{2\sigma V_M}{r_3}$$

Формула Томсона

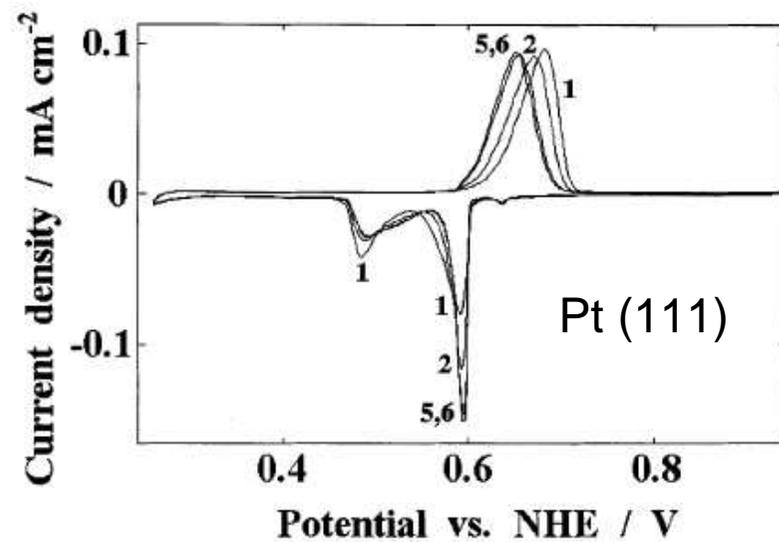
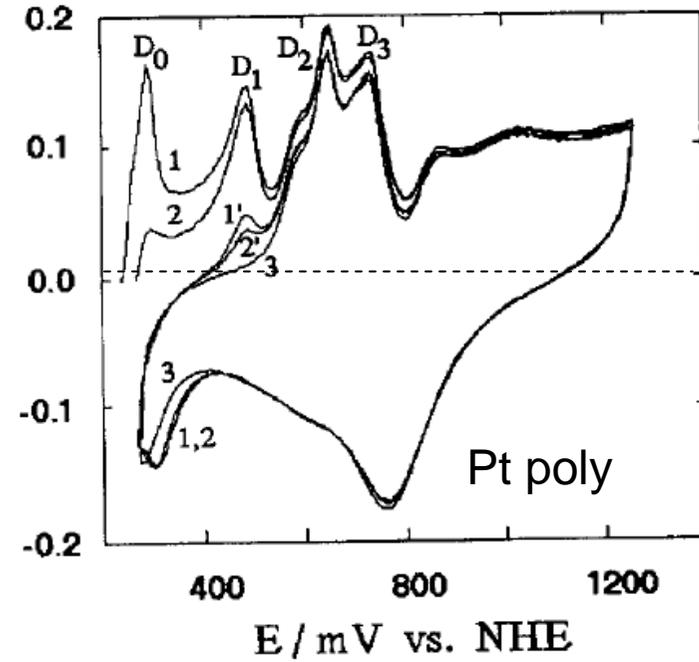
$$\ln I = \text{const} - \frac{k_1}{\eta^2} \xleftarrow{3D} r_3 = \frac{2\sigma V_M}{nF\eta}$$

