

Elektrokémia előadás

Dr. Inzelt György
egyetemi tanár



ELTE Kémiai Intézet, Budapest

Az elektrokémiai kettősréteg-modell alkalmazhatóságát megerősítő kísérleti tapasztalatok

2.3.1. A kapacitív áram ; a) Potenciálugrás

$$I_c = dQ / dt = d\sigma A / dt \quad (2.3.1.)$$

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_{dl}} + \frac{1}{C_{sce}} \quad (2.3.2.)$$

$$C = Q / E_c \quad (2.3.3.)$$

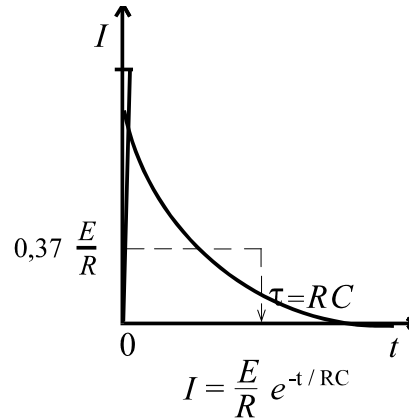
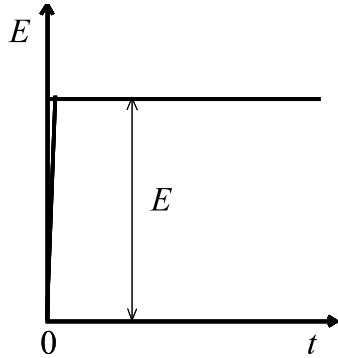
$$I = dQ / dt \quad (2.3.1.)$$

$$E = E_R + E_c = IR + \frac{Q}{C} = R \frac{dQ}{dt} + \frac{Q}{C} \quad (2.3.4.)$$

$$-\int_0^Q \frac{dQ}{Q - EC} = \int_0^t \frac{dt}{RC} \quad (2.3.5.)$$

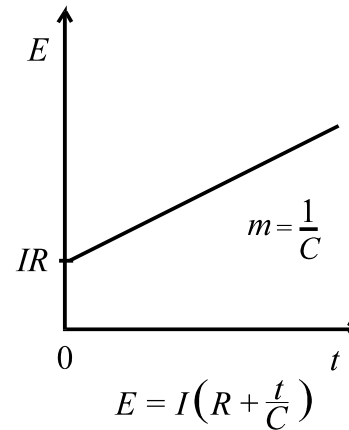
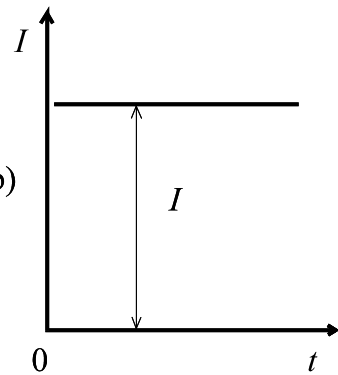
A megfelelő elektromos válaszfüggvények

a)



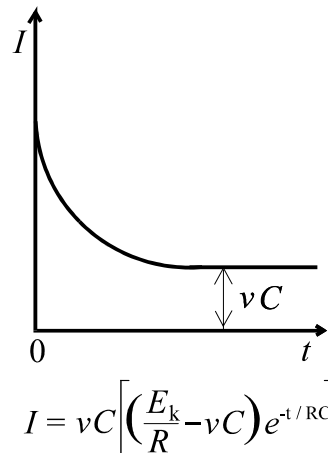
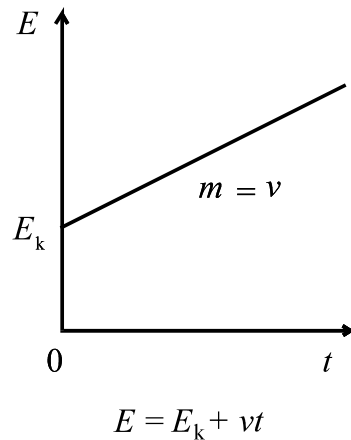
a) potenciálugrás ($t = 0, Q = 0$),

b)



b) áramugrás

c)



c) v állandó sebességű potenciálváltoztatás
esetén egy sorosan kapcsolt R ellenállásból
és C kapacitásból álló áramkör esetén.
(Az m a meredekséget jelöli.)

2.3.1. A kapacitív áram; a) Potenciálugrás

$$\ln \frac{Q - EC}{-EC} = \frac{t}{RC} \quad (2.3.6.)$$

$$Q = EC(1 - e^{-\frac{t}{RC}}) \quad (2.3.7.)$$

$$I = \mathrm{d}Q / \mathrm{d}t = (E / R)e^{-t/RC} \quad (2.3.8.)$$

2.3.1. A kapacitív áram; b) Áramugrás

Ha az RC kört I állandó árammal töltjük, és figyelembe véve, hogy $Q = \int I \, dt$ E - ra írhatjuk, hogy

$$E = I R + \frac{I}{C} \int_0^t dt \quad (2.3.9.)$$

ekkor

$$E = I \left(R + t / C \right) \quad (2.3.10.)$$

2.3.1. A kapacitív áram

c) A v állandó sebességű potenciálváltoztatás (polarizáció) esete

$$E = E_k + vt \quad (2.3.11.)$$

$$E = E_R + E_c = IR + Q/C \quad (2.3.12.)$$

$$E_k + vt = R(dQ/dt) + Q/C \quad (2.3.13.)$$

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{1}{R} \left(E_k + vt - \frac{Q}{C} \right) = Z \quad (2.3.14.)$$

$$-Q = ZRC - EC - vCt \quad (2.3.15.)$$

$$\frac{dQ}{dt} = -RC \frac{dZ}{dt} + vC = Z \quad (2.3.16.)$$

2.3.1. A kapacitív áram

c) A v állandó sebességű potenciálváltoztatás (polarizáció) esete

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{-Z + vC}{RC} \quad (2.3.17.)$$

$$-\ln(Z - vC) = (t / RC) + \ln K \quad (2.3.18.)$$

$$\frac{E}{R} + \frac{v}{R}t - \frac{Q}{RC} - vC = K e^{-\frac{t}{RC}} \quad (2.3.19.)$$

$$\text{ha } t = 0 \text{ - nál } Q = 0, \text{ akkor } K = \frac{E}{R} - vC \quad (2.3.20.)$$

$$Q = RC \left[\frac{E}{R} + \frac{v}{R}t - vC - \left(\frac{E}{R} - vC \right) e^{-\frac{t}{RC}} \right] \quad (2.3.21.)$$

$$\frac{dQ}{dt} = I = vC + \left(\frac{E}{R} - vC \right) e^{-\frac{t}{RC}} \quad (2.3.22.)$$

A kapacitív (töltési) áram

Potenciálugrás(kronoamperometria)

$$I_c = (E/R_s) \exp(-t/R_s C_d)$$

Áramugrás (kronopotenciometria)

$$E = I_c(R_s + t/C_d)$$

Lineáris (ciklusos) voltammetria

$$I_c = \nu C_d + [(E/R_s) - \nu C_d] \exp(-t/R_s C_d)$$

A Frumkin effektus.

