

Elektrochemia stosowana
Wydział Chemiczny, kierunek TCh
III rok I stopnia studiów, semestr V
dr hab. inż. Leszek Niedzicki

**Granice faz, nadpotencjały,
 kinetyka reakcji elektrodowych**

Prąd wymiany

Na granicy faz zachodzi równowaga dynamiczna. W czasie działania elektrody/ogniwa granica ta jest przekraczana w obie strony przez jony. Ruch tych jonów nazywamy prądem wymiany:

$$I_{\text{wym}} = |z_i| \cdot F \cdot N_i / N_A$$

(z – ładunek, N_i – ilość jonów przekraczających granicę faz / s)

Przy czym wartość prądu wymiany zależy wprost od tego, jak trudno jonom jest wyjść ze struktury krystalicznej. Jony w strukturze znajdują się w stanie równowagi i w lokalnym minimum energetycznym. Tak więc, aby wyjść, wymagają energii.

2

Prąd wymiany

Stąd prąd wymiany zależy od:

- Rodzaju elektrody (materiału) i ułożenia jonów w tym materiale (w tym samym materiale te same jony zależnie od warunków mogą być różnie umieszczone)
- Stężenia elektrolitu ($c \uparrow I_{\text{wym}} \downarrow$)
- Temperatury ($T \uparrow I_{\text{wym}} \uparrow$)
- Stan skupienia elektrody (ciekłe mają niższą energię aktywacji wyjścia jonu)
- Obecności innych substancji lub zanieczyszczeń.

3

Polaryzowalność granicy faz

Przepływ ładunku przez ogniwo powoduje jednokierunkową migrację jonów przez granicę faz. Powoduje to zaburzenie równowagi prądu wymiany i zmienia tymczasowo napięcie Galwaniego – czyli polaryzację granicy faz. Różnicę między napięciem wynikającym z polaryzacji granicy faz i równowagowym nazywamy nadpotencjałem.

4

Polaryzowalność granicy faz

Jeśli prąd wymiany jest bardzo duży w stosunku do tego wynikającego z przepływu ładunku przez ogniwo, to odchylenie od równowagi jest pomijalne, czyli granica faz nie jest polaryzowalna. Takim przykładem jest elektroda metaliczna (zwłaszcza ciekła, np. amalgamat) zanurzona w roztworze kationu tego metalu.

5

Polaryzowalność granicy faz

Jeśli prąd wymiany jest bardzo mały, zwłaszcza bliski zera, to elektroda jest polaryzowalna, gdyż na granicy jest bardzo duży skok potencjału. Przykładem są elektrody blokujące względem jonów w elektrolicie. Jednocześnie jest to zasada działania kondensatora – brak wymiany jonów, ale zebranie dużego potencjału i jonów (ładunku) przy powierzchni elektrody, której te jony nie mogą przekroczyć. Jest to skutkiem bardzo dużej bariery energetycznej wejścia/wyjścia tych jonów do danej elektrody.

6

Nadpotencjał

Rzeczywistość w stosunku do teorii wynikającej z równania Nernsta jest dużo bardziej skomplikowana. Każdy proces (chemiczny czy fizyczny) wymaga energii, więc wszystkie zjawiska poboczne tego wymagają – a to oznacza zwiększenie wymagań energetycznych. W przypadku ogniów oznacza to większy wymagany SEM do zajścia procesu lub też zmniejszony efektywny SEM w stosunku do teoretycznego (o dodatkowe wymagania nieujęte teorią).

7

Nadpotencjał

- Przykładem może być zmniejszenie (zwiększenie wymaganego) potencjału wynikające ze zmiany stężenia elektrolitu w wyniku zużycia jego części przy elektrodach.
- Także nadpotencjał dyfuzyjny zmienia SEM w wyniku lokalnych zaburzeń w elektroodbojętności.
- Proces wbudowywania się jonu w elektrodę (lub wychodzenia z niej) również wymaga przekroczenia pewnego progu energetycznego, czyli wymaga poświęcenia energii na wydobycie się ze stanu równowagi (lokalnego minimum). Im trudniejsze wbudowanie się jonu w elektrodę lub im mocniej struktura krystaliczna trzyma ten jon, tym większy nadpotencjał jest potrzebny.

