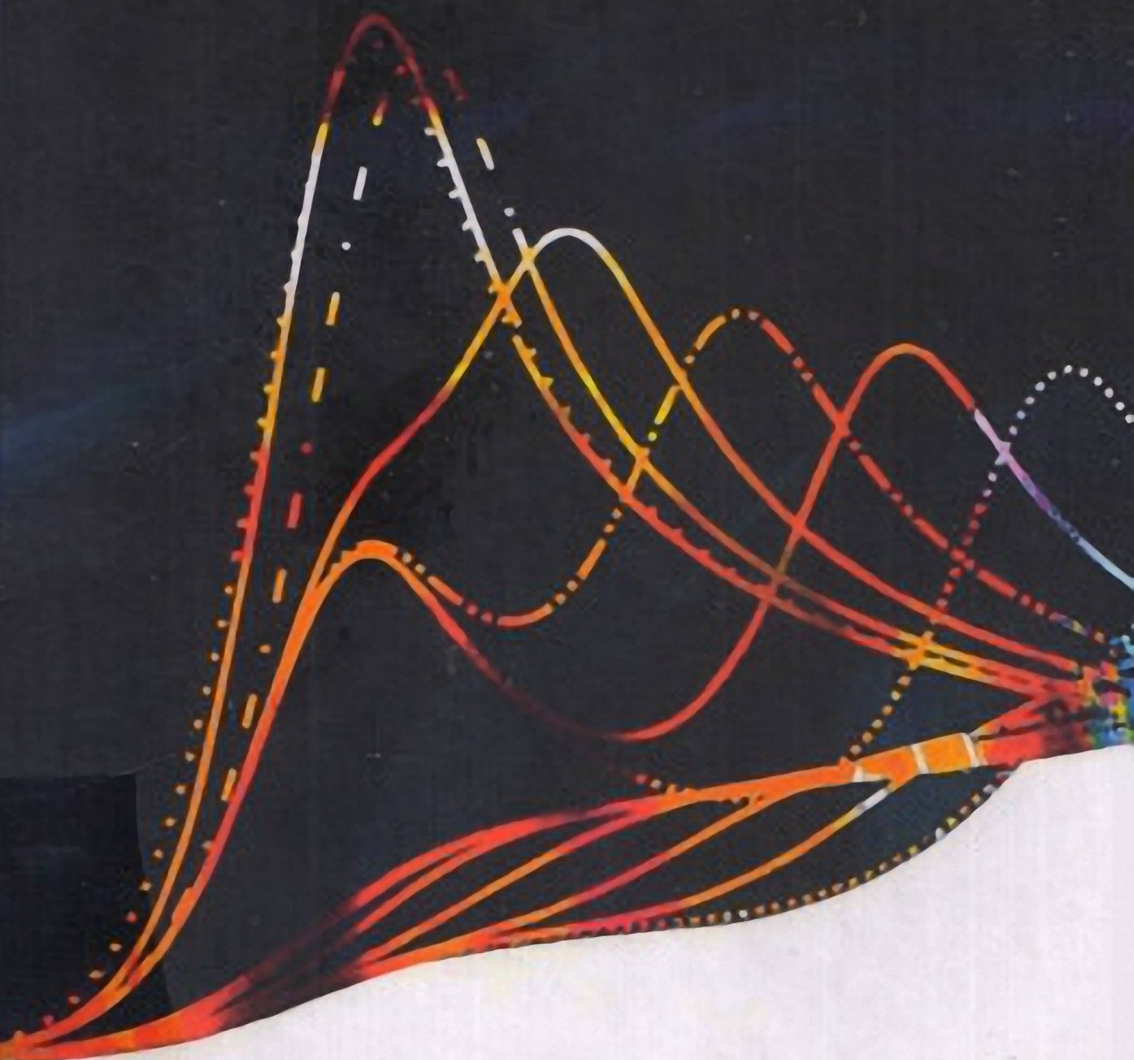


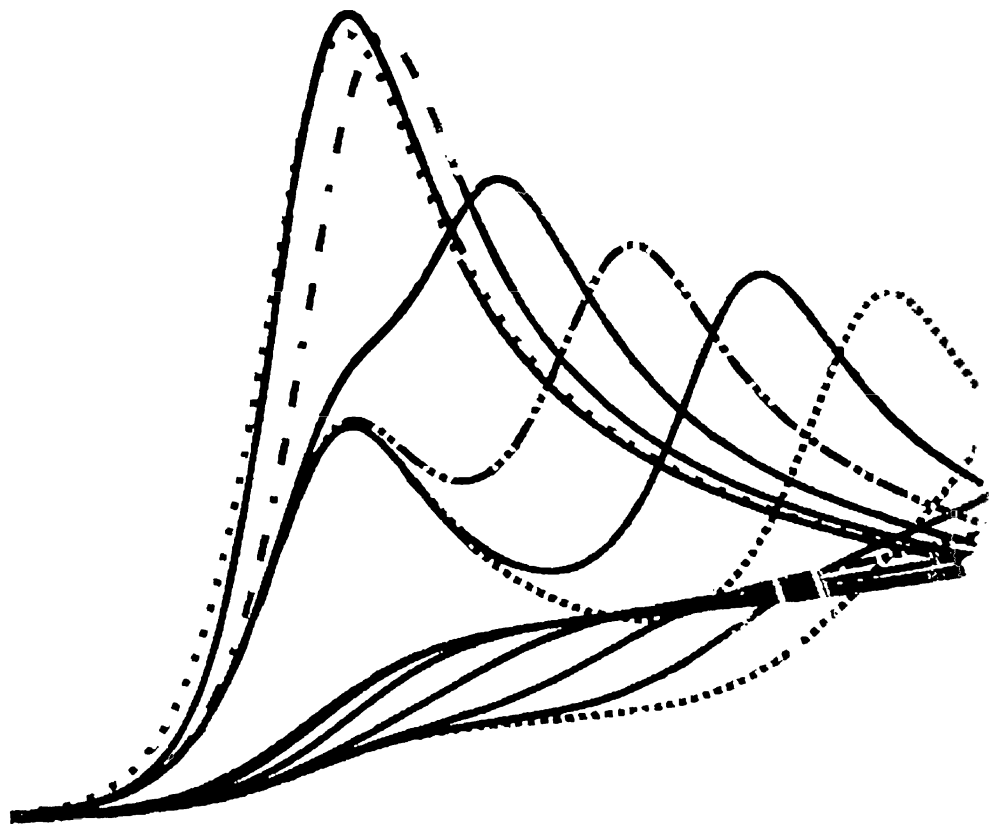
ПОСТИГАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЮ



РИЧАРД Г. КОМПТОН | КРЭЙГ Е. БЭНКС

UNDERSTANDING VOLTAMMETRY

2nd Edition



RICHARD G COMPTON

University of Oxford, UK

CRAIG E BANKS

Manchester Metropolitan University, UK

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Ричард Г. Комптон

Крэйг Е. Бэнкс

ПОСТИГАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЮ

Перевод 2-го издания

Перевод с английского
к.х.н. Э.А. Захаровой
и А.С. Кабакаева

Под редакцией
д.х.н. С.В. Романенко

2-е издание, переработанное

**Издательство
Томского политехнического университета
2016**

УДК 544.6
ББК 24.5
К63

Комптон Р.Г.

К63 Постигаая вольтамперометрию / Р.Г. Комптон, К.Е. Бэнкс ; пер. с англ. – 2-е изд., перераб. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2016. – 503 с.

ISBN 978-5-4387-0649-6

UNDERSTANDING VOLTAMMETRY (2nd edition)
Copyright © 2011 by Imperial College Press

All rights reserved. This book, or parts thereof, may not be reproduced in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording or any information storage and retrieval system now known or to be invented, without written permission from the Publisher.

Вольтамперометрия (ВА) – быстро развивающийся раздел электрохимии, нашёл широкое применение в анализе следовых количеств неорганических и органических веществ. Однако ВА является также мощным методом изучения физико-химических процессов, происходящих в растворе, на электроде и границе раздела электрод–раствор. Раскрытию этих возможностей на современном уровне путем углубленного понимания ВА и посвящена эта книга.

Книга предназначена для студентов старших курсов, магистрантов, аспирантов, преподавателей вузов и научных работников, занимающихся электрохимией и электроанализом, а также использующих вольтамперометрию в своих исследованиях.

**УДК 544.6
ББК 24.5**

ISBN 978-5-4387-0649-6

© Richard G. Compton,
Craig E. Banks, 2011
© Перевод на русский язык.
ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2015

Содержание

Предисловие к английскому изданию.....	7
Предисловие автора к русскому переводу.....	8
Предисловие к русскому переводу.....	9
Глава 1. Равновесная электрохимия и уравнение Нернста	13
Глава 2. Электродная кинетика.....	53
Глава 3. Диффузия.....	101
Глава 4. Циклическая вольтамперометрия на макроэлектродах	135
Глава 5. Вольтамперометрия на микроэлектродах.....	195
Глава 6. Вольтамперометрия на гетерогенных поверхностях	241
Глава 7. Циклическая вольтамперометрия: сопряженные гомогенные химические реакции и адсорбция.....	289
Глава 8. Электроды в гидродинамических условиях.....	355
Глава 9. Применение вольтамперометрии в электроанализе.....	421
Глава 10. Вольтамперометрия в растворах с низкой концентрацией фонового электролита: миграция и другие эффекты.....	447
Глава 11. Вольтамперометрия с наноразмерными электродами	483
Приложение.....	507
Предметный указатель	513

ПРЕДИСЛОВИЕ К АНГЛИЙСКОМУ ИЗДАНИЮ

Эта книга не является ни научной монографией, ни справочником. Скорее, эта книга задумана для тех, кто хочет понимать и наверняка проводить вольтамперометрические эксперименты. Широко известны возможности электрохимических измерений в отношении изучения термодинамики, кинетики, а также в (количественном) анализе. Значение электрохимии продолжает расти, в то время как все больше ученых находят связи между «мирами» молекул, нано-, микро- и макрочастиц. Однако электрохимия может быть непредсказуемой для новичка, даже имеющего большой багаж знаний по физике и химии, особенно при попытке проводить количественные измерения. Соответственно, некоторые значимые эксперименты никогда не проводятся, тогда как литература, к сожалению, полна описаний попыток проведения некорректно поставленных экспериментов.

Цель нашей книги — предоставить читателю большой и самодостаточный объем знаний по проектированию эксперимента, по объяснению и расшифровке различных типов вольтамперограмм (получаемых в различных видах вольтамперометрии: циклической, импульсной, на микроэлектродах, гидродинамической и т.д.). Предполагается, что читатель знает физическую химию, однако почти не знаком ни с электрохимией в целом, ни с вольтамперометрией в частности. Мы стремимся создать у читателя понимание и знание особенностей проведения реальных экспериментов. Мы надеемся, что вы разделите нашу увлеченность изучаемым предметом.

Р. Комптон, К. Бэнкс, октябрь 2006

Второе издание этой книги содержит две новые главы и несколько дополнительных разделов, а также исправления к первому изданию. Мы благодарим всех, кто прислал позитивные комментарии к подходу, использованному в этой книге, и в особенности тем, кто поддержал нас при улучшении и расширении книги.

Р. Комптон, К. Бэнкс, июнь 2010

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К РУССКОМУ ПЕРЕВОДУ

Первое издание «Understanding Voltammetry» было опубликовано на английском языке в 2007 году, второе — в 2011-м. Книга входит в число бестселлеров издательства Imperial College Press. Она получила широкое признание и множество положительных отзывов. Учитывая широкое влияние и богатую историю русской электрохимии и электроанализа, особенно приятно видеть, что книга переведена на русский язык. Переводчики приложили огромные усилия для соблюдения точности и научной достоверности перевода; я надеюсь, что это найдет отражение в успехе и популярности переводного издания. С благодарностью за проделанную работу,

Р. Комптон, февраль 2015

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ПЕРЕВОДУ

«Чем больше читаете, не размышляя, тем более уверяетесь, что много знаете, а чем более размышляете, читая, тем яснее видите, что знаете еще очень мало».

Вольтер

Книга «Understanding Voltammetry», которую держит читатель, написана известным ученым — профессором Оксфордского университета Р. Г. Комптоном и его учеником — К.Е. Бэнксом. Она является первой в серии с аналогичным названием “Understanding Voltammetry”: в 2012 году вышел задачник “Understanding Voltammetry: problems and solutions” и “Voltammetry — Simulation of Electrode Processes” в 2014 году. Серия книг обобщает опыт преподавания и научных исследований в области электрохимии под руководством профессора Комптона. Переведенная на русский язык первая книга предназначена для студентов старших курсов, магистрантов и аспирантов химических факультетов вузов, а также преподавателей вузов и научных работников, занимающихся электрохимией и электроанализом.

Вольтамперометрия (ВА) — быстро развивающийся раздел электрохимии, уже нашёл широкое применение в анализе следовых количеств неорганических и органических веществ. Однако ВА является также мощным методом изучения физико-химических процессов, происходящих в растворе, на электроде и границе раздела электрод-раствор. Раскрытию этих возможностей на современном уровне путем углубленного понимания ВА и посвящена эта книга. Название Understanding Voltammetry можно перевести как понимание, постижение, а также изучение ВА, постигая, вдумываясь, вчитываясь, разбираясь, углубляясь, размышляя.

Жанр этой книги необычен: это не учебник и не монография (хотя имеются характерные черты обоих) — это скорее обстоятельные глубокие размышления, вдохновенные доклады или пленарные лекции, которые проф. Комптон читает на научных конференциях по всему миру. Следить за изложением авторов — не перегруженным математическими выкладками, наблюдать, как меняется характер электрохимических процессов, представленных в схемах, моделях, натурном виде, необычайно интересно! Наградой внимательному читателю станет

понимание экспериментальных вольтамперограмм и сути электрохимических процессов.

Отметим наиболее характерные черты этой книги:

- В ней представлены самые современные тенденции ВА — переход от макроэлектродов к микроэлектродам и ансамблям, а также от ртутных электродов к твердым и от стационарных электродов к гидродинамическим; особенности наноэлектрохимии при использовании наночастиц, вплоть до «другой химии частиц».
- Демонстрируется эффективность применения современных методов исследования при выяснении механизма электродных процессов: моделирование электродных процессов — профили концентраций у поверхности электродов, изменение вида циклических вольтамперных кривых в зависимости от различных экспериментальных параметров, исследование поверхности электрода с помощью электрохимической и атомно-силовой микроскопии; применение ультразвука для увеличения массопереноса и очистки поверхности; применение гидродинамической ВА; ультрабыстрые скорости изменения потенциала, ультрамалые электроды и др.
- В ряде глав (5–9) рассмотрены и обобщены оригинальные работы лаборатории Комптона, рассеянные в сотнях статей, что облегчает читателю понимание новых подходов, тенденций и явлений.
- Методически умело рассматриваются сложные для понимания вопросы, например, понятие обратимых и необратимых в электрохимическом смысле процессов, зависящих от соотношения скоростей диффузии и кинетики, показана роль скорости изменения потенциала в выявлении лимитирующей стадии. Изложение материала строгое, но доступное, оно оживляется многочисленными примерами, биографиями ученых, историями открытий. Демонстрируемые реакции — нетривиальные, с использованием новейших данных из оригинальных статей, вплоть до ВА единичных молекул (!), что возбуждает интерес читателя. К каждой главе приводится достаточное количество ссылок на оригинальную или фундаментальную литературу.

Инициатива издания книги и спонсорская поддержка осуществлялась фирмой ООО «НПП «Томьаналит», Томск (<http://tomanalyt.ru/>, зам. директора д.х.н. Г.Н. Носкова). Фирма производит электрохимическое оборудование и электроды, используя научные идеи школы Р. Комптона. Перевод книги осуществлялся группой электрохимиков

под руководством д.х.н. С.В. Романенко. Отдельные главы и разделы переводились С.В. Романенко, Е.В. Ларионовой, Л.Н. Лариной, Е.А. Чередник. Редколлегия чрезвычайно признательна профессору В.Г. Майрановскому (Берлин, Германия) за перевод разделов 2.12–2.17. Общий перевод и редактирование осуществлен к.х.н. Э.А. Захаровой и А.С. Кабакаевым. Научное редактирование д.х.н. С.В. Романенко. Оригинал-макет и иллюстрации подготовили Е.С. Невский, Д.М. Карачаков, А.С. Кабакаев. Корректуру осуществляла Л.А. Соснина. Мы признательны всем, кто помогал нам в этом нелегком труде. Редколлегия выражает сердечную благодарность профессорам Х.З. Брайниной, Г.К. Будникову, С.С. Ермакову, А.А. Карякину, Н.А. Колпаковой за критические замечания при просмотре отдельных глав первого варианта перевода книги.

В процессе работы мы чувствовали живой интерес и дружескую поддержку со стороны профессора Комптона, терпеливо отвечавшего на многочисленные вопросы и дававшего необходимые пояснения. Выход этой книги совпадает с его 60-летним юбилеем, и коллектив, подготовивший это издание, посвящает этому событию свой труд.

Мы надеемся, что перевод этого мирового бестселлера будет с интересом встречен читателями, а прочтение его с углубленным вниманием и использованием новых идей повысит уровень российских научных исследований в области вольтамперометрии.

Редколлегия будет признательна за замечания и другие отзывы к изданию, которые можно присылать по адресу uvbook@tpu.ru.

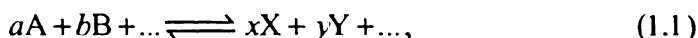
С.В. Романенко, Э.А. Захарова, А.С. Кабакаев

ГЛАВА 1. РАВНОВЕСНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ И УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА

В данной главе представлены фундаментальные термодинамические подходы к пониманию электрохимических процессов.

1.1. Химическое равновесие

Равновесная термодинамика предсказывает направление химического процесса, но не ее скорость. Рассмотрим химическую реакцию



где реагенты A, B, ... и продукты X, Y, ... , могут быть твердыми, жидкими или газообразными веществами. Термодинамика утверждает, что энергия Гиббса системы, G_{sys} , становится минимальной, когда система приходит в состояние равновесия, как показано на рис. 1.1.

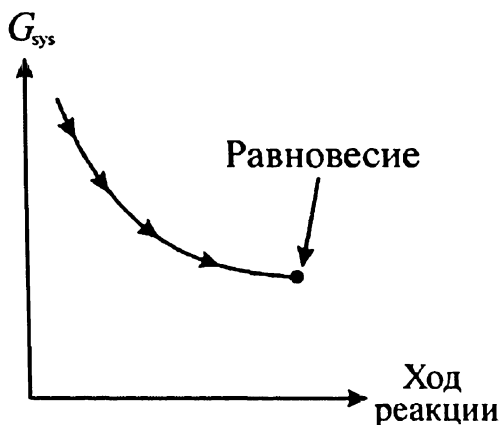


Рис. 1.1

Математически, в состоянии равновесия, в условиях постоянной температуры и давления этот минимум записывается как

$$dG_{\text{sys}} = 0. \quad (1.2)$$

Рассмотрим изменение энергии Гиббса, произошедшее в результате реакции dn молей веществ в реакции (1.1), протекающей слева направо:

$$\begin{aligned} dG &= \{ \text{Выигрыш в энергии Гиббса продуктов} \} + \\ &+ \{ \text{Потери энергии Гиббса реагентов} \} \\ &= \{ x\mu_X dn + y\mu_Y dn + \dots \} - \{ a\mu_A dn + b\mu_B dn + \dots \} = \\ &= \{ x\mu_X + y\mu_Y + \dots - a\mu_A - b\mu_B \} dn, \end{aligned} \quad (1.3)$$

где

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T, n_i \neq n_j} \quad (1.4)$$

это химический потенциал j -го вещества (где $j = A, B, \dots, X, Y, \dots$); T — абсолютная температура (K); n_i — число молей i -го вещества (где $i = A, B, \dots, X, Y, \dots$)¹. Следовательно, для равновесия можно записать

$$a\mu_A + b\mu_B + \dots = x\mu_X + y\mu_Y + \dots, \quad (1.5)$$

так что в условиях постоянной температуры и давления сумма химических потенциалов реагентов (взвешенных по их стехиометрическим коэффициентам a, b, \dots, x, y, \dots) равна таковой сумме для продуктов реакции. Если бы это было не так, то энергия Гиббса системы не была бы минимальной, так как она могла бы быть дополнительно снижена дальнейшим более полным превращением реагентов в продукты или наоборот.

Для идеального газа,

$$\mu_j = \mu_j^\circ + RT \ln \left(\frac{P_j}{P^\circ} \right), \quad (1.6)$$

где μ_j° — стандартный химический потенциал вещества j , R — универсальная газовая постоянная ($8.314 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$), P_j — давление j -го газа и P° — стандартное давление, равное 1 атм или 101325 Па,

¹ Прим. ред. Следует отметить, что в выражении (1.3) за n (без индекса) обозначена химическая переменная, обычно (в соответствии с рекомендациями ИЮПАК) обозначаемая как ξ .

приближенно¹ 10^5 Н м^{-2} . Отсюда следует, что μ_j° — это энергия Гиббса одного моля j -го вещества, когда оно имеет давление $1.01325 \times 10^5 \text{ Н м}^{-2}$. Из уравнений (1.5) и (1.6) следует, что в равновесии

$$x\mu_X^\circ + y\mu_Y^\circ + \dots - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ = -xRT \ln \frac{P_X}{P^\circ} - yRT \ln \frac{P_Y}{P^\circ} + \dots + \\ + aRT \ln \frac{P_A}{P^\circ} + bRT \ln \frac{P_B}{P^\circ} \quad (1.7)$$

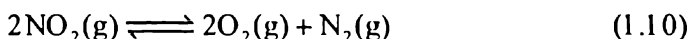
так, что

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p, \quad (1.8)$$

где $\Delta G^\circ = x\mu_X^\circ + y\mu_Y^\circ + \dots - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ \dots$ — это стандартное изменение энергии Гиббса реакции и где

$$K_p = \frac{\left(\frac{P_X}{P^\circ}\right)^x \left(\frac{P_Y}{P^\circ}\right)^y \dots}{\left(\frac{P_A}{P^\circ}\right)^a \left(\frac{P_B}{P^\circ}\right)^b \dots} \quad (1.9)$$

является константой при определенной температуре, так как химический потенциал μ_j зависит только от температуры (в отличие от случая, когда газы являются неидеальными; в этом случае K_p может зависеть от давления). Таким образом, для реакции в газовой фазе



константа равновесия записывается в виде

$$K_p = \frac{\left(\frac{P_{\text{NO}_2}}{P^\circ}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ}\right)^2 \left(\frac{P_{\text{N}_2}}{P^\circ}\right)}. \quad (1.11)$$

Заметим, что если некоторые из реагентов и/или продуктов реакции (1.10) находятся в растворе, то их химические потенциалы записываются как

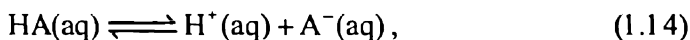
¹ Прим. ред. Отметим, что в настоящее время в соответствии с рекомендациями ИЮПАК стандартное давление принимается равным 10^5 Па , хотя прежнее значение (1 атм) до сих пор часто встречается в литературе.

$$\mu_j = \mu_j^\circ + RT \ln \frac{[j]}{[]^\circ}, \quad (1.12)$$

где $[j]$ — равновесная концентрация вещества j , $[]^\circ$ — это стандартная концентрация, принимаемая равной одному молю на кубический дециметр (1 М). В применении к уравнению реакции (1.1) это ведет к обобщенному выражению константы равновесия

$$K_c = \frac{\left(\frac{[X]}{[]^\circ}\right)^x \left(\frac{[Y]}{[]^\circ}\right)^y}{\left(\frac{[A]}{[]^\circ}\right)^a \left(\frac{[B]}{[]^\circ}\right)^b}. \quad (1.13)$$

Отсюда следует, что для равновесия



где HA — это, например, карбоновая кислота и A^- — карбоксильный анион, константа равновесия K_c записывается через концентрации:

$$K_c = \frac{\left(\frac{[\text{H}^+]}{[]^\circ}\right) \left(\frac{[\text{A}^-]}{[]^\circ}\right)}{\left(\frac{[\text{HA}]}{[]^\circ}\right)}. \quad (1.15)$$

Обычно уравнения (1.11) и (1.1) записывают в более простой форме:

$$K_p = \frac{P_X^x P_Y^y \dots}{P_A^a P_B^b \dots} \quad \text{и} \quad K_c = \frac{[X]^x [Y]^y \dots}{[A]^a [B]^b \dots},$$

где подразумевается, что давление измеряется в единицах $1.01325 \times 10^5 \text{ Н м}^{-2}$ и концентрация в М (моль дм^{-3}).

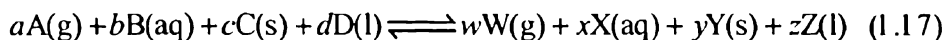
В случае если реагенты в реакции (1.1) являются чистыми твердыми веществами или чистыми жидкостями, то

$$\mu_j \approx \mu_j^\circ. \quad (1.16)$$

То есть химический потенциал с хорошим приближением равен их стандартным химическим потенциалам. Обратим внимание, что в отличие от газов или растворов молярная энергия Гиббса твердых веществ и жидкостей зависит только от температуры и давления, то

есть изменение количества вещества приводит к изменению общей энергии Гиббса, но не молярной энергии Гиббса.

Из уравнения (1.16) следует, что поскольку химические потенциалы чистых жидкостей и твердых тел не зависят от количества вещества, то и нет соответствующих членов в выражении для константы равновесия реакции, в которой они участвуют. Так, для общего случая равновесия

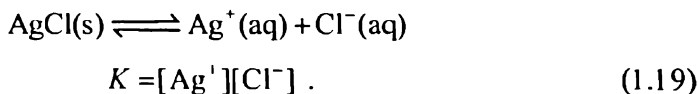


константа равновесия будет записываться в виде

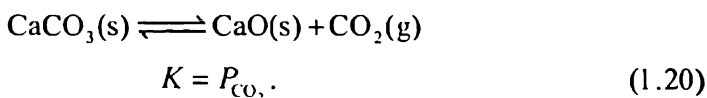
$$K = \frac{P_w^w [X]^x}{P_\lambda^d [B]^b}, \quad (1.18)$$

где подразумевается, что давление измеряется в единицах 10^5 Н м^{-2} и концентрация в моль дм^{-3} . Чистые твердые вещества С и Y и чистые жидкости D и Z не фигурируют в уравнении (1.18). Проиллюстрируем это на реальных примерах.

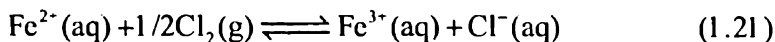
Первый пример. Для



Второй пример. Для



Наконец, для



константа записывается в виде

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Cl}^-]}{[\text{Fe}^{2+}]P_{\text{Cl}_2}^{1/2}}.$$

1.2. Электрохимическое равновесие: введение

В предыдущем разделе мы рассмотрели различные формы химического равновесия с участием газообразных, жидких, твердых веществ и растворов. Теперь мы обратимся к электрохимическому равновесию и, как классический пример, рассмотрим следующий процесс:



Такое равновесие может быть создано путем приготовления раствора, содержащего раствор калия гексацианоферрат(II), $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$, и калия гексацианоферрат(III), $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ в воде, а затем погрузить в него проволоку («электрод»), изготовленный из платины или другого инертного металла (рис. 1.2).

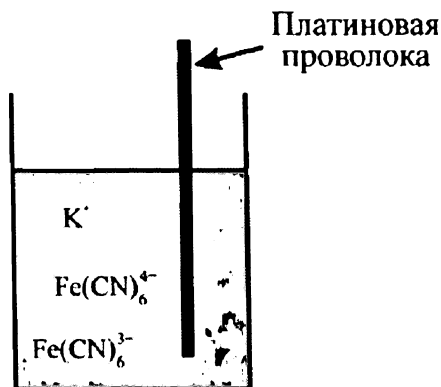


Рис. 1.2. Платиновая проволока, погруженная в водный раствор, содержащий ферроцианид и феррицианид калия

Равновесие в уравнении (1.22) устанавливается на поверхности электрода, в нем участвуют два растворенных аниона и электроны в металлическом электроде. Установление равновесия предполагает, что скорость, с которой ион Fe(CN)_6^{4-} отдает электроны металлической проволоке, или «электроду», в точности равна скорости, с которой электроны отдаются проволокой ионам Fe(CN)_6^{3-} , которые «восстанавливаются». Соответственно, говорят, что ионы Fe(CN)_6^{4-} , теряющие электроны, «окисляются». Такое динамическое равновесие, установившись однажды, далее не изменяется. Кроме того, суммарное число электронов, которые передаются в одну и другую сторону, ничтожно мало, так что изменение концентрации Fe(CN)_6^{4-} и Fe(CN)_6^{3-} невозможно заметить по сравнению с теми концентрациями, что были в растворе до погружения электрода.

Уравнение (1.22) имеет существенное отличие от химического равновесия, которое рассматривается в разделе 1.1. В частности, реакция включает перенос заряженных частиц (электронов) между фазами металла и раствора. В результате, когда достигается равновесие, вероятно, появится общий электрический заряд на каждой из этих двух фаз.

Если реакция (1.22) протекает для достижения равновесия справа налево, то по достижении равновесия электрод будет иметь избыточный отрицательный заряд, а раствор — положительный заряд равной величины. И наоборот, если для достижения равновесия необходимо образование $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, то есть реакция пойдет слева направо, то в равновесии электрод будет заряжен положительно, а раствор — отрицательно.

Независимо от положения равновесия реакции (1.22), нужно понимать, что, вероятно, будет существовать разделение зарядов между фазами электрода и раствора. Соответственно, будет и разность потенциалов (различные электрические потенциалы) между металлом и раствором. Другими словами, относительно фазы раствора на металлической проволоке установится *электродный потенциал*. (Электро)химическая реакция (1.22), являющаяся причиной установления электродного потенциала, для удобства называется *потенциалопределяющей реакцией*.

Другими примерами электрохимических процессов, приводящих к установлению потенциала на электроде в растворе являются следующие:

(а) Водородный электрод, показанный на рис. 1.3, который состоит из платинового электрода, покрытого платиновой чернью, погруженного в раствор соляной кислоты.

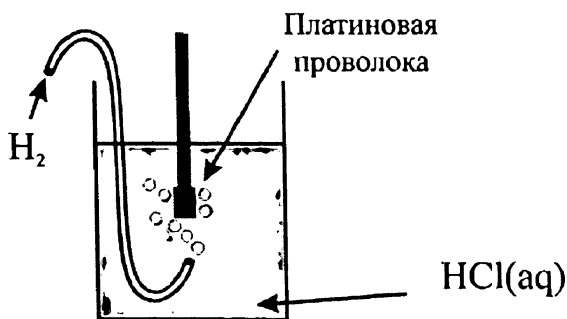
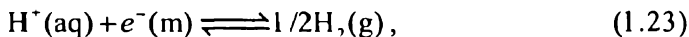


Рис. 1.3. Водородный электрод

Электрод из платиновой черни может быть изготовлен электроосаждением тонкого осадка платиновой черни на блестящую платиновую пластину, опущенную в раствор, содержащий растворимые соединения платины, обычно K_2PtCl_6 . Газообразный водород барботирует, омывая поверхность электрода, и устанавливается следующее потенциалопределяющее равновесие:



где (m) указывает, что источник электронов — это металл электрода.

(b) Хлоридсеребряный электрод состоит из серебряной проволоки, покрытой пористым слоем хлорида серебра. Последний почти не растворяется в воде и может быть образован на поверхности проволоки электроокислением проволоки в среде, содержащей хлорид-ионы, например, водный раствор хлористого калия. Покрытая осадком проволока затем погружается в свежий раствор KCl, как показано на рис. 1.4.

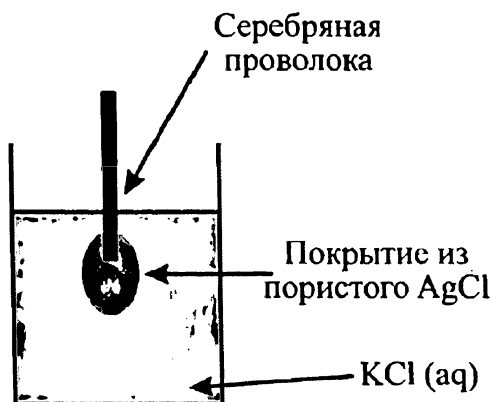
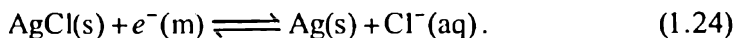


Рис. 1.4. Хлоридсеребряный электрод

На электроде быстро устанавливается потенциалопределяющее равновесие:



Равновесие устанавливается на границе серебро/хлорид серебра. Важно, чтобы слой хлорида серебра был пористым так, чтобы водный раствор, в который погружены электроды, проникал через слой осадка AgCl, чтобы установилось равновесие на границе трех фаз, а именно, металлического серебра, твердого хлористого серебра и водного раствора.

(c) Каломельный электрод изображен на рис. 1.5. Он включает в себя столбик жидкой ртути, контактирующий с нерастворимым хлоридом ртути (I) (известным как «каломель»). Оба вещества контактируют с водным раствором, содержащим хлорид-ионы, как правило, это раствор KCl.