Az elektrokémiai kettős réteg hatása

$$j_c = -nFk_s c_o^* \exp\left[-\frac{z_o F(\Phi_2 - \Phi^s)}{RT}\right] \exp\left[-\frac{\alpha_c nF(\Phi^M - \Phi^s)}{RT}\right]$$

Frederick Gardner Cottrell

10 January 1877, Oakland, California – 16 November 1948, Berkeley,
California, USA



Chronoamperometry

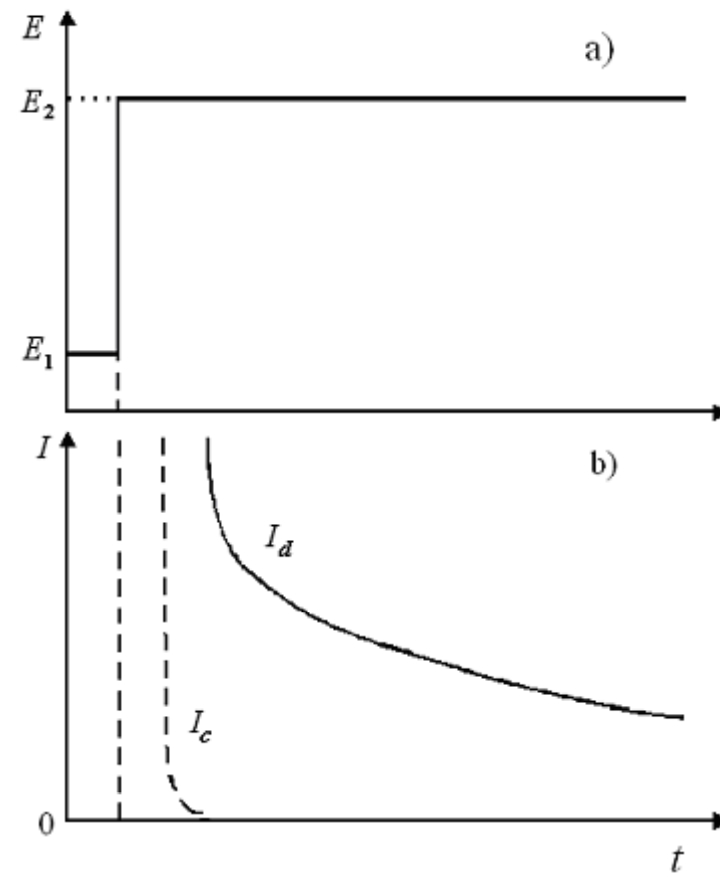
Potential is stepped into the region of limiting current, i.e., $c(0, t) = 0$, at $t > 0$:

$$I_L(t) = nFAD^{1/2} c^* (\pi t)^{-1/2}$$

Cottrell equation

$$I_C = \frac{E}{R_S} \exp[-t / R_S C_d]$$

C_d , capacitance of the electrode,
 R_S , ohmic (solution) resistance



Kronoamperometria

Cottrell - egyenlet

$$I_L(t) = nFAD^{1/2}c^*(\pi t)^{-1/2}$$

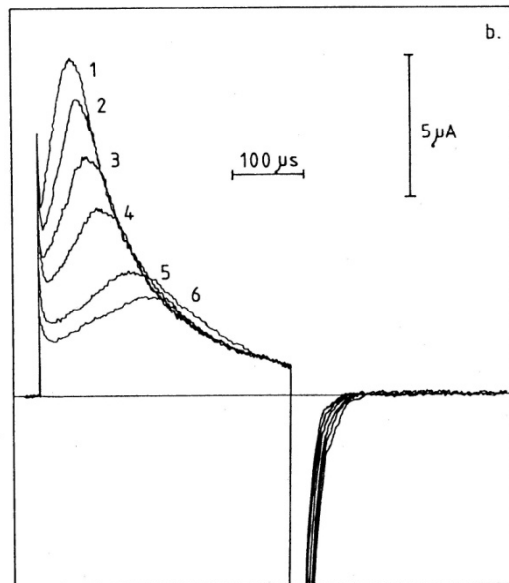
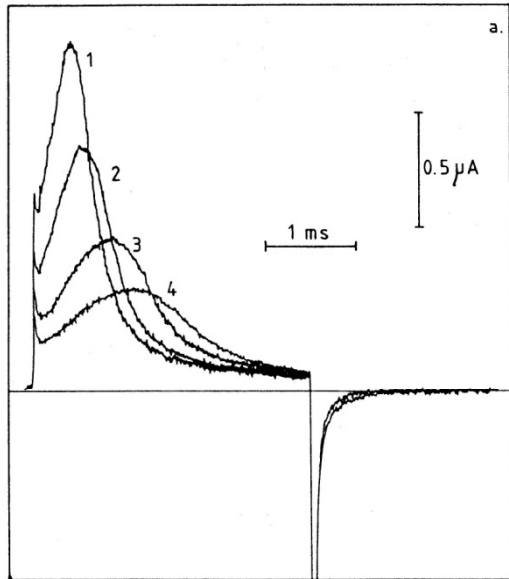
$$\partial c(x, t)/\partial x = c^*(\pi Dt)^{-1/2} \exp(-x^2/\pi Dt)$$

$$[\partial c(x, t)/\partial x]_{x=0} = c^*(\pi Dt)^{-1/2}$$

$$I(t) = nFAD^{1/2}c^*(\pi t)^{-1/2} \{1 + (D_o/D_R)^{1/2} \exp[nf(E - E_c^*)]\}$$

Mikroelektrod (r_o – a mikroelektrod sugara)

$$I(t) = nFADc^* [(\pi Dt)^{-1/2} + r_o^{-1}]$$



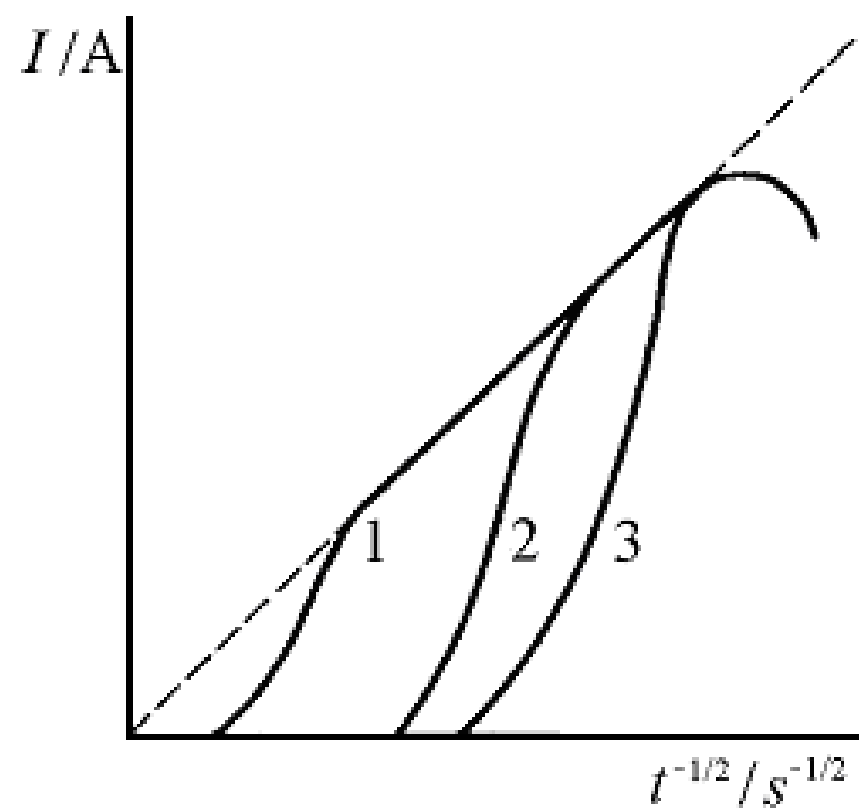
Phase formation
Polyaniline deposition

Chronoamperometry

$$I(t) = nFAD_{\text{R}}^{1/2}c^* (\pi t)^{-1/2} \left\{ 1 + (D_{\text{O}} / D_{\text{R}})^{1/2} \exp\left[(nF / RT)(E - E^{0'})\right] \right\}^{-1}$$

