

Механізм електрохімічних реакцій: з якою метою визначають ?

Головним завданням "Кінетики електрохімічних реакцій" є встановлення механізму реакцій, тобто:

- переліку, послідовності і закономірностей перебігу окремих елементарних стадій,
- визначення їх кінетичних параметрів,
- ідентифікації чинників впливу на швидкість, ефективність та селективність електрохімічних реакцій

з метою керування їх перебігом та обґрунтування оптимальних умов реалізації технологічного процесу

Механізм електрохімічних реакцій: як визначають ?

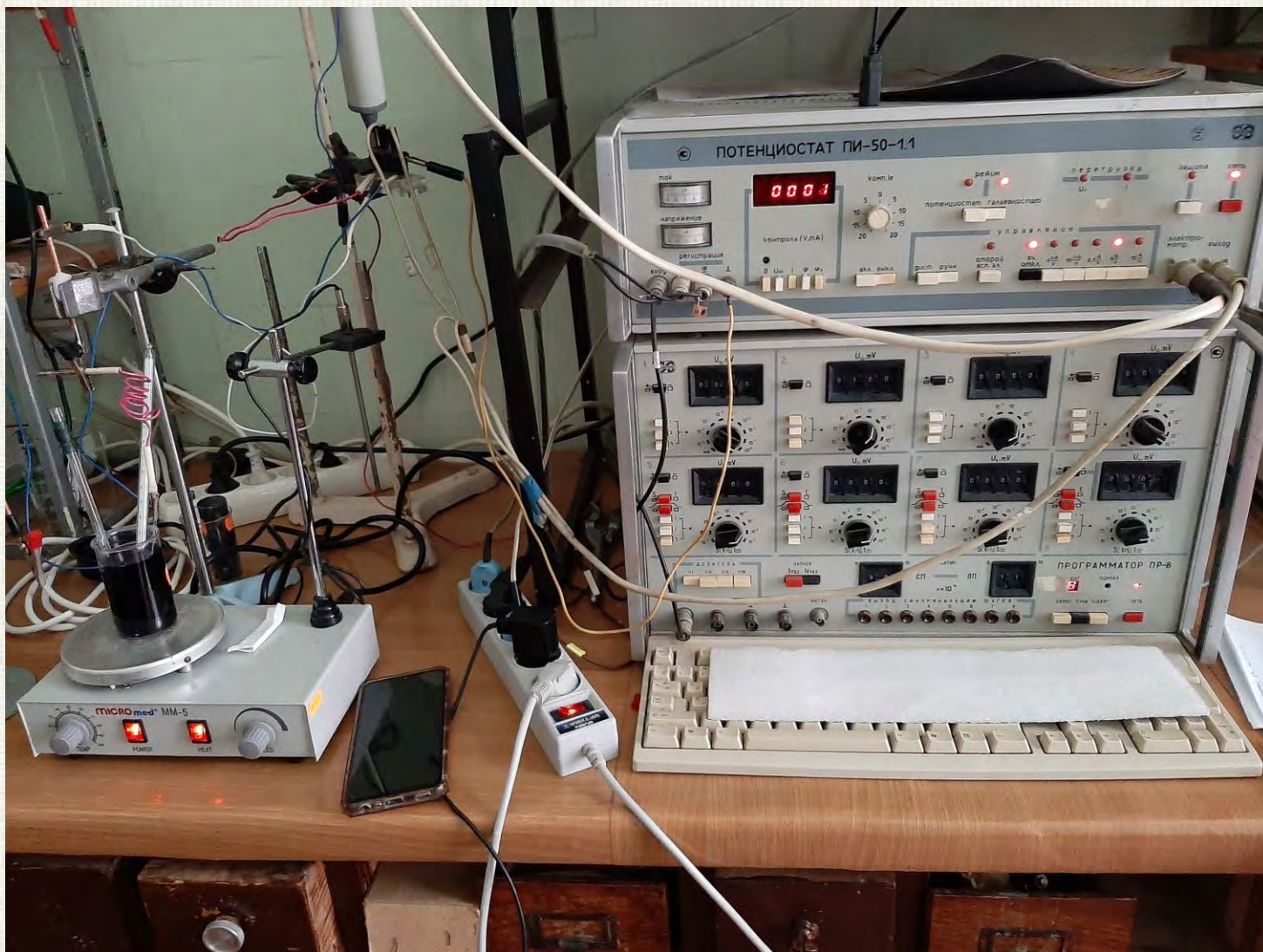
Для встановлення механізму електродних реакцій застосовують значний арсенал сучасних фізико-хімічних, головним чином - електрохімічних методів, оптичної та електронної мікроскопії, температурно-кінетичних, хроматографічних, рентгеноструктурного та рентгенофазового аналізу і т.і., які дозволяють ідентифікувати вміст і концентрацію проміжних частинок і кінцевих продуктів реакції, структуру і морфологію новоутворених твердих поверхонь, їх суцільність і поруватість, кристалографічні параметри структури і адгезію покриттів, контролювати зміну властивостей у часі і т.п.