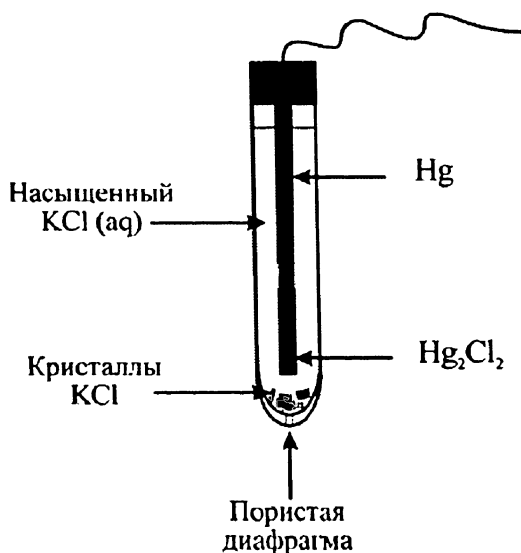
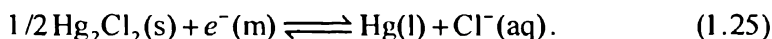
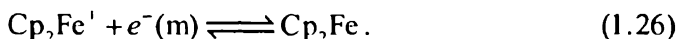


Рис. 1.5. Насыщенный каломельный электрод сравнения (SCE, saturated calomel electrode)

Потенциалоопределяющее равновесие устанавливается на границе трех фаз:



(d) Наконец, рассмотрим пример потенциалоопределяющего равновесия, которое устанавливается не в водном растворе, а в апротонном растворителе — ацетонитриле. Равновесие включает раствор в ацетонитриле молекул ферроцена Cp_2Fe и соль ферроцена (Cp_2Fe^+), например, гексафторфосфат ферроцена, $\text{Cp}_2\text{Fe}^+\text{PF}_6^-$:



На рис. 1.6 показана структура ферроцена, Cp_2Fe .

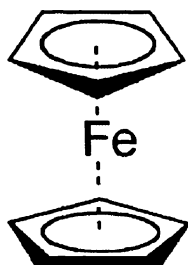
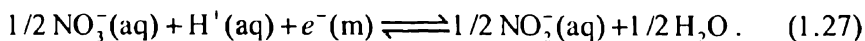


Рис. 1.6. Структура ферроцена

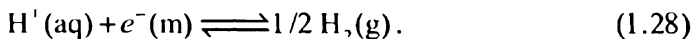
Во всех примерах, рассмотренных выше, между химическими веществами, участвующими в потенциалопределяющем равновесии, быстро устанавливается динамическое равновесие. Причем между раствором и металлической проволокой происходит распределение зарядов; на проволоке устанавливается электродный потенциал.

Теперь рассмотрим еще один пример, в котором платиновая проволока погружена в раствор, содержащий нитрат (NO_3^-) и нитрит (NO_2^-) анионы. На первый взгляд, очень заманчиво предположить, что устанавливается следующее потенциалопределяющее равновесие:



Тем не менее скорость переноса электрона как в прямом (восстановление), так и в обратном (окисление) направлениях настолько мала, что равновесие не устанавливается. Соответственно, нет разделения зарядов на границе раствор–металл, и электродный потенциал не устанавливается.

Как видно из приведенных примеров, для установления электродного потенциала существенно, чтобы электронный перенос между частицами в растворе и фазой электрода протекал с большой скоростью. В отсутствие так называемой «быстрой электродной кинетики» не устанавливается какого-то определенного потенциала, а при попытках измерить потенциал электрода будет обнаруживаться плавающая переменная величина, отражающая невозможность установления электродного потенциала. Пример водородного электрода, обсуждавшийся выше, хорошо иллюстрирует важность быстрой электродной кинетики. Мы уже отмечали, что электроды изготовлены из платинированной платины, а не блестящего металла. Это различие является причиной наличия быстрой электродной кинетики. В частности, назначением тонкого слоя платиновой черни является формирование каталитических центров, которые обеспечивают *быстрое* установление потенциалопределяющего равновесия



В отсутствие этого катализа на блестящем платиновом электроде электродная кинетика замедлена и не может гарантировать установление искомого электродного потенциала. На рис. 1.7 показан эффект платиновой черни, а именно, снижение энергии активации реакции и, следовательно, ускорение реакции (1.28). Катализатор связывает промежуточные атомы H^\cdot , снижая энергию переходного состояния.

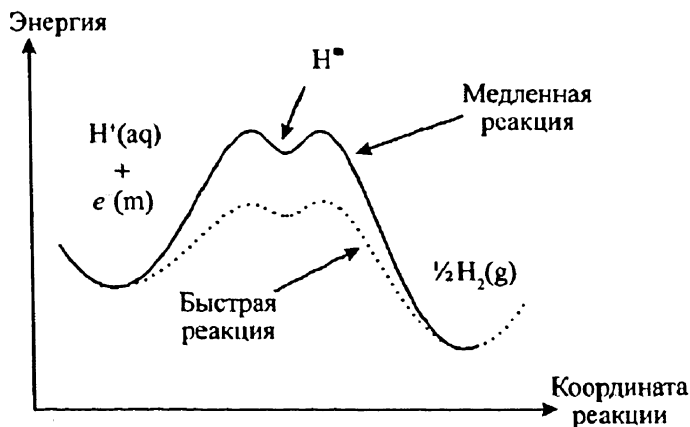
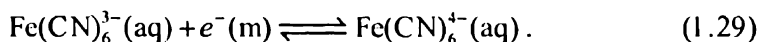


Рис. 1.7. Влияние платиновой черни на равновесие H^+/H_2 . Барьер реакции снижается в присутствии платиновой черни (пунктирная линия)

1.3. Электрохимическое равновесие: перенос электрона на границе раствор–электрод

Идея о том, что на границе раздела раствор–электрод возникают электродные потенциалы, может быть рассмотрена с точки зрения энергетических уровней частиц, участвующих в потенциалопределяющем равновесии. Вернемся к рассмотрению классического примера:

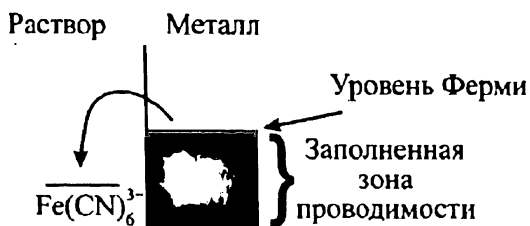


Соответствующие энергетические уровни показаны на рис. 1.8.

Электронная структура металлов состоит из проводящих «зон», в которых электроны могут свободно перемещаться по металлу, связывая таким образом катионы металла. Энергетические уровни в этих связях образуют непрерывный континуум уровней, которые заполнены до максимальной энергии, известной как уровень Ферми. В отличие от этого, уровни энергии электрона, связанные с ионами $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{aq})$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{aq})$, в фазе раствора являются дискретными и соответствуют незаполненной молекулярной орбитали в ионе $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, который принимает электрон с образованием $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Заметим что, хотя это и не показано на рис. 1.8, принятие электрона ионом $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ изменяет сольватацию иона таким образом, что энергия электронов становится различна в двух комплексах даже на одной и той же молекулярной

орбитали. На рис. 1.8 показано, что перед переносом электрона уровень Ферми был выше, чем вакантная орбиталь в ионе $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

До электронного переноса



После электронного переноса

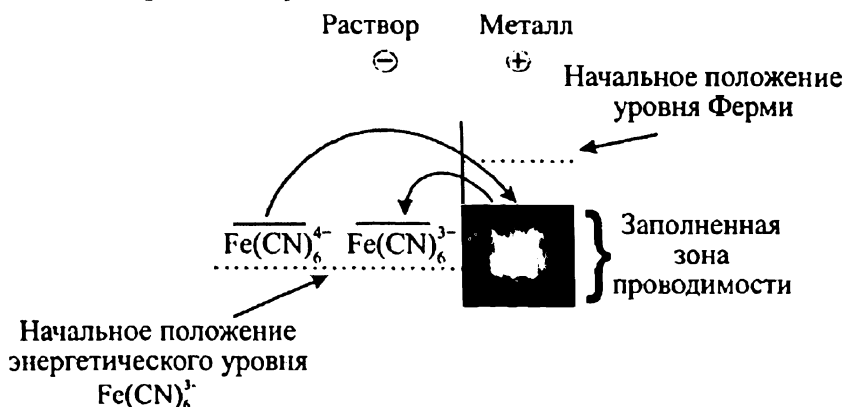


Рис. 1.8. Энергия электронов в ионах раствора и в металле

Следовательно, для электронов энергетически выгодно покинуть уровень Ферми и присоединиться к частицам $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, превращая их в ионы $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Эта разница энергий является движущей силой переноса электронов, что обсуждалось в предыдущем разделе. После завершения этого электронного перехода на металле электрода должен появиться положительный заряд, а в фазе раствора — соответствующий отрицательный заряд. Соответственно, поскольку энергетическая шкала на рис. 1.8 отражает энергию электронов, то энергия электронов в металле должна повышаться, а уровень Ферми постепенно снижаться, как показано на рис. 1.8. В свою очередь, появление отрицательного заряда в растворе должно поднимать энергетические уровни (электронов) в ионах раствора. В конечном счете, наступает такой момент, когда уровень Ферми находится в пределах между энергетическими уровнями двух ионов, так что скорость, с которой электроны покидают электрод и восстанавливают ионы $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, в точности совпадает со скоростью, с которой электроны переходят в металл из ионов

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, которые окисляются. Как мы отмечали ранее, этот момент соответствует динамическому равновесию и, как только оно достигнуто, накопления заряда не происходит. Однако в момент равновесия существует разделение зарядов между электродом и раствором, и это является причиной установления электродного потенциала на металле.

1.4. Электрохимическое равновесие: уравнение Нернста

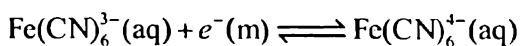
Мы видели в разделе 1.1, что химическое равновесие контролируется химическим потенциалом реагентов и продуктов. В случае электрохимического равновесия, как в реакции (1.29), положение равновесия представляет собой баланс между химическими энергиями (количественно выражаемые через химические потенциалы) и электрическими энергиями. Причина этого заключается в том, что электрохимическое равновесие включает перенос заряженной частицы — электрона — между двумя фазами, раствором и электродом, которые могут иметь различные электрические потенциалы. Соответственно, электрическая энергия электронов одной фазы отличается от другой.

Чтобы учесть химические и электрические энергии, мы введем электрохимический потенциал $\bar{\mu}_j$ частиц j

$$\bar{\mu}_j = \mu_j + Z_j F \phi, \quad (1.30)$$

где Z_j — заряд частицы j , F — постоянная Фарадея, равная заряду одного моля электронов (96485 кулон) и ϕ — потенциал конкретной фазы — электрода или раствора, в которой находятся частицы j . Электрохимический потенциал частиц j таким образом, состоит из двух членов. Первый — это химический потенциал μ_j . Второй член, $Z_j F \phi$, описывает электрическую энергию частиц j . Последнее слагаемое является зарядом Z_j , помноженным на потенциал ϕ и константу F , дает электрическую энергию моля вещества, точно так же, как химический потенциал — это энергия Гиббса из расчета *на моль*.

Уравнение (1.30) позволяет анализировать электрохимическое равновесие, понимая что при постоянной температуре и давлении установится баланс (равенство) между электрохимическими потенциалами реагентов и продуктов. Возвращаясь к примеру, который мы рассматриваем в этой главе,



заметим, что это означает, что при равновесии

$$\bar{\mu}_{\text{Fe(III)}} + \bar{\mu}_{e^-} = \bar{\mu}_{\text{Fe(II)}},$$

где Fe(III) обозначает Fe(CN)_6^{3-} , Fe(II) — Fe(CN)_6^{4-} . Применяя уравнение (1.30), получаем:

$$(\mu_{\text{Fe(III)}} + 3F\phi_s) + (\mu_{e^-} - F\phi_m) = (\mu_{\text{Fe(II)}} + 2F\phi_s),$$

где ϕ_m и ϕ_s относятся к электрическому потенциалу металла электрода и раствору соответственно. Преобразуя, получаем

$$F(\phi_m - \phi_s) = \mu_{\text{Fe(III)}} + \mu_{e^-} - \mu_{\text{Fe(II)}},$$

но

$$\mu_{\text{Fe(III)}} = \mu_{\text{Fe(III)}}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{[\text{Fe(CN)}_6^{3-}]}{[]^{\circ}} \right),$$

$$\mu_{\text{Fe(II)}} = \mu_{\text{Fe(II)}}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{[\text{Fe(CN)}_6^{4-}]}{[]^{\circ}} \right)$$

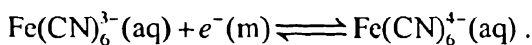
и, следовательно,

$$\phi_m - \phi_s = \frac{\Delta\mu^{\circ}}{F} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{Fe(CN)}_6^{3-}]}{[\text{Fe(CN)}_6^{4-}]} \right), \quad (1.31)$$

где

$$\Delta\mu^{\circ} = \mu_{\text{Fe(III)}}^{\circ} + \mu_{e^-} - \mu_{\text{Fe(II)}}^{\circ}$$

является константой при заданной температуре и давлении. Уравнение (1.31) — знаменитое уравнение Нернста, записанное в форме, соответствующей единственной границе раздела между электродом и раствором. Полезно рассмотреть уравнение (1.31) с точки зрения электрохимического равновесия (1.29). Во-первых, ионы Fe(CN)_6^{4-} и Fe(CN)_6^{3-} участвуют в потенциалопределяющем равновесии, описанном в (1.29) и (1.31). Неудивительно, что они определяют величину и знак потенциала электрода, установившегося на платиновой проволоке, показанной на рис. 1.2. Во-вторых, чтобы объяснить эту зависимость (рис. 1.2), рассмотрим, что произойдет, если добавить некоторое количество Fe(CN)_6^{3-} в этот раствор при сохранении той же концентрации $\text{Fe(CN)}_6^{4-}(\text{aq})$. Это приведет к нарушению равновесия



Эффект добавки можно объяснить принципом Ле Шателье. Анри Луи Ле Шателье (1850–1936) (на фото) был инженером-химиком и известен его работами о принципе равновесия. Ле Шателье получил образование в École Polytechnique («Политехническая школа», университет в Париже), далее в École des Mines («Горная школа Парижа») и избран в Академию наук¹.

Ле Шателье изначально сформулировал принцип равновесия следующим образом:

«В любой системе находящейся в устойчивом химическом равновесии, подвергнутой воздействию внешних сил, которые стремятся изменить или ее температуру, или концентрацию (давление, концентрация, число молекул в единице объема), либо в целом, либо в отдельных ее частях, могут происходить только такие внутренние изменения, которые, будучи произведены по отдельности, привели бы к изменению температуры или концентрации противоположного знака по отношению к направлению внешнего воздействия» [1].



Из библиотеки Ecole des mines de Paris

Ле Шателье позже изменил эту громоздкую формулировку:

«Каждое изменение одного из факторов равновесия приводит к реорганизации системы в таком направлении, что действующий фактор вызывает изменение, обратное начальному изменению» [2]. Принцип Ле Шателье можно в итоге сформулировать следующим образом: «если на систему в химическом равновесии воздействовать изменением температуры, давления, концентрации, и т.д., то система будет реагировать таким образом, чтобы противодействовать этому воздействию».

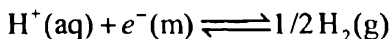
Применим этот принцип к рассматриваемому электрохимическому равновесию, уравнение (1.29). Когда равновесие будет сдвинуто вправо,

¹ Полную биографию
www.annals.org/archives/x/lc.html

электроны будут взяты из электрода. Следовательно, металлический электрод станет более положительным относительно раствора, и разность потенциалов $\phi_m - \phi_s$ также станет более положительной. Наоборот, добавление $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ сдвинет равновесие влево, и электрод будет принимать электроны и станет более отрицательно заряженным по отношению к раствору, таким образом, разность $\phi_m - \phi_s$ становится более отрицательной (менее положительной). Оба этих сдвига будут происходить в точности, как предсказывает уравнение (1.31).

Для дальнейшей иллюстрации применения концепции электрохимического потенциала к описанию электрохимического равновесия мы рассмотрим примеры, использованные в предыдущем разделе.

(а) Для водородного электрода, основанного на равновесии



в состоянии равновесия

$$\bar{\mu}_{\text{H}^+} + \bar{\mu}_{e^-} = 1/2 \bar{\mu}_{\text{H}_2}$$

так, что

$$(\mu_{\text{H}^+} + F\phi_s) + (\mu_{e^-} - F\phi_m) = 1/2 \mu_{\text{H}_2}.$$

Затем, подставляя выражения для химических потенциалов

$$\mu_{\text{H}^+} = \mu_{\text{H}^+}^\circ + RT \ln \left(\frac{[\text{H}^+]}{[]^\circ} \right)$$

и

$$\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}_2}^\circ + RT \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P^\circ} \right),$$

мы получаем уравнение Нернста:

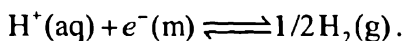
$$\phi_m - \phi_s = \frac{\Delta\mu^\circ}{F} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{H}^+]}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} \right), \quad (1.32)$$

где предполагается, что $[\text{H}^+]$ будет измеряться в моль дм^{-3} и P_{H_2} в единицах 10^5 Н м^{-2} .

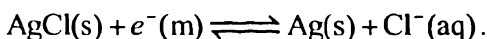
Заметим, что константа

$$\Delta\mu^\circ = \mu_{\text{H}^+}^\circ + \mu_{e^-} - 1/2 \mu_{\text{H}_2}^\circ.$$

Далее обратим внимание, что уравнение (1.32) предсказывает, что $\phi_m - \phi_s$ становится более положительной при увеличении концентрации H^+ и/или снижении давления H_2 : оба этих вывода будут совместимы с применением принципа Ле Шателье к потенциалопределяющему равновесию.



(b) Хлорид-серебряный электрод основан на равновесии



Записывая электрохимический потенциал реагентов и продуктов,

$$\bar{\mu}_{AgCl} + \bar{\mu}_{e^-} = \bar{\mu}_{Ag} + \bar{\mu}_{Cl^-}$$

так, что

$$(\mu_{AgCl}) + (\mu_{e^-} - F\phi_m) = (\mu_{Ag}) + (\mu_{Cl^-} - F\phi_s),$$

замечая, что

$$\mu_{Cl^-} = \mu_{Cl^-}^\circ + RT \ln \left(\frac{[Cl^-]}{[]^\circ} \right),$$

но для чистых твердых $AgCl$ и Ag ,

$$\mu_{AgCl} = \mu_{AgCl}^\circ$$

и

$$\mu_{Ag} = \mu_{Ag}^\circ,$$

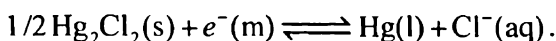
мы получаем уравнение Нернста:

$$\begin{aligned} \phi_m - \phi_s &= \frac{\Delta\mu^\circ}{F} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1}{[Cl^-]} \right) = \\ &= \frac{\Delta\mu^\circ}{F} - \frac{RT}{F} \ln [Cl^-], \end{aligned}$$

где подразумеваем, что $[C]$ измерена в единицах моль dm^{-3} . Константа

$$\Delta\mu^\circ = \mu_{Ag}^\circ + \mu_{Cl^-}^\circ - \mu_{e^-}^\circ - \mu_{AgCl}^\circ.$$

(c) Каломельный электрод основан на равновесии



Применение концепции электрохимического потенциала с учетом постоянства химических потенциалов чистых жидкостей и твердых тел,

$$\mu_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = \mu_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ}$$

и

$$\mu_{\text{Hg}} = \mu_{\text{Hg}}^{\circ}$$

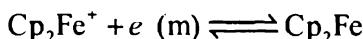
приводит к

$$\phi_m - \phi_s = \frac{\Delta\mu^{\circ}}{F} - \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}^{-}],$$

то есть уравнению Нернста для этого электрода, где

$$\Delta\mu^{\circ} = \mu_{\text{Hg}}^{\circ} + \mu_{\text{Cl}^{-}}^{\circ} - \mu_{e^{-}}^{\circ} - 1/2\mu_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ}.$$

(d) Для окислительно-восстановительной пары ферроцен-ферроцена в ацетонитриле



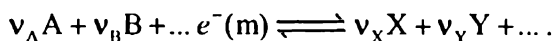
аналогично паре $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, рассмотрение равновесия приведет к

$$\phi_m - \phi_s = \frac{\Delta\mu^{\circ}}{F} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{Cp}_2\text{Fe}^{+}]}{[\text{Cp}_2\text{Fe}]} \right),$$

где $[\text{Cp}_2\text{Fe}^{+}]$ измеряется в моль дм^{-3} и

$$\Delta\mu^{\circ} = \mu_{\text{Cp}_2\text{Fe}}^{\circ} - \mu_{e^{-}}^{\circ} - \mu_{\text{Cp}_2\text{Fe}^{+}}^{\circ}.$$

Изложив вывод уравнения Нернста для нескольких конкретных примеров, рассмотрим общий случай для следующего электрохимического равновесия



Здесь ν_j ($j = A, B, \dots, X, Y, \dots$) — так называемые стехиометрические коэффициенты. Поскольку считается, что реакция находится в равновесии

$$\nu_A \bar{\mu}_A + \nu_B \bar{\mu}_B + \dots \bar{\mu}_{e^{-}} = \nu_X \bar{\mu}_X + \nu_Y \bar{\mu}_Y + \dots$$

или

$$\begin{aligned} & \nu_A(\mu_A + Z_A F \phi_s) + \nu_B(\mu_B + Z_B F \phi_s) + \dots (\mu_e - F \phi_m) = \\ & = \nu_X(\mu_X + Z_X F \phi_s) + \nu_Y(\mu_Y + Z_Y F \phi_s) + \dots, \end{aligned}$$

где Z_j — заряд частиц j закон сохранения электрического заряда требует, чтобы

$$\nu_A Z_A + \nu_B Z_B + \dots - 1 = \nu_X Z_X + \nu_Y Z_Y + \dots$$

Следовательно,

$$F(\phi_m - \phi_s) = \nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B + \dots + \mu_e - \nu_X \mu_X - \nu_Y \mu_Y - \dots$$

Теперь запишем

$$\mu_j = \mu_j^\circ + RT \ln a_j,$$

где, если j находится в фазе раствора

$$a_j = \frac{[j]}{[]^\circ},$$

но если j — газообразное вещество, то

$$a_j = \frac{P_j}{P^\circ},$$

тогда как если j — чистое твердое или жидкое вещество, то

$$a_j = 1,$$

и мы получим

$$\phi_m - \phi_s = \frac{\Delta \mu^\circ}{F} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B} \dots}{a_X^{\nu_X} a_Y^{\nu_Y} \dots} \right), \quad (1.33)$$

что является обобщенным уравнением Нернста, где

$$\Delta \mu^\circ = \nu_A \mu_A^\circ + \nu_B \mu_B^\circ + \dots + \mu_e^\circ - \nu_X \mu_X^\circ - \nu_Y \mu_Y^\circ - \dots$$

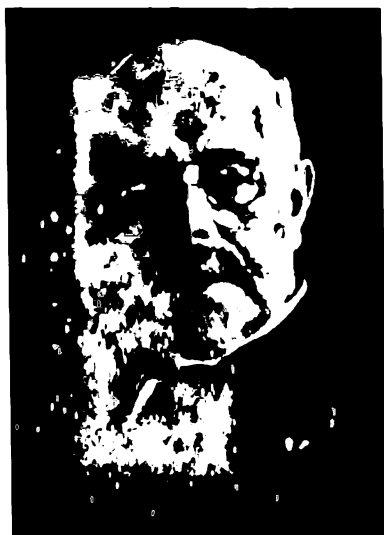
1.5. Вальтер Герман Нернст

Вальтер Герман Нернст (Walther Hermann Nernst) родился в Бризене (Briesen), Западная Пруссия (ныне Wąbrzeźno, Польша) 25 июня 1864 года. Нернст изучал физику и математику в университетах Цюриха, Берлина и Граца. Будучи в Граце, он работал с Эттингсгаузенем и опубликовал статью в 1886 году, которая стала частью экспериментального доказательства современной электронной теории металлов (эффект Нернста — Эттингсгаузена).

Он поступил в аспирантуру к Фридриху Кольраушу (Kohlrausch) в Вюрцбурге и защитил в 1887 году диссертацию на тему электродвижущей силы, возникающей под действием магнитного поля в нагретых металлических пластинах. Нернст затем присоединился к Оствальду в Лейпцигском университете, где работали Вант-Гофф и Аррениус. В 1888 году Нернст продолжил работы по теории электродвижущей силы гальванических элементов. Он разработал методы измерения диэлектрических постоянных и впервые показал, что растворители с высокой диэлектрической проницаемостью вызывают ионизацию веществ. Нернст также предложил теорию произведения растворимости, обобщил закон распределения (между фазами) и развил теорию гетерогенных реакций. В 1889 году он объяснил теорию гальванических элементов, введя понятие «электролитического давления растворения», которое заставляет ионы двигаться от электрода в раствор, в противоположность осмотическому давлению растворенных ионов.

В 1894 году Нернст получил приглашение на кафедру физики в Мюнхене и в Берлине, а также на кафедру физической

химии в Геттингене. Он принял последнее приглашение и основал физико-технический институт в Геттингене (ныне институт физической химии и электрохимии) и стал его директором в 1922 г. Он зани-



NERNST, Walther Hermann
Nobel Laureate CHEMISTRY 1920
© Nobelstiftelsen

Нернст, Вальтер Герман,
Нобелевский лауреат 1920 г.
© The Nobel Foundation 1920

мал эту должность до своей уходя на пенсию в 1933 году. Его увлечение химией фактически началось в Лейпциге, но полностью развилось на должности доцента физики в Геттингене.

К 1900 году Нернст понял, что межфазная разность потенциалов между двумя фазами не может быть измерена отдельно и пришел к выводу, что электрохимический потенциал может быть измерен только по отношению к другому потенциалу и предложил водородный электрод в качестве стандарта. Это позволило Нернсту сформулировать свое уравнение для ЭДС цепи.



В 1906 году Нернст сформулировал тепловую теорему, известную как третье начало термодинамики; в дополнение к теоретическим выводам теорема вскоре получила практические применения в промышленности, в том числе применена для расчета синтеза аммиака. В 1918 году его исследования по фотохимии привели к созданию теории цепных реакций. Нернсту была присуждена Нобелевская премия за открытие в 1906 г. третьего начала термодинамики.

Вдобавок к значительному вкладу в физические науки Нернст разработал улучшенную электрическую лампу, «лампу Нернста», которая была выведена на рынок Джорджем Вестингаузом. Компания «Лампы Нернста» была основана в 1901 году в Питсбурге (США), и к 1904 году было продано 130000 ламп. Однако лампы Нернста, в которых содержались такие оксиды, как Y_2O_3 , не выдержали конкуренции с удобными лампами накаливания, содержащими нить из металла (вольфрама). Нернст также изобрел электро-акустический рояль 'Neo-Bechstein-Flügel' в 1930 году совместно с компаниями Бехштейн и Siemens, заменив деку на радиоусилитель. Инструмент использовал электромагнитные датчики для съема и усиления звуковых колебаний.

После получения наивысшей научной награды Нернст также получил медаль Бенджамина Франклина по химии (1928) и был избран членом Королевского Общества (Лондон) в 1932 году. Нернст ушел на пенсию в 1933 году и занялся разведением карпа и охотой. Нернст умер в 1941 году и похоронен на Геттингенском городском кладбище. Его память была увековечена в названии кратера на обратной стороне Луны (координаты 35.3° с.ш./94.8° в.д., диаметр 116 км), а также несколько улиц названо именем Нернста [3].

1.6. Электроды сравнения и измерение электродных потенциалов

Уравнение (1.33) — это уравнение Нернста для произвольного электрохимического равновесия с участием электрода и реагирующих компонентов, А, В, ..., Х, Y, ... Оно связывает значение $\phi_m - \phi_s$ и концентрации и/или давления реагирующих частиц. Однако, немного поразмыслив, можно прийти к выводу, что, хотя эта величина может обсуждаться как концепция, все же невозможно измерить ее абсолютное значение $\phi_m - \phi_s$ на границе между электродом и раствором.

Измерения потенциала, как правило, осуществляются с помощью цифрового вольтметра, прибора, который измеряет потенциал между двумя тестовыми проводниками, как показано на рис. 1.9.

Оно производится путем пропускания небольшого тока (порядка пикоампер, 10^{-12} А) через внешнюю измерительную цепь. Измерение падения потенциала $\phi_m - \phi_s$ на отдельной границе электрод–раствор, например, между платиновой проволокой и раствором ионов $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, очевидно, невозможно, так как при таком измерении необходимо, чтобы была вторая граница раздела металл–раствор (рис. 1.9). Но если в раствор опустить второй электрод, например каломельный (рис. 1.9С), то измерение становится возможным, и вольтметр покажет разность двух значений $\phi_m - \phi_s$ этих двух электродов:

$$\text{измеренная разность потенциалов} = (\phi_m - \phi_s)_{\text{Р1}} - (\phi_m - \phi_s)_{\text{Нас КЭ}} \cdot$$

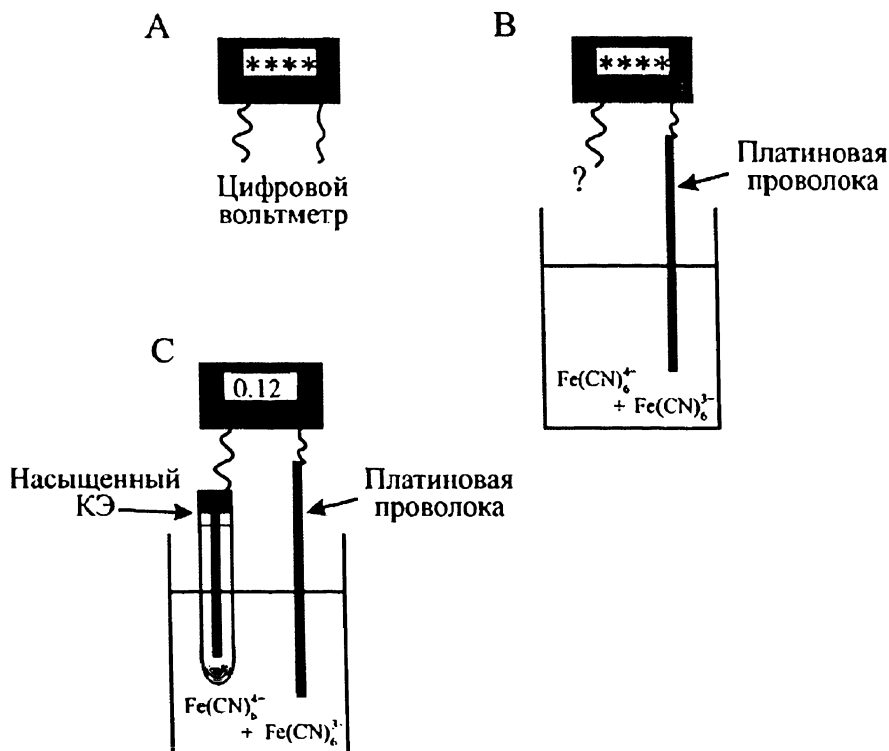


Рис. 1.9. Измерение электродных потенциалов

На основе обсуждения в двух предыдущих разделах мы можем сделать вывод, что при постоянной температуре и давлении

$$(\phi_m - \phi_s)_{Pl} = A + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{Fe(CN)}_6^{3-}]}{[\text{Fe(CN)}_6^{4-}]} \right),$$

где A — константа.

Также

$$(\phi_m - \phi_s)_{\text{Нас. КЭ}} = B - \frac{RT}{F} \ln ([\text{Cl}^-]),$$

где B — другая константа. Измеряемая разность потенциалов, следовательно, равна

$$(\phi_m - \phi_s)_{\text{Pt}} - (\phi_m - \phi_s)_{\text{Нас.КЭ}} = C + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}][\text{Cl}^-]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} \right),$$

где C — это также константа, равная $(A - B)$.

Наблюдаемая разница потенциалов, таким образом, зависит от концентрации $[\text{Cl}^-]$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$. Введение второго электрода, каломельного, позволило успешно провести измерения, в отличие от безнадёжной ситуации на рис. 1.9В.

В приведенном выше измерении каломельный электрод выполняет роль электрода сравнения. Если концентрация хлорид-ионов внутри каломельного электрода (см. рис. 1.9) поддерживается постоянной, то $(\phi_m - \phi_s)_{\text{Нас.КЭ}}$ также является константой, так что

$$(\phi_m - \phi_s)_{\text{Pt}} = D + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} \right),$$

где D — еще одна константа, равная $(C + (\phi_m - \phi_s)_{\text{Нас.КЭ}} + \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}^-])$.

Соответственно, электрод сравнения позволяет установить изменение электродного потенциала платиновой проволоки, например, произошедшее в результате изменения в концентрации $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Поскольку мы можем записать

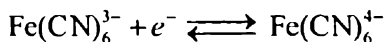
$$(\phi_m - \phi_s)_{\text{Pt}} = D + \frac{2.3 RT}{F} \lg \left(\frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} \right), \quad (1.34)$$

где $\ln 10 = 2.3$, отношение $2.3 RT/F$ примерно равно 59 мВ при комнатной температуре. Следовательно, если концентрация $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ изменится в десять раз, в то время как концентрация $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ останется постоянной, то измеренный вольтметром потенциал изменится на 59 мВ. Однако заметим, что из-за постоянного члена D в уравнении (1.34), мы можем измерять только изменения электродного потенциала, а не его абсолютные значения.