Surface layer

$$I(t) = \frac{nFAD^{1/2}c^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp\left(-\frac{m^2 L^2}{Dt}\right) \right]$$

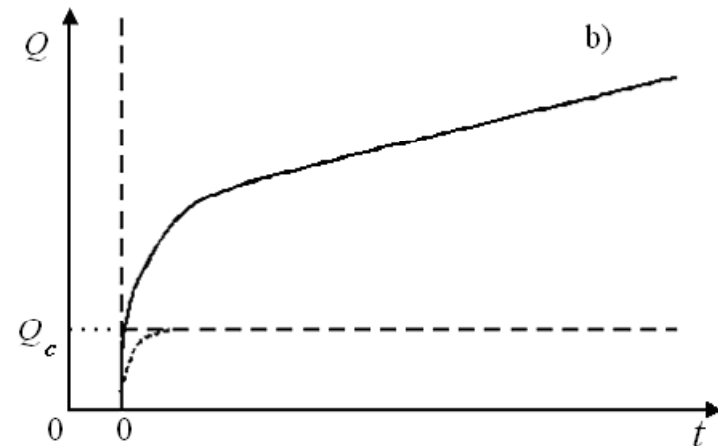
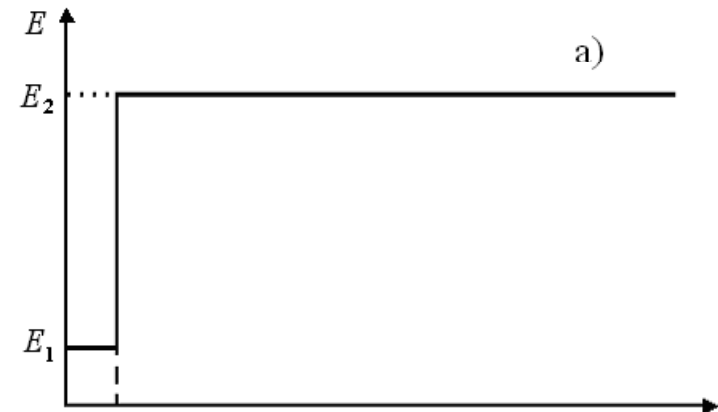


Chronocoulometry

The time integral of the Cottrell equation

$$Q_{\text{diff}}(t) = \int_0^t n F A D_{\text{R}}^{1/2} c_{\text{R}}^* \pi^{1/2} \mathrm{d} t = 2 \pi F A D_{\text{R}}^{1/2} c_{\text{R}}^* \pi^{-1/2} t^{1/2}$$

$$Q_{\text{c}} = EC_{\text{d}} \left(1 - e^{-t / R_{\text{s}} C_{\text{d}}} \right)$$

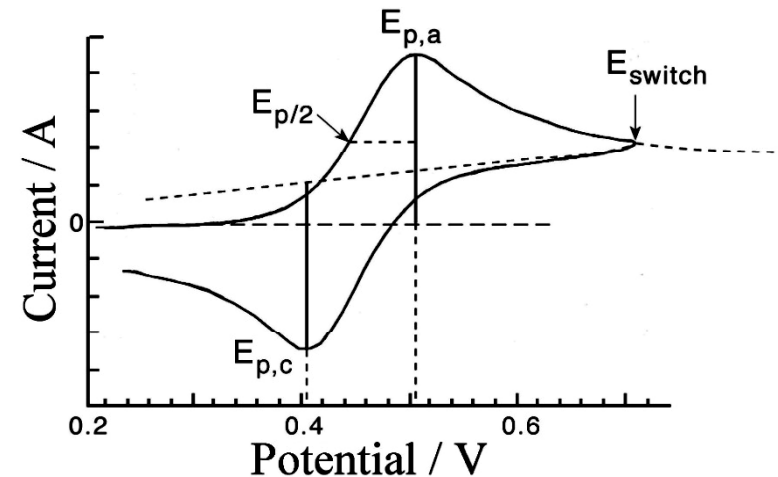


Cyclic voltammetry

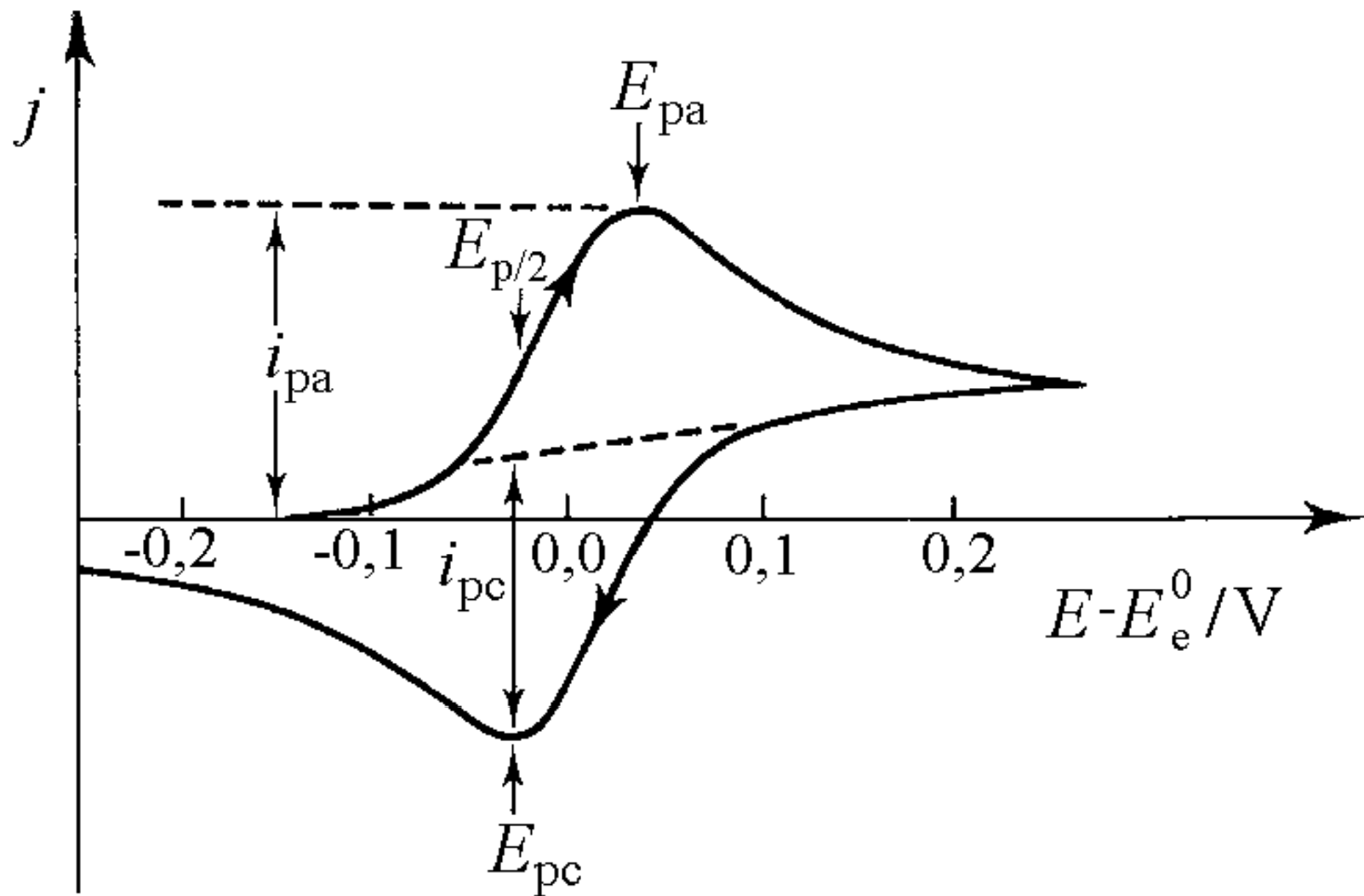
Measurement of the current response of an electrode to a linearly increasing and decreasing potential perturbation.