$$\ln I = \text{const}_1 - \frac{k_2}{\eta} \xleftarrow{2D}$$

Фазовое осаждение/растворение меди



Обратимое образование адатомов меди



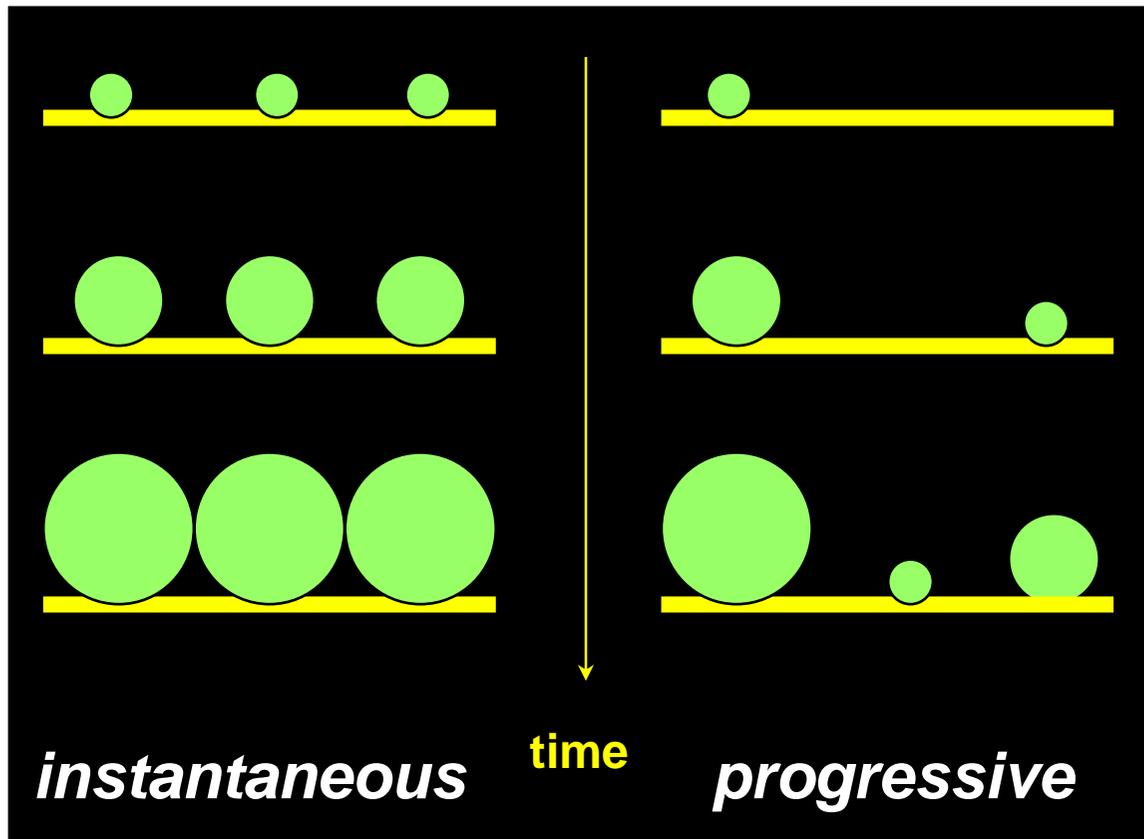
Активные центры