Механізм електрохімічних реакцій: електрохімічні методи досліджень

Серед відомих на сьогоднішній день електрохімічних методів дослідження до найбільш розповсюджених можна віднести такі:

- Полярографія (класична, на твердих електродах, інверсійна,);
- Аналіз поляризаційних залежностей (потенціо- і гальваностатичні та динамічні, циклічні);
- Обертний дисковий електрод (ОДЕ та ОДЕК);
- Метод зміннострумового імпедансу (імпедансної спектроскопії);
- Температурно-кінетичний метод

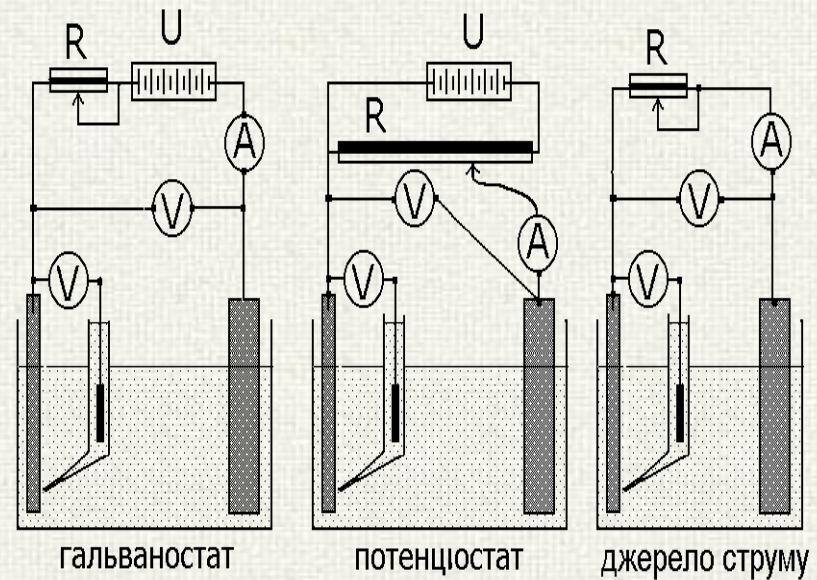
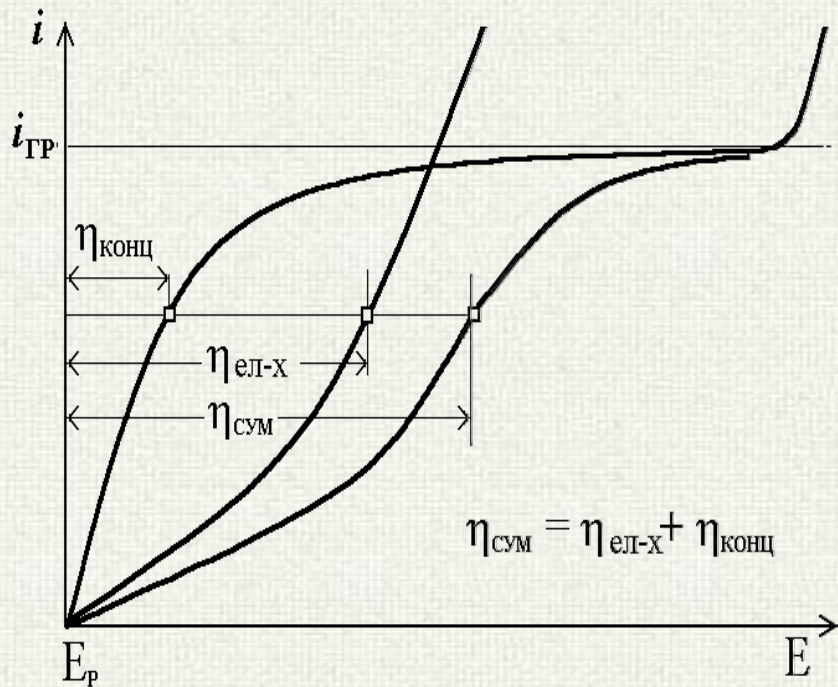
Потенціостат ПІ-50-1