$$I_p = 0.446nFAc\sqrt{\frac{nFvD}{RT}}$$

$$I_c = vC_d [1 - \exp(-t / R_s C_d)]$$



I_p , peak current, n , the number of electrons transferred per molecule diffusing to the electrode surface, F , the Faraday constant, A , the electrode area, c , the concentration of the electroactive species in solution, R , the gas constant, T , the absolute temperature, v , the scan rate, D , the diffusion coefficient.



Egy reverzibilis redoxrendszer ciklikus voltammogramja inert (Pt) elektródon;
 az oldat eredetileg csak a redukált formát (R) tartalmazta; a reakció egy
 elektron átlépésével játszódik le

Randles –Sevcik - egyenlet

$$I_p = 2,78 \times 10^5 n^{3/2} A D_i^{1/2} c_i^* \nu^{1/2}$$

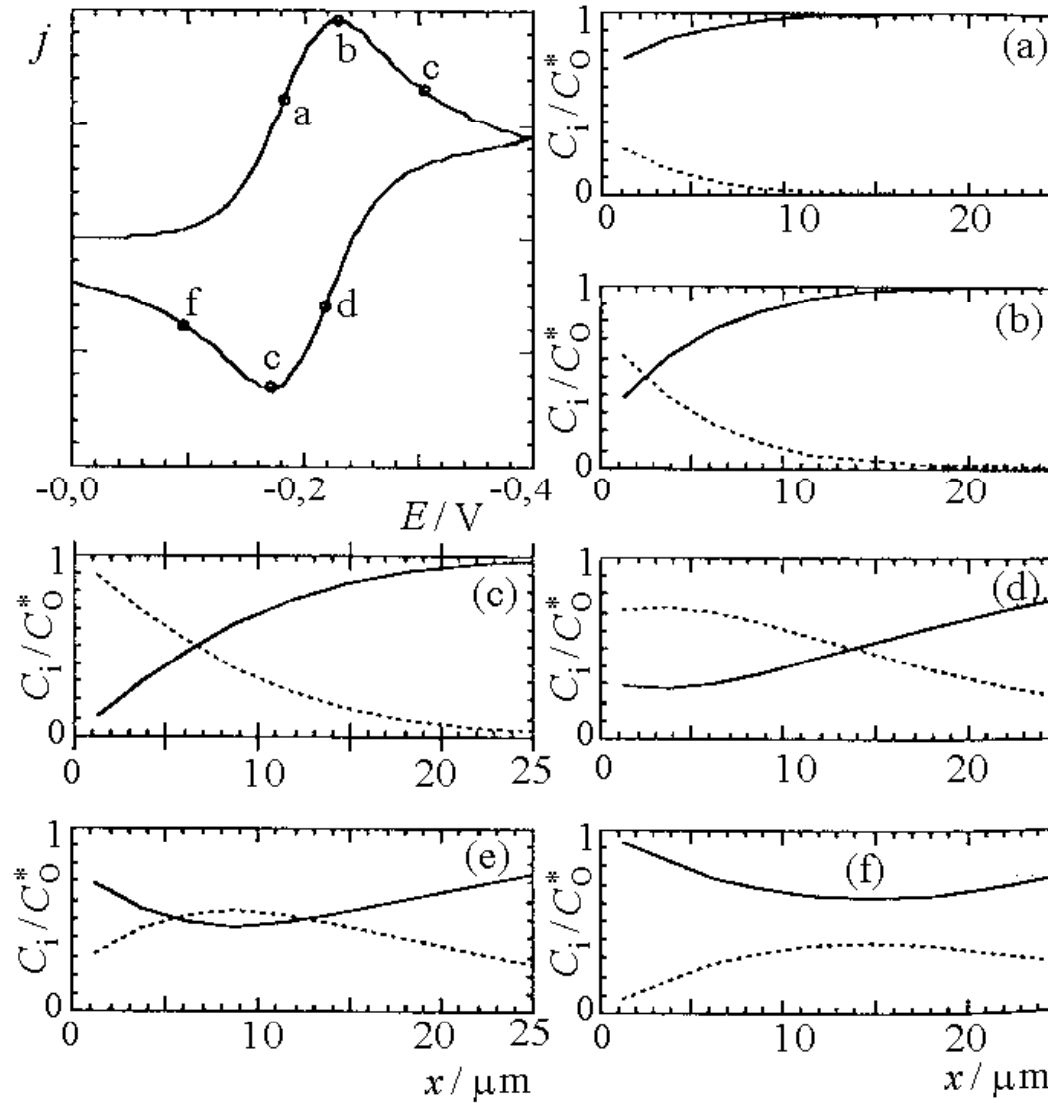
ahol A az elektród felülete (cm^2), D_i ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) és c_i^* (mol cm^{-3}) az elektrokémiai reakcióban résztvevő részecske diffúziós együtthatója, illetve koncentrációja, míg ν (V s^{-1}) a polarizációsebesség. Az állandó értéke 25°C -ra vonatkozik, és az áramot amperben kapjuk meg.