Полезно рассмотреть, что происходит, когда вольтметр (рис. 1.10) измеряет разность потенциалов между платиновой проволокой и каломельным электродом.

Как уже отмечалось, требуется, чтобы через измерительную цепь и вольтметр протекал очень небольшой ток, и, следовательно, такой же ток должен протекать через каломельный и платиновый электроды. Этот ток соответствует пренебрежимо малому потоку электронов по

внешней цепи. Предположим, что движение происходит в направлении, показанном на рис. 1.10. Тогда заряд пройдет через две границы электрод-раствор, в результате чего прореагируют бесконечно малые количества веществ в соответствии со следующими двумя реакциями: на Pt проволоке



и на каломельном электроде

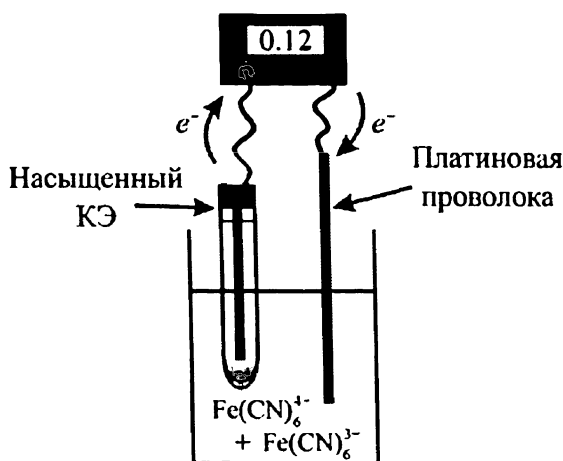
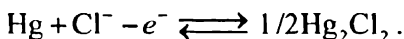


Рис. 1.10. Для измерения разности потенциалов между двумя электродами необходим пренебрежимо малый поток электронов (ток)

На практике прошедшее количество электричества настолько мало, что концентрация частиц практически не изменится относительно первоначальных величин, но прошедшего тока будет достаточно, чтобы провести точное измерение. Перенос заряда через объем раствора осуществляется за счет ионной проводимости, то есть движения заряженных частиц (K^+ , Cl^- , Fe(CN)_6^{4-} , Fe(CN)_6^{3-}) в фазе растворов как внутри каломельного электрода, так и в растворе, контактирующем с платиновой проволокой.

Термин «проводимость» подразумевает, что существует электрическое поле (разность потенциалов), вызывающее движение ионов. Однако ток I настолько мал, что это движение пренебрежимо мало.

Алгебраически

$$\text{измеренная разность потенциалов} = \lim_{I \rightarrow 0} [(\phi_m - \phi_s)_{\text{Pt}} + iR - (\phi_m - \phi_s)_{\text{Нас.КЭ}}] =$$

$$= (\phi_m - \phi_s)_{Pt} - (\phi_m - \phi_s)_{\text{нас. КЭ}},$$

где R — сопротивление электролита.

Наконец, полезно рассмотреть границу жидкость–жидкость, формируемую в диафрагме каломельного электрода между его внутренним раствором и тем раствором, в который погружена платиновая проволока. На одной стороне этой границы находится концентрированный водный раствор KCl (см. рис. 1.5), в то время как по другую сторону находится раствор, содержащий ионы $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Прежде чем рассматривать эту сложную ситуацию, рассмотрим более простой случай, когда два раствора одинаковых химических веществ, но разной концентрации, вступают в контакт. Рассмотрим растворы полностью диссоциирующих электролитов KCl и HCl. Относительные скорости движения их ионов сравнимы, независимо от того, вызвано ли их движение электрическим полем или разностью концентрации. Измеренные ионные проводимости водных растворов показывают, что их отношение равно

$$\text{H}^+ : \text{Cl}^- : \text{K}^+ \approx 350 : 76 : 74.$$

Протон движется в воде гораздо быстрее, чем другие ионы. Этот экспериментальный факт часто интерпретируется в соответствии с механизмом Гротгуса переноса протона (и гидроксид-аниона), как показано на рис. 1.11. Более быстрое движение ионов H^+ и OH^- по сравнению с такими частицами, как K^+ и Cl^- , объясняется тем, что последние должны сместить молекулы растворителя на пути.

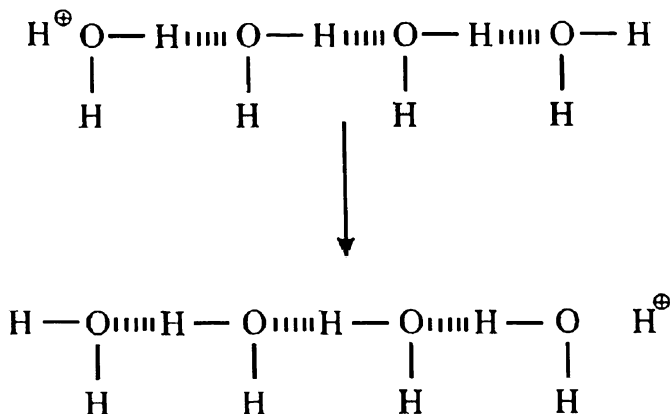


Рис. 1.11. Эстафетная схема «движения» протонов в водных средах

Рассмотрим сначала два раствора HCl различных концентраций, C_1 и C_2 , приведенных в контакт, как показано схематически на

рис. 1.12(a). Диффузия ионов H^+ и Cl^- проходит в направлении от высокой к низкой концентрации. Но мы знаем из нашего обсуждения выше, что ионы H^+ будут двигаться быстрее, чем ионы Cl^- . В результате возникнет разница зарядов и, следовательно, разность потенциалов на границе двух растворов. Раствор низкой концентрации станет положительно заряженным, так как будет иметь избыток протонов, в то время как концентрированный раствор станет отрицательно заряженным, потеряв больше протонов, чем хлорид-ионов. Это разделение зарядов создает локальное электрическое поле, которое ускорит движение хлорид-ионов и замедлит движение протонов. Достаточно быстро устанавливается устойчивое состояние, как показано на рис. 1.12(a), при котором все ионы перемещаются через границу жидкость–жидкость с одинаковой средней скоростью, а на самой границе устанавливается постоянное разделение зарядов, которое приведет к разности потенциалов, известной как диффузионный потенциал (*liquid junction potential*). Как правило, эти потенциалы не превышают нескольких десятков милливольт.

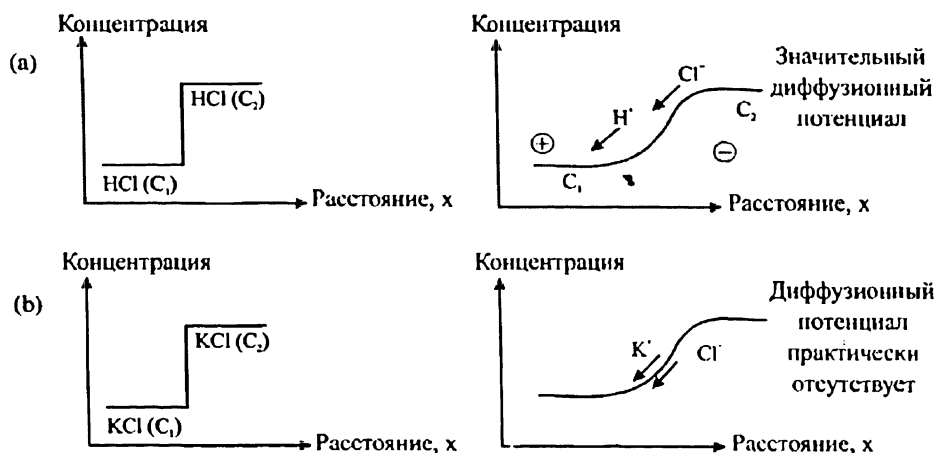


Рис. 1.12. Диффузия на границе двух фаз может приводить к появлению диффузионного потенциала

Далее рассмотрим рис. 1.12(b), в котором контактируют два раствора KCl различных концентраций. Опять же будет наблюдаться диффузия ионов K^+ и Cl^- от высокой концентрации к низкой. Однако, как мы отмечали выше, эти два иона движутся с почти одинаковой скоростью, и поэтому диффузия не приводит к разделению зарядов, и, следовательно, диффузионный потенциал не возникает.

Из сказанного следует, что если ионы, проходящие через границу жидкость–жидкость, имеют похожие подвижности, то диффузионный

потенциал не возникает. И наоборот, если ионы имеют разную подвижность, на границе раздела может установиться существенный диффузионный потенциал. В таблице 1.1 приведены значения ионной проводимости для различных катионов и анионов при температуре 25°C. Можно представить, что эти значения отражают относительные скорости движения ионов при одном и том же градиенте потенциала (электрического поля).

Очевидно, что границы раздела между растворами разных концентраций электролитов HCl, Li₂SO₄ или NaOH покажут существенные диффузионные потенциалы, тогда как для растворов электролитов NH₄NO₃ или KCl диффузионный потенциал практически отсутствует.

Теперь вернемся к измерению разности потенциалов между платиновой проволокой и каломельным электродом, как показано на рис. 1.10, и сосредоточимся на переносе заряда через границу жидкость–жидкость, формируемую на диафрагме каломельного электрода (см. рис. 1.13).

Таблица 1.1. Проводимость отдельных ионов в воде при 25 °C, Ом⁻¹ см² моль⁻¹

Ион	Λ_+	Ион	Λ_-
H ⁺	350	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	442
Ba ²⁺	127	OH ⁻	199
Ca ²⁺	119	SO ₄ ⁻	158
Mg ²⁺	106	Br ⁻	78
NH ₄ ⁺	74	I ⁻	77
K ⁺	74	Cl ⁻	76
Ag ⁺	62	NO ₃ ⁻	71
Na ⁺	50	F ⁻	55
Li ⁺	39	CH ₃ COO ⁻	41

Эта поверхность изображена на рис. 1.13. Раствор над пористой перегородкой внутри каломельного электрода имеет очень высокую концентрацию (более 1 М), поскольку он насыщен KCl. Концентрации снаружи диафрагмы обычно гораздо ниже. Соответственно, диффузионные потоки ионов K⁺ и Cl⁻ через эту границу будут преобладать над

поток ионов $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ или $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. По этой причине, не будет возникать существенного диффузионного потенциала, если только не доводить концентрации $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ или $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ до высоких значений.

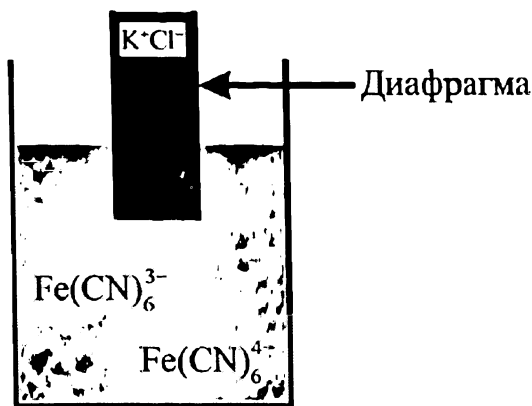


Рис. 1.13. Граница жидкость–жидкость формируется на диафрагме каломельного электрода, показанного на рис. 1.10

В итоге измерение разности потенциалов между платиновым электродом и каломельным электродом в качестве электрода сравнения дает следующий результат.

$$\text{измеренная разность потенциалов} = A' + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} \right),$$

где A' — константа.

Сформулируем основные выводы из измерения потенциала системы, показанной на рис. 1.9(с):

- Прохождение ничтожно малых токов через вольтметр и, следовательно, внешний контур, означает, что омическое падение напряжения “ IR ” в объеме раствора является незначительным.
- Концентрация хлорид-ионов внутри каломельного электрода постоянна, так как насыщение раствора хлористым калием обеспечивается наличием твердого хлорида калия внутри электрода. Из-за этого условия и того факта, что через электрод протекают малые токи, потенциал $(\phi_m - \phi_s)_{\text{нас КЭ}}$ остается постоянным. В этих условиях каломельный электрод выступает в качестве электрода сравнения (*reference electrode*).

- Использование хлористого калия внутри каломельного электрода обеспечивает пренебрежимо малый диффузионный потенциал на границе с изучаемым раствором.

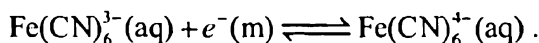
1.7. Водородный электрод в качестве электрода сравнения

В предыдущем разделе были сформулированы основные требования к электродам сравнения и показаны преимущества и пределы применения каломельного электрода для этой цели. Действительно, каломельный электрод широко применяется в качестве электрода сравнения. Однако основным электродом, относительно которого удобно приводить значения электродных потенциалов, является стандартный водородный электрод. Схема электрода показана на рис. 1.3; чтобы электрод считался «стандартным», давление газообразного водорода P_{H_2} должно быть близко к 10^5 Н м⁻² и концентрация протонов $[H^+]$ должна быть близка к 1 моль дм⁻³. На практике, из-за того, что раствор не является идеальным, уравнение (1.32) не выполняется строго, так что требуется концентрация протонов 1.18 М при температуре 25 °С, чтобы они вели себя так, как если бы они были идеальным 1 М раствором. Причины этого отклонения объясняются теорией Дебая — Хюккеля для концентрированных растворов [4, 5]. Однако для наших целей достаточно отметить, что при условиях $P_{H_2} = 1.01325 \times 10^5$ Па и $[H^+] = 1.18$ М при температуре 25 °С водородный электрод — «стандартный», и это как раз тот электрод, относительно которого Международный союз теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) официально рекомендует указывать значения потенциалов [6].

Если измерить потенциал насыщенного каломельного электрода относительно стандартного водородного электрода (“standard hydrogen electrode”, SHE) как показано на рис. 1.10, то будет измерено значение 0.242 В положительнее SHE. Соответственно, измерения относительно насыщенного каломельного электрода легко сопоставить с SHE, прибавив это значение к измеренному потенциалу. Например, возвращаясь к рис. 1.10, экспериментально найдено что вольтметр показал разность потенциалов 0.118 В для случая, когда $[Fe(CN)_6^{4-}] = [Fe(CN)_6^{3-}]$ (при температуре 25 °С). По шкале водородных потенциалов это равно 0.118 В + 0.242 В = 0.36 В.

1.8. Стандартные электродные потенциалы и формальные потенциалы

Потенциал 0.36 В, полученный в конце предыдущего раздела, является стандартным электродным потенциалом следующего потенциалоопределяющего равновесия:



Чтобы понять значение этого понятия, необходимо кратко рассмотреть вопрос неидеальности растворов. В выводе уравнения Нернста в форме уравнений (1.31)–(1.33) для отдельной границы раздела электрод–раствор, мы опирались на следующее отношение между химическим потенциалом и концентрацией, что является правильным для идеального раствора:

$$\mu_j = \mu_j^\circ + RT \ln \left(\frac{[j]}{[j]^\circ} \right). \quad (1.35)$$

Однако концентрированные растворы электролитов не являются идеальными. Соответственно, необходимо ввести «коэффициент активности». Чтобы применить уравнение (1.35), для случая неидеальности, запишем

$$\mu_j = \mu_j^\circ + RT \ln \left(\frac{\gamma_j [j]}{[j]^\circ} \right),$$

где γ_j — коэффициент активности частиц j . Для растворов электролитов

$$\gamma_j \rightarrow 1$$

при предельном разбавлении раствора, то есть когда

$$[j] \rightarrow 0.$$

Соответственно, в этих условиях раствор становится идеальным. Для более концентрированных растворов γ_j отклоняется от единицы, и степень отклонения является мерой неидеальности, которая отражает взаимодействие ионов электролита между собой и с молекулами растворителя. Мы видели в разделе 1.7, что для изготовления стандартного водородного электрода было необходимо, чтобы

$$[\text{H}^+] = 1.18 \text{ M},$$

подразумевая, что при этих условиях

$$\gamma_{\text{II}^+} = \frac{1}{1.18} = 0.85.$$

Чтобы измерить стандартный электродный потенциал пары $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] / [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$, можно использовать устройство, подобное показанному на рис. 1.10, за исключением того, что электрод сравнения должен быть *стандартным* водородным электродом и концентрации обоих анионов должны быть тщательно выбраны так, чтобы

$$\mu_{\text{Fe(III)}} = \mu_{\text{Fe(III)}}^{\circ}$$

и

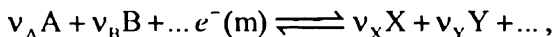
$$\mu_{\text{Fe(II)}} = \mu_{\text{Fe(II)}}^{\circ}.$$

То есть

$$\frac{\gamma_{\text{Fe(II)}}[\text{Fe(II)}]}{[]^{\circ}} = \frac{\gamma_{\text{Fe(III)}}[\text{Fe(III)}]}{[]^{\circ}} = 1.$$

При этих условиях «активность» ионов должна быть равна единице, так что логарифмический член в выражении для химических потенциалов исчезает (уравнение (1.33)). Существуют обширные таблицы стандартных электродных потенциалов; в таблице 1.2 приведена часть таких данных.

Каждая строчка в таблице дает стандартный электродный потенциал указанной редокс-пары, измеренный относительно стандартного водородного электрода в условиях, когда активность равна единице для всех частиц, участвующих в потенциалоопределяющем равновесии. Эти потенциалы обозначаются символом E° . Для электрохимического равновесия, записанного в общем виде



следует, что для произвольных концентраций веществ A, B, \dots, X, Y, \dots мы имеем

$$E = E^{\circ}(A, B, \dots / X, Y, \dots) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\gamma_A^{\nu_A} \gamma_B^{\nu_B} \dots [A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B}}{\gamma_X^{\nu_X} \gamma_Y^{\nu_Y} \dots [X]^{\nu_X} [Y]^{\nu_Y}} \right),$$

где E снова измеряется относительно стандартного водородного электрода и $E^{\circ}(A, B, \dots / X, Y, \dots)$ — это стандартный электродный потенциал пары $A, B, \dots / X, Y, \dots$. Очевидно, что $E = E^{\circ}(A, B, \dots / X, Y, \dots)$, когда логарифмический член исчезает, что соответствует случаю, когда

каждый ион имеет единичную активность. Разумеется, однако, экспериментальная реализация таких условий — далеко не тривиальная задача, поскольку данные о значениях соответствующих коэффициентов активности γ_j , как правило, неизвестны. Поэтому вводят понятие формального потенциала E_f° , где

$$E_f^\circ(A, B, \dots / X, Y, \dots) = E^\circ(A, B, \dots / X, Y, \dots) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\gamma_A^{\nu_A} \gamma_B^{\nu_B} \dots}{\gamma_X^{\nu_X} \gamma_Y^{\nu_Y} \dots} \right),$$

так что

$$E = E_f^\circ(A, B, \dots / X, Y, \dots) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B} \dots}{[X]^{\nu_X} [Y]^{\nu_Y} \dots} \right).$$

Таблица 1.2. Стандартные электродные потенциалы для водных растворов (25° C)

Полуреакция	E , В
$\text{Li}^+ + e^- \longrightarrow \text{Li}$	- 3.04
$\text{K}^+ + e^- \longrightarrow \text{K}$	- 2.92
$1/2 \text{Ca}^{2+} + e^- \longrightarrow 1/2 \text{Ca}$	- 2.76
$\text{Na}^+ + e^- \longrightarrow \text{Na}$	- 2.71
$1/2 \text{Mg}^{2+} + e^- \longrightarrow 1/2 \text{Mg}$	- 2.37
$1/3 \text{Al}^{3+} + e^- \longrightarrow 1/3 \text{Al}$ (0.1 M NaOH)	- 1.71
$1/2 \text{Mn}^{2+} + e^- \longrightarrow 1/2 \text{Mn}$	- 1.18
$\text{H}_2\text{O} + e^- \longrightarrow 1/2 \text{H}_2 + \text{OH}^-$	- 0.83
$1/2 \text{Zn}^{2+} + e^- \longrightarrow 1/2 \text{Zn}$	- 0.76
$1/2 \text{Fe}^{2+} + e^- \longrightarrow 1/2 \text{Fe}$	- 0.44
$1/3 \text{Cr}^{3+} + e^- \longrightarrow 1/3 \text{Cr}$	- 0.41
$1/2 \text{Cd}^{2+} + e^- \longrightarrow \text{Cd}$	- 0.40

Продолжение таблицы 1.2

Полуреакция	E, В
$1/2\text{Co}^{2+} + e^- \longrightarrow 1/2\text{Co}$	- 0.28
$1/2\text{Ni}^{2+} + e^- \longrightarrow 1/2\text{Ni}$	- 0.23
$1/2\text{Sn}^{2+} + e^- \longrightarrow 1/2\text{Sn}$	- 0.14
$1/2\text{Pb}^{2+} + e^- \longrightarrow 1/2\text{Pb}$	- 0.13
$1/3\text{Fe}^{3+} + e^- \longrightarrow 1/3\text{Fe}$	- 0.04
$\text{H}^+ + e^- \longrightarrow 1/2\text{H}_2$	0.00
$1/2\text{Sn}^{4+} + e^- \longrightarrow 1/2\text{Sn}^{2+}$	+ 0.15
$\text{Cu}^{2+} + e^- \longrightarrow \text{Cu}^+$	+ 0.16
$1/2\text{Cu}^{2+} + e^- \longrightarrow 1/2\text{Cu}$	+ 0.34
$2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4e^- \longrightarrow 4\text{OH}^-$	+ 0.40
$\text{Cu}^+ + e^- \longrightarrow \text{Cu}$	+ 0.52
$1/2\text{I}_2 + e^- \longrightarrow \text{I}^-$	+ 0.54
$1/2\text{O}_2 + \text{H}^+ + e^- \longrightarrow 1/2\text{H}_2\text{O}_2$	+ 0.68
$\text{Fe}^{3+} + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+ 0.77
$1/2\text{Hg}^{2+} + e^- \longrightarrow 1/2\text{Hg}$	+ 0.79
$\text{Ag}^+ + e^- \longrightarrow \text{Ag}$	+ 0.80
$1/3\text{NO}_3^- + 4/3\text{H}^+ + e^- \longrightarrow 1/3\text{NO} + 2/3\text{H}_2\text{O}$	+ 0.96
$1/2\text{Br}_2(\text{l}) + e^- \longrightarrow \text{Br}^-$	+ 1.06
$1/4\text{O}_2 + \text{H}^+ + e^- \longrightarrow 1/2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.23
$1/2\text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + e^- \longrightarrow 1/2\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+ 1.21
$1/2\text{Cl}_2 + e^- \longrightarrow \text{Cl}^-$	+ 1.36

Продолжение таблицы 1.2

Полуреакция	E, В
$1/3 \text{Au}^{3+} + e^- \longrightarrow 1/3 \text{Au}$	+ 1.52
$\text{Co}^{3+} + e^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}$	+ 1.84

Формальные потенциалы зависят от температуры и давления, как и стандартные потенциалы. Но кроме того, они зависят и от концентраций всех частиц электролита, как участвующих в потенциалопределяющем равновесии, так и от концентрации других ионов, присутствующих в растворе, в который опущен электрод, так как они влияют на активность ионов.

Формальный потенциал теряет термодинамическую строгость и применимость для общих случаев, характерных для стандартного потенциала. Формальный потенциал применим только в конкретных условиях, однако он позволяет экспериментатору интерпретировать результаты вольтамперометрических измерений.

1.9. Формальные потенциалы и экспериментальная вольтамперометрия

Для практических целей, а именно вольтамперометрии, уравнение Нернста может быть записано для обобщенного электрохимического равновесия (раздел 1.4) в виде:

$$E = E_r^\circ(\text{A, B, ...} / \text{X, Y, ...}) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{A}]^{v_A} [\text{B}]^{v_B} \dots}{[\text{X}]^{v_X} [\text{Y}]^{v_Y} \dots} \right)$$

или

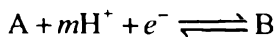
$$\left(\frac{[\text{A}]^{v_A} [\text{B}]^{v_B} \dots}{[\text{X}]^{v_X} [\text{Y}]^{v_Y} \dots} \right) = e^{\Theta},$$

где

$$\Theta = \frac{F}{RT} \left[E - E_r^\circ(\text{A, B, ...} / \text{X, Y, ...}) \right].$$

Формальный потенциал E_r° приблизительно равен стандартному потенциалу, приведенному в таблице 1.2, но обычно отличается на величину, которая характеризует степень отклонения состава анализируемого раствора от идеального.

Используя таблицу 1.2 для оценки приближенных значений формального потенциала, следует отметить, что если протоны (или гидроксид-ионы) участвуют в потенциалопределяющем равновесии, то значения в таблице относятся только к $\text{pH} = 0$, что соответствует единичной активности протонов. Поэтому если исследуемый раствор имеет другой pH , то оценка формального потенциала должна быть соответственно скорректирована. Для обобщенной реакции



следует, что

$$E = E^\circ(A/B) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\gamma_A}{\gamma_B} (\gamma_{\text{H}^+})^m \frac{[A][\text{H}^+]^m}{[B]} \right)$$

преобразуется в

$$E = E^\circ(A/B) + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_A}{\gamma_B} + m \frac{RT}{F} \ln (\gamma_{\text{H}^+})^m [\text{H}^+] + \frac{RT}{F} \ln \frac{[A]}{[B]}$$

$$E = E_f^\circ(A/B) + \frac{RT}{F} \ln \frac{[A]}{[B]} - 2.303 m \frac{RT}{F} \text{pH},$$

поскольку

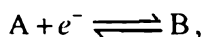
$$E_f^\circ(A/B) = E^\circ(A/B) + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_A}{\gamma_B},$$

$$\lg N = \frac{\ln N}{\ln 10} = \frac{\ln N}{2.303}, \text{ и}$$

$$\text{pH} = -\lg \gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+],$$

где pH определяется ИЮПАК через активность ионов H^+ .

С экспериментальной точки зрения, особенно в буферном растворе, электрохимическое равновесие можно переписать в виде



для которого эффективный формальный потенциал равен

$$E_{f,\text{eff}}^\circ(A/B) = E_f^\circ(A/B) - 2.303 m \frac{RT}{F} \text{pH},$$

так что

$$E = E_{\text{f,eff}}^{\circ}(A/B) + \frac{RT}{F} \ln \frac{[A]}{[B]}.$$

Приведенное выше уравнение показывает, что при 25 °С формальный потенциал изменится на величину m 0.059 В при изменении рН на единицу. Соответственно, для сдвига рН от 0 (что соответствует стандартным условиям) до 7 (нейтральный раствор), формальный потенциал изменится более чем на 400 мВ, если на один электрон приходится один протон в электрохимическом равновесии. Это очень большое изменение, учитывая размер области потенциалов, доступной для вольтамперометрии.

Подведем итоги

- В вольтамперометрии наиболее полезной формой уравнения Нернста, относящегося к процессу $A + e^- \rightleftharpoons B$, является

$$\frac{[A]}{[B]} = e^{\Theta},$$

где $\Theta = \frac{F}{RT}(E - E_f^{\circ})$ и E_f° является *формальным* электродным потенциалом пары А/В.

- Стандартные электродные потенциалы дают приблизительные значения формальных потенциалов. Существуют обширные таблицы стандартных потенциалов, например «Стандартные потенциалы в водных растворах»¹ как наиболее надежные и авторитетные. Данные в них приведены относительно стандартного водородного электрода, так что если, например, ваш электрод сравнения — насыщенный каломельный электрод или насыщенный хлоридсеребряный электрод, то необходимо *вычесть* значение 0.242 В или 0.197 В, чтобы перейти от водородной шкалы к экспериментальной.
- При работе в водной среде при рН, отличных от «стандартных» условий (рН = 0), оценка формального потенциала должна быть скорректирована на 59 мВ на каждый протон при изменении рН на единицу (при температуре 25° С).

Наконец, необходимо подчеркнуть, что оцениваемый формальный потенциал является термодинамической величиной, что подразумевает установившееся электрохимическое равновесие, то есть предполагается быстрая кинетика электродной реакции. Часто это предположение

¹ Standard potentials in aqueous solutions. A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan. New York: Marcel Dekker, 1985.

не осуществляется на практике. Мы вернемся к этому вопросу в следующем разделе.

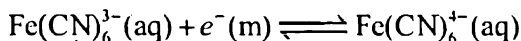
1.10. Электродные процессы: кинетика против термодинамики

Классически электродные потенциалы измерялись с помощью потенциометра, схематично изображенного на рис. 1.14.

Принцип метода заключается в следующем. Батарея С с постоянным напряжением больше, чем любое измеряемое значение, замкнута через проводник АВ, имеющий высокое электрическое сопротивление. Ячейку Х во время измерения подключают к точке А, а затем через прибор измерения тока G к скользящему контакту D, который можно перемещать вдоль проводника АВ. Положение D устанавливают таким образом, чтобы ток через G не проходил. В этот момент падение напряжения на участке проводника AD в точности компенсируется напряжением ячейки Х, E_X . Затем с помощью переключателя ячейка Х заменяется стандартной ячейкой S, имеющей известное напряжение E_S . Ищется новая точка контакта D таким образом, чтобы в новой точке D' ток стал равен нулю, где падение напряжения на участке AD' равно E_S . Отсюда следует, что искомое напряжение

$$E_X = \frac{AD}{AD'} E_S.$$

Достоинство потенциометрического подхода заключается в том, что характер электродной кинетики изучаемого электрохимического равновесия легко оценить. Например, рассмотрим следующие два электродных процесса:



и

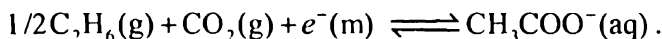


Рис. 1.15 показывает возможные экспериментальные установки для измерения потенциала относительно каломельного электрода сравнения. Также схематично показан ток, который был бы измерен на потенциометре, показанном на рис. 1.14. В случае процесса $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ на платиновом электроде быстро устанавливается истинное электрохимическое равновесие.

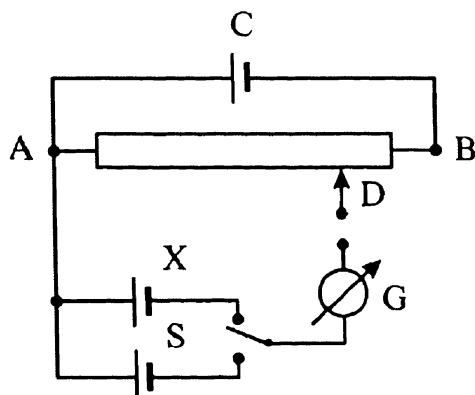


Рис. 1.14. Схема потенциометра Поггендорфа

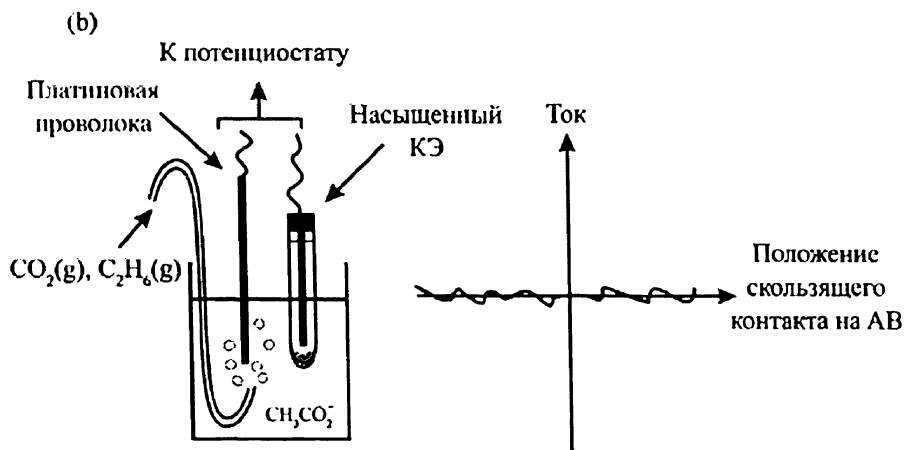
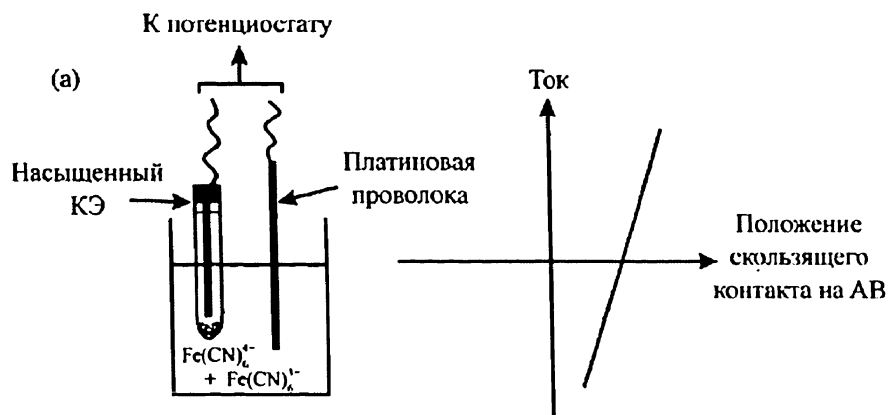


Рис. 1.15. Потенциометрическое измерение систем с (a) быстрой электродной реакцией и (b) медленной электродной реакцией

Если подвижный контакт передвигать в сторону от точки равновесия, то будет протекать значительный ток, поскольку наложенный потенциал не будет уравнивать потенциал ячейки и начнется процесс либо окисления ионов $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, либо восстановления ионов $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, в зависимости от того, в каком направлении будет сдвинут контакт. Тот факт, что протекает значительный ток окисления или восстановления даже при небольшом отклонении от равновесного напряжения потенциометра, говорит о том, что электродная кинетика быстрая и, следовательно, на платиновой проволоке устанавливается истинное электрохимическое равновесие. И наоборот, в случае системы ацетат/ $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_6$ ток не течет в любом положении скользящего контакта на потенциометре. Это отражает тот факт, что электродная кинетика в этом случае очень медленная, так что на платиновой проволоке не устанавливается электрохимического равновесия, и даже если к ячейке приложены значительные положительные или отрицательные потенциалы (путем изменения положения контакта), ток не протекает.