Потенціостат IPC-Pro M



Поляризаційні методи досліджень

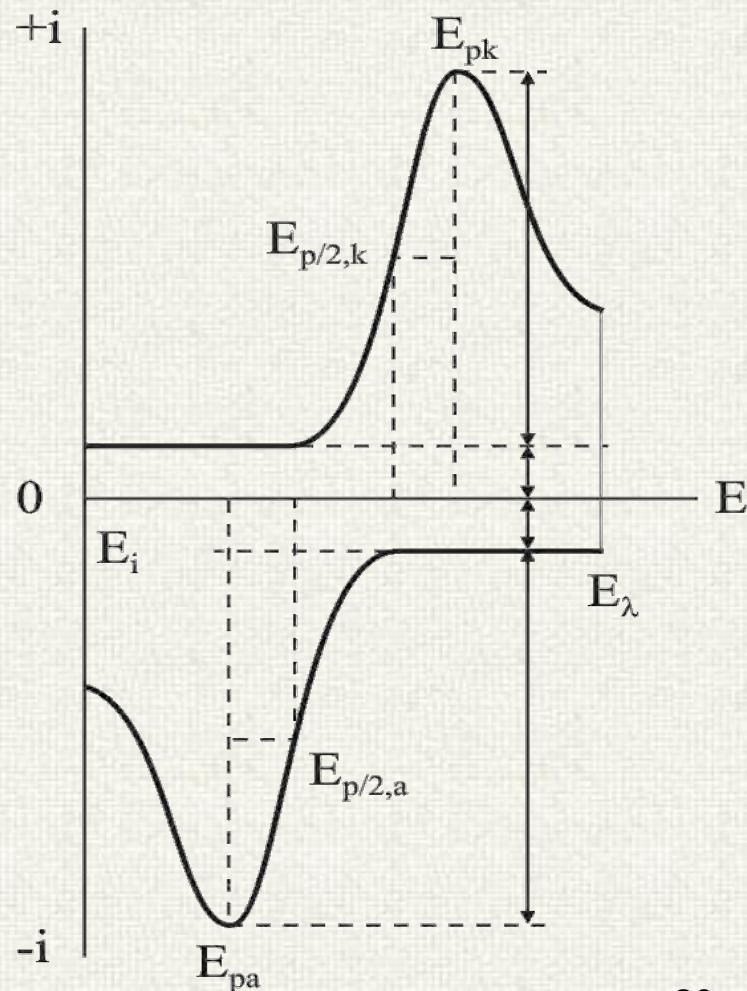


Поляризаційні характеристики при активаційній (електрохімічній), концентраційній і змішаній поляризації

Електричні схеми організації електрохімічних вимірювань

Поляризаційні методи досліджень: циклічна вольтамперометрія

- Методи з лінійним розгортанням потенціалу, у яких напрямок поляризації змінюється на зворотний, називаються **циклічною вольтамперометрією** (ЦВА). Розгортання потенціалу відбувається у деякому діапазоні, після досягнення верхньої межі якого напрямок змінюється на зворотний. При застосовуванні циклічних методів відбувається накопичення проміжних продуктів електродного процесу і виникають додаткові, характерні для них піки, які можна використовувати як один з критеріїв для ідентифікації вихідних речовин.



Таблиця 4.1.
процесів

Залежність кінетичних параметрів від швидкості зміни потенціалу та концентрації електроактивних частинок для відновлення у вольтамперометрії з лінійною та циклічною розгорткою потенціалу

Механізм	Вплив швидкості розгортки потенціалу					Вплив концентрації		
	X_s	$I_n / \sqrt{s} - s$	$I_n - \sqrt{s}$	$I_{na} / I_{nk} - s$	$E_n - \lg s$	X_c	$I_n / c - c$	$I_n - c$
Оборотний $O + ne^- \leftrightarrow R$	0,5	не залежить від s	залежність лінійна, з початку координат	$I_{na} / I_{nk} = 1$; не залежить від s	E_n не залежить від s	1	I_n / c не залежить від c	залежність лінійна, з початку координат
Необоротний $O + ne^- \rightarrow R$	0,5	не залежить від s	залежність лінійна, з початку координат	$I_{na} = 0$	лінійна	1	I_n / c не залежить від c	залежність лінійна, з початку координат
Попередня хімічна реакція $Y \rightarrow O + ne^- \leftrightarrow R$	0,5	з ростом s I_n / \sqrt{s} зменшується		$I_{na} / I_{nk} > 1$ зростає із збільшенням s	E_n залежить від s			нелінійна
Наступна хімічна реакція $O + ne^- \leftrightarrow R \rightarrow L$	0,5	з ростом s I_n / \sqrt{s} зменшується	залежність нелінійна	$I_{na} / I_{nk} < 1$ падає з збільшенням s	залежність нелінійна			нелінійна
Регенерація $O + ne^- \leftrightarrow R \rightarrow O$	0	з ростом s I_n / \sqrt{s} зменшується	з ростом s струм I_n трохи зменшується	$I_{na} / I_{nk} \approx 1$ не залежить від s	E_n залежить від s	0,5-1		
Адсорбція реагента $O \leftrightarrow O_{adc} + ne^- \leftrightarrow R$	0,5-1	I_n / \sqrt{s} зростає з підвищенням s	з ростом s I_n збільшується	$I_{na} / I_{nk} < 1$ має максимум з ростом s	E_n залежить від s		I_n / c зростає при низьких концентраціях	I_n в діапазоні низьких концентрацій не залежить від c
Адсорбція продукта $O + ne^- \leftrightarrow R \leftrightarrow R_{adc}$		I_n / \sqrt{s} зростає з підвищенням s	з ростом s I_n трохи зменшується	$I_{na} / I_{nk} > 1$ зростає із збільшенням s	E_n залежить від s			I_n в діапазоні високих концентрацій не залежить від c