$$N = N_0 [1 - \exp(-At)]$$

$$I = nFkS(t)$$

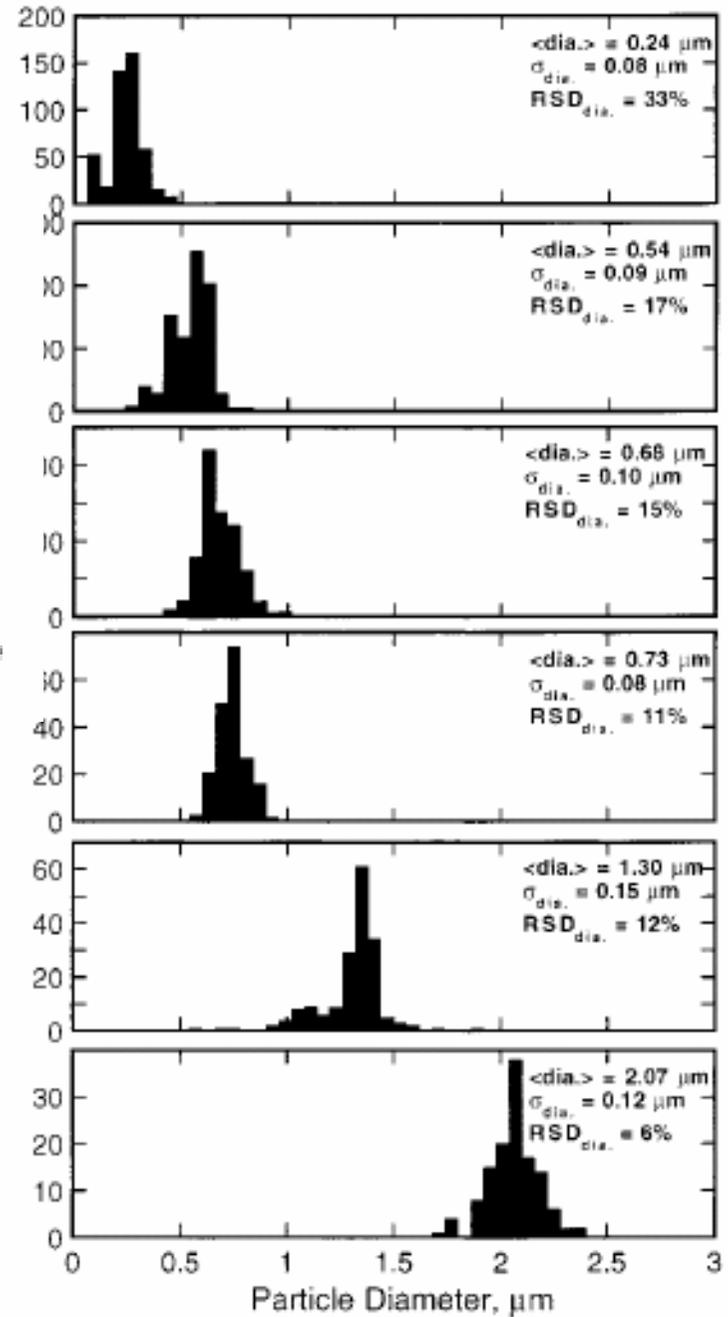
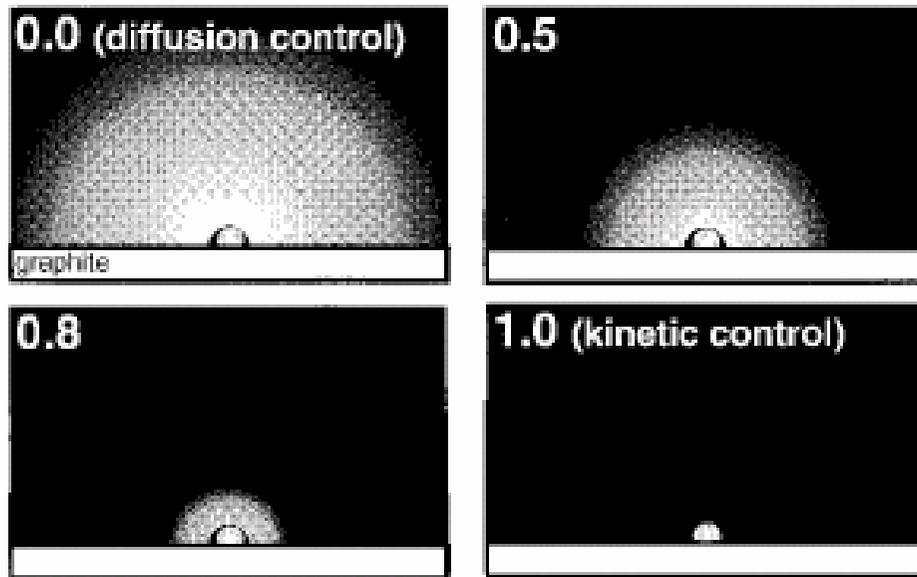
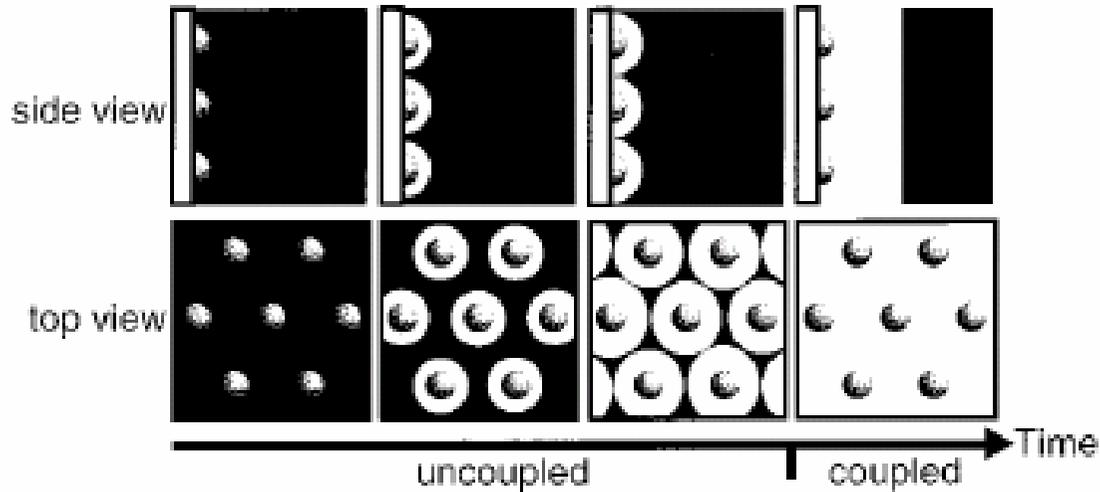
Перекрывание