Отсюда следует вывод, что электродные потенциалы устанавливаются, если на электроде устанавливается истинное электрохимическое равновесие, для чего требуется быстрая электродная кинетика. В следующей главе сначала рассматриваются модели, позволяющие интерпретировать кинетику электродных процессов, а затем приводятся соображения о том, почему некоторые электродные процессы протекают быстро, а некоторые — медленно.

Литература

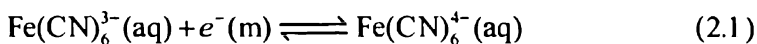
- [1] H. L. Le Chatelier, *Comptes Rendus* 99 (1884) 786.
- [2] H. L. Le Chatelier, *Annales des Mines* 13 (1888) 157.
- [3] Text adapted from: *Nobel Lectures, Chemistry 1901—1921*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1966. The text and picture of Nernst are © The Nobel Foundation. See also: www.nernst.de (accessed Dec 2006).
- [4] P. W. Atkins, J. De Pavla, *Atkins Physical Chemistry*, 7th edn, Oxford University Press, 2002.
- [5] R. G. Compton, G. H. W. Sanders, *Electrode Potentials*, Oxford University Press, 1996.
- [6] IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2nd edn (1997); see also: <http://www.iupac.org/publications/compendium/index.html>.
- [7] A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, Marcel Dekker, New York, 1985.

ГЛАВА 2. ЭЛЕКТРОДНАЯ КИНЕТИКА

В этой главе будут введены феноменологическая и молекулярная модели реакций с переносом электрона, в частности, их зависимость от электродного потенциала. Для начала рассмотрим связь протекающего тока с потоками веществ.

2.1. Электрический ток и реакционные потоки

Рассмотрим реакцию восстановления гексацианоферрата (III) до гексацианоферрата (II) в водном растворе:



на электроде площадью $A \text{ см}^2$, вызванную приложением к указанному электроду необходимого отрицательного потенциала. Естественно, для того, чтобы протекание электричества через раствор стало возможным, в нём должен находиться по крайней мере еще один электрод. Необходимые для этого экспериментальные допущения будут рассмотрены в следующем разделе. А пока сфокусируемся на схеме реакции, которая представлена на рис. 2.1.

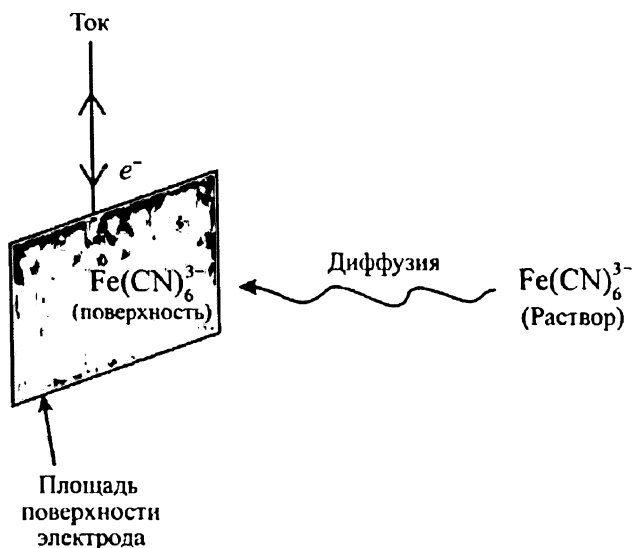


Рис. 2.1. Электролиз проходит через стадию диффузии электроактивного вещества к поверхности электрода

Процесс переноса электрона между электродом и молекулами происходит по туннельному механизму между двумя (энергетически) положениями. Соответственно, молекулы $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, подвергающиеся восстановлению, должны быть расположены на расстоянии до 10–20 Å от поверхности электрода. Вероятность туннельного перехода резко убывает с увеличением расстояния, так как оно требует перекрытия квантово-механических волновых функций, описывающих поведение электрона в доноре (электрод) и акцепторе ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$). Следовательно, для восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ на электроде молекулы этого вещества в первую очередь (то есть прежде чем произойдёт перенос электрона) должны быть доставлены из объёма раствора к электроду на расстояние, меньшее критического расстояния туннелирования электрона.

Перенос электрона ведёт к протеканию электрического тока, $I[A]$, через электрод. Он связан с потоком вещества, подвергающегося электролизу, $j[\text{моль см}^{-2}\text{с}^{-1}]$, через следующее уравнение:

$$I = F A j, \quad (2.2)$$

где F — постоянная Фарадея, A — площадь электрода. Под потоком подразумевается мера скорости электрохимической реакции на границе раздела фаз аналогично записи $d[\text{концентрация}]/dt$ для гомогенной химической реакции.

Скорость поверхностных химических реакций определяется так же, как и для гомогенных химических процессов:

$$j = k(n)[\text{реагент}]_0^n, \quad (2.3)$$

где n — стехиометрический коэффициент вещества в реакции, $k(n)$ — константа скорости реакции n -го порядка, нижний индекс 0 применительно к концентрации вещества означает, что в расчёт берётся приповерхностная концентрация вещества, а именно та, которая находится от поверхности электрода не дальше расстояния, необходимого для туннелирования электрона.

Из (2.3) вытекают три важных следствия. Во-первых, значение $n = 1$ часто встречается у гетерогенных реакций первого порядка. Отметим, что в этом случае $k(1)$ будет иметь размерность $[\text{см с}^{-1}]$, то есть размерность скорости. Читателю полезно узнать, что константа скорости первого порядка для гетерогенной реакции имеет данную размерность. Естественно, это отлично от константы скорости первого порядка для гомогенной реакции, чья размерность выражается в с^{-1} .

Во-вторых, то, что концентрационный член в уравнении (2.3) был обозначен индексом для того, чтобы подчеркнуть, что в реакции задей-

ствована только та часть вещества, которая прилегает к электроду, а не та, которая находится в объёме раствора. Таким образом, подразумевается, что в общем случае

$$[\text{реагент}]_0 \neq [\text{реагент}]_{\text{объем}}.$$

Путём несложных размышлений становится понятно, что это на самом деле верно, так как пропускание тока через границу электрод-раствор приведёт к уменьшению концентрации вблизи поверхности электрода. Затем под действием установившегося градиента концентрации произойдёт диффузия вещества из объёма раствора к электроду. Из этого следует значительное различие концентраций исходных и конечных продуктов электролиза вблизи поверхности электрода и в объёме раствора. Как станет более понятно из глав 3 и 4, одной из главных особенностей электролиза является изменение концентрации и в пространстве, и во времени. Умение проследивать изменение концентраций электроактивных веществ в зависимости от расстояния до электрода и одновременно во времени — основа для понимания вольт-амперометрии.

В-третьих, константа скорости гетерогенной реакции является функцией температуры и давления так же, как и известная константа скорости гомогенного процесса. Однако константа скорости гетерогенного процесса сильно чувствительна к потенциалу электрода. Как будет показано в разделе 2.3, зависимость константы скорости $k(n)$ от разницы потенциалов между электродом (ϕ_m) и раствором (ϕ_s) часто имеет экспоненциальный характер. Более того, во многих случаях разнице $\phi_m - \phi_s$ в 1 В будет соответствовать изменение $k(n)$ порядка 10^9 (огромная величина!).

Перед тем, как обосновать экспоненциальную зависимость константы скорости электрохимического процесса от $\phi_m - \phi_s$, мы сначала рассмотрим, как можно экспериментально создать и изменять указанную разность потенциалов на границе электрод-раствор.

2.2. Изучение электродной кинетики требует трех электродов

Количественное изучение кинетики электродного процесса проводят при использовании трёх электродов.

- Рабочий электрод обеспечивает изучаемую границу раздела фаз.
- Электрод сравнения, например, насыщенный каломельный электрод, действует так, как описано в разделе 1.5.

— Третий электрод, иначе называемый «вспомогательный» (auxiliary) или «противозлектрод» (counter-electrode).

Все три электрода контролируются потенциостатом, принцип действия которого показан на рис. 2.2.

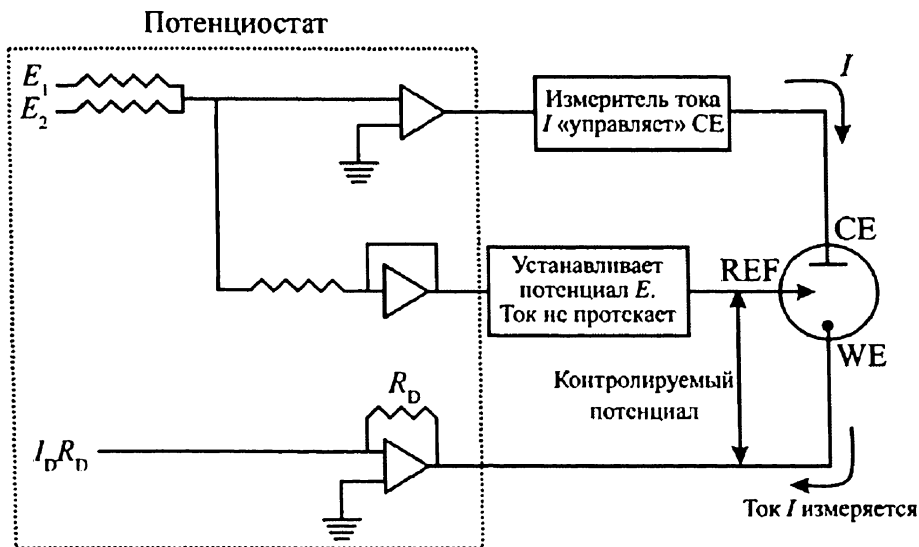


Рис. 2.2. Для проведения электрохимических экспериментов требуется потенциостат. Заметим, все сопротивления равны, за исключением изменяемого R_D . CE — вспомогательный электрод (от англ. *counter electrode*), WE — рабочий электрод (*working electrode*) и REF — электрод сравнения (*reference*)

Во-первых, устройство обеспечивает фиксированную разницу потенциалов между рабочим электродом и электродом сравнения.

$$E = (\phi_m - \phi_s)_{\text{раб}} - (\phi_m - \phi_s)_{\text{сравн}} \quad (2.4)$$

Так как при этом потенциостат создает лишь незначительный ток через электрод сравнения, электрод сравнения будет поддерживать постоянную разницу потенциалов $(\phi_m - \phi_s)_{\text{сравн}}$, что подробно описано в разделе 1.7. Значит, любое изменение E отразится в изменении $(\phi_m - \phi_s)_{\text{раб}}$. Например, меняя напряжение на 1 В, мы изменим напряжение $(\phi_m - \phi_s)_{\text{раб}}$ на 1 В.

Во-вторых, наложение разницы потенциалов $(\phi_m - \phi_s)_{\text{раб}}$ на границу электрод–раствор скорее всего вызовет протекание тока. Это и есть цель эксперимента — изучить протекание тока через границу элек-

трод–раствор как функцию от приложенного потенциала. Вспомогательный электрод служит для пропускания тока, равного тому, который проходит через рабочий электрод. Следовательно, потенциостат постоянно подстраивает такое напряжение на вспомогательном электроде относительно рабочего, которое приводит к протеканию измеряемого тока. Отметим, что такая схема в цепи третьего электрода позволяет накладывать на рабочий электрод потенциал в соответствии с (2.4). Если в системе присутствовало бы только два электрода и при этом один из них одновременно был бы и вспомогательным электродом, и электродом сравнения, то уравнение (2.4) следовало бы дополнить. Во-первых, протекание тока через электрод сравнения вызовет химические превращения в нем и, следовательно, изменит $(\phi_m - \phi_s)_{\text{сравн}}$ в соответствии с уравнением Нернста (раздел 1.8). Во втором случае (2.4) получает третий член:

$$E = (\phi_m - \phi_s)_{\text{раб}} + IR - (\phi_m - \phi_s)_{\text{сравн}}, \quad (2.5)$$

где IR — отражает омическое падение напряжения в объёме раствора между рабочим электродом и электродом сравнения. В этом случае изменение E вызовут неизвестные изменения в IR , так же как и изменение $(\phi_m - \phi_s)_{\text{раб}}$, таким образом, разность потенциалов более не связана линейно с приложенным напряжением.

Исключением является применение микроэлектрода в качестве рабочего электрода, при котором использование трёх электродов не обязательно. Микроэлектроды имеют размеры порядка нескольких микрон и пропускают очень низкий ток (порядка 10^{-9} А). Из-за этого двухэлектродной системы из рабочего электрода и электрода сравнения может быть достаточно, так как, во-первых, низкий ток ведёт к незначительным электролитическим изменениям на электроде сравнения, и, во-вторых, членом IR в уравнении (2.5) можно будет пренебречь из-за его незначительности.

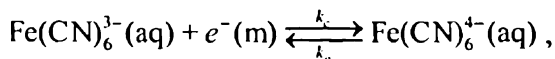
Наконец, стоит отметить два практических соображения. Мы выяснили, что задача вспомогательного электрода — пропускать ток, равный току, протекающему через рабочий электрод. Отсюда следует, что этот ток будет электролитически индуцировать химические изменения в растворе вблизи этого электрода. При проведении экспериментов необходимо учитывать, что на вспомогательном электроде обязательно образуются продукты электрохимической реакции. Поэтому при необходимости третий электрод должен быть отделен от рабочего раствора диафрагмой, например размещением в боковом рукаве, чтобы уменьшить возможное загрязнение раствора, контактирующего с рабочим электродом. Выход продуктов на противозлектроды обычно имеет

большое значение в электросинтезе, где предпочтительны высокие степени превращения содержимого ячейки. В вольтамперометрических исследованиях в реакцию вступают относительно малые количества веществ, и это не создает больших проблем. Точно так же для пропускания большого тока через вспомогательный электрод необходимо, чтобы требуемое для протекания тока напряжение на этом электроде задавалось потенциостатом. Применимость работы любого потенциостата с точки зрения напряжения, которое он может создать, ограничена и конечна; многие промышленные потенциостаты могут выдать только около ± 15 В, в то время как предназначенные для синтеза устройства могут выдать около ± 70 В. Экспериментально легко можно измерить напряжение на вспомогательном электроде, чтобы быть уверенным, что предельные значения напряжения не достигнуты. В противном случае рабочий электрод больше не «потенциостатирован», и условия эксперимента необходимо пересмотреть.

2.3. Кинетика Батлера — Фольмера

В этом разделе мы рассмотрим феноменологическую модель электродной кинетики, которая обобщает современные представления об электродной кинетике: модель Батлера — Фольмера.

Как и в разделе 2.1, рассмотрим восстановление гексацианоферрата (III) и окисление гексацианоферрата (II):



где константы скоростей k_c и k_a описывают, соответственно, восстановление и окисление. Нижние индексы обозначают, соответственно, термины «катодный» (catodic) и «анодный» процесс: в растворе катодный процесс протекает на электроде (катоде), который поставляет электроны и тем самым вызывает восстановление. Анодный процесс протекает на электроде (аноде), который принимает электроны и тем самым вызывает процесс окисления в растворе.

Из раздела 2.1 следует, что скорость суммарного процесса можно записать как

$$j = k_c [\text{Fe(CN)}_6^{4-}]_0 - k_a [\text{Fe(CN)}_6^{3-}]_0. \quad (2.6)$$

Константы скорости k_c и k_a будут зависеть от потенциала электрода; в частности, мы можем ожидать, что катодное восстановление будет доминировать при относительно отрицательных потенциалах, в то время как анодное окисление будет доминирующим членом в урав-

нении (2.6) при относительно положительных потенциалах. Более точное выражение будет выведено ниже. На рис. 2.3 показан энергетический профиль рассматриваемой реакции.

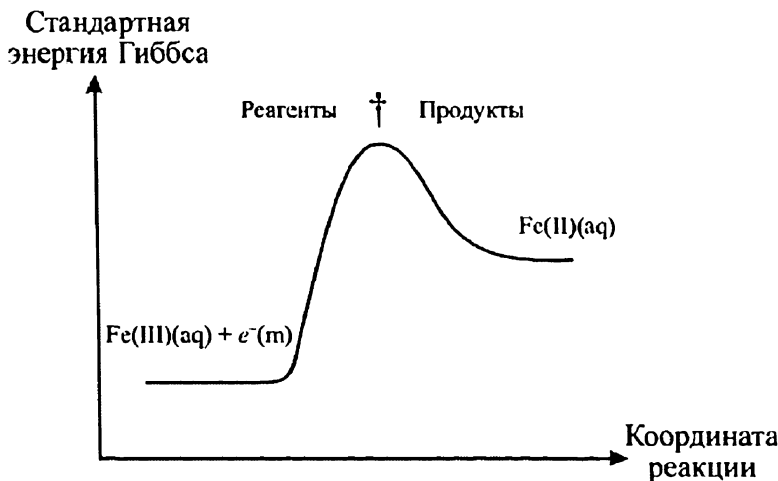


Рис. 2.3. Реакционный профиль для электродного процесса $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Заметим, что ϕ_m и ϕ_s остаются постоянными

Так как $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ и e^- являются заряженными частицами, то приведенный профиль реакции должен представлять собой функцию как от ϕ_m , так и от ϕ_s . Например, делая значение ϕ_m более отрицательным при сохранении постоянного значения ϕ_s , будет наблюдаться увеличение энергии реагентов, включая электроны металла $e^-(m)$, оставляя постоянной энергию продукта. В обратном случае, сохраняя постоянным значение ϕ_m и создавая в растворе более отрицательный потенциал, мы изменим как энергию реагентов, так и продуктов реакции, так как энергия $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ будет увеличиваться сильнее, чем энергия $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ввиду разности зарядов ионов. Итак, при изменении ϕ_m и/или ϕ_s профиль реакции меняется так, что будет преобладать либо восстановление $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (ϕ_m становится более отрицательным, ϕ_s — более положительным), либо окисление $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (ϕ_m становится более положительным, ϕ_s — более отрицательным), так что окисленная или восстановленная форма будет характеризоваться минимумом энергии, а направление реакции будет определяться термодинамическими критериями, как показано на рис. 2.4.

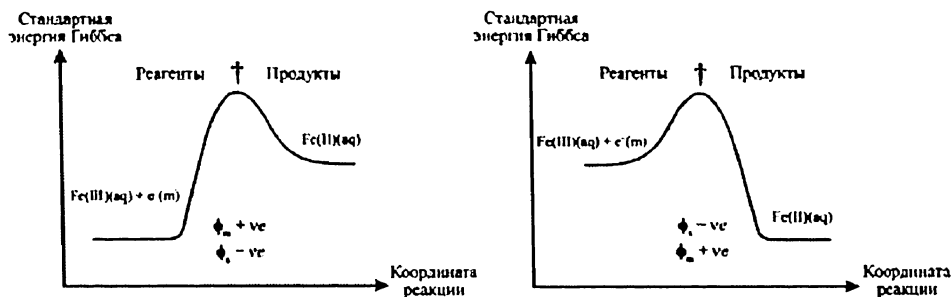


Рис. 2.4. Изменение ϕ_m и ϕ_s меняют энергетический профиль электродного процесса

С учётом рис. 2.3 мы можем написать:

$$k_c = A_c \exp \frac{-\Delta G_c^{(\dagger)}}{RT} \quad (2.7)$$

и

$$k_s = A_s \exp \frac{-\Delta G_s^{(\dagger)}}{RT}, \quad (2.8)$$

где уравнение Аррениуса связывает константы скорости k_c и k_s с энергиями Гиббса активации,

$$\Delta G_c^\circ(\dagger) = G^\circ(\dagger) - G^\circ(R) \quad (2.9)$$

и

$$\Delta G_s^\circ(\dagger) = G^\circ(\dagger) - G^\circ(P) \quad (2.10)$$

и предэкспоненциальными факторами A_c и A_s . Последние, среди прочих факторов, зависят от «частотного фактора», описывающего число столкновений частиц с поверхностью электрода в секунду. В уравнениях (2.9) и (2.10) знак † обозначает переходное состояние, R обозначает исходные вещества на рис. 2.4, P — продукты реакции. $G^\circ(x)$ при $x = (R, \dagger, P)$ — стандартная молярная энергия Гиббса вещества x . Из главы I нам известно, что

$$G^\circ(R) = \text{другая константа} - F\phi_m - 3F\phi_s \quad (2.11)$$

приводит к

$$G^\circ(R) = \text{другая константа} - 4F\phi_s - F(\phi_m - \phi_s)$$

и

$$G^\circ(P) = \text{другая константа} - 4F\phi_s. \quad (2.12)$$

Подробное рассмотрение уравнений (2.11) и (2.12) показывает, что в отношении зависимости от потенциала, уравнение будет отличаться членом $F(\phi_m - \phi_s)$. Если мы далее предположим, что стандартная энергия Гиббса переходного состояния имеет промежуточное значение относительно энергий исходных веществ и продуктов реакции

$$\Delta G^\circ(\ddagger) = \text{константа} - 4F\phi_s - \beta F(\phi_m - \phi_s), \quad (2.13)$$

где β — коэффициент переноса, принимающий значения от

$$0 < \beta < 1, \quad (2.14)$$

так что если значение β близко к 0, то переходное состояние является продуктом реакции (P), и наоборот, если β близко к 1, то переходное состояние является исходным веществом (R), как минимум в смысле зависимости их стандартной энергии Гиббса от потенциала.

Уравнения (2.11) — (2.12) позволяют нам оценить энергию Гиббса активации и, таким образом, константу скорости электрохимического процесса через уравнения (2.7) и (2.8). Результат будет выглядеть следующим образом:

$$k_c \propto \exp \left[\frac{-(1-\beta) F (\phi_m - \phi_s)}{RT} \right], \quad (2.15)$$

$$k_a \propto \exp \left[\frac{\beta F (\phi_m - \phi_s)}{RT} \right]. \quad (2.16)$$

Член $1 - \beta$ обычно заменяют на α , так что

$$\alpha + \beta = 1,$$

где α и β — коэффициенты переноса. Отсюда следует, что (2.16) можно переписать в следующем виде:

$$k_c \propto \exp \left[\frac{-\alpha F (\phi_m - \phi_s)}{RT} \right]. \quad (2.17)$$

Уравнения (2.16) и (2.17) показывают, что электрохимические константы скорости для процесса окисления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (k_a) и для восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (k_c) экспоненциально зависят от потенциала электрода: (k_a) увеличивается, когда разность потенциалов ($\phi_m - \phi_s$) становится более положительной, в то время как (k_c) увеличивается в противоположном случае.

Ранее было сказано, значение коэффициента переноса β (а следовательно, и α), лежит в пределах от нуля до единицы. Часто, но не всегда, однако,

$$\alpha \approx \beta \approx 0.5, \quad (2.18)$$

подразумевая, что переходное состояние по своему электрохимическому поведению находится между реагентами и продуктами реакций. Если подставим величины из уравнения (2.18) в уравнения (2.16) и (2.17), мы обнаружим, что при изменении значения члена $(\phi_m - \phi_s)$ на 1 В константы скорости (k_a) и (k_c) изменяются примерно в 10^9 раз. Эта огромная чувствительность к изменению электродного потенциала для констант скоростей электрохимического процесса определяет кинетику электродных процессов.

2.4. Стандартная константа скорости электрохимического процесса и формальные потенциалы

В уравнениях (2.16) и (2.17) мы привели связь констант скорости и величиной $(\phi_m - \phi_s)$. Однако в главе 1 мы видели, что потенциал каждой границы раздела электрод–раствор не может быть измерен, иначе как измерением разности потенциалов электрической цепи, включающей электрод сравнения. Таким образом, будет полезно представить эти два уравнения в следующей форме:

$$k_c = k_c^\circ \exp \left[\frac{-\alpha F(E - E_r^\circ)}{RT} \right]. \quad (2.19)$$

и

$$k_a = k_a^\circ \exp \left[\frac{\beta F(E - E_r^\circ)}{RT} \right], \quad (2.20)$$

где $(E - E_r^\circ)$ выражает приложенный к рабочему электроду потенциал относительно формального потенциала пары $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, где оба потенциала измерены относительно одного и того же электрода сравнения. Из объяснений в разделе 1.9 становится ясно, что

$$E - E_r^\circ = (\phi_m - \phi_s)_{\text{раб}} + \text{константа}, \quad (2.21)$$

так что переход от уравнений (2.16), (2.17) к уравнениям (2.19) и (2.20) алгебраически обоснован, так как константы k_c^0 и k_a^0 содержат в себе постоянный член из уравнения (2.21). Далее мы рассмотрим это уравнение более подробно и, в частности, вернёмся к уравнению (2.6):

$$j = k_c^0 \exp \left[\frac{-\alpha F(E - E_r^0)}{RT} \right] [\text{Fe(CN)}_6^{3-}]_0 - k_a^0 \exp \left[\frac{-\beta F(E - E_r^0)}{RT} \right] [\text{Fe(CN)}_6^{4-}]_0. \quad (2.22)$$

Если рассмотреть случай динамического равновесия на рабочем электроде, так что токи окисления и восстановления полностью уравновешивают друг друга и общий ток не протекает,

$$j = 0. \quad (2.23)$$

Из уравнений 2.21 и 2.22 и равенства единице $\alpha + \beta = 1$ становится ясно, что

$$E = E_r^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{Fe(CN)}_6^{4-}]}{[\text{Fe(CN)}_6^{3-}]} \right) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{k_a^0}{k_c^0} \right). \quad (2.24)$$

Из рассуждений в разделе 1.8 становится ясно, что потенциал при отсутствии протекания общего тока задаётся следующим образом:

$$E = E_r^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{Fe(CN)}_6^{4-}]}{[\text{Fe(CN)}_6^{3-}]} \right), \quad (2.25)$$

так что $k_a^0 = k_c^0 = k^0$.

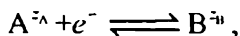
Следовательно, можно записать, что

$$k_c = k^0 \exp \left[\frac{-\alpha F(E - E_r^0)}{RT} \right] \quad (2.26)$$

$$k_a = k^0 \exp \left[\frac{\beta F(E - E_r^0)}{RT} \right]. \quad (2.27)$$

Уравнения (2.26) и (2.27) — наиболее удобные для использования формы уравнения Батлера — Фольмера для констант скоростей электрохимического процесса k_c^0 и k_a^0 . Величина k^0 , измеряемая в единицах см с^{-1} , называется *стандартной электрохимической константой скорости*.

Уравнения 2.26 и 2.27 в общем виде применимы для любого электрохимического процесса вида



где z_A и z_B — заряды частиц A и B, соответственно. Это следует из того, что

$$G^\circ(R) = G^\circ(A) + G^\circ(e^-) = \text{константа} + z_A F \phi_s - F \phi_m \quad (2.28)$$

$$G^\circ(R) = G^\circ(A) + G^\circ(e^-) = \text{константа} + (z_A - 1)F \phi_s - F(\phi_m - \phi_s)$$

и

$$G^\circ(P) = G^\circ(B) = \text{другая константа} + z_B F \phi_s$$

$$G^\circ(P) = G^\circ(B) = \text{другая константа} + (z_A - 1)F \phi_s,$$

так как $z_A = z_B + 1$.

Соответственно,

$$G^\circ(\dagger) = \text{константа} + (z_A - 1)F \phi_s - \beta F(\phi_m - \phi_s)$$

$$G^\circ(\dagger) = \text{константа} + (z_A - 1)F \phi_s - (1 - \alpha)F(\phi_m - \phi_s).$$

Те же самые рассуждения применительно для частных случаев $B = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ и $A = \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ показывают, что

$$k_c = k^\circ \exp \left[\frac{-\alpha F(E - E^\circ)}{RT} \right] \quad (2.29)$$

$$k_a = k^\circ \exp \left[\frac{\beta F(E - E^\circ)}{RT} \right], \quad (2.30)$$

где (E°) — стандартный потенциал окислительно-восстановительной пары A/B.

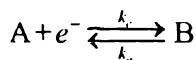
2.5. Необходимость использования фонового электролита

Из уравнений 2.29 и 2.30 следует важность величины $\phi_m - \phi_s$ в определении значения констант скоростей электрохимического процесса k_a и k_c . В разделе 2.1 говорится о том, что, так как перенос электрона между электродом и растворёнными веществами происходит благодаря квантово-механическому туннелированию, то особенно

важно, чтобы частицы растворенного вещества находились на расстоянии около 10–20 Å от поверхности электрода. Из этого следует, что падение потенциала между электродом и объёмом раствора должно наблюдаться на том же самом расстоянии, если нам предстоит использовать константы скорости в выведенном нами виде. В случае если падение потенциала от ϕ_m до ϕ_s происходит на большем расстоянии, чем 10–20 Å, то выражения (2.29) или (2.30) для констант скоростей должны быть преобразованы для того, чтобы отразить тот факт, что для туннелирования будет доступна только часть разности потенциалов. Такие «поправки Фрумкина» подробно описаны в [1] и являются существенными при проведении эксперимента в слабо проводящей среде. Тем не менее в большинстве экспериментов обычной практикой является преднамеренная добавка избытка электролита, так называемого фоновый электролит (supporting or background electrolyte), который обеспечивает падение потенциала на расстоянии 10–20 Å от поверхности рабочего электрода. Обычно фоновый электролит имеет концентрацию больше 0.1 М. Вещество выбирается исходя из электрохимической инертности в области рабочих потенциалов конкретного эксперимента. Например, KCl может быть использован в водной среде, а тетрафторборат тетра-*n*-бутиламмония — в растворе ацетонитрила. При условии подходящих добавок фоновый электролит уравнения для скорости реакции имеют вид (2.29) и (2.30).

2.6. Законы Тафеля

Ранее в этой главе было показано, что для простой электродной реакции



полный поток (*англ.* flux) реакции задается в виде

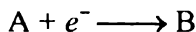
$$j \text{ моль см}^{-2} \text{ с}^{-1} = k_c [A]_0 - k_a [B]_0 \quad (2.31)$$

$$j = k_c^0 \exp\left[\frac{-\alpha F(E - E_r^0)}{RT}\right] [A]_0 - k_a^0 \exp\left[\frac{+\beta F(E - E_r^0)}{RT}\right] [B]_0 \quad (2.32)$$

Из приведённых уравнений видно, что при наложении на рабочий электрод произвольного потенциала E , поток (и следовательно ток) является балансом между током восстановления из-за присоединения электрона к A , и током окисления из-за присоединения электрона к B . При экстремальных значениях потенциала, таких как

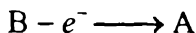
$$E \gg E_r^\circ \text{ или } E \ll E_r^\circ,$$

можно пренебречь одним из этих членов. В этом случае для процесса электрохимического восстановления



$$j = k^\circ \exp \left[\frac{-\alpha F(E - E_r^\circ)}{RT} \right] [A]_0, \quad (2.33)$$

а для процесса окисления



$$j = k^\circ \exp \left[\frac{\beta F(E - E_r^\circ)}{RT} \right] [B]_0. \quad (2.34)$$

Отсюда следует, что при условии незначительного различия $[A]_0$ и $[B]_0$ от их равновесных объёмных величин

$$\ln |I_{\text{ред}}| = -\frac{\alpha FE}{RT} + \text{константа} \quad (2.35)$$

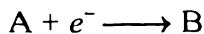
и

$$\ln |I_{\text{ок}}| = \frac{\beta FE}{RT} + \text{константа}, \quad (2.36)$$

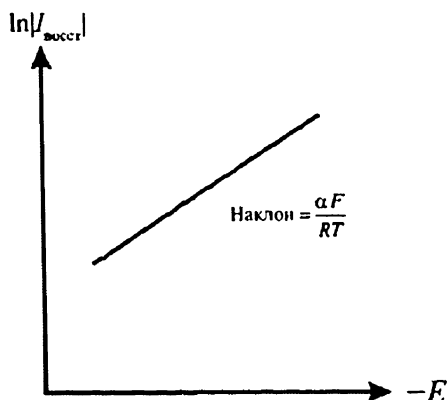
где $I_{\text{ред}}$ и $I_{\text{ок}}$ — токи восстановления и окисления, соответственно. Графики зависимости $\ln |I_{\text{ок}}|$ и $\ln |I_{\text{ред}}|$, так называемые зависимости Тафеля, могут дать информацию о величине коэффициентов переноса, α и β , что показано на рис. 2.5.

Отметим, что для этого концентрационные члены $[A]_0$ и $[B]_0$ в уравнениях (2.33) и (2.34) должны иметь постоянное значение на интервале изучаемых потенциалов. Это привносит значительные ограничения. К анализу уравнения Тафеля мы вернёмся в главе 3 после рассмотрения эффекта истощения реагентов и обсуждения диффузии.