Узагальнена схема визначення природи перенапруги з аналізу поляризаційних залежностей

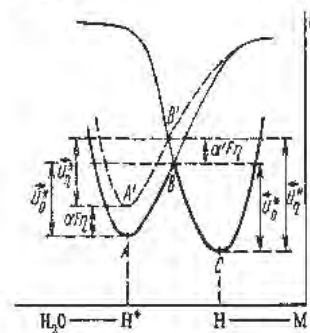


Видання 2014 р.

САХНЕНКО М.Д., АРТЕМЕНКО В.М.

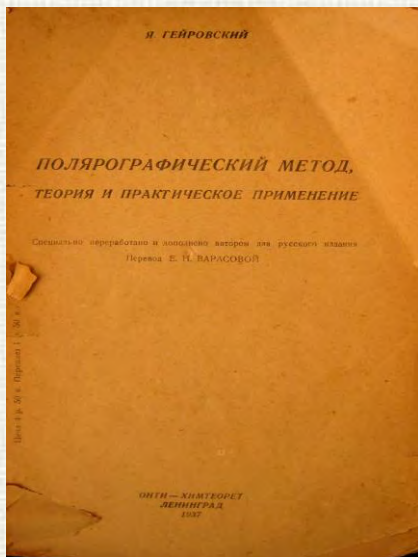


КІНЕТИКА ЕЛЕКТРОДНИХ РЕАКЦІЙ

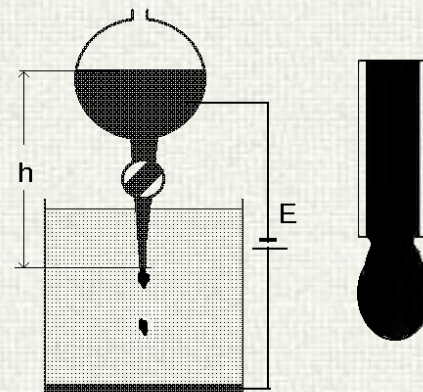


Полярографія

Полярографічний метод дослідження електрохімічних процесів винайдений в Празі в 1922 р Ярославом Гейровським.



За розробку методу і його теорії в 1959 р. було присуджено **Нобелівську премію**.

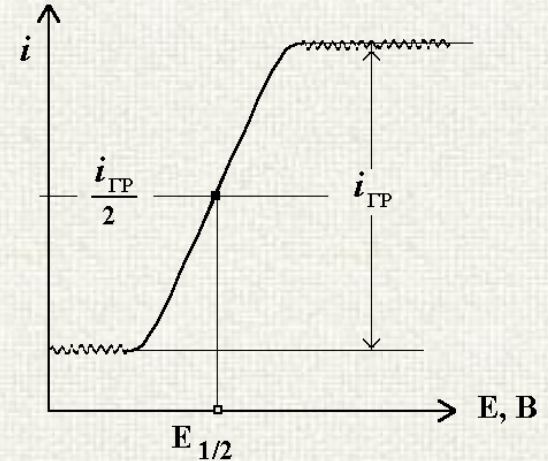


Полярографія

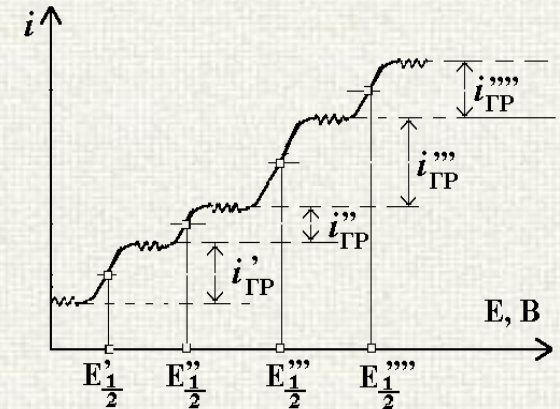
- Метод полярографії заснований на використанні ртутного капаючого електроду. Площа краплі-катода менша площі анода в 100-1000 разів, а густина струму набагато більша, будь-які зміни напруги електрохімічному реакторі відбуваються практично тільки за рахунок зміни поляризації краплі-катода.
- Краплю-катод поляризують лінійно зростаючим потенціалом і записують струм. Результатом є *полярограма (полярографічна хвиля)*.