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 57 / n \text{ (mV)}$$

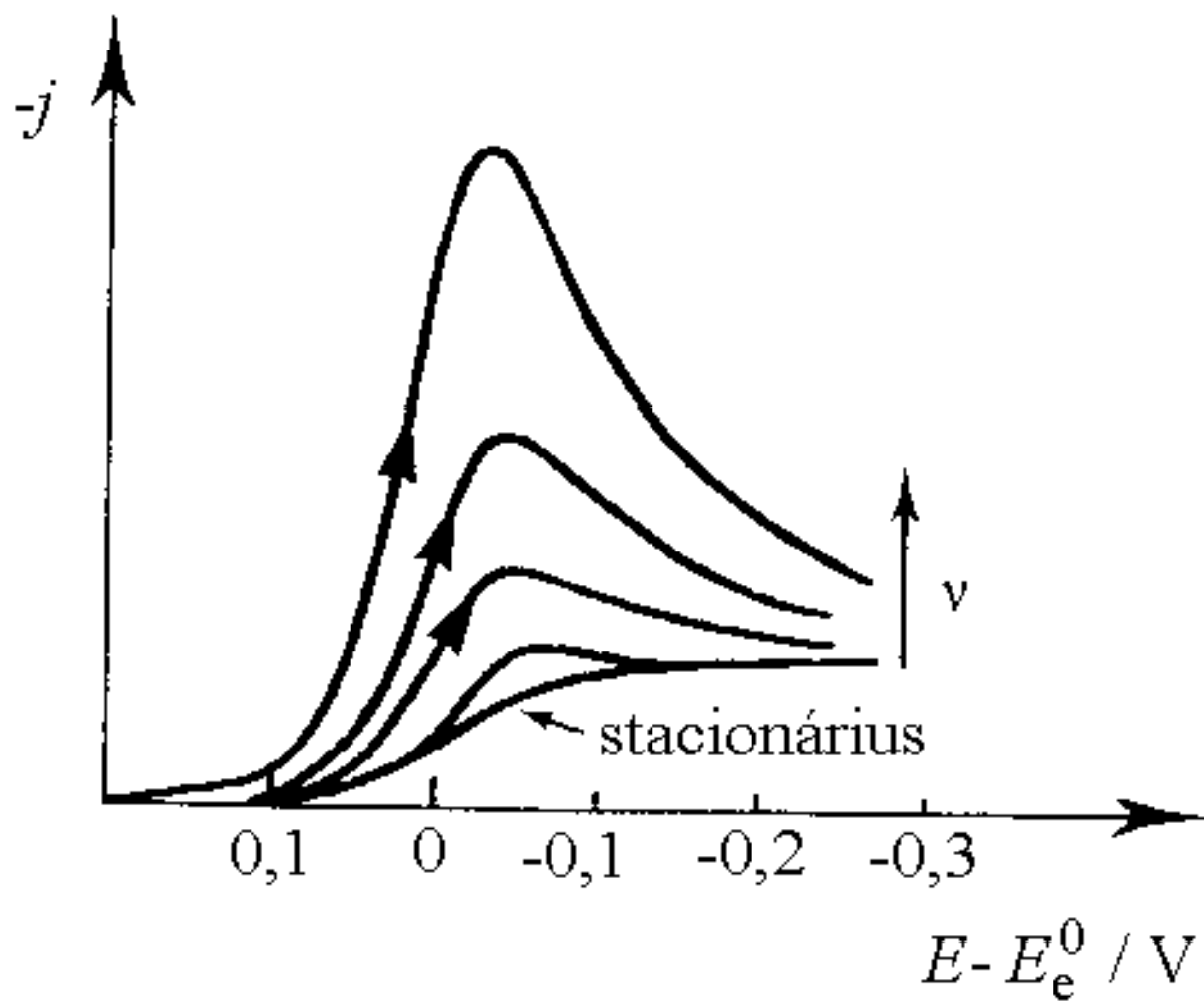
$$I_{pa} / I_{pc} = 1$$

$$I_p = (2,99 \times 10^5) n (\alpha_c n_c)^{1/2} A D_o^{1/2} c_o^* \nu^{1/2}$$

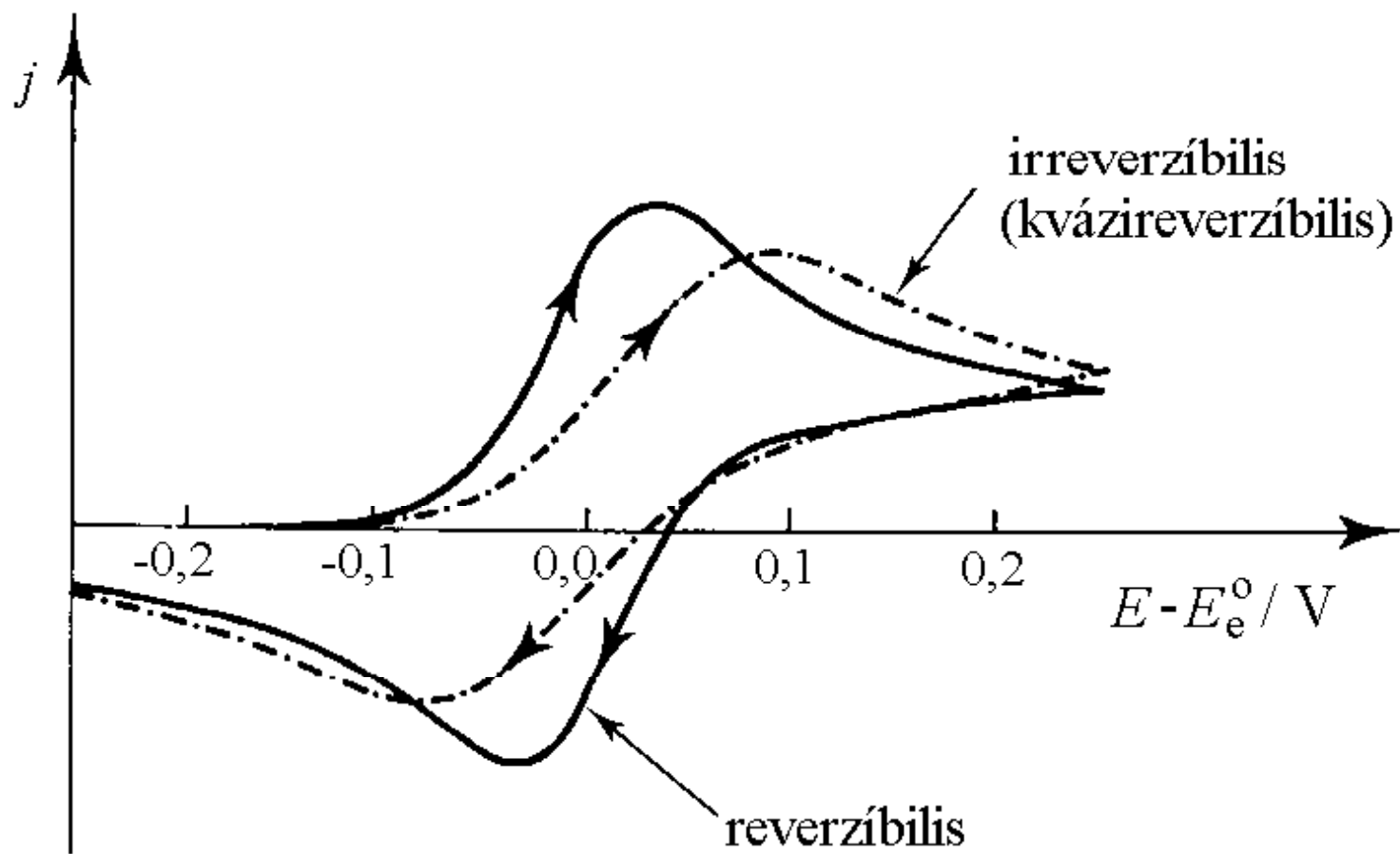
$$E_p = E^o - (RT / \alpha_c n_c F) \left[0,78 + \ln(D_o^{1/2} / k_s) + \ln(\alpha_c n_c F \nu / RT)^{1/2} \right]$$



