

# HETEROGÉN ELEKTROKÉMIAI RENDSZEREK DINAMIKÁJA, ELEKTRODREAKCIÓK KINETIKÁJA

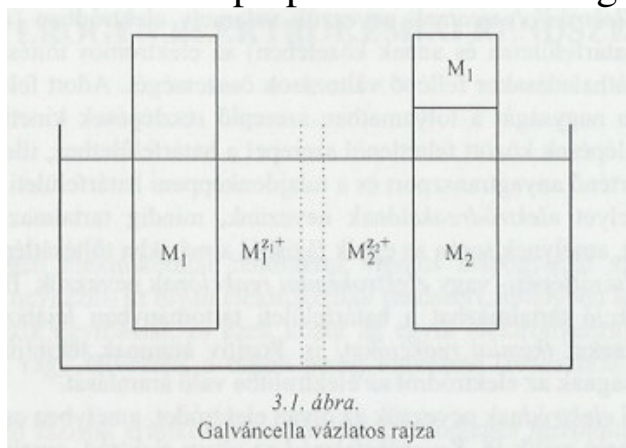
## Elektródok egyensúlyban

Az elektródon egyensúlyban az anód- és a katódreakció (oxidáció vs. redukció) sebessége azonos. A sebességet elektromos áramsűrűséggel fejezzük ki. Azaz egyensúlyban:

$$j_a = j_k = j$$

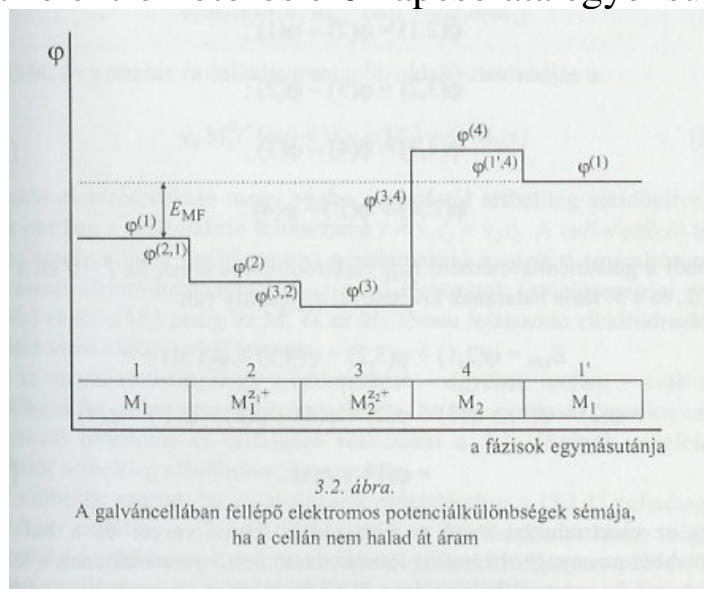
Az egyensúlyi áramot csereáramnak, az egyensúlyi áramsűrűséget csereáram sűrűségnek nevezzük. Nézzük még egyszer az elektromos potenciálokat egyensúlyban!

Megjegyzés: két elektród mindenképp lesz a rendszerben, még akkor is, ha csak egyet tanulmányozunk. Ugyanis a mérhető mennyiség valamely galvácella elektródjai között fellépő potenciálkülönbség lesz.



3.1. ábra.  
Galvácella vázlatos rajza

A potenciálok, és az elektromotoros erő kapcsolata egyensúlyban:



## Elektródok nem-egyensúlyban

Mi történik akkor, ha az elektród nincs egyensúlyban? Ekkor

$$j_a \neq j_k.$$

Ha  $j_a > j_k$ , az elektród anód.

Ha  $j_a < j_k$ , az elektród katód.

Két jól megkülönböztethető esetet vizsgálunk meg:

1. Mi történik  $M_1$  és  $M_1'$  összekapcsolásakor egy ellenálláson keresztül? Az egyensúly felbomlik, áram folyik a rendszeren!

Az elektronok  $M_1$  irányából áramlanak  $M_1'$  felé, ezért  $M_1$ -en  $j_a > j_k$ , az elektród anód.