На полярографічній хвилі електрохімічного процесу можна визначити граничний струм і потенціал на півхвилі $E_{(1/2)}$ – потенціал, при якому струм рівний половині граничного. Теорія полярографії дає рівняння для полярографічної хвилі (рівняння Гейровського – Ільковича) в якому $E_{(1/2)}$ залежить тільки від природи речовини, а струм – від концентрації:

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{i}{i_{\text{ГР}} - i}\right)$$

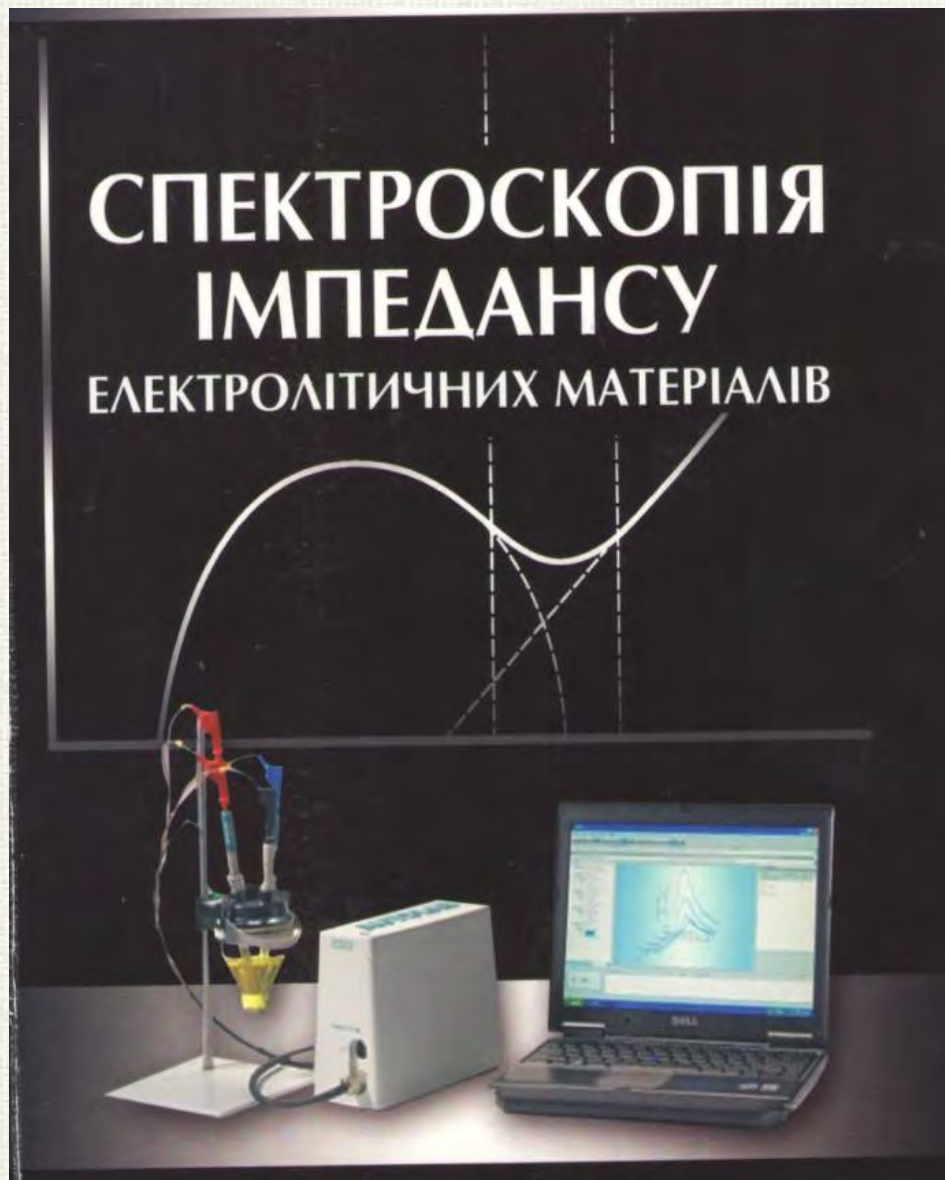


(a)