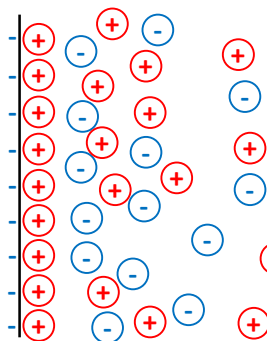
8

Warstwa podwójna

Na granicy faz elektroda-elektrolit (przy założeniu braku warstwy pasywnej i produktów rozkładu elektrolitu) w czasie działania ogniwa mamy do czynienia z rozdzieleniem punktów ciężkości ładunku dodatniego i ujemnego. To znaczy elektrony znajdują się po stronie elektrody natomiast kationy z elektrolitu tworzą warstwę przy powierzchni elektrody. Jednocześnie aniony odpływają dalej, odpychane przez ładunek ujemny na elektrodzie. Układ taki nazywamy warstwą podwójną.

9

Warstwa podwójna



Warstwa podwójna lub tzw. Warstwa Helmholtza jest przybliżana jako płaski kondensator, przy czym odległość między okładkami wynosi tyle, ile odległość między atomami – rzędu 0,1 nm.

10

Warstwa podwójna

Pojemność kondensatora: $C = \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot A/d$

gdzie: ϵ – względna przenikalność elektryczna dielektryka (stała dielektryczna);

ϵ_0 – przenikalność elektryczna próżni ($8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m);

A – powierzchnia; d – grubość warstwy dielektryka.

Tradycyjne kondensatory (np. używane w elektronice) bazują na rozdzielaniu elektrod dielektrykiem (np. papierem, szkłem) i zbieraniu ładunku elektrostatycznego. Odległości liczy się wówczas w mikrometrach, a powierzchnię w cm^2/g .

W przypadku superkondensatorów powierzchnia liczona jest w setkach metrów kwadratowych w wyniku zastosowania materiałów elektrodowych o rozwiniętej powierzchni (rzędu $1000 \text{ m}^2/\text{g}$).

11

Warstwa podwójna

Superkondensatory typu **EDLC** (electrochemical double layer capacitor) bazują również na użyciu warstwy podwójnej jako głównego miejsca składowania ładunku elektrostatycznego poprzez kumulację ładunku jako jonów przy powierzchni (wymaga użycia jonów i elektrody, w którą nie mogą się wbudować). Dzięki temu grubość granicy to rząd 1 angstroma (10^{-10} m).

$$C = \sim 15 \cdot 8 \cdot 10^{-12} \text{ F/m} \cdot 1000 \text{ m}^2 / 10^{-10} \text{ m} = \sim 10 \text{ F}$$

12

Pseudopojemność

Innym typem gromadzenia ładunku na powierzchni elektrody jest **pseudopojemność**, która polega na reakcji redox, ale w stosunku do jonów i metalu tylko na powierzchni. Jest to więc normalne ogniwo, ale przechowujące energię jedynie w zaadsorbowanych na powierzchni drobinach. Przy odpowiednim stosunku powierzchni do objętości (rozwinęciu powierzchni) zarówno ilość przechowywanego tak ładunku jak i szybkość jego ładowania/rozładowania jest zbliżona do prawdziwej pojemności, stąd nazwa.

13

Wpływ warstwy podwójnej na kinetykę elektrodową

Na powierzchni elektrody, jak pokazano na wcześniejszym modelu, znajdują się jony. W zależności od ich wielkości (wielkość jonu) i rozkładu ładunku w przestrzeni (anion może mieć nierównomierny i bliższy elektrodzie), różna może być średnia odległość ich wypadkowego ładunku. Jeśli są one **adsorbowane** (trwale związane z powierzchnią) na powierzchni, to nie są one solwatowane (bezpośredni kontakt jon-elektroda oznacza usunięcie warstw solwatacyjnych). Jony przy powierzchni, w przeciwieństwie do tych w głębi elektrolitu, podlegają oddziaływaniom niesymetrycznym, więc ich zasób energii jest większy.