Hogyan változik a  $M_1$  fém potenciálja? Magasabb lesz, mint az egyensúlyi potenciál. Hasonlóak alapján  $M_1'$  potenciálja csökken, a létrejövő potenciálkülönbség, a kapcsolófeszültség kisebb lesz az elektromotoros erőnél.

2. Mi történik akkor, ha a két fémes kivezetés,  $M_1$  és  $M_1'$  közé egy olyan feszültségforrást teszünk, szembekapcsolva a galvácella elektródjaival, melynek potenciálkülönbsége nagyobb a galvácella elektromotoros erejénél?

Az elektromos áram iránya megfordul! Ekkor az elektronok  $M_1$  irányába áramlanak az áramforrás felől, ezért  $M_1$ -en  $j_a < j_k$ , az elektród katóddá válik

Hogyan változik a  $M_1$  fém potenciálja? Alacsonyabb lesz, mint az egyensúlyi potenciál. Hasonlóak alapján  $M_1'$  potenciálja magasabbá válik.

Hogyan jellemezhető a nem-egyensúlyi elektród potenciálja?

Egyszerű elektródok esetén, egyensúlyban az ún. egyensúlyi potenciál ( $\varepsilon_e$ ) jellemző az elektródra. Áram áthaladása során ez az érték megváltozik. Ez a jelenség a polarizáció. Másképp fogalmazva: az elektród egyensúlyi potenciáljának megváltoztatása azt eredményezi, hogy az elektródon áram fog keresztülfolyni.

A polarizáció során mért potenciált polarizációs potenciálnak ( $\varepsilon_p$ ) nevezzük. A polarizációs potenciál és az egyensúlyi potenciál különbsége a polarizációs feszültség, a túlfeszültség ( $\eta$ ). Mértékegysége?

$$\eta = \varepsilon_p - \varepsilon_e$$

Hogyan mérhető egy elektród túlfeszültsége?

Az elektródot galváncellává kapcsoljuk egy olyan elektróddal, melynek potenciálja tág áramerősség határok között független az áram erősségétől. Az ilyen típusú elektródokat *kevésbé polarizálható elektródoknak* nevezzük.



A galváncella elektródjai közötti potenciálkülönbséget mérjük az áram erőssége függvényében, vagy fordítva. A gyakorlatban inkább ez utóbbit szokás: áramerősség mérése az elektródok között mérhető potenciálkülönbség függvényében.



Mivel a referenciaelektród potenciálja csak elhanyagolható mértékben változik, a mérés a vizsgált elektródon átfolyó áram-túlfeszültség függvényét adja.

Miért lép fel a polarizáció?

## Az elektródfolyamatok részlépései

Konszekutív reakciólépések sorozata.

A teljes reakciósebességet a leginkább gátolt részfolyamat szabja meg.

Az elemi lépések:

- anyagszállítás az elektródhoz
  - diffúzió (kémiai potenciál)
  - konvekció (közeg makroszkopikus áramlása)
  - migráció (elektromos térerősség)
  
- adszorpció az elektródon
- kemisorpció
- töltésátlépés
- primer termékek adszorpciója, deszorpciója
- primer termékek távozása az elektród felületétől
- primer termékek további (szekunder) kémiai reakciói

A reakciósebesség jellemzése: az elektromos áramsűrűséggel (fluxussal) történik. Az áramsűrűség ( $j$ ) és a felülettel osztott reakciósebesség ( $v$ ) kapcsolata:

$$j = \frac{1}{A} \frac{dq}{dt} = \frac{1}{A} \frac{zFdn}{dt} = zF \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = zFv$$

Elektródfolyamatok jellegzetessége (korábbi kinetikai ismereteinkhez képest): a töltésátmenettel járó reakciólépés aktiválási energiája függ az elektródfém és az oldat közötti potenciálkülönbségtől. A potenciálkülönbség változtatásával megváltoztatható az elektródfolyamat sebessége (Erdey-Grúz, Volmer).

Miért tér el a polarizációs potenciál az egyensúlyi potenciáltól?

Tipikusan:

- 1) anyagutánpótlás nehézsége, lassúsága az elektróddal közvetlenül érintkező oldatrétegben
- 2) töltéscsere aktiválási energiája nagy.