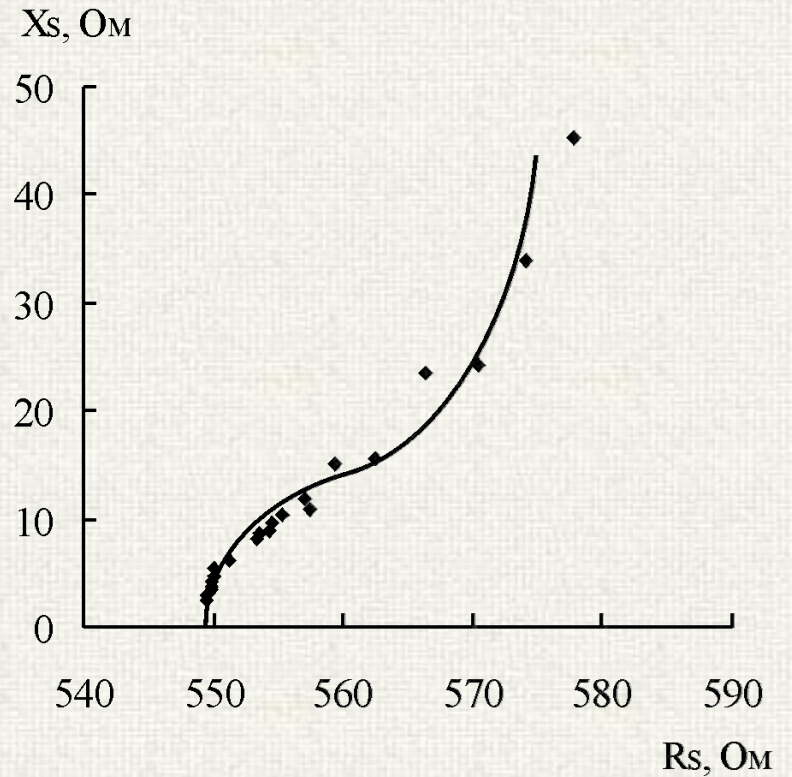
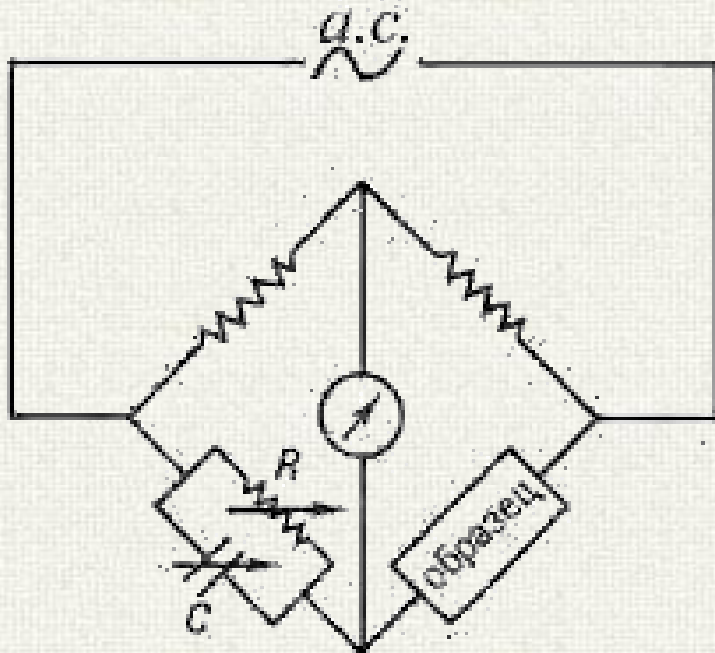


Полярограма при наявності в розчині одного (a) і декількох металів (б)