$$I = \text{const} \cdot t^n \exp(-\text{const}' \cdot t^m)$$



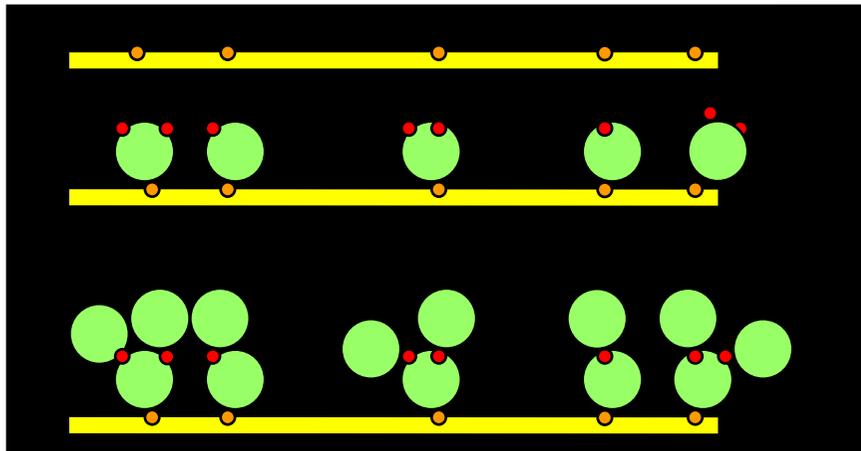
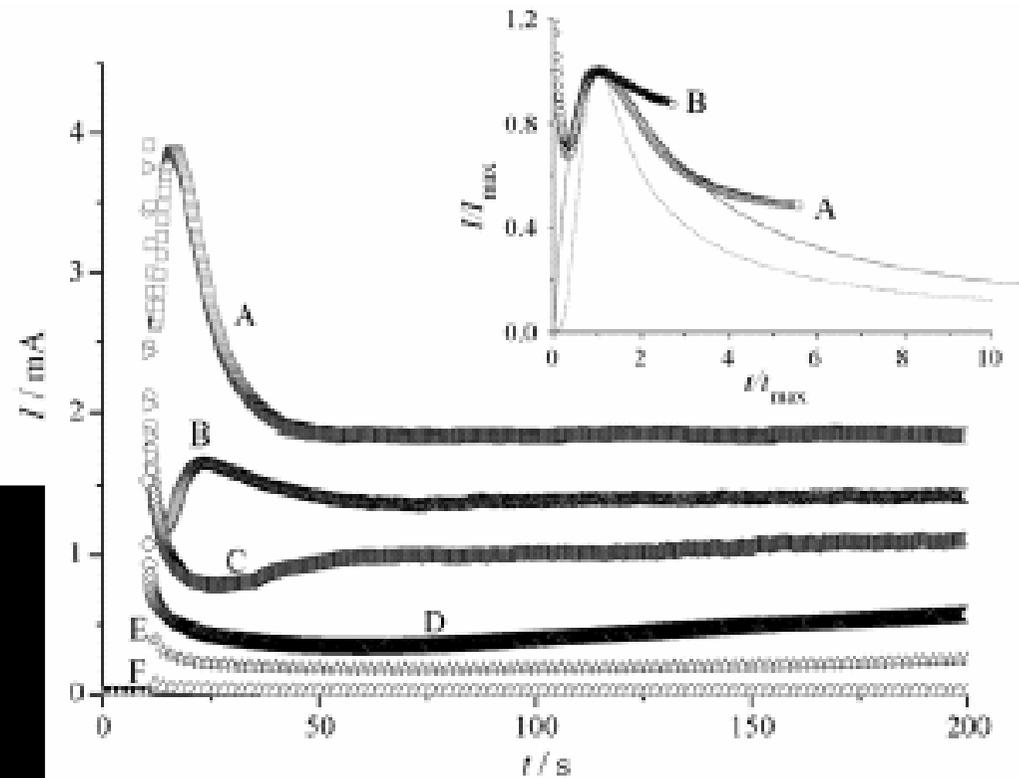
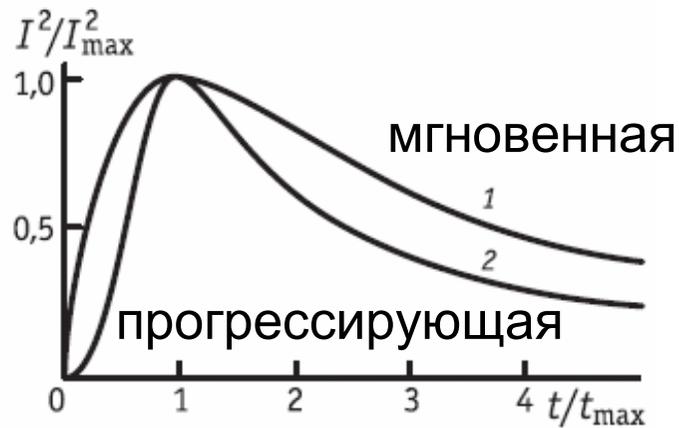
$M(t)$ – по закону
Фарадея

Контроль размера частиц (прямой независимый метод)



Анализ транзиентов тока в приведенных координатах
(один из многочисленных примеров)

$$\left(\frac{I}{I_{\max}}\right)^2 = 1,9542 \frac{t_{\max}}{t} \cdot \left[1 - \exp\left(-1,2564 \frac{t}{t_{\max}}\right)\right]^2$$



вторичная нуклеация
(рост дендритов)