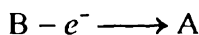
Восстановление



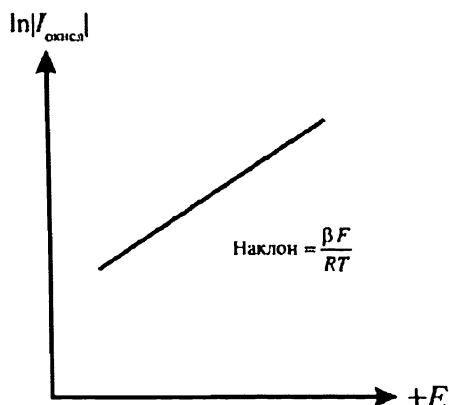
$$\alpha = -\frac{RT}{F} \frac{d \ln |I_{\text{red}}|}{dE}$$



Окисление



$$\beta = \frac{RT}{F} \frac{\partial \ln |I_{\text{ок}}|}{\partial E}$$



$$\alpha + \beta = 1$$

Рис. 2.5. Тафелевские зависимости

2.7. Юлиус Тафель

Юлиус Тафель (1862–1918), химик-органик и физико-химик, изучавший электрохимию органических соединений и известен из-за одного из наиболее важных уравнений электрохимической кинетики — уравнения Тафеля.

Тафель родился в Швейцарии и получал образование в Цюрихе, Мюнхене и Эрлангене. В 1882 г. в Эрлангене под руководством Эмиля Фишера за изучение изомеризации индазола, Тафелю была присуждена степень PhD. В 1885 г. Тафель переехал в Вюрцбург вслед за Фишером. Работая с Фишером, Тафель изучал пути получения аминов восстановлением финилгидразонов альдегидов и кетонов. Однако эта работа отвлекала Тафеля от его собственных исследований, направ-

ленных на объяснение структуры алкалоидов стрихнина и бруцина, которые так и не были завершены при его жизни. В 1892 г. Фишер переехал в Берлин, но там для Тафелья не нашлось места ассистента, так что он остался в Вюрцбурге, где полностью посвятил себя собственной теме исследований. Некоторое время Тафель провёл с Оствальдом в Лейпциге, результатом этой работы стала его первая публикация в области физической химии в 1896 г. Тафель изучал применение свинцового катода для электрохимического восстановления стрихнина, это и стало предметом его первой публикации в области электрохимии. Применение свинцовых катодов для электрохимического восстановления органических соединений стало его очень значительным вкладом в науку.

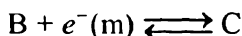
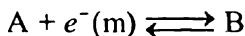


Тафель предложил каталитический механизм выделения водорода, носящий его имя. Измеряя ток в зависимости от величины перенапряжения для электрохимической реакции, Тафель эмпирически вывел первую формулировку закона электрохимической кинетики (см. раздел 2.6). Он изучал необратимые электрохимические реакции, к которым не применимы законы термодинамики. Таким образом, в его работах электрохимическая кинетика была впервые отделена от термодинамики, позволяя изучать необратимые реакции.

Тафель также открыл, что изомерные углеводороды могут быть получены путем электрохимического восстановления соответствующих сложных ацетоуксусных эфиров. Эта реакция известна как перегруппировка Тафелья. В возрасте 48 лет из-за плохого здоровья Тафель вышел на пенсию, но все равно его часто навещали ученики, сидевшие у его кровати во время приступов лихорадки. В последние годы своей жизни (1911–1918) он написал около 60 обзоров книг. К сожалению, Тафель страдал от бессонницы, которая привела его к нервному срыву. Он покончил жизнь самоубийством в 1918 г. в возрасте 56 лет [2].

2.8. Многоступенчатый процесс переноса электронов

Рассмотрим следующий электродный процесс:



и обратим наше внимание на двухэлектронное восстановление А до С. Опыт подсказывает, что в приведенном двухстадийном процессе либо первый, либо второй процесс будет скоростьюопределяющим. Мы обсудим каждый из этих случаев, но сначала рассмотрим несколько общих уравнений. Положим, что константы скорости, заданные уравнениями (2.29) и (2.30), применимы к каждой из двух стадий вышеуказанного механизма.

Потоки А и В задаются следующим образом:

$$j_A = -k_{A/B}^0 \exp\left[\frac{-\alpha_1 F}{RT}(E - E_r^0(A/B))\right][A]_0 + k_{A/B}^0 \exp\left[\frac{\beta_1 F}{RT}(E - E_r^0(A/B))\right][B]_0$$

$$j_B = k_{A/B}^0 \exp\left[\frac{-\alpha_1 F}{RT}(E - E_r^0(A/B))\right][A]_0 - k_{A/B}^0 \exp\left[\frac{\beta_1 F}{RT}(E - E_r^0(A/B))\right][B]_0$$

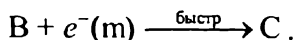
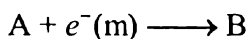
$$+ k_{B/C}^0 \exp\left[\frac{\beta_2 F}{RT}(E - E_r^0(B/C))\right][C]_0 - k_{B/C}^0 \exp\left[\frac{\alpha_2 F}{RT}(E - E_r^0(B/C))\right][B]_0$$

$$j_C = k_{B/C}^0 \exp\left[\frac{-\alpha_2 F}{RT}(E - E_r^0(B/C))\right][B]_0 - k_{B/C}^0 \exp\left[\frac{\beta_2 F}{RT}(E - E_r^0(B/C))\right][C]_0,$$

где α_1 и β_1 относятся к одноэлектронному восстановлению А до В ($\alpha_1 + \beta_1 = 1$), тогда как α_2 и β_2 относятся к одноэлектронному восстановлению от В до С ($\alpha_2 + \beta_2 = 1$). Заметим, что в соответствии с законом сохранения вещества $j_A + j_B + j_C = 0$.

Теперь рассмотрим оба приведенных выше случая.

Случай 1. Скорость определяется первой стадией



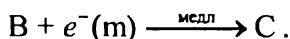
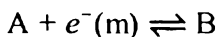
В этом случае концентрация вещества В так мала, что

$$j_A = k_{A/B}^0 \exp\left[-\frac{\alpha_1 F}{RT}(E - E_r^0(A/B))\right][A]_0, \quad (2.37)$$

и, таким образом, при условиях применения уравнения Тафеля, как описано в предыдущем разделе,

$$\ln |I_{\text{ред}}| = -\frac{\alpha_1 FE}{RT} + \text{константа} . \quad (2.38)$$

Случай 2. Вторая стадия является скоростьюопределяющей, так что на первой стадии устанавливается равновесие:



В этом случае

$$I_{\text{ред}} = FA(j_A + j_B) = -FAj_C ,$$

где A — площадь электрода. Отсюда следует, что если пренебречь окислением вещества C ,

$$j_C = -k_{\text{вс}}^\circ \exp\left(\frac{-\alpha_2 F}{RT}(E - E^\circ(B/C))\right) [B]_0 ,$$

но из-за равновесия предшествующей стадии

$$\frac{[B]_0}{[A]_0} = \exp\left[\frac{-F}{RT}(E - E^\circ(A/B))\right]$$

следует, что

$$j_C = -k_{\text{вс}}^\circ \exp\left(\frac{-\alpha_2 F}{RT}(E - E^\circ(B/C))\right) \exp\left(\frac{-F}{RT}(E - E^\circ(A/B))\right) [A]_0 . \quad (2.39)$$

И снова, полагая что $[A]_0$ остается близким к её значению в объеме раствора,

$$\ln |I_{\text{ок}}| = -\frac{(1 + \alpha_2)FE}{RT} + \text{константа} , \quad (2.40)$$

Сравнение уравнений (2.38) и (2.40) показывает, что применение тафелевского анализа позволяет установить положение переходного состояния. При условии, что обычно

$$\alpha_1 \approx \beta_1 \approx \alpha_2 \approx \beta_2 \approx 0.5 ,$$

наклон графика Тафеля, равный примерно 0.5, будет указывать на то, что имеет место первый случай и перенос первого электрона является скоростьюопределяющим. Наоборот, тафелевский наклон около 1.5

говорит о том, что скорость процесса будет определяться второй стадией. На рис. 2.6 приведены реакционные профили для этих двух случаев.

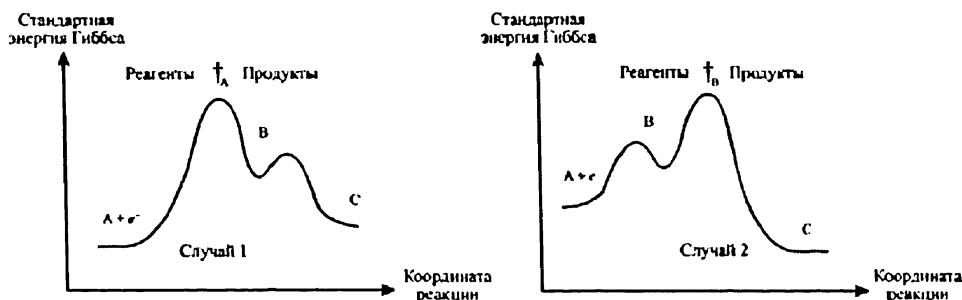
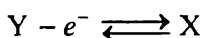
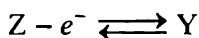


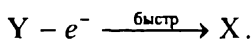
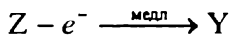
Рис. 2.6. Реакционные профили для двухэлектронного восстановления

Подобные рассуждения, примененные к двухстадийному окислению



также описываются двумя случаями, приведенными ниже.

Случай 1. Скорость определяется первой стадией:

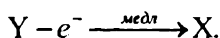
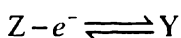


Применение уравнения Тафеля дает

$$\ln |I_{\text{ок}}| = + \frac{\beta_1 F}{RT} E + \text{константа}, \quad (2.41)$$

где β_1 — коэффициент переноса для пары Y/Z.

Случай 2. Первая быстрая стадия с участием Y и Z, за которой следует скоростьопределяющая стадия, в которой из Y образуется X:

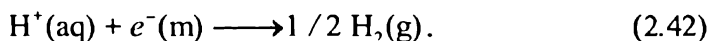


В этом случае уравнение Тафеля имеет вид

$$\ln |I_{\text{ок}}| = + \frac{(1 + \beta_2) F}{RT} E + \text{константа}. \quad (2.42)$$

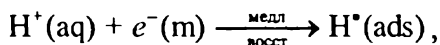
2.9. Тафелевские зависимости и реакция выделения водорода

Проиллюстрируем результаты из раздела 2.8 и рассмотрим реакцию выделения водорода в водном растворе кислоты, когда ион водорода H^+ при восстановлении образует молекулу водорода (дводород) H_2 :

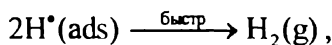


Реакция протекает через промежуточную стадию адсорбции атомов водорода, и эта особенность механизма реакции ведёт к большому разбросу значений скорости реакций на разных материалах электрода: скорость реакции на платиновом электроде на 10 порядков больше, чем на свинцовом. Механизм реакции зависит от выбора электрода и в зависимости от величины коэффициента переноса можно выделить три предельных случая.

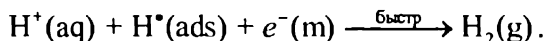
Случай А. Он характеризуется коэффициентом переноса (α), равном или близким к 0.5, что характерно для ртутных, свинцовых или никелевых электродов. Механизм выглядит следующим образом:



за которой следует либо

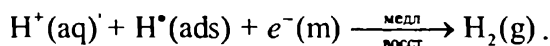
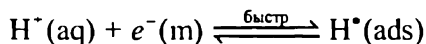


либо



То, что $\alpha \approx 0.5$, говорит о том, что скоростьопределяющей стадией (rate determining step, rds) будет перенос первого электрона.

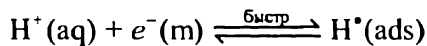
Случай В. Для свинцовых, золотых или вольфрамовых электродов наблюдается коэффициент переноса α , равный 1.5, что означает следующий механизм реакции:



Наблюдаемое значение $\alpha \approx 1.5$ подсказывает, что скоростьопределяющим будет перенос второго электрона.

Случай С. Третий случай характерен для палладиевого электрода, когда наклон тафелевской прямой даёт значение $\alpha \approx 2$. Это согласуется

с приведённым ниже механизмом реакции, в котором скоростью определяющей является вторая стадия.



Это пример электрохимической реакции второго порядка, где

$$\text{скорость} \propto [\text{H}^*(\text{ads})]^2$$

и $[\text{H}(\text{ads})]$ — *поверхностная* концентрация атомов водорода (моль см^{-2}) на поверхности электрода. Из-за того, что предшествующая стадия находится в равновесии, потенциал электрода E будет определять значение поверхностной концентрации через уравнение Нернста:

$$E = E_r^\circ(\text{H}^+ / \text{H}^*(\text{ads})) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\text{H}^+(\text{aq})}{\text{H}^*(\text{ads})} \right),$$

так, что

$$[\text{H}^*(\text{ads})] = [\text{H}^+(\text{aq})] \exp \left(-\frac{F}{RT} (E - E_r^\circ)(\text{H}^+ / \text{H}^*(\text{ads})) \right)$$

и

$$\text{скорость} \propto [\text{H}^*(\text{ads})]^2 \propto [\text{H}^+(\text{aq})]^2 \exp \left(-\frac{2F}{RT} (E - E_r^\circ(\text{H}^+ / \text{H}^*(\text{ads}))) \right),$$

давая очевидное значение числа переноса, равное 2, так как

$$\ln |I_{\text{ред}}| = -\frac{2F}{RT} E + \text{константа}. \quad (2.43)$$

Большее понимание механизма выделения водорода и в особенности разницу между случаями А и В может достичь, если рассмотреть стандартную константу скорости электрохимического процесса k° , измеренную для различных электродных материалов как функцию расчетной энтальпии адсорбции Н на различных электродных поверхностях, $-\Delta H(\text{ads})$. Эта зависимость показана на рис. 2.7; обратите внимание, что ось ординат логарифмическая.

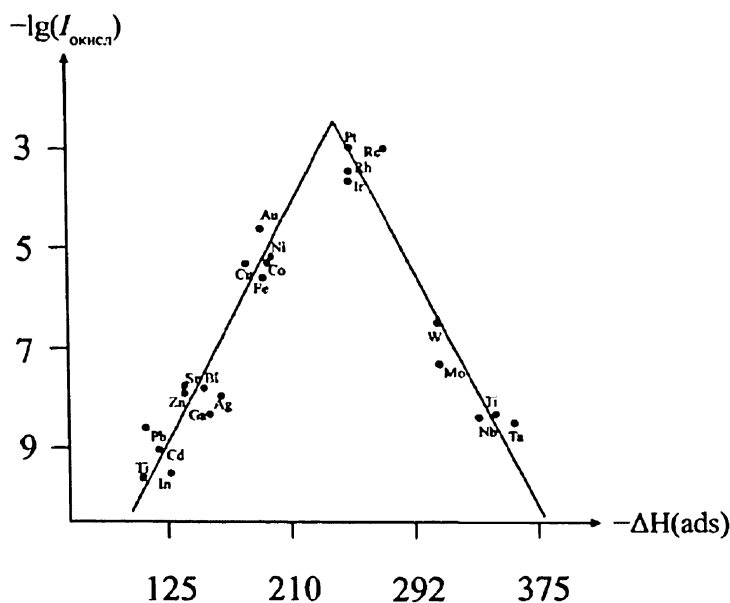
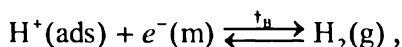
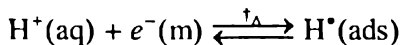


Рис. 2.7. Плотность тока для электролитического выделения водорода в зависимости от энергии связи интермедиата металл–водород, образующегося в электрохимической реакции [3]

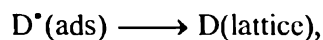
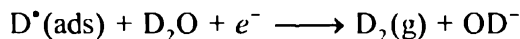
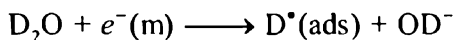
График является вулканоподобной кривой. Когда энтальпия адсорбции становится более отрицательной, зависимость сначала поднимается, указывая на увеличение k° с увеличением теплового эффекта адсорбции водорода на поверхности электрода. Затем достигается максимальное значение константы скорости и начинается систематический спад константы скорости с увеличением экзотермичности адсорбции. Все металлические электроды на возрастающей (левой) ветви зависимости имеют число переноса $\alpha \approx 1/2$, тогда как металлы на нисходящей части графика имеют числа переноса $\alpha \approx 3/2$. Это можно объяснить на основании рассмотрения общего механизма



где переходным состоянием является \dagger_{A} или \dagger_{B} в случае первой или второй скоростьопределяющей стадии реакции соответственно. При малых значениях энтальпии адсорбции константа скорости увеличивается с увеличением экзотермичности адсорбции, так как на первой стадии реакции происходит адсорбция атомов водорода на поверхности электрода. Так как адсорбция водорода с большой долей вероятно-

сти влияет на переходное состояние, то, вероятно, активационный барьер будет снижаться по мере увеличения экзотермического эффекта адсорбции. В соответствии с этим скорости реакции на рис. 2.7 увеличиваются слева направо. Наконец, в максимуме кривой скорость определяется вторым этапом реакции. Это объясняется тем, что так как на второй стадии реакции с поверхности электрода происходит удаление адсорбированного водорода, то при усилении адсорбции в конечном итоге скорость определяется второй стадией. Коль скоро это имеет место, то увеличение экзотермичности адсорбции будет всё сильнее замедлять реакцию, так как адсорбция H^* будет сильнее в переходном состоянии \ddagger_B . Соответственно, энергетический барьер высвобождения адсорбированного водорода уменьшается по мере того, как значение $\Delta H^0(ads)$ становится более отрицательным по мере формирования более сильных связей H^* с атомами металла на поверхности.

В завершение прокомментируем необычный случай выделения водорода на палладиевых электродах. Все электрохимики должны знать о статье Флейшмана и Понса [4] 1989 г. о «холодном термояде», в которой рассматривалось восстановление тяжелой воды на палладиевых электродах для генерации избытка теплоты в результате ядерной реакции, сопровождающей электролиз. Это считалось возможным, так как, в случае палладиевых электродов, образование $H^*(ads)$ сопровождается переносом атома водорода (или атомов дейтерия в случае тяжелой воды D_2O) в кристаллическую решётку палладиевого электрода. Действительно, металлический палладий показывает замечательное сродство к водороду, причем возможно соотношение атомов $H: Pd = 1:1$. Простое помещение палладиевой проволоки (с должными мерами предосторожности) в газообразный водород приведет к тому, что проволока станет темно-красной в результате значительного поглощения атомов водорода. С точки зрения электрохимии, Флейшман и Понс привели следующий механизм реакции:

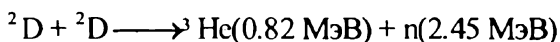


где $D(lattice)$ обозначает атом дейтерия в объеме кристаллической решётки палладия. Высокое сродство кристаллической решётки палладия к атомам водорода дейтерия в совокупности с известной высокой подвижностью этих атомов позволило Флейшману и Понсу сделать следующее заключение:

«В свете очень большого сжатия и подвижности растворённых частиц должно наблюдаться значительное количество столкновений, и логичным будет следующий вопрос: может ли быть осуществим ядерный синтез D^+ , такой как



или



при этих условиях?» [4].

Флейшман и Понс провели калориметрию и решили, что было получено гораздо больше тепла, чем могло быть получено за счёт протекания известных электрохимических процессов. Они заключили, что энергия получена благодаря ядерному процессу. Публикация этой работы вызвала большой ажиотаж Хаизенга в своей выдающейся книге [5] описывает встречу Американского химического сообщества (American Chemical Society, ACS), проходившую 12 апреля 1989 г., всего лишь через 2 дня после выхода в свет статьи в Journal of Electroanalytical Chemistry.

«Клейтон Уоллис, президент ACS в 1989 г., открыл заседание, которое вошло в историю как «Химический Вудсток¹». Он взбудоражил семь тысяч химиков, собравшихся в огромном зале Dallas Convention Center, своим очень высоким тоном вступительной речи, представив потрясающий потенциал холодного термоядерного синтеза как источника энергии и утверждавший, что это может быть открытием века. Затем он перешёл к деталям, почему физики испытывают затруднение в достижении управляемого ядерного синтеза «Оказывается, что химики могут найти ответ на этот вопрос», — сказал он, и тысячи химиков разразились громом аплодисментов и ликованием».

Хаизенга описывает лекцию Понса в Далласе: «Моя ячейка производит большое количество энергии (до 50 мегаджоулей тепла)», и что «(Понс) порадовал аудиторию, продемонстрировав его простую электрохимическую ячейку в бытовом тазу, в которой, как он заявил, проходит устойчивый процесс ядерного синтеза при комнатной температуре — «Это», сказал он невозмутимо, «Токамак U-1 штата Юта». Химики ликовали.»

Заявления о холодном термоядерном синтезе и избыточном тепле на сегодняшний день не приняты широким научным сообществом.

¹ (Прим. пер.) Woodstock — знаменитый рок-фестиваль в США, собиравший огромное количество слушателей.

Где же Понс и Флейшман допустили ошибку? Флейшман, выдающийся профессор, член Королевского общества (которое, по версии веб-сайта, состоит из «наиболее выдающихся ученых Великобритании, стран Содружества наций и Республики Ирландия»)?

Доводы Хаизенга были следующими:

«В своей лекции Понс допустил ту же самую ошибку, что и в своей публикации с Флейшманом. Основываясь на своей интерпретации уравнения Нернста (которое преподают химикам на первом курсе), Понс заключил, что давление дейтерия в палладиевом катоде эквивалентно гидростатическому давлению примерно 10^{27} атмосфер! Кажется, это неверное заключение заставило Флейшмана и Понса поверить, что в палладиевом катоде масса дейтерия будет достаточно сжата для начала ядерного синтеза. Уравнение Нернста, применимое к равновесным условиям, было использовано для пересчета перенапряжения электрохимической ячейки в летучесть (давление) дейтерия». Если следовать этой простой, но ошибочной процедуре, то большое перенапряжение даст большое значение летучести дейтерия. Однако применение уравнения Нернста при значительном перенапряжении для оценки давления дейтерия некорректно».

Главная мысль ясна: при использовании предравновесных значений параметров в уравнении (2.43) мы должны удостовериться, что это предравновесие действительно устанавливается, чтобы уравнение имело смысл. При протекании высоких токов это условие может не выполняться. Соответственно, необходима осторожность при применении выводов раздела 2.8. Возможно, читатель также сочтет нужным ознакомиться с рассмотрением уравнения Нернста в главе I данной книги.

2.10. Б. Стенли Понс

Б. Стэнли Понс (Bobby Stanley Pons) родился в 1943 г. в небольшом городе Вальдесе в предгорьях Северной Каролины, название которого, как отмечает Маллов [6], достаточно иронично связано с историей объявления о холодном ядерном синтезе, так как оно день в день совпало с печальным событием на скалистом побережье Аляски, где разбился огромный нефтяной танкер Exxon Valdez, название которого созвучно с названием родного города Понса. Вскоре на экраны вышла карикатура (MacNelly, Chicago Tribune), которая связала холодный ядерный синтез с разливом нефти; пропитанная нефтью птица, уцепившись за бакен, говорит такому же испачканному нефтью тюленю или морскому льву: «Что еще расскажете про холодный термояд?».

В 1965 г. Понс окончил Wake Forest University, Северная Каролина, и затем поступил в аспирантуру Мичиганского университета в городке Ann Arbor. Но к окончанию срока обучения в аспирантуре он вернулся на текстильную фабрику своего отца и стал управлять семейным рестораном. Однако любовь Понса к химии вернула его обратно в науку, он поступил в университет Саутгемптона (Великобритания), где получил степень Ph.D. в 1978 г. Мартин Флейшман был одним из его профессоров в то время. Так их научные пути пересеклись. Побывав в факультетах университета Окленда в Рочестере, штат Мичиган, и в университете Альберта в Эдмонтоне, Понс обосновался в университет Юты в должности ассистента, получил звание профессора в 1986-м и стал деканом в 1988 г.

2.11. Холодный ядерный синтез — теперь и мюзикл

Крах теории холодного ядерного синтеза нашёл своё отражение даже в музыке. Давайте мельком ознакомимся с этим интересным фактом.



Рис. 2.8

Taken from Act One:

MUSIC starts.

NARRATOR (CONT'D):

Everybody knows about Adam and Eve
Barney & Fred, Sonny and Cher
Anthony and Cleopatra, Los Vegas and
Sinatra
And BJ and the Bear.
Oh couples throughout history
Leave their mark be they pros or cons
But none have left such a legacy
As Doctors Martin Fleischmann and B.
Stanley Pons
Two chemists and their tiny lab
Plagued with doubt and ridicule
Shocked the scientific world
By untold kilo joules
"It works!" cried Pons, "There's excess heat "
"The people must be told."
And on March 23 they gave the word
about fusion... and it was cold

FLEISCHMANN stands centre and sings Gilbert & Sullivenesquely.

FLEISCHMANN:

(singing)

My name is Doctor Martin
Fleischmann
I have my degree
In the scientific study
Of electrochemistry
In the late 1960's
I saw an anomaly
In palladium, a by-product
Of titanium refinery

Slide: "1969"

The music gets quieter. FLEISCHMANN picks up a test tube or a microscope or whatever and ponders.

FLEISCHMANN:

Hey, man, grok what happens when
these Deuterium ions interact with
this groovy palladium lattice! Trippy!

PONS enters, singing and dancing.

PONS :

(singing)

My name is Dr. Stanley Pons
I have my degree
In the scientific study
Of electrochemistry
In the late 1970's
You taught me
When I went to South Hampton's
University

Пьеса была написана Весом Боргом и Полом Матером и была поставлена в театрах «Three Dead Trolls» и «Atomic Improv» в 1995 году [7].

2.12. Почему некоторые стандартные электрохимические константы скорости большие, а другие маленькие? Теория Маркуса электронного переноса: введение

Для рассмотрения основных принципов переноса электрона на границе электрод–раствор возьмем реакцию одноэлектронного окисления гидратированных ионов $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ до $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$; отметим, что в водном растворе оба этих иона имеют первичную сольватную оболочку из шести молекул воды:



На рис. 2.9 показаны кривые потенциальной энергии исходных веществ и продуктов реакции как функции «координаты реакции», в качестве которой здесь может быть длина связи железо–кислород в этом октаэдрическом комплексе. Эта связь длиннее в исходном соединении, чем в продукте реакции (соответственно 2.21 Å и 2.05 Å), что

отражено в относительном положении двух кривых потенциальной энергии на рис. 2.9. Поставим вопрос: почему появляется активационный барьер при переходе электрона от Fe(II) к электроду?

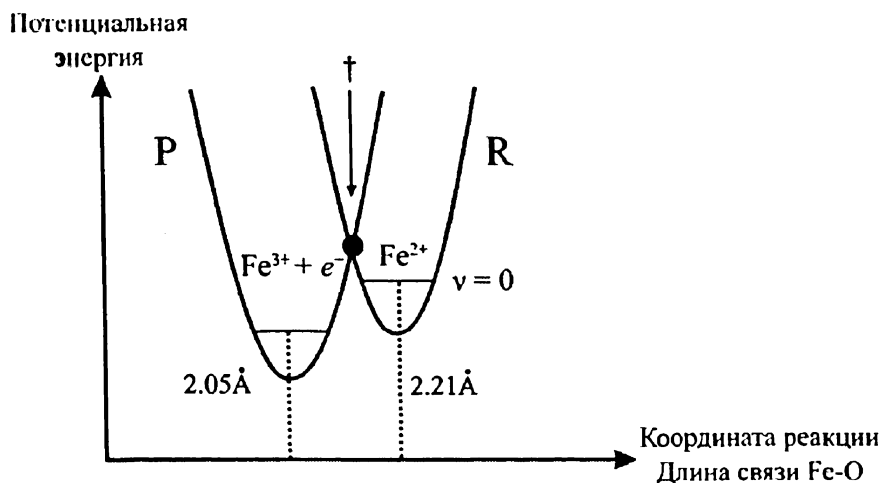


Рис. 2.9. Кривые потенциальной энергии окисления $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ при фиксированных ϕ_m и ϕ_s

Появление активационного барьера связано с принципом Франка — Кондона, согласно которому электронный перенос происходит за более короткое время ($\approx 10^{-15}$ с), чем период колебаний ядер в молекуле ($\approx 10^{-13}$ с). Отсюда следует, что при переходе электрона скачок от кривой потенциальной энергии исходных веществ к кривой потенциальной энергии продуктов реакции происходит как вертикальный переход на диаграмме, при неподвижных ядрах атомов. Следовательно, если происходит переход электрона из основного состояния (нижний уровень колебательной энергии с колебательным квантовым числом $\nu = 0$), то продукт $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ должен образовываться в высоко возбужденном колебательном состоянии (рис. 2.9). Очевидно, что это должно нарушать закон сохранения энергии, так как возбуждение само в системе появиться не может (хотя, конечно, переход может произойти при облучении — фотохимически, с поглощением фотона). Отсюда следует, что реакция идёт через стадию термической активации исходного иона $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ до уровня энергии, соответствующей точке пересечения двух кривых потенциальной энергии. При достижении этого уровня энергии и при условии, что молекулярные координаты $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ соответствуют молекулярным координатам переходного

состояния (значок † на рис. 2.10), во время колебаний термически активированных ионов может происходить туннелирование электрона, которое приводит к образованию колебательно возбужденного иона $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ с энергией, равной энергии исходного иона $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ до туннелирования.

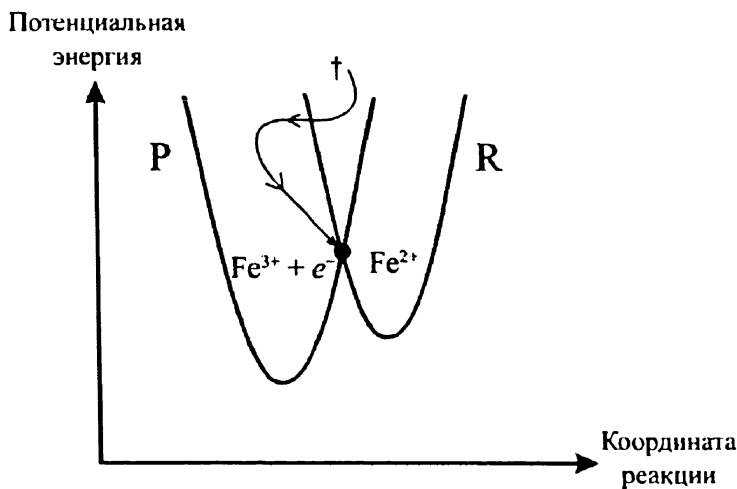


Рис. 2.10. Переходное состояние — это точка пересечения кривых потенциальной энергии реагента (R) и продукта (P)

Затем в результате столкновения с молекулами растворителя происходит быстрая термическая дезактивация возбужденного иона $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ с образованием продукта — конечного иона $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ в основном (невозбужденном) состоянии. Очевидно, что энергетический барьер переноса электрона должен совпадать по величине с энергией реагента и продуктов в переходном состоянии †, из чего следует, что исходный ион $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ должен быть термически активирован до того, как произойдет перенос электрона. Под «термической активацией» мы подразумеваем то, что длины связей и/или углы между ними изменяются наряду с деформацией сольватных оболочек. Это составляет основу теории гетерогенного переноса электрона Маркуса. Как мы увидим далее, имея кривые потенциальной энергии, подобные кривым на рис. 2.9, можно количественно предсказать константу скорости электронного перехода.

Рассмотрим некоторые стандартные электрохимические константы скорости (таблица 2.1). Заметим, что значения констант различаются между собой на несколько порядков. Можно вывести простое пра-

вило для предсказания того, будет ли электронный перенос быстрым или медленным. В случае А (рис. 2.11) расстояние « Δ » по координате реакции между основными состояниями реагента и продукта реакции меньше, чем в случае В. Легко заметить, что чем больше величина Δ , тем выше будет энергия переходного состояния (точка \dagger пересечения кривых потенциальной энергии).

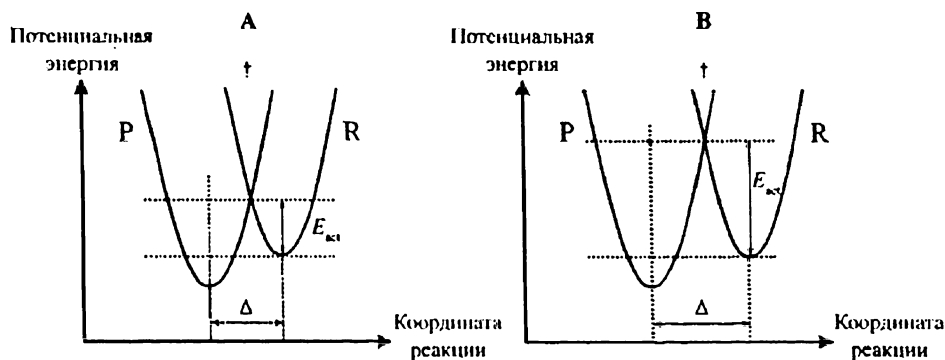
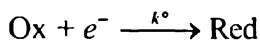


Рис. 2.11. При прочих равных условиях большее изменение координаты реакции между исходными веществами и продуктами реакции влечёт за собой большую энергию переходного состояния. Следует отметить, что небольшое значение Δ приводит к небольшому активационному барьеру E_{act} , показанное выше (кривые А), в то время как при возрастании Δ наблюдается более высокий активационный барьер, что показывают кривые В

Так как величины Δ по «координате реакции» отражают изменение длин связей и/или углов между ними, то для обобщенной электродной реакции

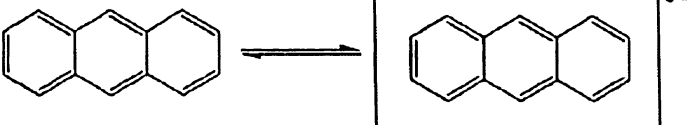


будет справедливы следующие заключения:

- если Ox и Red имеют сходную молекулярную геометрию (длины связей, углы), то k^0 велика — в соответствии с низкой величиной активационного барьера;
- если Ox и Red структурно сильно различаются, то k^0 мала и соответствует высокому активационному барьеру.