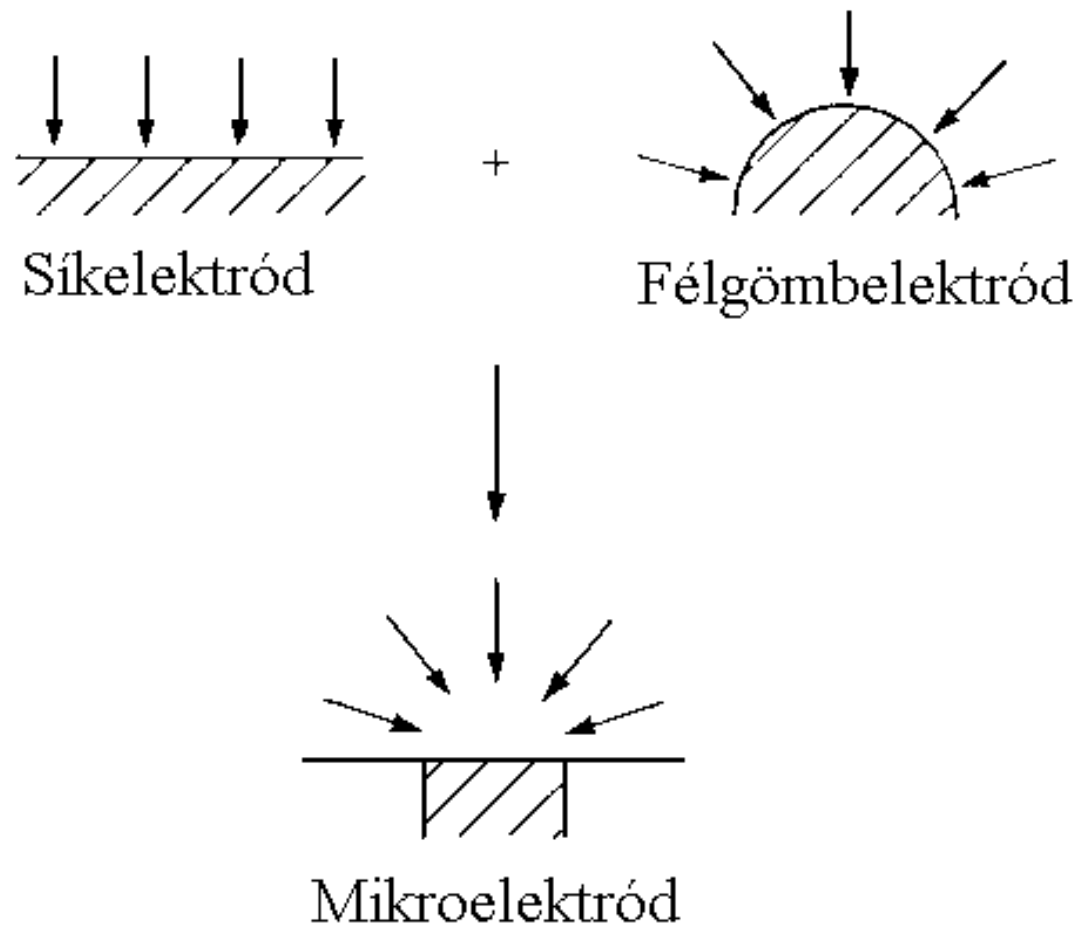
Egy reverzibilis rendszer ciklikus voltammogramja és az oxidált alak (folytonos vonal), valamint a redukált alak (szaggatott vonal) koncentrációprofilja, ha eredetileg csak az oxidált forma (O) volt jelen az oldatban; a koncentrációprofilok számításához használt adatok: $D_o = D_R = 5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ és $\nu = 1 \text{ V s}^{-1}$



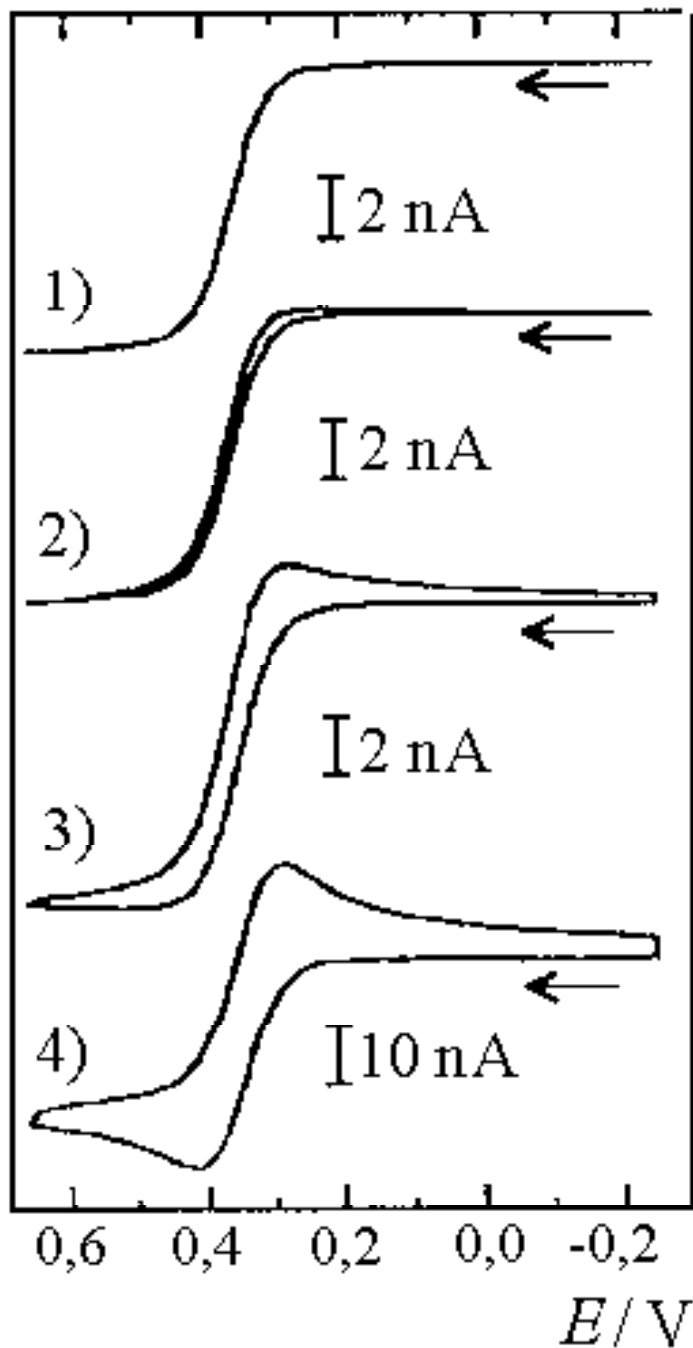
A ciklikus voltammogram katódos félciklusa a polarizációsebesség (v) függvényében, illetve a kevert oldatban felvett stacionárius voltammogram