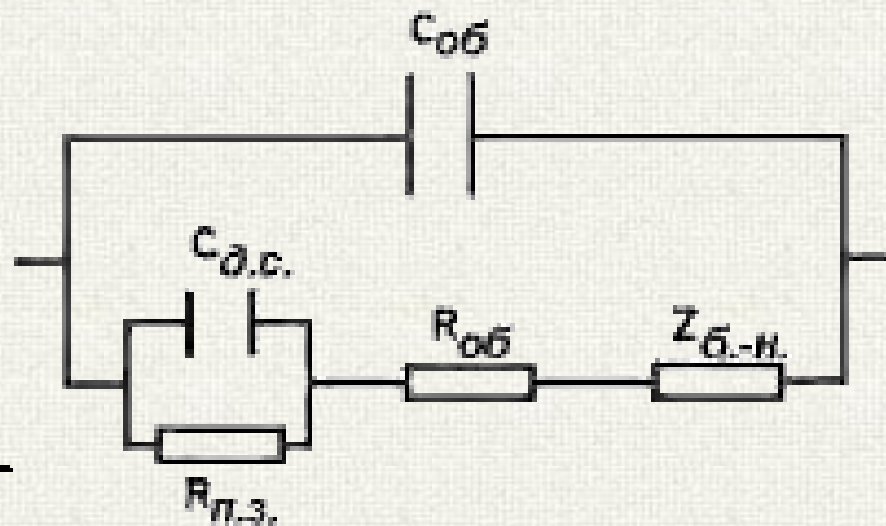
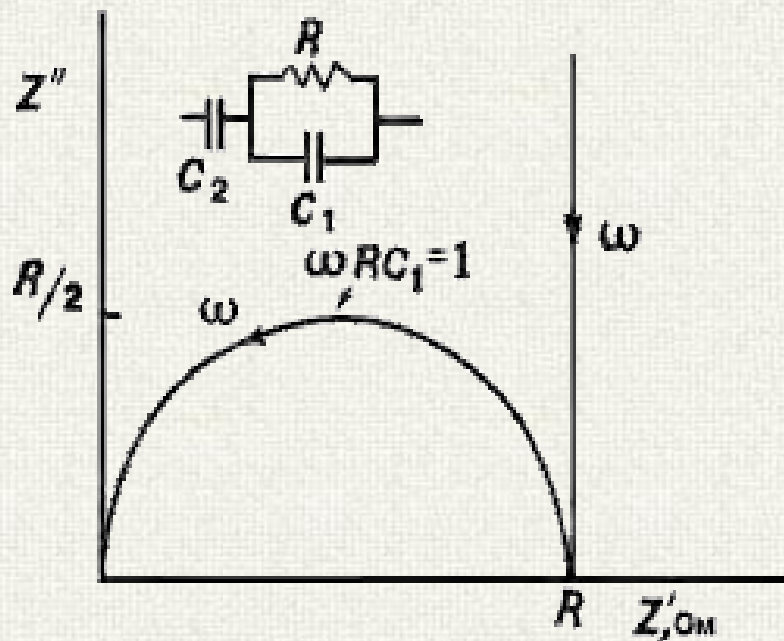
Імпедансна спектроскопія