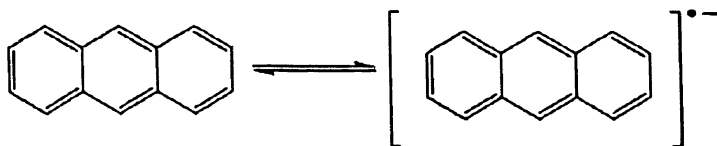
Посмотрим, как эти принципы применяются к примерам из таблицы 2.1.

Таблица 2.1. Стандартные константы скорости k^0 (см с⁻¹) некоторых гетерогенных реакций (в водном растворе при 25 °C (если не указано иное)

	4 ^a
$\text{MnO}_4^- + e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	0.2
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0.1
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	7×10^{-3}
$\text{V}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$	4×10^{-3}
$\text{Eu}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Eu}^{2+}$	3×10^{-4}
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	5×10^{-8}

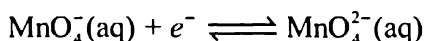
^a: в диметилформамиде

(i) Пара антрацен/антрацен анион-радикал



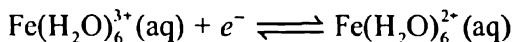
в растворе диметилформамида при 25 °C характеризуется очень высокой константой скорости электрохимической реакции $k^0 = 4 \text{ см с}^{-1}$. Это отражает тот факт, что углы между связями остаются неизменными при электронном переходе, а поскольку дополнительный электрон сильно делокализован, длины связей практически не изменяются, перестройка сольватной оболочки незначительна, и активационный барьер для переноса электрона очень низок.

(ii) Пара



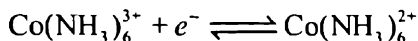
характеризуется быстрой электрохимической кинетикой. Оба аниона имеют тетраэдрическую геометрию, в обеих частицах углы между связями равны. Длина связи Мп–О в однозарядном и в двухзарядном ионах отличается незначительно (1.63 Å и 1.64 Å, соответственно), так что приведённые выше несложные принципы предсказывают быструю электрохимическую кинетику — в согласии с экспериментом.

(iii) Пара Fe(III)/Fe(II)



в водных растворах характеризуется относительно медленной кинетикой с $k^\circ = 7 \times 10^{-3} \text{ см с}^{-1}$. В этом случае, несмотря на то, что оба иона имеют октаэдрическую геометрию, они имеют разные длины связей Fe—O (2.05 Å и 2.21 Å для Fe(III) и Fe(II) соответственно).

(iv) Реакция



протекает с очень медленным переносом электрона. Стандартная электрохимическая константа скорости, приведенная в литературе, равна $5 \times 10^{-8} \text{ см с}^{-1}$. В этом интересном случае медленная скорость реакции вызвана не высоким энергетическим барьером перехода электрона, но, возможно, скорее отражает тот факт, что ион Co(II) имеет октаэдрическую высокоспиновую d^7 -структуру, а конечный ион Co(III) — низкоспиновую d^6 -структуру (рис. 2.12).

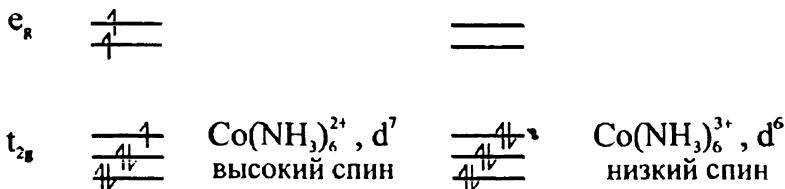


Рис. 2.12. Спиновые состояния для $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ и $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$

Следовательно, даже если $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ после термического возбуждения приобретает энергию, соответствующую точке пересечения кривых потенциальной энергии, «активированная» частица $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ не может «перепрыгнуть» на кривую продукта $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ без одновременного изменения спинового состояния, как показано на рис. 2.13.

Такое изменение спинового состояния маловероятно. Поэтому низкая скорость электронного переноса обусловлена в этом случае не высоким активационным барьером, а низкой вероятностью изменения спинового состояния, т.е. процесс в значительной степени ограничен запретом по спину.

Наконец, в дополнение к рассмотренному выше случаю восстановления антрацена с очень быстрым электронным переносом, рассмотрим три других примера из органической электрохимии.

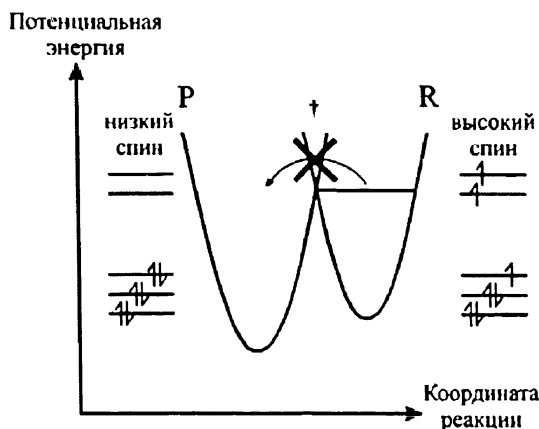


Рис. 2.13. Вероятность «перепрыгивания» реагирующего иона от потенциальной энергии кривой реагента (R, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$) к кривой продукта (P, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$) низка, так как процесс требует изменения спинового состояния

(а) Восстановление циклооктатетраена (ЦОТ, англ. cyclooctatetraene, COT) было изучено в диметилформамиде [8]. Молекула COT неплоская, она имеет форму ковши (рис. 2.14). Молекула COT восстанавливается в две отдельные стадии по схеме ЕЕ с образованием сначала однозарядного аниона COT^- , а затем и дианиона COT^{2-} .

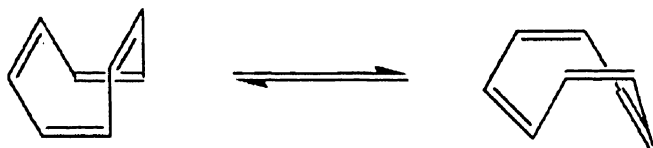
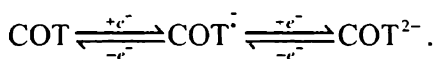


Рис. 2.14. Структура молекулы COT

В отличие от исходной молекулы COT оба эти аниона имеют почти (но не полностью) плоскую структуру.



Стандартная электрохимическая константа скорости первой стадии восстановления составляет только $\approx 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, тогда как для второй стадии, $k^\circ \approx 10^{-1} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Относительная медленность первой стадии может быть объяснена значительным изменением геометрической структуры при переходе от ковшеобразного COT к почти плоской

кому моно-аниону. Вторая стадия, восстановление от $\text{COT}^{\cdot-}$ до COT^{2-} , происходит быстрее, поскольку оба этих аниона имеют почти плоскую структуру и, таким образом, для этого перехода требуется минимальное изменение молекулярной геометрии.

(б) Восстановление тетрафенилэтилена (ТФЭ, англ. tetraphenylethylene, TPE, рис. 2.15) изучено в среде диметилформамида.

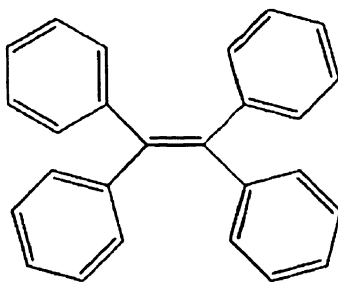
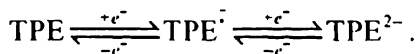


Рис. 2.15. Структура TPE

Как и в случае COT, восстановление TPE тоже происходит в две стадии ЕЕ:



Но здесь стандартная электрохимическая константа скорости первой стадии $k_1^0 = 0.1 \text{ см с}^{-1}$ выше, чем для второй, $k_2^0 = 8 \times 10^{-3} \text{ см с}^{-1}$.

Это связано с тем, что TPE и его анион-радикал $\text{TPE}^{\cdot-}$ имеют плоскую геометрию, тогда как в дианионе TPE^{2-} два симметричных фрагмента свободно вращаются вокруг центральной, бывшей этиленовой связи, и вследствие электростатического отталкивания двух фрагментов дианион имеет не плоскую, а скрученную конфигурацию. Таким образом, различие в величинах этих двух констант скорости отражает, во-первых, схожесть структур TPE и $\text{TPE}^{\cdot-}$ и, во-вторых, отличие структур $\text{TPE}^{\cdot-}$ и TPE^{2-} .

(в) Окисление карбоксилат-анионов в водных растворах имеет большое препаративное значение (синтез алканов по реакции Кольбе):

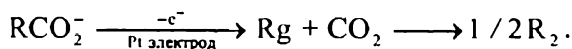


Рис. 2.16 демонстрирует значительные структурные изменения, имеющие место в этом процессе. Соответственно, эта электрохимическая реакция протекает очень медленно. Термодинамически она разрешена при потенциалах около 0 В относительно стандартного водо-

родного электрода, тогда как на самом деле из-за медленной кинетики переноса электрона осуществляется при потенциалах около 1 В. Позже мы вернёмся к понятию *перенапряжения*, которое является движущей силой в случае медленных электрохимических реакций.

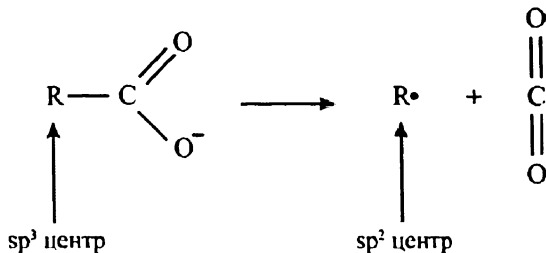
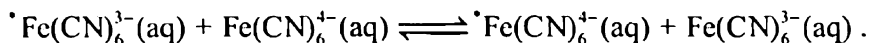


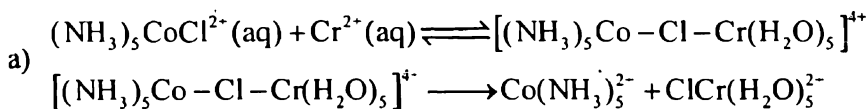
Рис. 2.16. Реакция окисления Кольбе характеризуется очень медленной электродной кинетикой: требуются большие изменения в углах и длинах связей

2.13. Теория Маркуса: дальнейшее развитие. Внутрисферный и внешнесферный перенос электрона

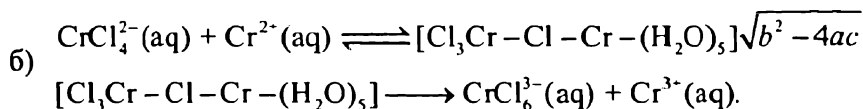
Различия между внутрисферным и внешнесферным переносом электрона в контексте химии гомогенных реакций известны нам прежде всего из пионерских работ Генри Таубе (Н. Таубе в 1983 году получил Нобелевскую премию по химии). Внешнесферный механизм характеризуется слабым взаимодействием реагирующих веществ, когда внутренние координационные сферы остаются неизменными при переносе электрона. Типичным примером является электронный перенос



Механизм гомогенного внутрисферного переноса включает стадию, идущую через общий лиганд (мостиковый лиганд), одновременно принадлежащий обоим атомам металлов, причем процесс может идти (а) с переходом или (б) без перехода этого лиганда к продукту реакции. В следующих двух примерах (а) и (б) таким лигандом является анион Cl^- :



и



Два типа механизмов также наблюдаются и при электрохимических реакциях. Для внешнесферного процесса Уивер и Энсон [10] расположили реакционный центр или ион во «внешней плоскости Гельмгольца» — наиболее близко расположенной плоскости от поверхности электрода, где координационные сферы реагирующего вещества еще не проникают в слой молекул растворителя, специфически адсорбированных или координированных на поверхности электрода. Напротив, внутрисферный процесс проходит с участием общего лиганда и сопровождается специфической адсорбцией реагентов, при этом кинетика сильно зависит от химической природы поверхности электрода. Различия между этими двумя механизмами показаны на рис. 2.17.

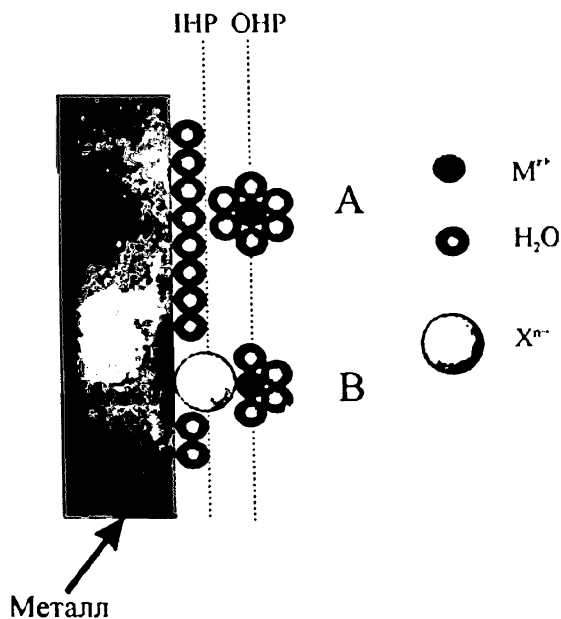


Рис. 2.17. Схематичное представление внешнесферного (А) и внутрисферного (В) механизмов электрохимической реакции в водном растворе. ИНР — внутренняя плоскость Гельмгольца, ОНР — внешняя плоскость Гельмгольца

2.14. Теория Маркуса: Дальнейшее развитие. Адиабатические и неадиабатические реакции

На рис. 2.18 приведены кривые потенциальной энергии при переходе от исходных веществ R к продуктам P. Отметим, что в области пересечения двух кривых происходит квантово-механическое расщепление между двумя поверхностями. Энергетический зазор является *энергией резонанса*. Если это расщепление велико, то имеет место существенное возмущение изолированных кривых R и P и превращение от R к P пойдет по нижней кривой с вероятностью, близкой к единице. Этот путь соответствует *адиабатическому* пределу. Напротив, при малых величинах резонансной энергии происходит лишь незначительное искажение кривых потенциальной энергии R и P, ведущее к *неадиабатическому* процессу, и вероятность превращения R в P значительно меньше единицы.

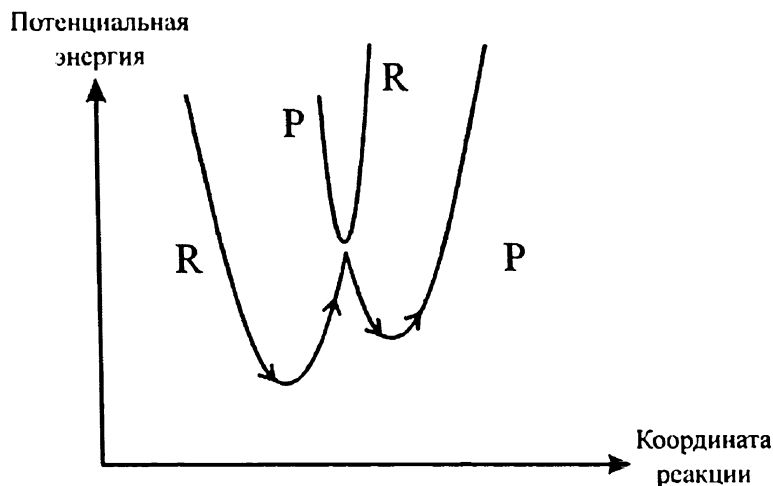


Рис. 2.18. Поверхность потенциальной энергии для движения системы от реагентов (кривая R) до продуктов (кривая P). [9] Обратите внимание, что кривые P и R зависят от ϕ_m и ϕ_s

Предсказательные возможности и относительная простота теории Маркуса обусловлены тем, что для большинства реакций переноса электрона (даже для внутрисферных процессов) резонансная энергия обычно составляет несколько килоджоулей на моль или даже меньше. Этого достаточно, чтобы процесс был адиабатическим, но при этом еще не происходило значительного изменения кривых потенциальной

энергии R и P. Тогда для константы скорости электрохимической реакции можно записать:

$$k = KZe^{-\frac{\Delta G(\ddagger)}{RT}}, \quad (2.44)$$

где K — вероятность перехода с величиной $K \approx 1$ для адиабатических процессов и $K \ll 1$ для неадиабатических. $\Delta G(\ddagger)$ — гиббсовская энергия активации, Z — предэкспоненциальный множитель.

Причем — и в этом состоит привлекательность теории — величину $\Delta G(\ddagger)$ можно достаточно точно рассчитать из кривых потенциальной энергии R и P, пренебрегая небольшой величиной энергии резонанса в реакции переноса электрона. Соответственно, положение переходного состояния может быть аппроксимировано потенциалом точки пересечения кривых потенциальной энергии R и P, как это было принято без пояснений в главе 2.8.

Теория Маркуса определяет две основные составляющие гиббсовской энергии активации:

$$\Delta G(\ddagger) = \Delta G_i(\ddagger) + \Delta G_o(\ddagger) = \frac{1}{4}(\lambda_i + \lambda_o), \quad (2.45)$$

где $\Delta G_i(\ddagger)$ — энергия активации, необходимая для перестройки (реорганизации) внутренней координационной сферы до геометрии переходного состояния, а $\Delta G_o(\ddagger)$ отвечает реорганизации диполей растворителя до переходного состояния, как показано на рис. 2.19. Величины λ_i и λ_o , определяющиеся уравнением (2.45), будут использоваться дальше.

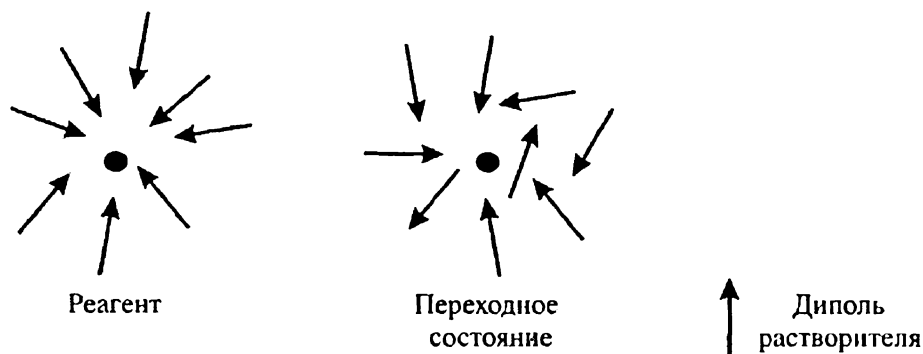


Рис. 2.19. Схема, иллюстрирующая вклад реорганизации диполей растворителя в λ_o

2.15. Теория Маркуса: Дальнейшее развитие. Расчет гиббсовской энергии активации

Рассмотрим график изменения энергии Гиббса относительно реакционного профиля (рис. 2.20). Как мы увидим далее, такое рассмотрение применимо как для $\Delta G_{\ddagger}(\dagger)$, так и для $\Delta G_0(\dagger)$.

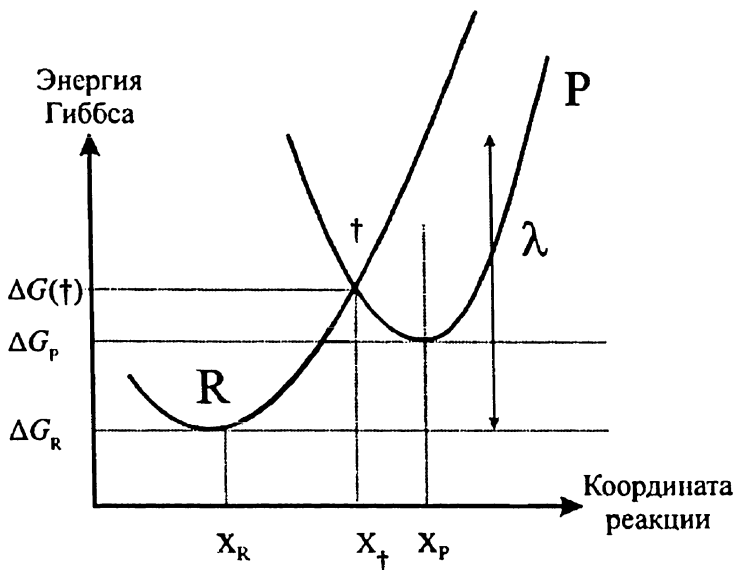


Рис. 2.20. Диаграмма изменения энергии Гиббса вдоль координаты реакции для процесса электронного переноса $R + e^- \rightarrow P$. Заметим что величины ϕ_m и ϕ_s постоянны

Предположим что кривые потенциальной энергии реагирующих веществ (R) и продуктов реакции (P) описываются параболой, как если бы движение в направлении реакции было бы гармоническим колебанием. Соответственно,

$$G_R = G_R(X = X_R) + \frac{1}{2}k(X - X_R)^2$$

$$G_P = G_P(X = X_P) + \frac{1}{2}k(X - X_P)^2,$$

где k — силовая постоянная гармонического колебания. Для переходного состояния

$$G_{\dagger} = G_R(X = X_R) + \frac{1}{2}k(X_{\dagger} - X_R)^2$$

$$G_{\dagger} = G_P(X = X_P) + \frac{1}{2}k(X_{\dagger} - X_P)^2.$$

Решая эти выражения относительно X_{\dagger} и выражая через X_R и X_P , получим

$$X_{\dagger} = \frac{1}{2}(X_R + X_P) - \frac{G_P(X = X_P) - G_R(X = X_R)}{k(X_R - X_P)}.$$

Подставляя последнее выражение, найдем для гиббсовской энергии активации

$$\begin{aligned} \Delta G(\dagger) &= G_{\dagger} - G_R(X = X_R) = \frac{1}{8}k(X_R - X_P)^2 \\ &+ \frac{1}{2}[G_P(X = X_P) - G_R(X = X_R)] + \frac{[G_P(X = X_P) - G_R(X = X_R)]^2}{2k(X_R - X_P)^2} \end{aligned}$$

или

$$\Delta G(\dagger) = \frac{(\lambda + \Delta G)^2}{4\lambda}, \quad (2.46)$$

где

$$\lambda = \frac{1}{2}k(X_R - X_P)^2$$

и

$$\Delta G = G_P(X = X_P) - G_R(X = X_R).$$

Уравнение (2.46) дает обоснование простым принципам, разъясняемых в разделе 2.9, связывающим величину k^0 с изменениями геометрии при переходе от реагента R к продукту P: уравнение (2.46) показывает, что бóльшим значениям λ соответствуют бóльшие величины $\Delta G(\dagger)$.

Теперь рассмотрим две составляющие так называемой энергии реорганизации λ — энергии реагента R при координате X_P , соответствующей равновесной геометрии P (рис. 2.20):

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_o. \quad (2.47)$$

Можно показать, что внутренняя энергия реорганизации

$$\lambda_i = \sum_j \frac{k_j^R k_j^P}{k_j^R + k_j^P} (X_R^j - X_P^j)^2,$$

где k_j^R и k_j^P — силовые постоянные нормальных колебаний для j -й колебательной координаты в реагентах (R) и продуктах (P), соответственно, а $(X_R^j - X_P^j)$ — изменения длин и углов связей при переходе от реагентов к продуктам. В качестве иллюстрации рассмотрим электродный процесс



Он сопровождается изменением длин и углов связей, как показано на рис. 2.21.

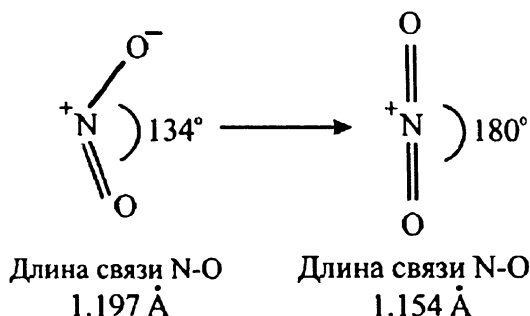


Рис. 2.21. Изменение длин и углов связей при окислении NO_2

Если предположить, что вклад в энергию активации связан только с растяжением N–O-связи (симметричные и антисимметричные колебания) и изменением угла O–N–O, то

$$\lambda_i = \frac{2k_{\text{str}}^R k_{\text{str}}^P}{k_{\text{str}}^R + k_{\text{str}}^P} (r_R - r_P)^2 + \frac{k_{\text{bend}}^R k_{\text{bend}}^P}{k_{\text{bend}}^R + k_{\text{bend}}^P} (\nu_R - \nu_P)^2,$$

где ν и r — равновесные углы между связями и длины связей (см. рис. 2.21), Эберсон [11] приводит величины силовых констант:

$$k_{\text{str}}^{\text{NO}_2} = 11.04 \times 10^{-8} \text{ Н } \text{Å}^{-1}$$

$$k_{\text{str}}^{\text{NO}_2^+} = 17.45 \times 10^{-8} \text{ Н } \text{Å}^{-1}$$

$$k_{\text{bend}}^{\text{NO}_2} = 2.28 \times 10^{-8} \text{ Н } \text{Å}^{-1} \text{ рад}^{-2}$$

$$k_{\text{bend}}^{\text{NO}_2^+} = 0.688 \times 10^{-8} \text{ Н } \text{Å}^{-1} \text{ рад}^{-2}.$$

Очевидно, изменение угла O–N–O вносит здесь основной вклад в энергию активации, что справедливо также и для реакции окисления Кольбе, рассмотренной в разделе 2.13.

Рассмотрим теперь внешнесферную энергию реорганизации λ_0 , относящуюся к реорганизации молекул растворителя. Предположим, что изменение энергии сольватации возникает в результате случайной флуктуации диполей молекул растворителя вокруг рассматриваемой частицы и что потенциальная энергия частицы изменяется в зависимости от координаты растворителя по гармоническому (параболическому) закону. Для этих условий была получена следующая приближенная формула:

$$\lambda_0 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{2d} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_{\text{оп}}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right), \quad (2.48)$$

где e — заряд электрона, d — расстояние от реагента до электродной поверхности (часто принимается за бесконечность), $\epsilon_{\text{оп}}$ — оптическая диэлектрическая постоянная, ϵ_s — статическая диэлектрическая постоянная, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, определяющая соотношение $4\pi\epsilon_0 = 1.113 \times 10^{-10}$ Дж Кл² м⁻¹. Сомножитель

$$\left(\frac{1}{\epsilon_{\text{оп}}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right)$$

вводится исходя из того, что диэлектрические постоянные (относительные проницаемости) зависят от частоты (показано схематично на рис. 2.22).

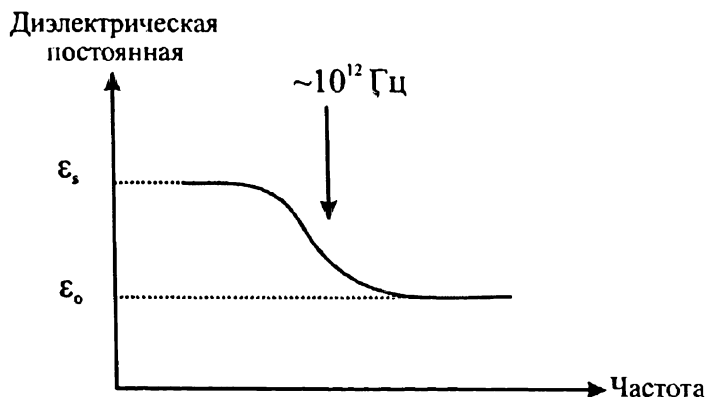


Рис. 2.22. Зависимость диэлектрической постоянной ϵ_r от частоты

Действительно, диэлектрическая постоянная ϵ_r отражает уменьшение силы кулоновского взаимодействия между двумя зарядами Z_+ и Z_- на расстоянии r в среде с диэлектрической постоянной ϵ_r .

$$\text{Сила} = \frac{Z_+ Z_-}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r} \frac{1}{r^2}.$$

В величину ϵ_r вносят вклад два фактора:

- (а) ориентация диполей растворителя;
- (б) электронная поляризация в молекулах растворителя.

В диапазоне скоростей переноса электрона для второго из этих факторов всегда обеспечиваются равновесные условия; таким образом, вклад, связанный с ориентацией диполей растворителя, отражен в виде разности обратных величин ϵ_{op} и ϵ_s в уравнении (2.48).

2.16. Связь между теорией Маркуса и кинетикой Батлера — Фольмера

В предыдущем разделе мы пришли к следующему выражению для гиббсовской энергии активации:

$$\Delta G(\ddagger) = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G}{\lambda} \right)^2, \quad (2.49)$$

где для электродного процесса

$$\Delta G = -nFE = G_p(X=P) - G_R(X=R),$$

(см. главу 1) и

$$k = KZ \exp\left(-\frac{\Delta G(\ddagger)}{RT}\right).$$

В то же время из анализа электрохимически необратимой кинетики Батлера — Фольмера

$$\alpha = \frac{RT}{F} \frac{\partial \ln |I_{red}|}{\partial E} = \frac{RT}{F} \frac{\partial \ln |k|}{\partial E},$$

откуда

$$\alpha = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta G}{\lambda} \right). \quad (2.50)$$

Из уравнения (2.50) следует, что, как уже отмечалось ранее, $\alpha \approx 1/2$ при условии что $\lambda \gg \Delta G$. Таким образом устанавливается связь между теорией Маркуса и кинетикой Батлера — Фольмера.

Следует отметить, что в выражении для α ,

$$\alpha = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta G}{\lambda} \right)$$

значение энергии Гиббса ΔG не является чистой стандартной энергией Гиббса, поскольку изменение химического потенциала (энергии Гиббса) электронов в металле при изменении потенциала электрода приводит к сдвигу парабол потенциальной энергии относительно друг друга (см. рис. 2.9). И в соответствии с уравнением (2.50), коэффициент переноса α должен зависеть от потенциала. При потенциалах, близких к E^0 , когда $\Delta G \approx 0$, величина $\alpha \approx 1/2$. Однако если $\Delta G \gg 0$ и реакция термодинамически затруднена, то $\Delta G \approx \lambda$ и $\alpha \rightarrow 1$.¹ И наоборот, если $\Delta G \ll 0$ и реакция почти не зависит от электродного потенциала, $\Delta G \approx -\lambda$ и $\alpha \rightarrow 0$ («безактивационный» процесс). Исходя из этого тафелевский график в широком диапазоне потенциалов должен быть криволинейным. Такое поведение было описано для систем $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (см. рис. 2.23).

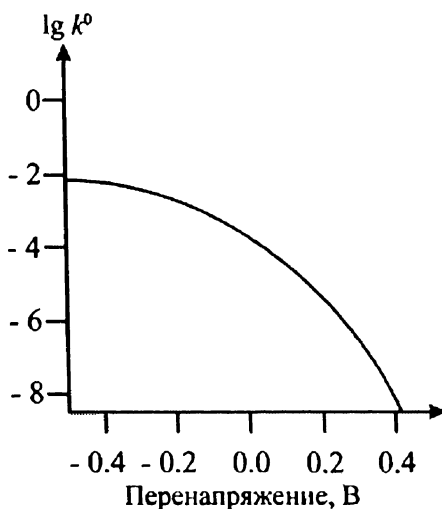


Рис. 2.23. Зависимость логарифма константы скорости реакции $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ в 1 М HClO_4 от перенапряжения [13]

¹ (Прим. ред.) так называемый «безбарьерный» процесс [Л.И. Кришталик, Электродные реакции. Механизм элементарного акта, Изд. Наука, М. 1979.]

2.17. Теория Маркуса и эксперимент. Успех!

В таблице 2.2 приведены экспериментальные и расчетные величины энергий активации для различных редокс-процессов, собранные Олбери [1] и Хейл [12]. Учитывая, что модель достаточно проста, уровень соответствия экспериментальным данным весьма удовлетворителен, что служит аргументом в пользу теории Маркуса.

Таблица 2.2. Сравнение экспериментальных и расчетных стандартных гиббсовских энергий активации для реакции $O + e^- \rightleftharpoons R$

	Экспериментальные	Расчетные
	$\Delta G^\circ(\ddagger)/\text{кДж моль}^{-1}$	$\Delta G^\circ(\ddagger)/\text{кДж моль}^{-1}$
Тетрацен (в ДМФА)	22	21
Нафталин (в ДМФА)	23	24
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	29	30
WO_4^{2-}	34	36
MnO_4^-	34	37
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	36	38
$\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	37	37
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	41	45
$\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_6^{4+}$	50	28
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	52	42
$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	56	38

ДМФА — N,N-диметилформамид

Собрано из [1] и [12].

*Здесь «стандартная» ΔG относится к электродному потенциалу, равному формальному потенциалу окислительно-восстановительной пары.