14

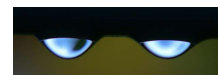
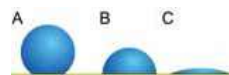
Napięcie powierzchniowe

Napięciem powierzchniowym nazywamy energię przypadającą na jednostkę powierzchni wymaganą do zwiększenia tej powierzchni (zniekształcenie, rozciągnięcie...). Wynika ona właśnie z innej energii cząsteczek/jonów przy powierzchni od energii drobin w głębi roztworu. Próba zmiany powierzchni granicy faz wymaga „przeciwstawienia się” tej różnicy energii.

15

Kąt zwilżania

Kąt zwilżania zależy właśnie od napięcia powierzchniowego na granicy faz. Zależy więc zarówno od cząsteczek po jednej jak i po drugiej stronie. Kąt zwilżania może dotyczyć zarówno granicy ciecz-ciało stałe jak i ciało stałe-gaz i ciecz-gaz. Kąt zwilżania zależy też od polaryzacji elektrody, co można w praktyce wykorzystać w procesach przemysłowych, np. do odtłuszczania.



16

Kąt zwilżania

Niestety brak odpowiedniego zwilżania ma swoje konsekwencje dla procesów elektrodowych. Do najważniejszych należą wytwarzanie pęcherzyków gazu na powierzchni elektrody (np. wydzielanie się gazu), przez co odcięty jest dostęp elektrolitu do powierzchni. Blokuje to dalszą pracę ogniwa. Z drugiej strony odpowiednia zwilżalność powoduje tworzenie się małych pęcherzyków i ich szybkie odrywanie się od elektrody. Tak więc mocne spolaryzowanie (duża różnica potencjałów) powoduje zmniejszenie kąta zwilżania, przez co pęcherzyki gazu są mniejsze i się szybciej odrywają.

17

Nadpotencjał – kąt zwilżania

Dość ważnym przykładem nadpotencjału jest formowanie pęcherzyka gazu (gaz powstaje w wyniku reakcji elektrodowej). Ten nadpotencjał jest dość duży – najlepszym dowodem na jego istnienie jest to, że w akumulatorze kwasowo-ołowiowym nie dochodzi do rozpadu wody. Z wody powinien wydelać się wodór poniżej 0 V a potencjał Pb/Pb²⁺ wynosi -0,126 V vs SHE. Nadpotencjał utworzenia (zarodkowania) pęcherzyka wodoru na płycie ołowianej wynosi ok. 0,4 V (czyli aby powstały pęcherzyki musi być poniżej -0,4 V vs SHE).

18

Kinetyka procesów elektrodowych

Etapy procesu elektrodowego:

- Transport masy do elektrody
- Reakcja ze zmianą stopnia utlenienia
- Przeniesienie ładunku
- Przemiany fazowe

Nadpotencjały:

- Dyfuzyjny - transport jonów do elektrody
- Aktywacyjny – przeniesienie ładunku
- Reakcyjny – inicjowanie procesu chemicznego
- Tworzenia nowej fazy:
 - Krystalizacyjny – wbudowanie w sieć krystaliczną
 - Gazowy – tworzenie pęcherzyków gazu.

19

Kinetyka procesów elektrodowych

Nadpotencjały tworzą miarę oporów każdego z etapów procesu i sumują się do wspólnego nadpotencjału całego procesu.

Krzywa polaryzacji to inaczej zależność nadpotencjału od gęstości prądu.

Wpływamy na tą zależność poprzez minimalizację pojedynczych nadpotencjałów, np. intensywne mieszanie (cieńsza warstwa laminarna, sztucznie utrzymywany brak gradientu stężenia).

20

Kinetyka procesów elektrodowych

Czynnikami wpływającymi na kinetykę procesu elektrodowego oprócz mieszania są temperatura (wpływająca na lepkość, szybkość reakcji), **właściwości elektrody** (struktura, energia wiązań) oraz dodatki (celowo dodane) lub zanieczyszczenia wpływające na napięcie powierzchniowe.