Általánosságban a következő polarizációs fajtákat különböztethetjük meg (a részlépések gátoltsága alapján):

- 1) diffúziós polarizáció
- 2) átlépési polarizáció
- 3) reakció polarizáció
- 4) kristályosodási polarizáció
- 5) göcképződési polarizáció

Kvantitatív vizsgálat az 1. és 2. esetben!

## Az átlépési polarizáció

Elektromos áram áthaladásakor az elektród (egyszerű elektród!) potenciálja eltér az egyensúlyi potenciáltól. Jelen modell azt az esetet vizsgálja, amikor az eltérést a töltésátlépési folyamat gátoltsága okozza.

Vizsgáljuk egy egyszerű elektronátlépési reakció sebességét!



Elsőrendű reakcióra a reakciósebesség (koncentrációváltozás sebessége):

$$v = \frac{dc}{dt} = kc = ck'' \cdot \exp\left(\frac{-U^\ddagger}{RT}\right),$$

ahol a reakciósebességi együtthatóra felhasználtuk az Arrhenius-féle hőmérsékletfüggést kifejező összefüggést.

Az áramsűrűség és a reakciósebesség kapcsolatát figyelembe véve írhatjuk a katódos és az anódos áramsűrűségeket:

$$j_a = zFc_{\text{Me},0}k_a'' \exp\left(\frac{-U_a^\ddagger}{RT}\right)$$
$$j_k = -zFc_{\text{Me}^{z+},0}k_k'' \exp\left(\frac{-U_k^\ddagger}{RT}\right).$$

Megjegyzés:

- Dimenzionálisan rendben van az egyenlet, ha a preexponenciális tényező távolság/idő dimenziójú.
- A koncentrációk a felületnél értendőek. Ezt jelöli a 0 index.
- A redukált alak aktivitására (koncentrációjára) is szükség lehet. Ilyen példa az amalgámelektrod.

Vizsgáljuk meg az aktiválási energiát!

1. Osszuk fel az aktiválási energiát két hozzájárulásra:

- a kiindulási anyagok és termékek kémiai jellegéből következő tagra, mely elektromos tér hiányában szabná meg a reakció sebességét és
- b. az elektromos erőterétől függő tagra!

2. Az elektromos erőtértől függő tagra, mely függ pl. az elektromos kettősréteg szerkezetétől, vezessük be az átlépési tényező fogalmát!
3. Az átlépési tényező adja meg, hogy a Galvani-potenciál hogyan befolyásolja az aktiválási energiát.

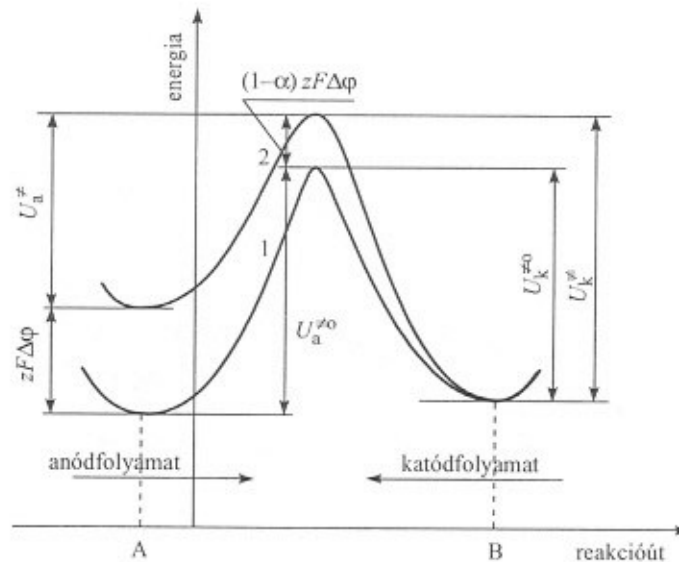
Az anódos és katódos folyamatokra az aktiválási energiák a következőképpen változnak a Galvani-potenciál függvényében:

$$U_a^\ddagger = U_a^{\ddagger 0} - \alpha z F \Delta \varphi$$

$$U_k^\ddagger = U_k^{\ddagger 0} + (1 - \alpha) z F \Delta \varphi$$

A változások értelmezéséhez tekintsük meg a következő ábrára!