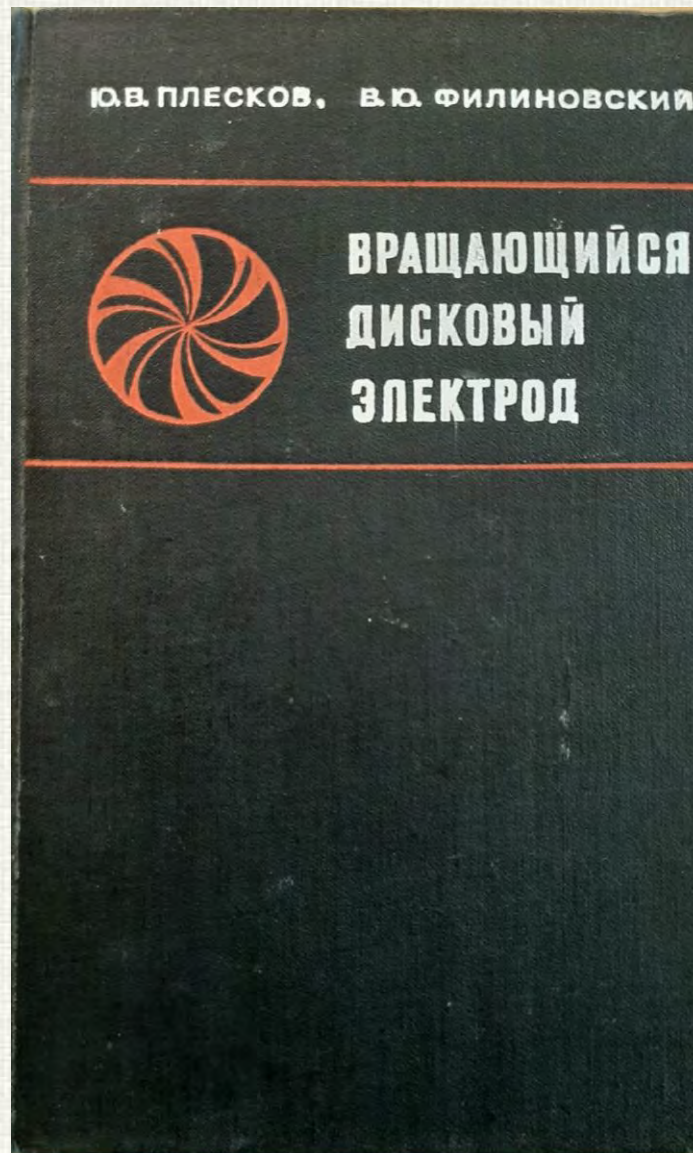
Метод імпедансної спектроскопії



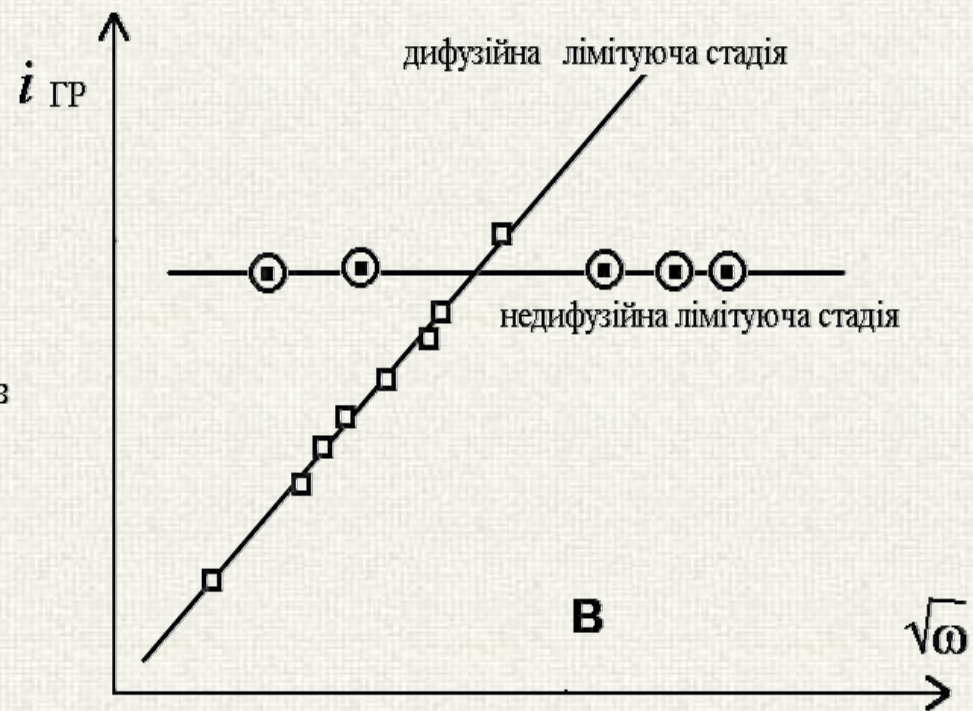
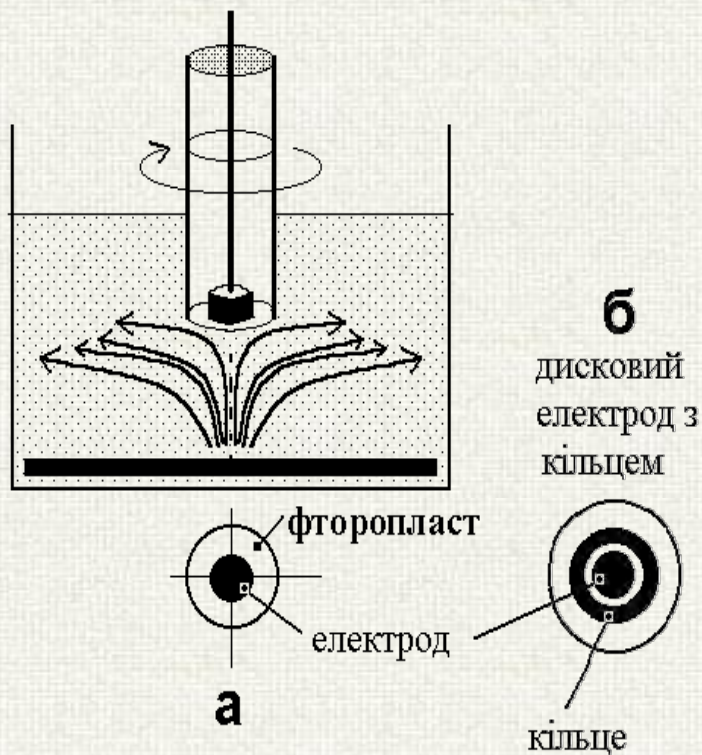
Метод імпедансної спектроскопії: приклади



Обертовый дисковый электрод



Обертвий дисковий електрод



Обертвий дисковий електрод

- використовується в наукових дослідженнях завдяки унікальній властивості: на ньому товщина дифузійного шару однакова по всій площі і точно обчислюється теоретично як функція швидкості обертання :

$$\delta = 1.61\omega^{-1/2} \nu^{1/6} D^{1/3}$$

- де $\omega = 2\pi n$ - кутова швидкість обертання електроду, [радіан/с], n – число обертів електроду в секунду. Звідси легко обчислюють граничну густину струму за формулою

- $$i_{GP} = \frac{DzFC_0}{\delta} = \frac{zFC_0}{1.61} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} D^{2/3}$$

Важливе значення має співвідношення $i_{GP} = C_0 \sqrt{\omega}$ яке дозволяє оцінювати характер електродного процесу. Якщо залежність граничної густини струму від $\sqrt{\omega}$ лінійна, то режим процесу дифузійний, а незалежність від числа обертів вказує на недифузійну природу граничного струму.