Badanie kinetyki tych reakcji polega zwykle na utrzymywaniu wszystkich czynników wpływających na tą kinetykę bez zmian oraz dobieraniu parametrów tych czynników tak, aby w danym układzie tylko jeden etap był etapem ograniczającym szybkość procesu (rds – rate determining step).

21

Równanie Tafela

- Pokonanie bariery energetycznej przejścia jonu z fazy krystalicznej do roztworu lub odwrotnie wymaga pewnego nakładu energii E_0 , zwanej **energiją aktywacji procesu** (równowagową, póki nie ma wymuszenia przepływu prądu z zewnętrznego źródła). Energia aktywacji procesu na katodzie (E_K) i na anodzie (E_A) jest taka sama jak równowagowej energii aktywacji (E_0).
- Jeśli (w wyniku zewnętrznego źródła prądu) dochodzi do polaryzacji elektrody, to energia aktywacji jednej z elektrod zaczyna się zmniejszać (np. $E_A < E_K$), a więc statystycznie proces na tej elektrodzie przyspiesza ($v_A > v_K$).

22

Równanie Tafela

- Szybkości procesów (w przypadku roztwarzania metalu) to:

$$v_A = K_A \cdot \exp(-E_A/(R \cdot T)) \quad \text{ i } \quad v_K = K_K \cdot C' \cdot \exp(-E_K/(R \cdot T))$$
 gdzie K to **stała szybkości procesu** a C' to stężenie jonów przy elektrodzie w danym momencie (w bezpośredniej warstwie podwójnej – na granicy faz). C' jest zależne od stężenia elektrolitu, ale pośrednio od szybkości reakcji anodowej.
- Różnica potencjałów elektrochemicznych jonów metalu w sieci krystalicznej metalu i w warstwie na granicy faz jest równa pracy elektrycznej potrzebnej do przekroczenia granicy faz przez jon (wartość skoku potencjału na granicy faz). $A = z_1 \cdot F \cdot \psi$, gdzie ψ to spadek potencjału na granicy faz.

23

Równanie Tafela

Praca A posiada dwie składowe α i β ($\alpha + \beta = 1$), nazywane **współczynnikami przejścia**. Przy tym αA i βA to spadki/wzrosty energii aktywacji E_0 , definiowane:

$$E_A = E_0 - \alpha A = E_0 - \alpha z_1 F \psi$$

$$E_K = E_0 - \beta A = E_0 + \beta z_1 F \psi$$

Natomiast zakładając brak utrudnień w transporcie jonów w głąb roztworu, to

$$C' = C_0 \cdot \exp(-z_1 \cdot F \cdot \psi / (R \cdot T))$$

Gdzie C_0 to stężenie w głąbi roztworu

24

Równanie Tafela

Zakładając, że całkowity potencjał Galvaniego ($\Delta\Phi$) między metalem a roztworem jest równy spadkowi potencjału na granicy faz (ψ – między siecią krystaliczną metalu a jonami warstwy podwójnej) i spadkowi potencjału w warstwie rozmytej (ψ_1 – pomiędzy jonami warstwy podwójnej i głębią roztworu niezaburzoną przez polaryzację elektrody),
czyli $\Delta\Phi = \psi + \psi_1$ to $\psi = \Delta\Phi - \psi_1$

25

Równanie Tafela

Sam potencjał Galvaniego ($\Delta\Phi$) jest natomiast niemierzalny (jak już było to nie raz mówione), ale nadpotencjał (η) jest różnicą pomiędzy potencjałem ogniwa (E) a potencjałem ogniwa w stanie równowagi ($E_{\text{równ}}$) i jest taki sam jak różnica pomiędzy potencjałem Galvaniego ($\Delta\Phi$) w czasie działania ogniwa i potencjałem Galvaniego w stanie równowagi ($\Delta\Phi_{\text{równ}}$):

$$\eta = E - E_{\text{równ}} = \Delta\Phi - \Delta\Phi_{\text{równ}}$$

$$\text{więc: } \Delta\Phi = \eta + E_{\text{równ}} + \text{const}$$

(stała zależy od skali – względem jakiej elektrody mierzymy $\Delta\Phi$ względem E : $\Delta\Phi = E + \text{const}$)