ÁBRA: Kiss L. 3.18. ábra



Diszkusszió:

- energia a reakciókoordináta (melyik rk?) függvényében
- A: fém állapot (fémion + elektron)
- B: szolvatált fémion
- 1. görbe: energiaviszonyok akkor, ha  $\Delta\varphi = 0$
- 2. görbe: energiaviszonyok akkor ha a fém Galvani potenciálja  $\Delta\varphi \neq 0$  értékkel nagyobb az elektrolit oldaténál.
- Ekkor az ábráról leolvashatók az aktiválási energiák megváltozásai!

A Galvani potenciál és valamely összehasonlító elektróddal szemben mért elektródpotenciál egy konstans  $B$  értékkel tér el egymástól:

$$\Delta\varphi = \varepsilon + B$$

A  $B$  konstans (és az összes többi konstans is!) beépíthetjük a reakciósebességekbe és kifejezhetjük a reakciósebesség elektródpotenciáltól való függését:

$$j_a = zFc_{Me,0}k_a'' \exp\left(\frac{-(U_a^{\ddagger 0} - \alpha zF(\varepsilon + B))}{RT}\right) = c_{Me,0}k_a' \exp\left(\frac{\alpha zF\varepsilon}{RT}\right)$$

$$j_k = -zFc_{Me^{z+},0}k_k'' \exp\left(\frac{-[U_k^{\ddagger} + (1-\alpha)zF(\varepsilon + B)]}{RT}\right) = -c_{Me^{z+},0}k_k' \exp\left(\frac{-(1-\alpha)zF\varepsilon}{RT}\right).$$

Eddig általános a tárgyalás.

Ha a töltésátlépés a gátolt folyamat (és nem a részecskéknek a fémfelületéhez történő diffúziója) akkor a felületi koncentráció megegyezik a tömbfázis koncentrációjával. Ekkor a koncentrációk 0 indexét elhagyhatjuk!

Az eredő áramsűrűség ekkor:

$$j = j_a + j_k = c_{Me}k_a' \exp\left(\frac{\alpha zF\varepsilon}{RT}\right) - c_{Me^{z+}}k_k' \exp\left(\frac{-(1-\alpha)zF\varepsilon}{RT}\right).$$

Egyensúlyi elektródon az eredő áramsűrűség zérus. Ekkor a csereáramsűrűség:

$$j_0 = j_a = |j_k|$$

$$j_0 = c_{Me}k_a' \exp\left(\frac{\alpha zF\varepsilon_e}{RT}\right) = c_{Me^{z+}}k_k' \exp\left(\frac{-(1-\alpha)zF\varepsilon_e}{RT}\right).$$

Figyelembe véve az egyensúlyi elektródpotenciál és a (nem-egyensúlyi) elektródpotenciál kapcsolatát

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \eta,$$

felírhatjuk az elektródon áthaladó áram erősségét a túlfeszültség függvényében az átlépési polarizáció esetén.



$$j = j_a + j_k = c_{Me} k'_a \exp\left(\frac{\alpha z F (\varepsilon_e + \eta)}{RT}\right) - c_{Me^{z+}} k'_k \exp\left(\frac{-(1-\alpha) z F (\varepsilon_e + \eta)}{RT}\right)$$

$$j = j_a + j_k = c_{Me} k'_a \exp\left(\frac{\alpha z F \varepsilon_e}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - c_{Me^{z+}} k'_k \exp\left(\frac{-(1-\alpha) z F \varepsilon_e}{RT}\right) \exp\left(\frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right)$$

$$j = j_a + j_k = j_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right) \right].$$

Ez utóbbi függvény adja meg a  $j=f(\varepsilon)$  vagy  $j=f(\eta)$  polarizációs vagy túlfeszültségi görbét!