Литература

- [1] W.J. Albery, *Electrode Kinetics*, Oxford University Press, 1975
- [2] Picture © Klaus Müller and kindly provided by Professor Evgeny Katz. Text adapted from Tafel's biography written by Klaus Müller. K. Müller, *J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.* 17, (1969), 54 with permission. Note that a comprehensive up-to-date website detailing many other electrochemical greats can be found at: <http://chem.ch.huji.ac.il/~eugeniik/history/electrochemists.htm>
This impressive website was constructed by Professor Evgeny Katz, Department of Chemistry and Biomolecular Science, Clarkson University, Potsdam, New York, USA.
- [3] S. Trasatti, *J. Electroanalytical Chem.*, 39, (1972), 163
- [4] M. Fleischman, S. Pons, *J. Electroanalytical Chem.*, 261, (1989), 301
- [5] J. R. Huizenga, *Cold Fusion: The Scientific Fiasco of the Century*, (OUP, 1993)
- [6] E.F. Mallove: *Fire from Ice; Searching for Truth Behind the Cold Fusion Furore*, John Wiley & Sons, New York, 1991. The picture of Pons and the text is taken from Mallove's Book and is in the public domain worldwide due to the date of death of its author. For more on Cold Fusion, the interested reader is directed to: F. David Peat, *Cold Fusion: The Making of a Scientific Controversy* (1989); F. E. Close, *Too Hot to Handle: The Race for Cold Fusion* (1991); G. Taubes, *Bad Science: The Short Life and Weird Times of Cold Fusion* (1993).
- [7] Text and picture ©copyright of Wes Borg and Paul Mather. See <http://www.subatomicumor.com/shows/coldfusion.html> and www.deadtroll.com.
- [8] R.D. Allendoerfer, P. H. Rieger *J. Am. Chem. Soc.* 87, (1965), 2336
- [9] M. Grzeszczuk, D.E. Smith, *J. Electroanalytical Chem.*, 162, (1984), 189
- [10] M.J. Weaver, F.C. Anson, *Inorganic Chem.*, 15, (1976), 1871
- [11] L. Eberson, (1987), *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer, Berlin
- [12] J.M. Hale, *Reactions of Molecules at Electrodes* (ed. N.S. Hush), Wiley, 1971, p 229
- [13] J. Koryta, J. Drovak, L. Kavan, *Principles of Electrochemistry*, Wiley, 1993

ГЛАВА 3. ДИФфуЗИЯ

В этой главе мы разьясим явление диффузии в жидкостях. Оно основано на пионерской работе Адольфа Фика, который опубликовал ключевую статью в этой области почти 150 лет назад [1].

Мы начнем изучение законов диффузии Фика в современных формулировках, а затем кратко рассмотрим эксперименты, которые привели к их открытию. Остальная часть главы развивает идеи, являющиеся ключом к пониманию роли диффузии в теории вольтамперометрии.

3.1. Первый закон диффузии Фика

Явление диффузии легко продемонстрировать на примере проникновения запаха цветов в комнате или размывания капли краски в жидкости. Для более точного описания рассмотрим распределение концентрации, показанное на рис.3.1.

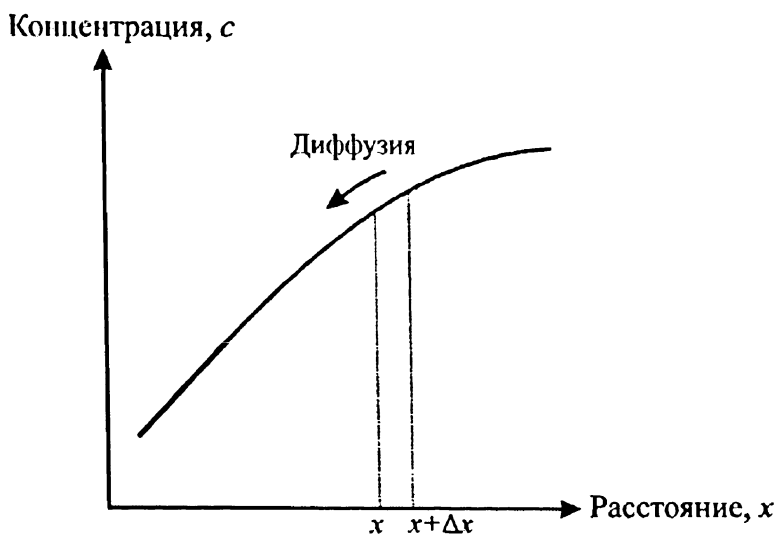


Рис. 3.1. Пример графика зависимости концентрации от расстояния, показывающий направление диффузии от высокой концентрации к низкой

Очевидно, что диффузия будет происходить от более высокой концентрации к низкой, иначе говоря, вниз по градиенту концентрации, как показано на рисунке. В любой точке x диффузионный поток количественно описывается 1-м законом Фика:

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (3.1)$$

где j — поток (моль $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$) соответствует числу молей, проходящих через единицу поверхности в единицу времени, $\frac{\partial c}{\partial x}$ — локальный

градиент концентрации в точке x и D называется коэффициентом диффузии; как правило, чем больше размер молекулы, тем меньше коэффициент диффузии. Заметим, что отрицательный знак в уравнении (3.1) означает, что поток направлен против градиента концентрации. Коэффициент диффузии D измеряется в $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$, и обычно величина D лежит в области 10^{-6} – $10^{-5} \text{ см}^2 \text{с}^{-1}$ при комнатной температуре для большинства растворителей, встречающихся в вольтамперометрии (вода, ацетонитрил, диметилформамид...), заметным исключением являются вязкие ионные жидкости при комнатной температуре (room temperature ionic liquid) [2]. Коэффициент диффузии сильно зависит от температуры, часто это зависимость подчиняется соотношению Аррениуса:

$$D = D_{\infty} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right), \quad (3.2)$$

где E_a (кДж моль $^{-1}$) — энергия активации диффузии и D_{∞} — гипотетическая величина D при бесконечной температуре, T . Такая температурная чувствительность требует термостатического контроля при проведении экспериментов в вольтамперометрии.

Одной из иллюстраций законов Фика на практике является диффузия через биологические и другие мембраны. Чтобы показать ее применение для клеточной мембраны толщиной b , нужно предположить 1) что толщина мембраны настолько мала, что устанавливается стационарная диффузия и 2) что фазы раствора с обеих сторон мембраны хорошо перемешиваются. В этом случае

$$\frac{\partial c}{\partial x} \approx \frac{C_{\text{внеш}} - C_{\text{внутр}}}{b}, \quad (3.3)$$

где $C_{\text{внш}}$ и $C_{\text{внутр}}$ — концентрации снаружи и внутри мембраны. Соответственно скорость диффузии (поток) определяется $P(C_{\text{внш}} - C_{\text{внутр}})$, где коэффициент $P = D/b$ называют проницаемостью.

Наконец, подчеркнем, что закон Фика, как показывает уравнение (3.1), предполагает, что поток движется только под действием градиента концентрации в растворе и что отсутствует градиент электрического потенциала (электрических полей). В случае когда диффундирующие частицы не заряжены, присутствие электрического поля не будет влиять на поток, но в случае ионов даст значительный эффект. В обычной вольтамперометрической практике, однако, присутствие значительного количества фонового электролита, как обсуждалось в разделе 2.5, будет устранять электрические поля в растворе, за исключением очень близкого расстояния у электродной поверхности, следовательно, вещество будет доставляться к электроду и от него путем диффузии (и иногда конвекции). С другой стороны, в отсутствие фонового электролита диффузия ионов может приводить к появлению граничного потенциала, как описано в разделе 1.5.

3.2. Второй закон диффузии Фика

Полагая, что 1-й закон диффузии Фика справедлив и рассматривая рис. 3.1, возникает вопрос, как концентрация в точке x меняется со временем. Для этого рассмотрим «пластинку» раствора, ограниченную плоскостями в точке x и $x + \delta x$ (см. рис. 3.1), как показано на рис. 3.2.

Через промежуток времени δt изменение числа молей δn частиц, диффундирующих через слой толщиной δx , равно

$$\delta n = [J(x) - J(x + \delta x)] A \delta t.$$

Разложение в ряд Тейлора приводит к

$$J(x + \delta x) \approx J(x) + \delta x \left(\frac{\partial J}{\partial x} \right).$$

Следовательно,

$$\delta n \approx -\delta x \left(\frac{\partial J}{\partial x} \right) A \delta t,$$

учитывая изменения концентрации как

$$\delta c = \delta n / A \cdot \delta x,$$

получаем скорость изменения концентрации в точке x

$$\frac{\delta c}{\delta t} \approx \frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

так, что

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{d^2 c}{dx^2}, \quad (3.4)$$

что является 2-м законом Фика для диффузии в одном направлении. Для трех направлений это выражение преобразуется к виду

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (3.5)$$

или

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c$$

для прямоугольной системы координат (x , y и z). Оператор

$$\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right).$$

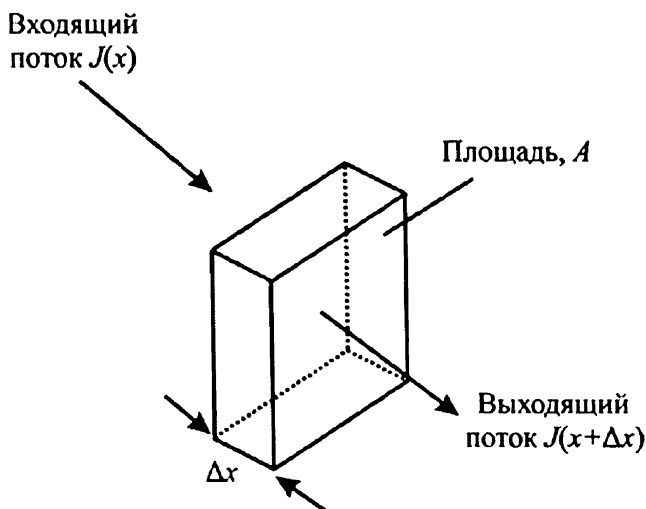


Рис. 3.2. Второй закон Фика может быть выведен из рассмотрения потоков на входе и выходе из слоя жидкости толщиной δx

В цилиндрических координатах (r , ϕ и z) удобны для случая дискового электрода и в предположении отсутствия угловых градиентов (концентрация c не является функцией ϕ) получим

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right), \quad (3.6)$$

где r — радиальная координата и z — координата по нормали (рис. 3.3).

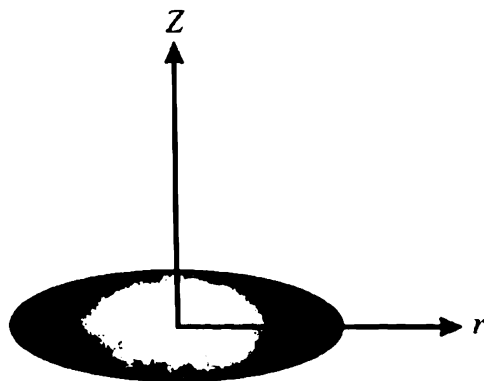


Рис. 3.3. Цилиндрические координаты

Применение сферических координат необходимо при рассмотрении сферических или полусферических электродов:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right), \quad (3.7)$$

где r — радиальная координата от центра сферы или полусферы.

Наконец, заметим, что выше коэффициент D рассматривался постоянным, не зависящим от c . Это обычно является достаточно точным приближением при вольтамперометрических исследованиях.

3.3. Молекулярная основа законов Фика

Физический смысл уравнения 3.1 был дан независимо Эйнштейном и Смолуховским [3,4]. Рассмотрим рис. 3.4, который показывает пример зависимости концентрации от расстояния, а также некий «ящик» толщиной $2\delta x$ и находящийся на координате x так, что как раз середина ящика находится на координате x . Положим, что:

- в каждой половине «ящика» молекулы равновероятно движутся справа налево и слева направо и что
- частица проходит в среднем δx за время δt . Отсюда следует, что число молей, перешедших слева направо, равно $\frac{1}{2} c_1 A \delta x$.

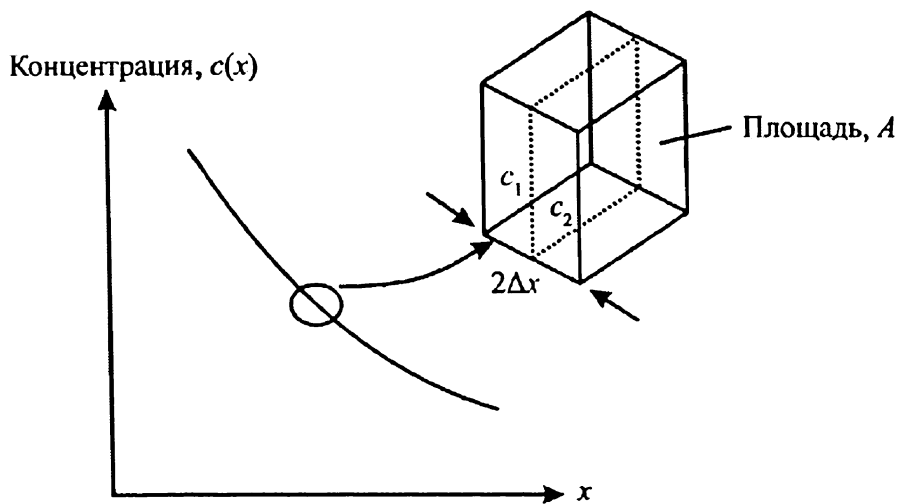


Рис. 3.4. Молекулярное обоснование законов Фика

Отсюда следует, что суммарная скорость прохождения через плоскость в точке x равна

$$\text{Скорость} = \frac{(c_1 - c_2) A \delta x}{2 \delta t}.$$

Но

$$c_1 - c_2 \approx -\delta x \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right),$$

так что

$$\text{Скорость} \approx -\frac{A(\delta x)^2}{2(\delta t)} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right).$$

Соответственно,

$$\text{Поток, } j = -\frac{(\delta x)^2}{2 \delta t} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right), \quad (3.8)$$

что эквивалентно 1-му закону Фика,

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial x},$$

если

$$D = \frac{(\delta x)^2}{2(\delta t)}.$$

Это означает, что коэффициент диффузии D молекулы является мерой того, как далеко продиффундирует молекула за определенное время. В частности, среднеквадратическое смещение за время t

$$\sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{2Dt}. \quad (3.9)$$

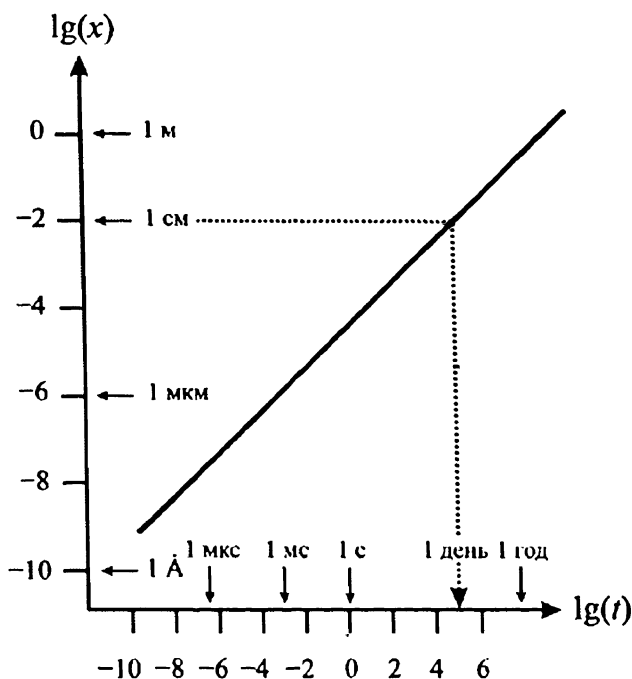


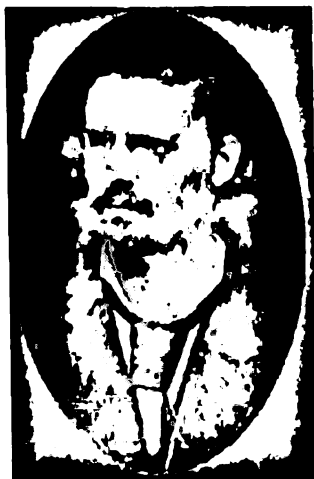
Рис. 3.5. Среднеквадратическое расстояние, на которое продиффундирует в растворе молекула вещества с типичным коэффициентом диффузии $5 \times 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$

Это уравнение имеет огромное значение в вольтамперометрии: оно позволяет нам оценить расстояние, на которое пройдет диффузия за время t . Уравнение (3.9) показывает, что поток диффундирующих частиц существенно уменьшается с расстоянием от их источника (обычно от зоны высокой концентрации или от электрода, генерирую-

щего рассматриваемое вещество). Как видно из рис. 3.5, маленькие частицы могут диффундировать через биологическую клетку примерно за секунду, тогда как потребуется несколько лет (*sic*), чтобы произошла диффузия на расстояние 1 метр.

Олбери [5] указывает на медленность диффузии как на причину, по которой необходимо перемешивать чай в чашке после добавления сахара, если нужно, чтобы сладость дошла куда-нибудь кроме дна чашки до того, как чашка остынет. Мы вернемся к идее дополнения диффузии конвекцией в главе 8.

3.4. Как Фик открыл свои законы?



Адольф Фик (Adolph Fick) родился в Касселе, Германия в 1829 г., он был младшим сыном архитектора городского муниципалитета. Он обучался сначала в Марбурге физике и химии, но потом по совету своего старшего брата обратился к медицине. Такое прошлое позволило ему проводить междисциплинарные исследования задолго до того, как они стали актуальными и хорошо оплачиваемыми, как в наши дни. После Марбурга он работал со своим наставником Карлом Людвигом в Цюрихе с 1852 г. в течение 16 лет, после чего он стал профессором физиологии в Вюрцбурге до

ухода на пенсию в возрасте 70 лет. Он умер в 1901 г. в приморском городе Бланкенберге (Blankenberge) в Бельгии.

Первая статья Фика, датированная 1849 г., анализировала мускульно-скелетную систему таза с точки зрения механизма, связывающего экспериментально измеренные моменты вращения и сил, создаваемых мускулами, с геометрией системы. В 1870 г. он впервые описал технику измерения минутного сердечного выброса, названную принципом Фика [6]. В 1887 г. он сконструировал и испытал то, что должно рассматриваться как первые контактные линзы, хотя Леонардо да Винчи нарисовал набросок, включающий подобную идею, еще в 1508 г. Первые линзы, испытанные сначала на кроликах и затем на себе, Фик сделал из толстого стекла, они покрывали весь глаз. Нечего и говорить, они были очень неудобны для ношения, но тем не менее они были способны успешно корректировать некоторые проблемы зрения. Книга Фика 1856 г., озаглавленная «Медицинская физика», охватывала

огромный ряд нововведений: смешение воздуха в легких, измерение выхода углекислого газа у человека, экономия тепла телом, механизмы работы конечностей, биоэлектричество, звук и его получение, тепло и его генерация в организме, гидродинамика циркуляции и, конечно, диффузия [6].

Интересно оценить статью Фика, озаглавленную «О диффузии жидкости». Эгаттер, Мэлоун, Уитли [6] пишут:

«Подобно многим классическим научным работам, статья Фика 1855 г. гораздо чаще упоминаема, чем читаема. Эта статья известна как устанавливающая закон диффузии индуктивно из экспериментальных данных, но это лишь далекая от реальности воображаемая реконструкция, вдохновленная старомодными мнениями эмпириков о науке. Статья имеет большую научную ценность, но она также имеет недостатки в рассуждениях...»

Что является основой для критики? Прежде всего в связи с тем, что Фик свои аргументы выводит из аналогии, а не научной дедукции. Вот собственные слова Фика [1]:

«Естественно предположить, что этот закон для диффузии соли в растворителе должен быть идентичным закону, по которому происходит диффузия тепла в проводящем теле; на основе этого закона Фурье основал свою знаменитую теорию тепла; его же применил Ом с таким грандиозным успехом к диффузии электричества в проводнике. Согласно этому закону, перенос соли и воды, происходящий в единицу времени между двумя элементами пространства, заполненными растворами различных концентраций той же соли, должен быть, при прочих равных условиях, прямо пропорционален разнице концентраций и обратно пропорционален расстоянию элементов друг от друга».

Фик пошел дальше и вывел второй закон для диффузии в одном измерении через закон сохранения вещества подобно тому, как мы делали в разделе 3.2

$$\frac{\partial y}{\partial t} = k \frac{\partial^2 y}{\partial x^2}, \quad (3.10)$$

где y — концентрация, x — расстояние. В константе k мы узнаем коэффициент диффузии из уравнения (3.4). Он принял, что это уравнение будет пригодно для диффузии в цилиндре, для которого стационарная диффузия может быть экспериментально установлена.

«Это может быть наиболее легко сделано закреплением нижнего конца сосуда, заполненного раствором, в котором происходит диффузия, в резервуар с солью, так что раствор в нижнем конце сосуда всегда поддерживается в состоянии полного насыщения из-за непосредственного

контакта с твердой солью; вся конструкция погружена в относительно бесконечно большой резервуар чистой воды, так что верхняя часть, которая контактирует с чистой водой, всегда имеет концентрацию соли = 0. Таким образом, для цилиндрического сосуда подстановкой условия $dy/dt = 0$ в уравнение (3.10) получаем

$$0 = \frac{d^2 y}{dx^2}.$$

Интеграл этого уравнения, $y = ax + b$, содержит следующие предположения: если в цилиндрическом сосуде установится равновесие, разница концентраций любых двух пар слоев должна быть пропорциональна расстоянию между слоями в двух частях или, иными словами, концентрация должна уменьшаться снизу вверх по прямой зависимости. Эксперимент полностью подтверждает это предположение» [1].

Этот эксперимент иллюстрируется на рис. 3.6.

Фик измерял плотность раствора как функцию расстояния вдоль цилиндра, относил ее к концентрации растворенной соли и показал, что в пределах его собственных оценок ошибки эксперимента имеет место предсказанная линейная зависимость концентрации. Однако Фик не делал никаких попыток изменить глубину цилиндра, и его данные показали систематическое отклонение от линейности, которое, писал Фик, «легко объяснить тем, что стационарные условия не могли поддерживаться идеально». Он был не последним экспериментатором, который использовал такое оправдание!

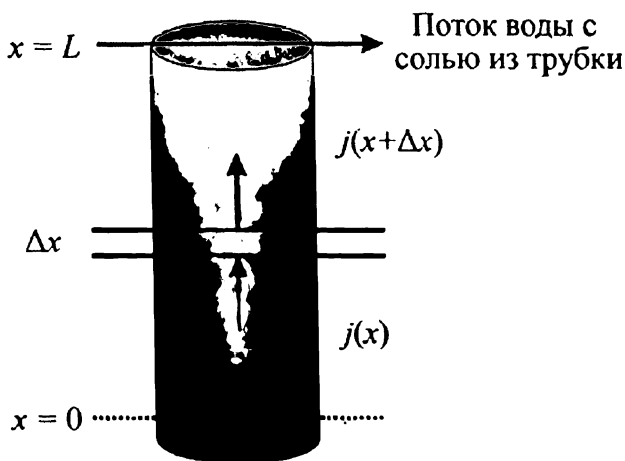


Рис. 3.6. Диффузионный эксперимент Фика с цилиндрической трубкой, нижняя часть которой погружена в сосуд с солью, а верхний конец оmyвается потоком свежей воды [7]

Далее Фик рассмотрел эксперимент, используя коническую воронку, вероятно, такую, как показано на рис 3.7, с острием вниз и содержащую насыщенный раствор соли, как и в предыдущем эксперименте. В этом случае формулировку второго закона нужно изменить с тем, чтобы учесть изменение поперечного сечения A с расстоянием x . Если мы применим рассуждения из раздела 3.2 к рассмотрению потока, входящего в слой площадью A и выходящего из $A + dA$ (см. рис. 3.7), мы найдем, что

$$\frac{\delta n}{\delta t} = - (A + dA) j(x + \delta x) + A j(x),$$

но

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial x},$$

так что

$$\frac{\delta n}{D \delta t} = \left(A + \frac{dA}{dx} dx \right) \left(\frac{dc}{dx} + \frac{d^2 c}{dx^2} dx \right) - A \frac{dc}{dx}$$

$$\frac{\delta n}{D \delta t \delta x} \approx \frac{A d^2 c}{dx^2} + \frac{dA}{dx} \frac{dc}{dx} + O(dx)^2,$$

но

$$\frac{\delta n}{A \delta x} = \delta c,$$

поэтому

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2 c}{dx^2} + \frac{D}{A} \frac{dA}{dx} \frac{dc}{dx}, \quad (3.11)$$

это принятая форма закона Фика при условии, что в каждой точке концентрация радиально одинакова. Для конуса

$$A = \pi \alpha^2 x^2,$$

(см. рис 3.7) и для стационарной диффузии

$$0 = \frac{d^2 c}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dc}{dx}.$$

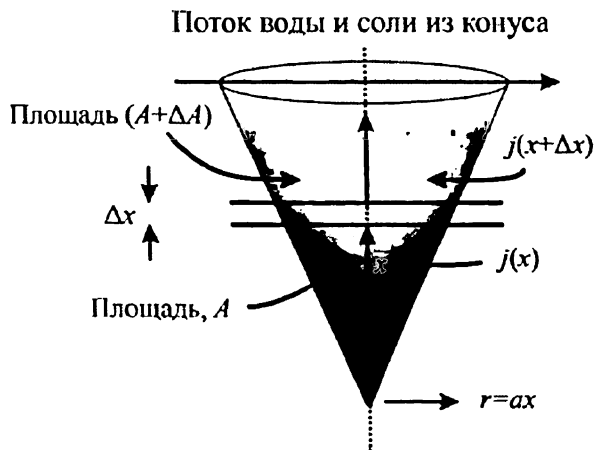


Рис. 3.7. Коническая воронка для эксперимента Фика [7]

Последнее после интегрирования дает

$$c = -\frac{A}{x} + B, \quad (3.11 \text{ b})$$

где A и B — константы, определяемые концентрациями на дне и вершине конической воронки. Снова Фик представил экспериментальные данные, согласующиеся с его моделью, хотя и предваряя ремаркой «Я здесь прикладываю короткую таблицу *лучших* экспериментов с обычной солью» (выделено нами)!

Эксперимент с конической воронкой заслуживает дальнейшего анализа. Согласно Патцеку [7],

«В перевернутой конической воронке в отсутствии гравитации, контуры концентрации соли будут концентрическими сферами относительно резервуара с солью в острие воронки. Можно возразить, что в гравитационном поле сферические концентрационные профили будут более плоскими из-за выталкивающей силы. Более плотный раствор соли будет тонуть, а менее плотный раствор вблизи стенок будет выталкиваться наверх. Таким образом, концентрационные профили станут почти идеально горизонтальными».

Учитывая что эксперимент может быть с достаточной точностью описан уравнением (3.11), остается задача подбора коэффициентов уравнения (3.11 b) под измеренные концентрации соли как функции x . Фик не указал конкретные значения толщины слоя соли на дне воронки. Патцек [7] подсчитал, что оно должно быть около 5 см.

Таким образом, рецензент современной научной статьи мог бы высказать следующие критические замечания по статье Фика:

- Теория не является строгой, а просто основана на аналогии.
- Детали эксперимента описаны недостаточно полно, что не позволяет повторить эксперимент.
- Приведены только выборочные экспериментальные данные.
- Экспериментальные данные с цилиндром показывают систематическое отклонение от теории.

Не факт что статья Фика была бы опубликована в современных журналах! Тем не менее бесспорно, что догадки Фика были правильными, и мы выражаем почтение памяти ученого с огромной интуицией, называя уравнения (3.1) и (3.4) законами Фика.

3.5. Уравнение Коттрелла: решение уравнения 2-го закона Фика

В начале этой главы мы вывели 2-й закон Фика,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

в виде уравнения, описывающего изменение концентрации c в точке x ко времени t .

Чтобы показать это уравнение «в действии», рассмотрим электрод, помещенный в раствор диффундирующего электроактивного вещества концентрации c^* . В начале эксперимента электрод, помещенный в положение $x = 0$, пассивен — потенциал не подан и ток не протекает. Затем в момент $t = 0$, достаточно большой потенциал подается на электрод, так что вещество окисляется или восстанавливается с очень большой скоростью (по сравнению с диффузией), так что их концентрация на поверхности становится равной нулю. Эта задача в современной терминологии формулируется как «хроноамперометрия при постоянном потенциале на плоском макроэлектроде». Она была впервые рассмотрена Фредериком Г. Коттреллом (Frederick G. Cottrell, 1877–1948) в университете Лейпцига и опубликована в 1902 г. [8].

Математически задача состоит в решении уравнения 3.4 при граничных условиях

$$t = 0, \text{ при всех } x, \quad c = c^*$$

$$t > 0, \quad x = 0, \quad c = 0$$

$$t > 0, \quad x \rightarrow \infty, \quad c = c^*.$$

Для решения этой задачи введем новую переменную

$$\Gamma = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}.$$

При этом 2-й закон Фика запишется как

$$\frac{d^2c}{d\Gamma^2} + 2\Gamma \frac{dc}{d\Gamma} = 0,$$

что можно проверить прямой подстановкой. Интегрирование этого уравнения дает

$$\frac{dc}{d\Gamma} = a \exp(-\Gamma^2),$$

где a — постоянная интегрирования.

$$\int_c^{c^*} dc = a \int_{\Gamma}^{\infty} \exp(-\Gamma^2) d\Gamma,$$

так что

$$c^* - c = a \left\{ \int_0^{\infty} \exp(-\Gamma^2) d\Gamma - \int_0^{\Gamma} \exp(-\Gamma^2) d\Gamma \right\}.$$

Учитывая, что

$$\int_0^{\infty} \exp(-\Gamma^2) d\Gamma = \frac{\sqrt{\pi}}{2},$$

и применяя граничные условия, мы найдем, что

$$c = c^* \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\Gamma} \exp(-\Gamma^2) d\Gamma \quad (3.12)$$

или

$$c = c^* \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right), \quad (3.13)$$

где erf — так называемая функция ошибок, описываемая интегралом в уравнении (3.12).

Рис. 3.8 показывает, как концентрация c меняется с изменением x и t для двух различных величин D .

В эксперименте измеряют ток I на электроде как функцию времени, выраженном в уравнении (2.2),

$$I = nFAj,$$

где n — число электронов, участвующих в электродной реакции. Поток j определяется по 1-му закону Фика

$$j = D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{D}{2\sqrt{Dt}} \frac{\partial c}{\partial \Gamma} \Big|_{\Gamma=0}. \quad (3.14)$$

Отсюда следует, что

$$I = \frac{nFA\sqrt{Dc^*}}{\sqrt{\pi t}}, \quad (3.15)$$

известное как уравнение Коттрелла, где A — поверхность электрода.