26

Równanie Tafela

Tak więc wcześniejsze wzory na energie aktywacji procesów elektrodowych przekształcają się:

$$E_A = E_0 - \alpha z_i F \psi = E_0 - \alpha z_i F (E_{\text{równ}} + \eta - \psi_1 - \text{const})$$

$$E_K = E_0 + \beta z_i F \psi = E_0 - \beta z_i F (E_{\text{równ}} - \eta + \psi_1 + \text{const})$$

- Prądy cząstkowe wynikają z procesów cząstkowych:

$$I_A = z_i F v_A = z_i F K_A \exp(-E_A / (RT))$$

$$I_K = z_i F v_K = z_i F K_K C_0 \exp(-z_i F \psi / (RT)) \exp(-E_K / (RT))$$

27

Równanie Tafela

- Można jednak przyjąć parę uproszczeń: w polaryzacji anodowej mamy $I_A > I_K$ (inaczej proces biegłby w przeciwnym kierunku), więc wypadkowy prąd anodowy to $I = I_A - I_K$
- Przy odpowiednio dużym stężeniu elektrolitu spadek napięcia między granicą faz a głębią roztworu staje się pomijalny.
- Parametry stałe dla danego układu (z_i , F , $E_{\text{równ}}$, const) można ściągnąć do stałej (K_A^0 , K_K^0). Po tych zmianach, równania będą wyglądały następująco:

$$I_A = K_A^0 \exp(\alpha z_i F \eta / (RT)) \exp(-E_0 / (RT))$$

$$I_K = K_K^0 C_0 \exp(-\beta z_i F \eta / (RT)) \exp(-E_0 / (RT))$$

28

Równanie Tafela

W warunkach równowagi na granicy faz nadpotencjału nie ma ($\eta=0$), a prądy anodowy i katodowy są sobie równe i wynoszą tyle ile prąd wymiany:

$$I_0 = I_A = I_K = K_A^0 \exp(-E_0 / (RT)) = K_K^0 C_0 \exp(-E_0 / (RT))$$

a więc

$$I_A = I_0 \exp(\alpha z_i F \eta / (RT))$$

$$I_K = I_0 \exp(-\beta z_i F \eta / (RT))$$

zwane równaniem Tafela.

29

Rozwiązania równania Tafela

Dla silnej polaryzacji (tu anodowej, identyczne wyprowadzenie dla katodowej):

Skoro $\eta \gg 0$ (silna polaryzacja), to $I_A \gg I_K$, więc $I = I_A - I_K \approx I_A$

$$\text{Tak więc } I = I_0 \exp(\alpha z_i F \eta / (RT))$$

Po zlogarytmowaniu i wyciągnięciu wzoru na nadpotencjał otrzymujemy:

$$\eta = -RT \ln(I_0) / (\alpha z_i F) + RT \ln(I) / (\alpha z_i F)$$

Z czego wynika, że nadpotencjał jest tu liniową funkcją logarytmu prądu: $\eta = a + b \ln(I)$

30

Rozwiązania równania Tafela

Dla bardzo słabej polaryzacji (obojętnie której):

Skoro $\eta \approx 0$, to składowa eksponencjalna w związku z potęgą bliską 0 rozwija się w szereg potęgowy, w uproszczeniu ograniczony do pierwszych dwóch wyrazów (1 + wykładnik). Wówczas:

$$I_A = I_0 \exp(\alpha z_i F \eta / (RT)) \approx I_0 (1 + \alpha z_i F \eta / (RT))$$

$$I_K = I_0 \exp(-\beta z_i F \eta / (RT)) \approx I_0 (1 - \beta z_i F \eta / (RT))$$

Tak więc ponieważ $I = I_A - I_K$ to $I = I_0 ((\alpha + \beta) z_i F \eta / (RT))$

a ponieważ $\alpha + \beta = 1$ to $I = I_0 z_i F \eta / (RT)$

$$\text{Stąd } \eta = RT / (z_i F) \cdot I / I_0$$

Nad napięcie jest tutaj liniową funkcją prądu.

31

Równania Tafela w praktyce

Krzywe polaryzacyjne katodowego wydzielania wodoru z wodnych roztworów kwasów na różnych metalach.