Ha  $\eta \gg \left(\frac{RT}{zF}\right)$

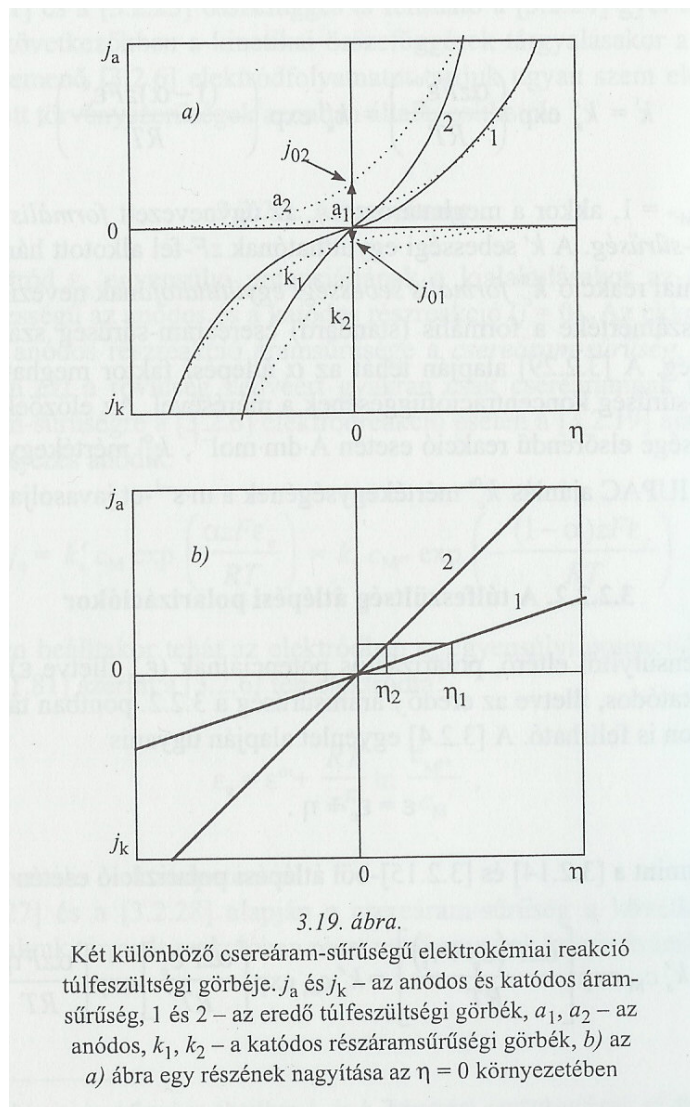
$$j = j_0 \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right).$$

Ha  $-\eta \gg \left(\frac{RT}{zF}\right)$

$$j = j_0 \exp\left(\frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right).$$

## Polarizációs görbék

ÁBRA Kiss L. 3.19.



Diszkusszió:

- $j=f(\eta)$  függvény az eredő görbe
- a katódos és az anódos részáramok szaggatottal vannak jelölve
- $\eta=0$  : az egyensúlyi potenciál. Eredő áram nincs. Az anódos és katódos részáram-sűrűségek megegyeznek, ez a csereáram-sűrűség.
- Nagy pozitív túlfeszültségnél a görbe gyakorlatilag megegyezik az anódos görbével: exponenciális függvény.
- Nagy negatív túlfeszültségnél a görbe gyakorlatilag megegyezik az katódos

görbével: exponenciális függvény.

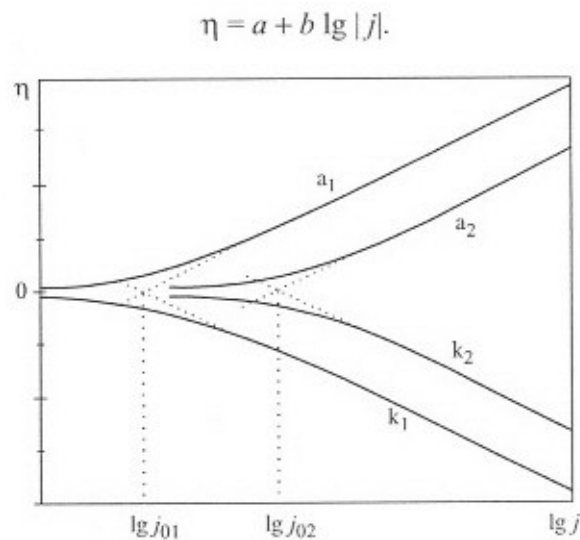
- A két ábrázolt folyamat közül a 2. görbe tartozik a nagyobb csereáram-sűrűségű folyamathoz.
- A görbe alsó része az egyensúlyi potenciál környékének kinagyított polarizációs függvénye: jó közelítéssel lineáris!
- Nagyobb csereáramú elektród potenciálja kevésbé változik azonos erősségű áram áthaladásakor.