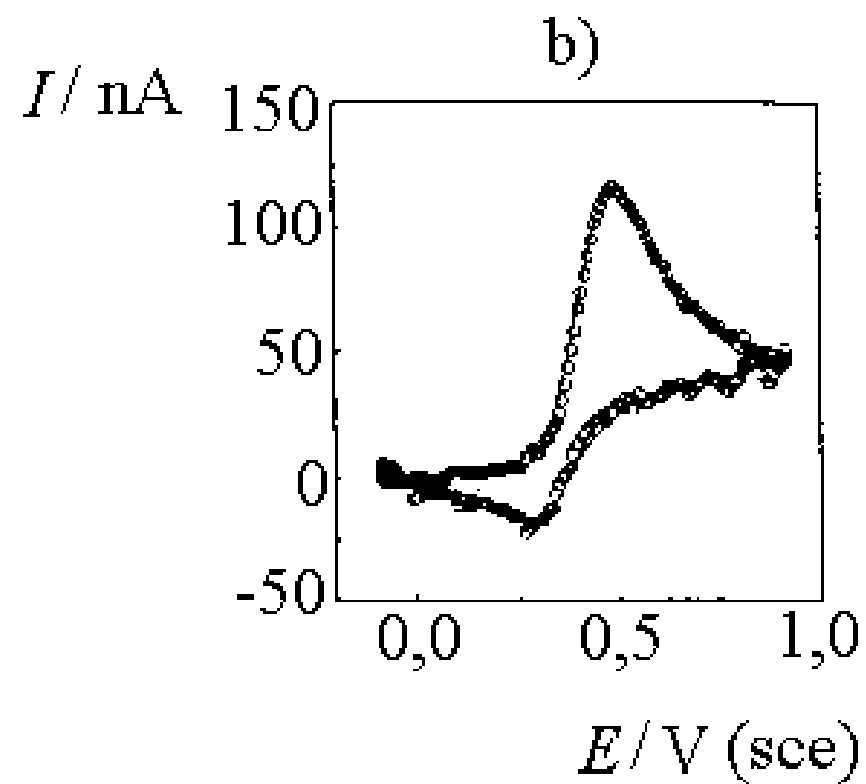
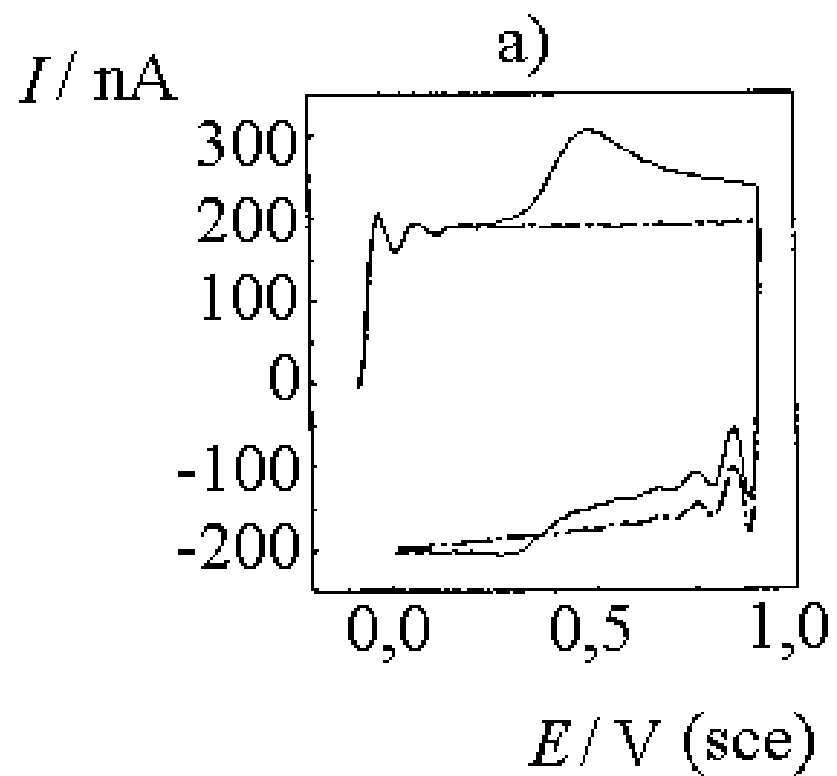
Egy irreverzibilis vagy kvázireverzibilis viselkedésű redoxirendszer ciklikus voltammogramja inert Pt-elektrodon



A diffúziós viszonyok szemléltetése sík- , félgömb- és mikroelektrod esetén



Mikroelektrodon ($r_0 = 6 \mu\text{m}$) különböző polarizációsebességek ($\nu = 1$) 0,01; 2) 0,1; 3) 1,0 és 4) 10 V s^{-1}) mellett kapott ciklikus voltammogramok egy konkrét rendszer esetén;
 reakció: ferrocén \rightleftharpoons ferricinium + e^- ;
 oldószer: acetonitril; elektród: platina.
 (J. Heinze és M. Störzbach (1986))