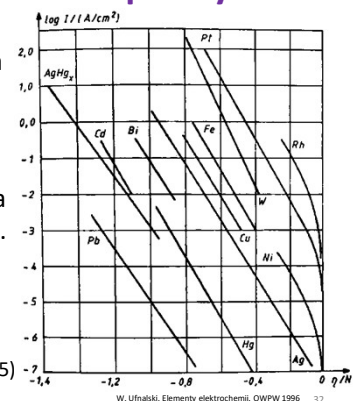
a jest bardzo wysokie dla Pt i Rh, niskie dla Pb i Hg.

Wyliczone I_0 z a to

10^{-1} A/cm^2 dla Pt

10^{-12} A/cm^2 dla Hg

$$b \approx 118 \text{ mV } (\approx 59,2 \cdot 2, \alpha=0,5)$$



W. Ufnalski, Elementy elektrochemii, OWPW 1996 32

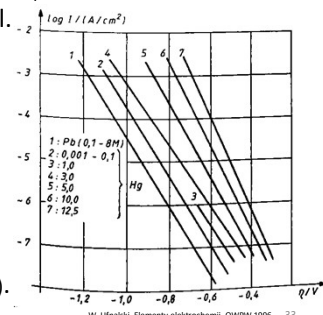
Równania Tafela w praktyce

Krzywe polaryzacyjne wydzielania H_2 na elektrodzie ołowianej w roztworach H_2SO_4 oraz na elektrodzie rtęciowej w roztworach HCl .

Współczynniki nachylenia

$$b \approx 118 \text{ mV } (\approx 59,2 \cdot 2, \alpha=0,5)$$

Współczynnik a (i prąd wymiany I_0 w związku z tym) zmienia się o rzędy wielkości w zależności od stężenia (wraz z jego wzrostem dla elektrody rtęciowej).



W. Ufnalski, Elementy elektrochemii, OWPW 1996 33

Równania Tafela w praktyce

Obecność trucizny elektrodowej (substancji blokującej elektrodę poprzez niemal nieodwracalną adsorpcję na miejscach katalitycznych metalu na powierzchni) powoduje spadek prądu wymiany, ale nie współczynnika nachylenia (potencjału reakcji).

Zmniejszanie oporów dyfuzyjnych (np. mieszanie, wirowanie elektrody) działa tylko do pewnego momentu (liniowy wzrost prądu), powyżej nie powoduje już dalszego wzrostu prądu, co oznacza, że od tego momentu inny etap procesu jest limitujący.

34

Nadpotencjał dyfuzyjny w praktyce

Zwiększanie polaryzacji elektrody powoduje wzrost liniowy prądu przy niewielkich prądach. Jednak w pewnym momencie prąd w wyniku ograniczeń dyfuzyjnych niemal przestaje rosnąć i rośnie asymptotycznie do pewnej wartości $I_{\max}$, której osiągnięcie oznaczałoby, że każdy docierający do elektrody jon natychmiast ulega reakcji (na granicy faz brak jonów). Przekroczenie tej granicy $I_{\max}$ oznacza, że przyłożony wzrastający potencjał zewnętrzny osiągnął poziom, przy którym zachodzi inny proces elektrodowy.

35

Nadpotencjał dyfuzyjny w praktyce

$$\eta = R T \ln(k c_i^0 / (k c_i^0 - I)) / (z_i F), \text{ gdzie } k = z_i F D_i / ((1 - t_i) \Delta x_0)$$

$$I_{\max} = k c_i^0 = z_i F D_i c_i^0 / ((1 - t_i) \Delta x_0)$$

gdzie c_i^0 - stężenie jonów w głębi roztworu

D_i - współczynnik dyfuzji jonów i

t_i - liczba przenoszenia jonu i

Δx_0 - grubość warstwy laminarnej (warstwy płynu w której przepływ i ruch jest mniejszy w wyniku bliskości ściany/przeszkody).

Podsumowując, maksymalny prąd wynika ze stężenia jonów w elektrolicie oraz charakteru samego elektrolitu (D_i, t_i).

36