A függvény természetesen átrendezhető  $\eta = f(j)$  alakra is. Ez egy logaritmikus alak, mely összhangban van azzal az összefüggéssel, melyet Tafel állapított meg a katódos hidrogénfejlődésre:

$$\eta = a + b \log |j|.$$

Ez a Tafel-egyenlet, melyben  $a$  és  $b$  az ún. Tafel-féle állandók.

ÁBRA: Kiss L. 3.21. ábra



3.21. ábra

Két különböző csereáram-sűrűségű elektrokémiai reakció  
 $\eta - \lg j$  polarizációs görbéi

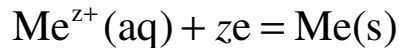
Diszkusszió:

- $\eta = f(j)$  függvény az eredő görbe anódos és katódos polarizációnál
- a hipotetikus egyenesek szaggatottan vannak jelölve
- $\eta=0$  : az egyensúlyi potenciál. Eredő áram nincs. Az x tengelyről olvasható le a csereáram-sűrűség logaritmususa.
- Nagy pozitív túlfeszültségnél a görbe gyakorlatilag megegyezik az anódos görbével: lineáris függvény.
- Nagy negatív túlfeszültségnél a görbe gyakorlatilag megegyezik az katódos görbével: lineáris függvény.
- Nagyobb csereáramú elektród potenciálja kevésbé változik azonos erősségű áram áthaladásakor.

## Diffúziós polarizáció

Elektromos áram áthaladásakor az elektród (egyszerű elektród!) potenciálja eltér az egyensúlyi potenciáltól.

Vizsgáljuk egy egyszerű elektronátlépési reakció sebességét!



Jelen modell azt az esetet vizsgálja, amikor az eltérést a fémionoknak a fémhez történő diffúziójának gátoltsága okozza.

Ha a tiszta diffúziós gátlást akarjuk vizsgálni, biztosítani kell az alábbi körülményeket:

1. A diffúzió legyen az elektródfolyamatok közül a leggátoltabb: nagy csereáramú (ne polarizálódó) elektród alkalmazása, melyre az elektródpotenciált az ionok felületi koncentrációja határozza meg.
2. A kationok csak diffúzió által juthassanak az elektród határfelületéhez
  - a. migráció kizárása idegen elektrolit alkalmazásával
  - b. konvekció kontrollálására: az elektrolit oldat jól definiált sebességű keverése.

Az elektród diffúzió szempontjából releváns szerkezeti részei:

1. fémes fázis,
2. elektrokémiai kettősréteg Helmholtz-síkja,
3. elektrokémiai kettős réteg diffúz része,
4. nem keveredő oldószer réteg (vastagsága  $\delta$ , nagyságrendekkel nagyobb mint a kettős réteg vastagsága. Ebben a rétegben történik a diffúzió, a fémion koncentrációja  $c_{\text{Me},0}$ -tól  $c_{\text{Me}}$ -ig változik.
5. keveredő réteg, a fémion koncentrációja állandó,  $c_{\text{Me}}$ .

A fémionok diffúzióját Fick I. törvényével írjuk le (egy dimenzióban):

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = -D \frac{dc}{dx}.$$

Az egyenlet bal oldalán szereplő anyagmennyiség-fluxus szabja meg az áramsűrűséget a diffúziókontrollált körülmények között. Ezért a katódos áramsűrűségekre kapjuk:

$$j_k = -zFD \frac{dc}{dx}.$$

Kezdetben adott polarizációs feszültség alkalmazásánál viszonylag nagy áramsűrűséget észlelünk, mely időben csökken, aztán beáll egy stacionárius áramsűrűség. Oka?