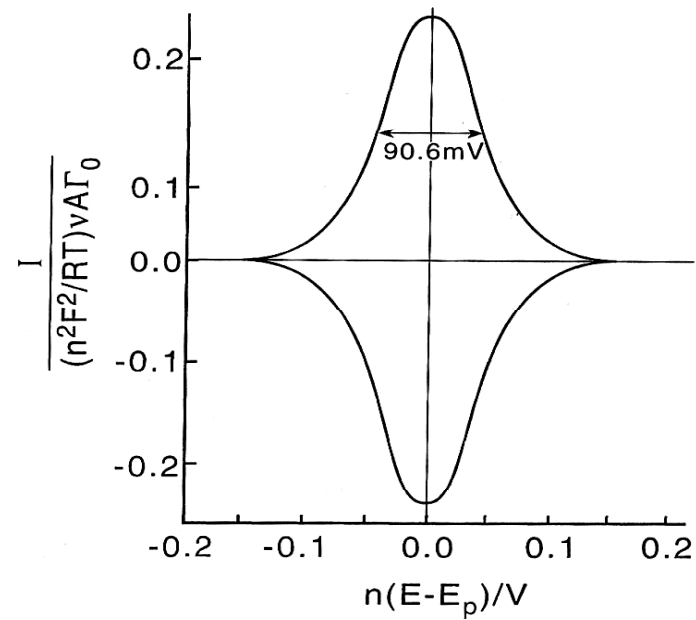


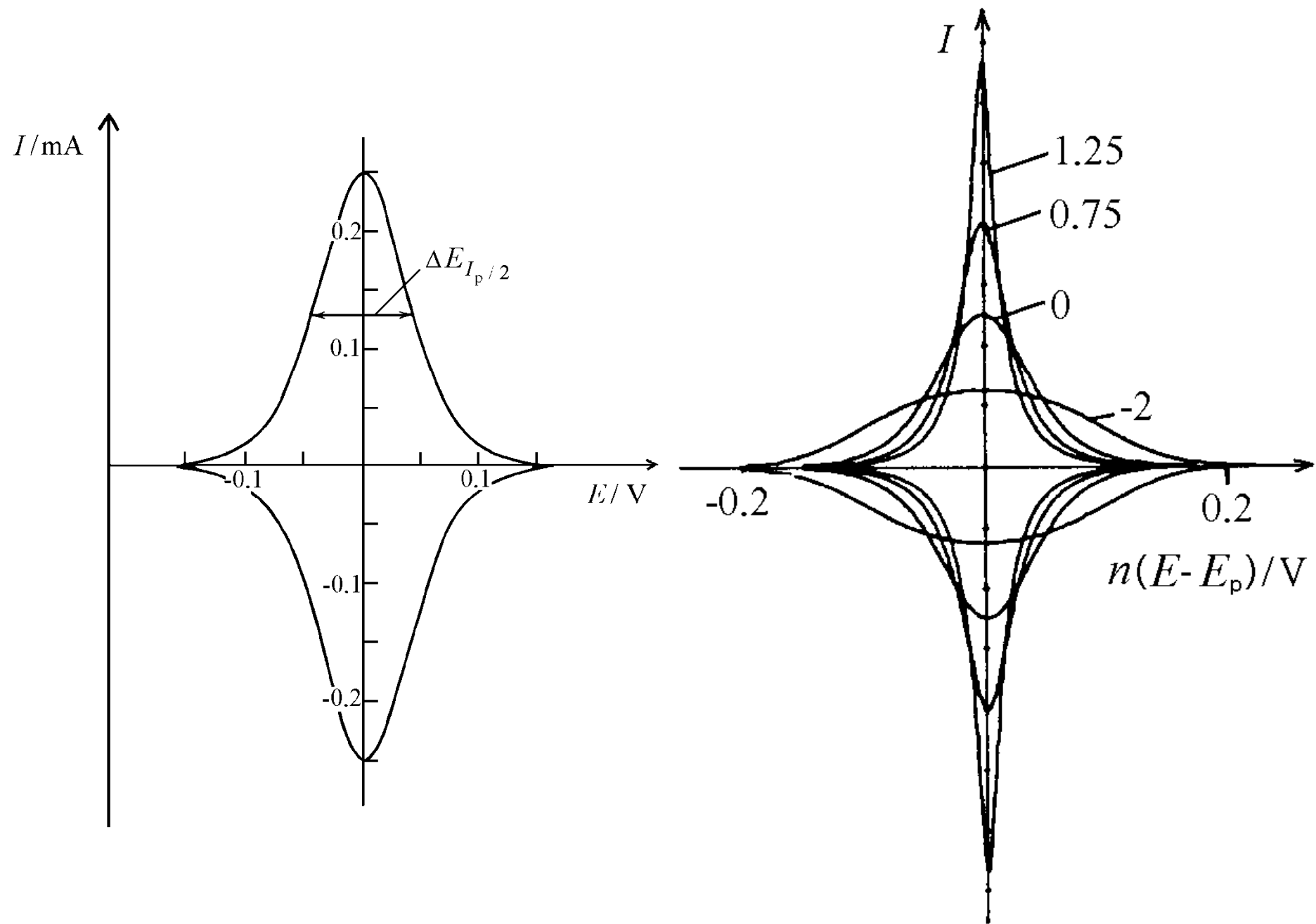
Nagy polarizációsebességű ($\nu = 207000 \text{ V s}^{-1}$) ciklikus voltammetria

Cyclic voltammetry

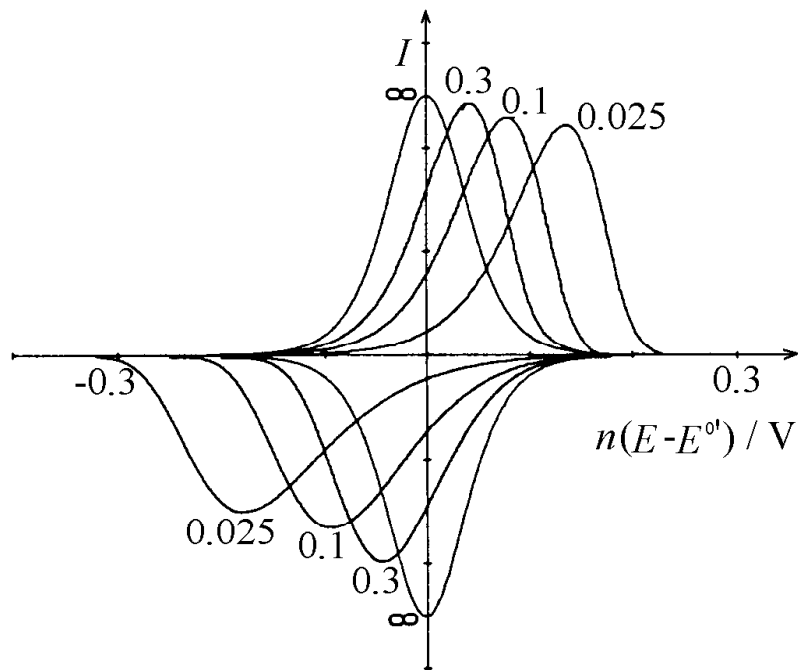
Surface wave

$$I_p = \frac{n^2 F^2}{4 R T} v A \Gamma$$

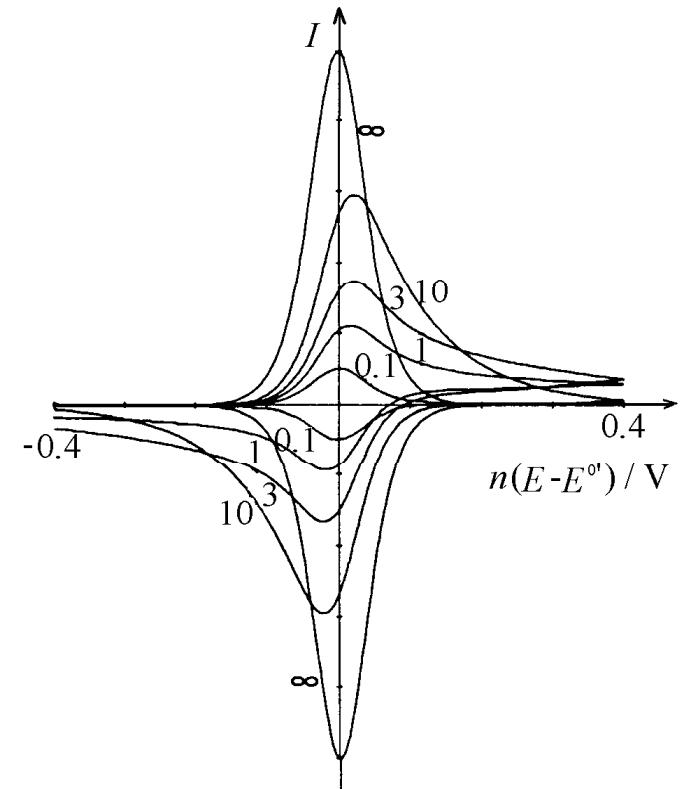




Interactions between the adsorbed entities



Effect of slow charge transfer



Effect of slow charge transport