Közelítsük a koncentráció hely szerinti differenciálhányadosát a nem keveredő oldószer réteg vastagságának segítségével:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c - c_0}{\delta}.$$

Így a katódos áramsűrűség:

$$j_k = -zFD \frac{c - c_0}{\delta}.$$

A polarizáció mértékének növelésével a nem keveredő réteg határfelület felőli részében elfogy a fémion. A polarizáció további növelése ezt nem változtathatja már meg. Ekkor az áramsűrűség eléri a lehető legnagyobb értékét, amelyet diffúziós határáram-sűrűségnek nevezünk.

$$j_{k,l} = -zFD \frac{c}{\delta}.$$

A határáram tehát a diffúziós együtthatótól és a tömbfázisbeli koncentrációtól függ. A határáram mérése koncentrációmérésre használható az analitikai kémiában. Ezt a módszert, mely minőségi meghatározásra is alkalmazható, polarográfiának nevezik.

A diffúziós gátlás körülményei között az elektródpotenciált a nem keveredő réteg fém felé eső határán levő fémion-koncentráció határozza meg.

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ(\text{Me}^{z+} / \text{Me}) + \frac{RT}{zF} \ln [c_0(\text{Me}^{z+}(\text{aq})) / c^\circ].$$

Az egyensúlyi potenciálra:

$$\varepsilon_e = \varepsilon^{\circ'}(\text{Me}^{z+}/\text{Me}) + \frac{RT}{zF} \ln \left[ \frac{c(\text{Me}^{z+}(\text{aq}))}{c^{\circ}} \right].$$

A túlfeszültség a két egyenlet különbsége:

$$\eta = \varepsilon_p - \varepsilon_e = + \frac{RT}{zF} \ln \left[ \frac{c_0(\text{Me}^{z+}(\text{aq}))}{c(\text{Me}^{z+}(\text{aq}))} \right].$$

Fick I. törvényéből:

$$c - c_0 = - \frac{j_k \delta}{zFD}$$

$$c = - \frac{j_{k,l} \delta}{zFD}.$$

A két egyenlet összevetésével:

$$\frac{c - c_0}{c} = \frac{j_k}{j_{k,l}},$$

s így

$$\frac{c_0}{c} = 1 - \frac{j_k}{j_{k,l}}.$$

Most már megadható a túlfeszültség és az áramsűrűség közötti összefüggés:

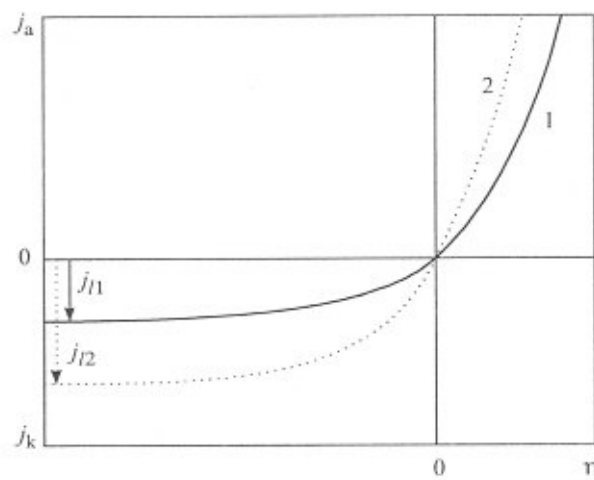
$$\eta = + \frac{RT}{zF} \ln \left( 1 - \frac{j_k}{j_{k,l}} \right).$$

A függvény csak a határáram eléréséig van értelmezve!

Kifejezve az áramsűrűséget a túlfeszültség függvényében:

$$j = j_{k,l} \left( 1 - \exp \frac{zF\eta}{RT} \right).$$

ÁBRA: Kiss L. 3.24. ábra



3.24. ábra.

A  $j$ - $\eta$  összefüggés fémelektrod esetén diffúziós polarizációkor  
1 – az elektródfém és az elektrolit egymáshoz képest kis sebességgel mozdul el; 2 – az elektródfém és az elektrolit egymáshoz viszonyítva nagy sebességgel mozdul el