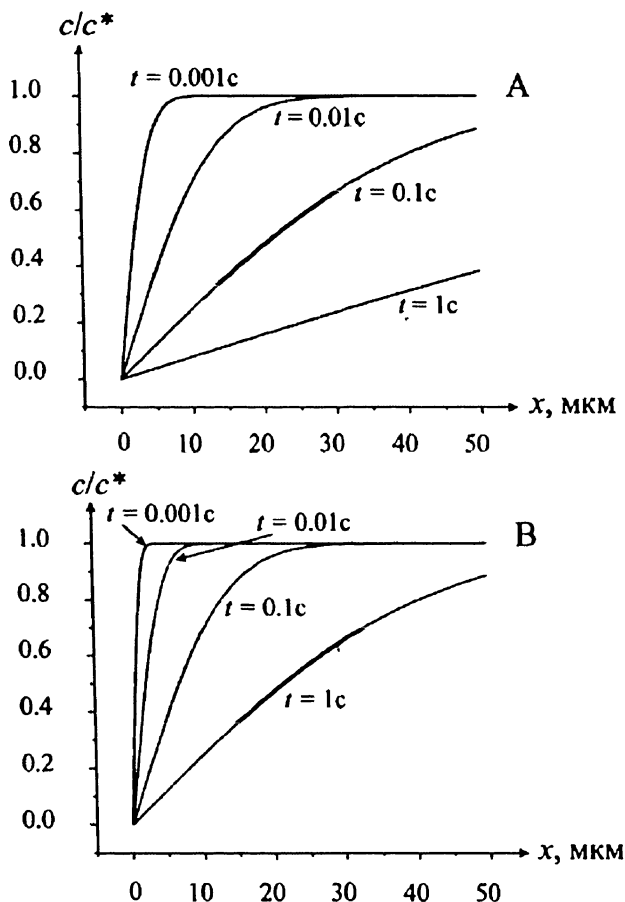


Рис. 3.8. Концентрационный профиль при различном времени после установления потенциала в диффузионно-контролируемой области. (А) $D = 5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (В) $D = 5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

Оно показывает, что ток, возникающий от наложения потенциала, падает до нуля по зависимости, обратно пропорциональной квадратному корню от времени. Рис. 3.9 показывает форму спада (транзистент) тока. Далее заметим, что уравнение (3.7) позволяет нам рассчитать протекающий (электрический) заряд как функцию времени:

$$Q = \int_0^t I dt$$

$$Q = 2nFA \frac{\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} c^* . \quad (3.16)$$

Это выражение определяет эффективность электролиза как число молей N реагирующего вещества, определяемого уравнением

$$N = \frac{Q}{nF} = 2A \frac{\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} c^* . \quad (3.17)$$

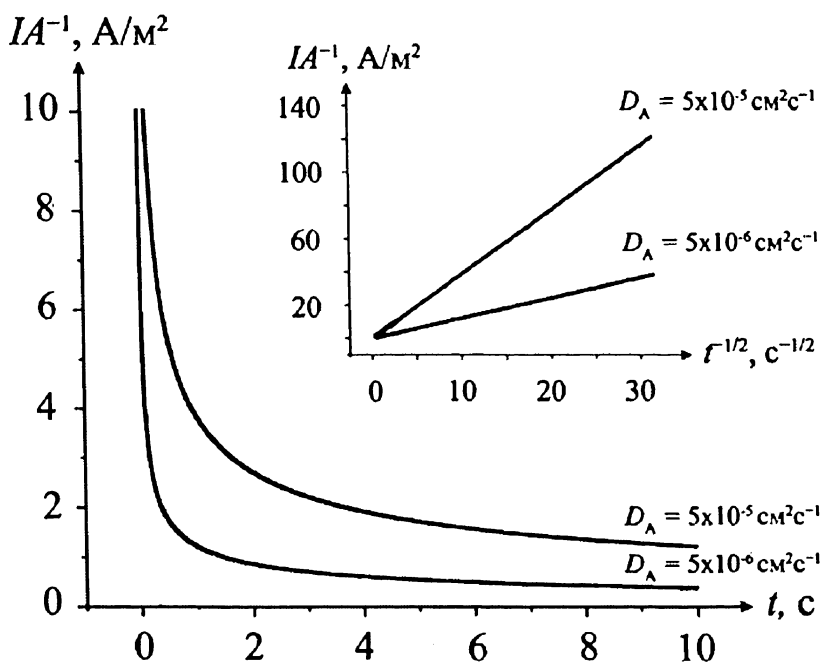


Рис. 3.9. Плотность переходного тока (I/A), появляющегося в результате скачка потенциала, наложенного на плоский макроэлектрод

Рис. 3.8 показывает истощение раствора вблизи электродной поверхности при увеличении времени электролиза. Зона истощения известна как *диффузионный слой* у электрода (фронт диффузии). Электроактивное вещество должно диффундировать через него, чтобы достигнуть электрода и прореагировать. При увеличении времени электролиза толщина диффузионного слоя становится больше, скорость диффузии падает, и ток также падает.

Когда все электроактивные частицы разряжаются у электрода, вблизи электродной поверхности, накапливаются продукты электродной реакции. В случае когда коэффициенты диффузии реагента и продукта равны, концентрационный профиль продукта реакции дается выражением

$$c(\text{прод}) = c^* \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]. \quad (3.18)$$

Заметим, что сумма концентраций реагента и продукта равны начальной концентрации c^* при равенстве коэффициентов диффузии.

Интересно исследовать рис. 3.8 в свете уравнения Эйнштейна — Смолуховского, приведенного в разделе 3.3:

$$\sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{2Dt},$$

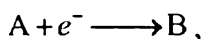
в котором среднеквадратичное расстояние диффузии соотносится с коэффициентом диффузии D и временем эксперимента. Для двух разных коэффициентов диффузии (рис. 3.8) мы можем подсчитать $\sqrt{\langle x^2 \rangle}$ как функцию времени t .

- | | | |
|----|---|---|
| a) | $D = 5 \times 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1},$ | $\sqrt{\langle x^2 \rangle} = 32 \text{ мкм} (t = 1 \text{ с})$ |
| | $D = 5 \times 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1},$ | $\sqrt{\langle x^2 \rangle} = 3.2 \text{ мкм} (t = 0.01 \text{ с})$ |
| b) | $D = 5 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1},$ | $\sqrt{\langle x^2 \rangle} = 100 \text{ мкм} (t = 1 \text{ с})$ |
| | $D = 5 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1},$ | $\sqrt{\langle x^2 \rangle} = 10 \text{ мкм} (t = 0.01 \text{ с}).$ |

Рассчитанное расстояние приблизительно соответствует размерам диффузионного слоя, показанного на рис. 3.8. Подчеркиваем снова силу уравнения (3.9) в оценке фронта (расстояния) диффузии.

3.6. Задача Котрелла: случай неравных коэффициентов диффузии

Интересно расширить задачу, рассмотренную в последнем разделе, для общего случая, когда реагенты и продукты электродной реакции имеют неравные коэффициенты диффузии. Рассмотрим реакцию



где раствор содержит только А при концентрации c^* для времени $t < 0$. Электродный потенциал изменяется скачком от величины, при которой ток не протекает (c^* одинаково во всем растворе), до величины, где реакция протекает с такой скоростью, что А уменьшается до нуля на электродной поверхности.

Математически проблема формулируется следующим образом. Нужно решить диффузионное уравнение

$$\frac{\partial A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} \quad (3.19)$$

и

$$\frac{\partial B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 B}{\partial x^2}, \quad (3.20)$$

при граничных условиях

$$t < 0, \text{ при всех } x: \quad [A] = c^*, \quad [B] = 0$$

$$t \geq 0, \quad x=0: \quad [A]=0, \quad D_A \frac{\partial A}{\partial x} \Big|_0 = D_B \frac{\partial B}{\partial x} \Big|_0$$

$$t > 0, \quad x \rightarrow \infty: \quad [A] \rightarrow c^*, \quad [B] \rightarrow 0.$$

Заметим, что второе граничное условие включает равенство потоков вещества А к электроду и вещества В от электрода, опираясь на 1-й закон Фика о расчете потоков. Решение задачи относительно А является, конечно, таким же, как дано в предыдущем разделе:

$$[A] = c^* \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\Gamma_A} \exp(-\Gamma^2) d\Gamma$$

$$[A] = c^* \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_A t}} \right).$$

Также

$$\frac{\partial A}{\partial \Gamma_A} = c^* \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-\Gamma_A^2), \quad (3.21)$$

где

$$\Gamma_A = \frac{x}{2\sqrt{D_A t}}.$$

Подобным образом выводим, что

$$\frac{\partial^2 [B]}{\partial \Gamma_B^2} + 2\Gamma_B \frac{\partial [B]}{\partial \Gamma_B} = 0, \quad (3.22)$$

где

$$\Gamma_B = \frac{x}{2\sqrt{D_B t}}.$$

Отсюда следует, что

$$\frac{\partial [B]}{\partial \Gamma_B} = b \exp(-\Gamma_B^2),$$

где b — константа. Переписывая граничные условия равенства потоков А к электроду и В от электрода, получим

$$\sqrt{D_A} \frac{\partial A}{\partial \Gamma_A} \Big|_0 = -\sqrt{D_B} \frac{\partial [B]}{\partial \Gamma_B} \Big|_0,$$

так что

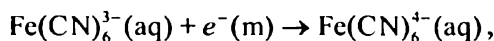
$$\frac{\partial [B]}{\partial \Gamma_B} = -\sqrt{\frac{D_A}{D_B}} c^* \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-\Gamma_B^2).$$

Интегрируя и применяя другие граничные условия,

$$[B] = c^* \sqrt{\frac{D_A}{D_B}} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_B t}} \right) \right]. \quad (3.23)$$

Ясно, что если $D_B < D_A$, тогда концентрация В вблизи поверхности электрода будет больше c^* , а если $D_B > D_A$, то меньше чем c^* .

Рис. 3.10 показывает график для реагента и продукта для следующей реакции



где коэффициенты диффузии в водном растворе 1 М КСl при 25 °С равны $0.76 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ для $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ и $0.63 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ для $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

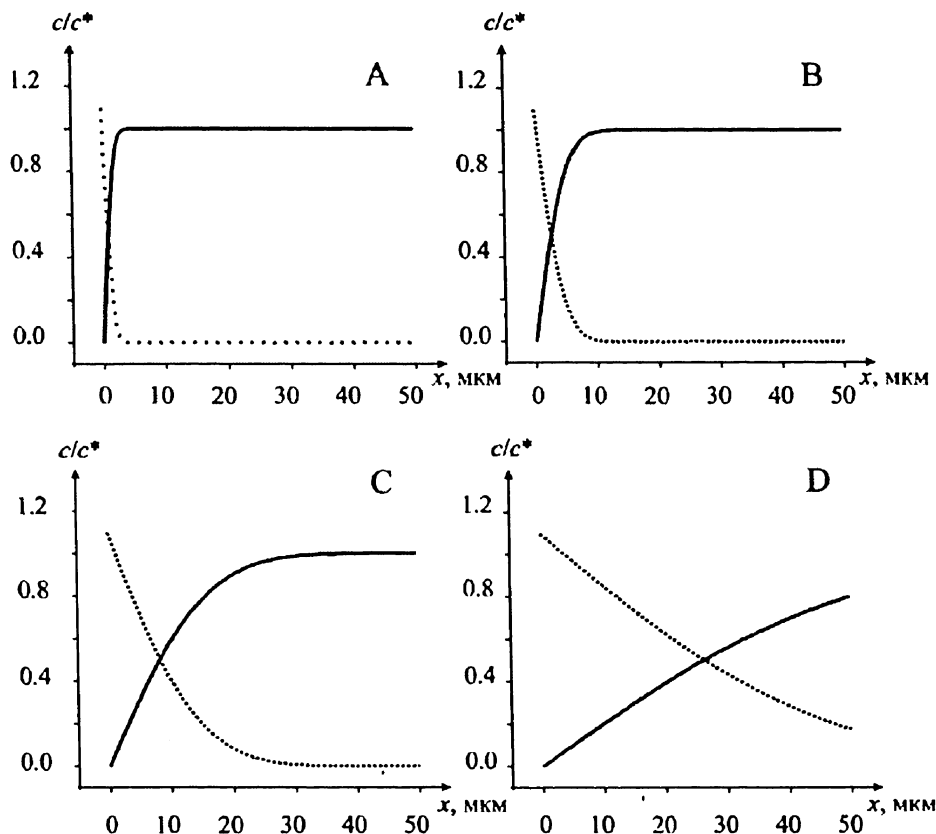


Рис. 3.10. Для электродной реакции $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ концентрация $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ вблизи электрода может подняться выше, чем объемная концентрация c^* , так как $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ диффундирует медленнее, чем $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Заметим что длительность наложения потенциала была равна: (А) 0,001 с, (В) 0,01 с, (С) 0,1 с, (D) = 1 с

3.7. Диффузионный слой Нернста

Когда выполняют эксперименты по наложению на электрод постоянного потенциала, предсказанная зависимость тока от квадратного корня из времени обычно наблюдается в течение нескольких первых

миллисекунд. Исключением является очень короткое время (десятки миллисекунд или менее) после наложения потенциала, когда «фарадеевский» ток (переноса электрона) искажен «током заряжения», возникающим вследствие движения ионов фонового электролита вблизи электрода. При длительном времени, однако, вместо падения тока до нуля, как предсказывает уравнение Коттрелла, экспериментально измеренные значения тока стремятся к какой-то постоянной величине. Это согласуется с моделью, предложенной на рис. 3.11, в которой объем раствора за критическим расстоянием от электрода хорошо перемешивается, так что концентрация электроактивных веществ поддерживается постоянной, на уровне начальной концентрации. Так, перемешивание может быть вызвано «естественной конвекцией», например, вследствие разности плотностей. Рассмотрение рис. 3.10 показывает, что такая конвекция присуща электролизу, так как последний изменяет изначально равномерный раствор, превращая его в такой, при котором реагент израсходовался, а продукт накопился вблизи электродной поверхности. Если продукт и реагент имеют различную плотность, то естественная конвекция неизбежна. Вдобавок, при недостаточно тщательном термостатировании могут возникнуть слабые температурные колебания по объему раствора, которые могут быть движущей силой естественной конвекции.

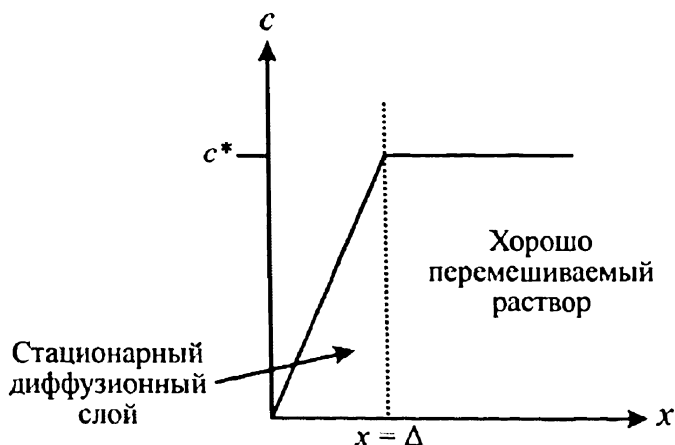


Рис. 3.11. Модель диффузионного слоя по Нернсту

Вблизи поверхности твердого электрода естественная конвекция не развивается благодаря неподвижности электрода и действию силы трения. Это зона на рис. 3.11 между $x = 0$ и $x = \delta$, называемая *диффузионным слоем*. Так как концентрация изменяется только в этом слое, то

это и есть область, где происходит диффузия. Из 1-го закона Фика стационарный поток диффузии равен

$$j = D \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{Dc^*}{\delta}. \quad (3.24)$$

Откуда следует, что соответствующий диффузионный ток равен

$$I_{ss} = \frac{nFADc^*}{\delta}$$

$$I_{ss} = nFAm_T c^*, \quad (3.25)$$

где m_T — так называемый коэффициент массопереноса (измеряется в см с^{-1}) и задается отношением

$$m_T = \frac{D}{\delta}.$$

Заметим, что его размерность та же, что у стандартной электрохимической константы скорости k^0 , так что возможно прямое сравнение этих двух величин, что сможет указывать на относительную скорость переноса электрона и переноса массы, что мы рассмотрим в следующем разделе.

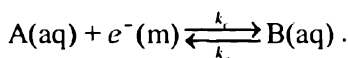
Возвращаясь к диффузионному слою Нернста, важно осознать, что это упрощенная модель и что зона перемешивания через естественную конвекцию и неподвижная зона диффузии в реальности проникают одна в другую. Тем не менее эта концепция удобна для понимания наблюдаемых эффектов. Опыт показывает, что размер диффузионного слоя имеет порядок от десятков до сотен микрон. В современных вольтамперных экспериментах, которые затем интерпретируются математически только через модель диффузии, важно понимать, что есть ограничения по временной шкале. Нужно проводить эксперимент так, чтобы концентрационные изменения происходили на расстоянии значительно ближе к электродной поверхности, чем δ .

Наконец, мы введем концепцию *предельного тока*, который протекает при наложении высокого электродного потенциала, достаточно-го для настолько быстрого протекания электродной реакции, что концентрация электроактивных частиц на электродной поверхности падает до нуля. Предсказанный по уравнению Коттрелла ток является примером такого тока и в случае предельного тока падает со временем. Наоборот, в случае нернстовского диффузионного слоя, предельный ток устанавливается постоянным, так как концентрация вещества падает от значения объемной c^* на расстоянии диффузионного слоя δ

до нуля на поверхности электрода. Таким образом, ток, определяемый уравнением (3.25), является (стационарным) предельным током.

3.8. Массоперенос в сравнении с электродной кинетикой: стационарные кривые ток–напряжение в форме волны

Рассмотрим электрод, на котором протекает следующий электродный процесс



Положим, что объемные концентрации веществ А и В равны $[A]_{\text{раствор}}$ и $[B]_{\text{раствор}}$ соответственно. Также предположим, что диффузионный слой Нернста на электроде имеет толщину δ , так что коэффициент массопереноса

$$m_T = \frac{D}{\delta},$$

где D — коэффициент диффузии для А или В, принятый равным для обеих частиц.

Наконец, предположим, что мы можем контролировать электродный потенциал E с помощью подходящей трехэлектродной системы и потенциостата (см. главу 2) и, следовательно, контролировать электрохимические константы скорости

$$k_c = k^\circ \exp\left(\frac{-\alpha F}{RT} [E - E_r(A/B)]\right)$$

$$k_a = k^\circ \exp\left(\frac{\beta F}{RT} [E - E_r(A/B)]\right),$$

где $\alpha + \beta = 1$.

Если электрод равнодоступен, то есть поток (и ток) одинаков по всей поверхности электрода, то задача является одномерной, и мы полагаем следующие выражения для потоков А и В:

$$j_A = m_T ([A]_0 - [A]_{\text{раствор}}) = -j_B \quad (3.26)$$

$$j_B = m_T ([B]_0 - [B]_{\text{раствор}}) \quad (3.27)$$

и

$$-j_A = k_c [A]_0 - k_a [B]_0,$$

где $[]_0$ означает концентрацию на поверхности электрода (см. рис. 3.12). Эти три уравнения могут быть решены путем исключения неизвестной поверхностной концентрации и вводом лимитируемых транспортом предельных токов для электролиза двух веществ А и В:

$$j_{A,\text{lim}} = -m_T[A]_{\text{раствор}} \quad (3.28)$$

$$j_{B,\text{lim}} = -m_T[B]_{\text{раствор}} \quad (3.29)$$

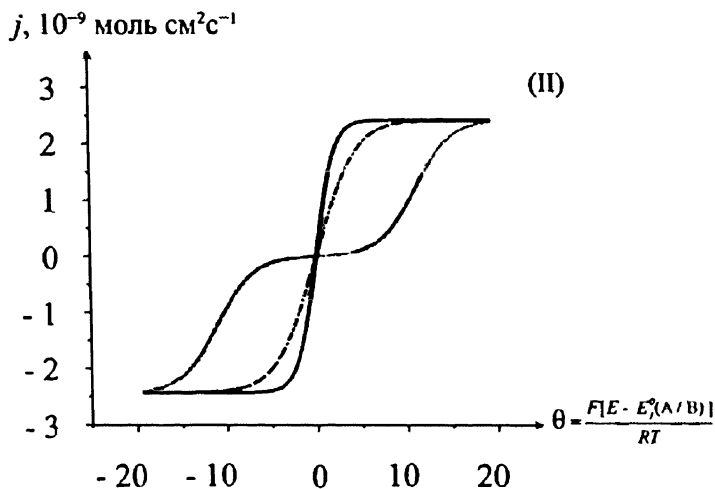
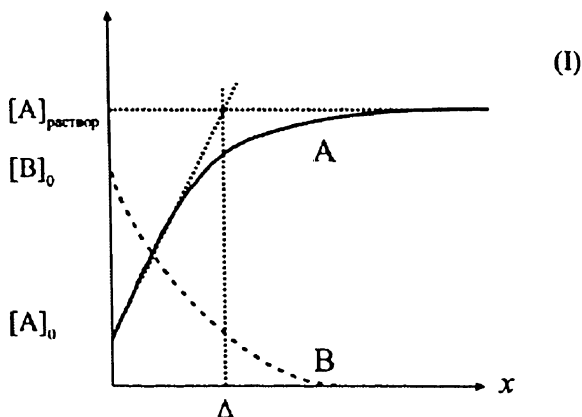


Рис. 3.12. (i) Концентрационные профили веществ А и В. (ii) вольтамперограммы с предельным током для одноэлектронного восстановления А до В при $k^0 = 10^{-1}$ (сплошная линия), 10^{-3} (штрихпунктирная) и 10^{-5} (пунктирная) см с^{-1} . Параметры: $[A]_0 = [B]_0 = 1 \text{ мМ}$; $D_A = D_B = 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$; $m_T = 10^{-3} \text{ см с}^{-1}$

Отсюда следует, что поток

$$j = -j_A = j_B \quad (3.30)$$

$$j = \frac{k_c j_{A, \text{lim}} - k_a j_{B, \text{lim}}}{m_T + k_c + k_a} \quad (3.31)$$

Рассмотрим три предельных случая этого уравнения.

Случай (i)

$$k_c \gg m_T, k_a,$$

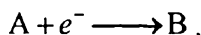
то

$$j \rightarrow j_{A, \text{lim}}$$

и будет протекать постоянный ток, не зависящий от потенциала, соответствующий случаю, где поток контролируется максимальной скоростью диффузии к электроду. Тогда $[A]_0 = 0$ и

$$j_{A, \text{lim}} = \frac{-D[A]_{\text{раствор}}}{\delta}.$$

Это будет наблюдаться на опыте, когда большой отрицательный потенциал на электроде вызовет быстрое протекание реакции



Так что обратной реакцией (которая контролируется значением k_a) можно пренебречь.

Случай (ii)

$$k_a \gg m_T, k_c.$$

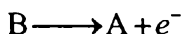
Тогда

$$j \rightarrow -j_{B, \text{lim}},$$

и снова будет наблюдаться независимый от потенциала и контролируемый доставкой вещества поток (ток), так что

$$j_{B, \text{lim}} = \frac{D[B]_{\text{раствор}}}{\delta},$$

и это произойдет при большом положительном потенциале, который обеспечит большую константу скорости (k_a) для процесса



и маленькую константу скорости k_c для обратного процесса. В обоих случаях (i) и (ii) процесс, с точки зрения кинетики, «контролируется массопереносом».

Случай (iii)

$$m_T \gg k_a, k_c.$$

В этом случае

$$j = \frac{k_c j_{A, \text{lim}} - k_a j_{B, \text{lim}}}{m_T} \quad (3.32)$$

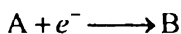
$$j = -k_c [A]_{\text{раствор}} + k_a [B]_{\text{раствор}}. \quad (3.33)$$

Это соответствует случаю, когда процесс контролируется «электродной кинетикой» и протекающий ток чувствителен к электродному потенциалу. Заметим, что уравнение (3.33) применяется, когда концентрации А и В, в этом пределе, незначительно отличаются от концентраций в объеме раствора.

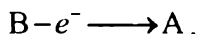
Рис. 3.12(ii) показывает зависимость потока от электродного потенциала («вольтамперограмму») для случаев, когда $k^\circ = 10^{-1}$, 10^{-3} и 10^{-5} см с⁻¹, $\alpha = 0.5$ и $E_f^\circ = 0$ В.

Коэффициент массопереноса полагали равным $m_T = 10^{-3}$ см с⁻¹. Заметим, что во всех трех случаях как при положительных, так и отрицательных предельных потенциалах устанавливается предельный ток, лимитируемый массопереносом (случаи i и ii выше). Между этими пределами получают различные значения тока, зависящие от соотношения k° и m_T . Выделим три случая различного поведения электрохимической системы.

- Электрохимически «обратимый» процесс в вольтамперометрии соответствует случаю $k^\circ \gg m_T$. Наблюдается одиночная вольтамперометрическая волна, симметрично расположенная относительно формального потенциала пары А/В.
- Электрохимически «необратимый» процесс в вольтамперометрии соответствует пределу, при котором $k^\circ \ll m_T$. В этом случае видны две четкие волны для процессов



и



Следовательно, вблизи формального потенциала E_f° будет протекать пренебрежимо малый ток. Из-за малой величины k° , для того чтобы протекал электродный процесс, нужно прило-

жить значительное «перенапряжение» как в катодном (отрицательный потенциал), так и в анодном (положительный потенциал) направлениях.

- Электрохимически «квазиобратимый» процесс соответствует промежуточному случаю $k^0 \approx m_T$.

Мы вернемся к этим отличиям в следующем разделе.

3.9. Тафелевская зависимость, исправленная с учетом массопереноса

Далее разовьем в более количественном виде идеи предыдущего раздела, но сконцентрируемся на обычном для эксперимента случае, когда исследуемый раствор содержит только один компонент редокс-пары (а не оба). Так, для электрохимического процесса из предыдущего раздела



мы положим, что только А находится в объеме раствора, так что $[B]_{\text{раствор}} = 0$. Для этого простого электродного процесса имеем

$$j_A = D \left(\frac{[A]_0 - [A]_{\text{раствор}}}{\delta} \right). \quad (3.34)$$

Для этого процесса величина плотности потоков веществ А и В должны быть равны

$$j_A = -j_B = D \frac{[B]_0}{\delta}, \quad (3.35)$$

где j_A и j_B — плотности потоков компонентов А и В, а D — коэффициент диффузии. Полагаем, что коэффициенты диффузии и толщины диффузионных слоев для двух веществ одинаковы. Далее рассмотрим два предельных случая электрохимической обратимости и необратимости.

Случай (а). Электрохимически необратимый перенос электрона

Еще одно выражение для плотности потока на электроде можно получить из рассмотрения скорости электронного переноса, который описывается уравнениями Батлера — Фольмера для кинетики необратимого процесса:

$$j_A = -k^0 e^{-\alpha_0} [A]_0, \quad (3.36)$$

где k° — стандартная гетерогенная константа скорости, α — коэффициент переноса и $\theta = \frac{F}{RT}(E - E_f^\circ)$, где E — электродный потенциал и E_f° — формальный электродный потенциал. Неизвестная концентрация $[A]_0$ может быть исключена из уравнений (3.34) и (3.36)

$$\frac{1}{j_A} = -\frac{e^{\alpha\theta}}{k^\circ[A]_{\text{раствор}}} - \frac{\delta}{D[A]_{\text{раствор}}}. \quad (3.37)$$

При достаточно отрицательных потенциалах, когда экспоненциальный член приближается к нулю и плотность потока приближается к предельной величине массопереноса j_{lim} :

$$\frac{1}{j_{\text{lim}}} = \frac{-\delta}{D[A]_{\text{раствор}}}. \quad (3.38)$$

Величину δ можно исключить из уравнений (3.37 и 3.38), предполагая, что она не зависит от потенциала:

$$\frac{1}{j_A} - \frac{1}{j_{\text{lim}}} = \frac{-e^{\alpha\theta}}{k^\circ[A]_{\text{раствор}}}. \quad (3.39)$$

Общий ток I равен интегралу плотности потока по поверхности электрода с учетом заряда электрона. Для равнодоступного электрода соотношение между током и плотностью потока упрощается:

$$I = nFA_{\text{элек}} j_A, \quad (3.40)$$

где n — число электронов, перенесенных на молекулу A , и $A_{\text{элек}}$ — площадь поверхности электрода. Подставляя уравнение (3.40) в (3.29) и преобразовывая, получаем:

$$\ln\left(\frac{I_{\text{lim}}}{I} - 1\right) = \ln\left(\frac{-I_{\text{lim}}}{nFA_{\text{элек}}k^\circ[A]_{\text{раствор}}}\right) + \alpha\theta, \quad (3.41)$$

где I_{lim} — предельный ток массопереноса. Сбрав все члены в скобках в правой части уравнения (3.41), можно получить положительную безразмерную константу, не зависящую от потенциала. Следовательно, при условиях, когда обратным процессом переноса электрона можно пренебречь, график θ от $\ln\left(\frac{I_{\text{lim}}}{I} - 1\right)$ должен линейно зависеть от $1/\alpha$.

Случай (b). Электрохимически обратимый перенос электрона

Для обратимого переноса электрона выражение Батлера — Фольмера для плотности потока должно содержать члены как для анодного, так и катодного процесса

$$j_A = -k^\circ e^{-\alpha\theta} [A]_0 + k^\circ e^{(1-\alpha)\theta} [B]_0. \quad (3.42)$$

Неизвестные $[A]_0$ $[B]_0$ можно исключить из уравнения (3.42) путем подстановки из уравнений (3.34) и (3.35) и последующей перестановки

$$j_A = \frac{-k^\circ e^{-\alpha\theta} [A]_{\text{раствор}}}{1 + k^\circ \frac{\delta}{D} (e^{-\alpha\theta} + e^{(1-\alpha)\theta})}. \quad (3.43)$$

Уравнение (3.43) можно упростить, полагая быстрый перенос электрона, для которого $(k^\circ \delta / D) \gg 1$. Величина $[A]_{\text{раствор}}$ исключается подстановкой из выражения для массопереноса предельной плотности потока в уравнение (3.38). Преобразование дает

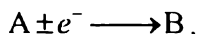
$$j_A = \frac{j_{\text{lim}}}{1 + e^\theta}. \quad (3.44)$$

Подстановка выражения для тока к равнодоступному электроду в уравнение (3.40) приводит к

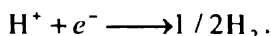
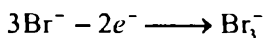
$$\ln \left(\frac{I_{\text{lim}}}{I} - 1 \right) = \theta. \quad (3.45)$$

Следовательно, для быстрого электронного переноса график θ от $\ln \left(\frac{I_{\text{lim}}}{I} - 1 \right)$ должен представлять прямую линию с наклоном 1 (единица).

Наконец, заметим, что два случая, рассмотренных выше, пригодны только для электродной реакции со стехиометрией



В экспериментальной практике могут встретиться другие стехиометрические коэффициенты, например



Важно понять, что в этих случаях требуется модификация уравнений, данных выше [9].

Рассмотрим обратимую окислительно-восстановительную реакцию, происходящую на поверхности равнодоступного гидродинамического электрода, например, вращающегося.



где m и n — рациональные числа. Очевидно, уравнение (3.46) охватывает все возможные стехиометрии электродных процессов, так как уравнение с любой стехиометрией с целочисленным коэффициентом может быть разделено на число перенесенных электронов и преобразовано к виду (3.46). Применение общего уравнения Нернста дает следующее выражение для поверхностных концентраций реагирующих частиц, обозначенных $[]_0$.

$$\frac{([A]_0/[A]^\circ)^m}{([B]_0/[B]^\circ)^n} = \exp(\pm \theta), \quad (3.47)$$

где $\theta = (F/RT)(E - E^\circ)$, E° — формальный потенциал редокс-пары A/B, символы F , R , T и E имеют их обычные значения; $[A]^\circ$ и $[B]^\circ$ — концентрации для стандартных термодинамических состояний A и B соответственно. Верхний значок «+» под экспонентой в правой части (3.47) соответствует процессу восстановления, а нижний «-» к окислению в (3.46). Полагая, что ось x направлена по нормали к поверхности электрода, можно записать выражение для закона сохранения потока на поверхности электрода как

$$nD_A \left. \frac{\partial A}{\partial x} \right|_{x=0} = -mD_B \left. \frac{\partial B}{\partial x} \right|_{x=0}, \quad (3.48)$$

где D_A и D_B — коэффициенты диффузии соответствующих веществ. Для стационарных условий массоперенос осуществляется внутри диффузионного слоя толщиной δ , примыкающего к поверхности электрода. Предполагая, что вначале раствор содержал исключительно вещество A в концентрации $[A]_{\text{раствор}}$, мы можем написать

$$nD_A \frac{[A]_{\text{раствор}} - [A]_0}{\delta} = mD_B \frac{[B]_0}{\delta}. \quad (3.49)$$

Поэтому ток, протекающий через поверхность электрода, может быть выражен как

$$I = \pm \frac{1}{n} \frac{FD_B[B]_0}{\delta} A, \quad (3.50)$$

где A означает площадь поверхности электрода и n — стехиометрический коэффициент из уравнения (3.46). Аналогично предельный ток через электрод будет равен

$$I = \pm \frac{1}{m} \frac{FD_A[A]_0}{\delta} A. \quad (3.51)$$

Использование уравнений (3.47), (3.50) и (3.51) дает

$$\left(\frac{I}{I_{\text{lim}}}\right)^{n/m} = \left(\frac{m}{n} \frac{D_B[B]^\circ}{D_A[A]_{\text{раствор}}}\right)^{n/m} \frac{1}{[A]^\circ} \exp\left(\pm \frac{\theta}{m}\right) [A]_0. \quad (3.52)$$

Ток можно записать как

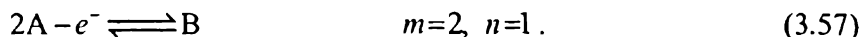
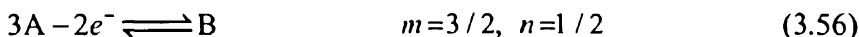
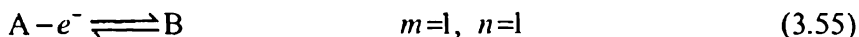
$$I = \pm \frac{1}{m} \frac{FD_A}{\delta} ([A]_{\text{раствор}} - [A]_0) A = I_{\text{lim}} \left(1 - \frac{[A]_0}{[A]_{\text{раствор}}}\right), \quad (3.53)$$

что приводит к окончательному результату

$$-\ln \left[\left(\frac{I_{\text{lim}}}{I}\right)^{n/m} - \left(\frac{I}{I_{\text{lim}}}\right)^{1-n/m} \right] = \mp \frac{\theta}{m} + \frac{n}{m} \ln \left(\frac{m}{n} \frac{D_B}{D_A} \frac{[B]^\circ}{([A]^\circ)^{m/n}} [A]_{\text{раствор}}^{n/n-1} \right). \quad (3.54)$$

Уравнение (3.54) позволяет для тока обратимой системы любой стехиометрии получить линейный график зависимости левой части от θ . Наклон проверочной прямой равен $\pm m^{-1}$, а отсекаемый отрезок — слагаемое в правой части уравнения (3.54), который зависит от отношения стехиометрических коэффициентов реагирующих частиц и их коэффициентов диффузии, а также объемной концентрации вещества A .

Рис. 3.13 показывает типичную моделированную вольтамперограмму для трех реакций окисления:



Форма волн для этих трех случаев с $D_A = D_B = 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ и $[A]_{\text{раствор}} = 1 \text{ М}$ показаны на рис 3.13.

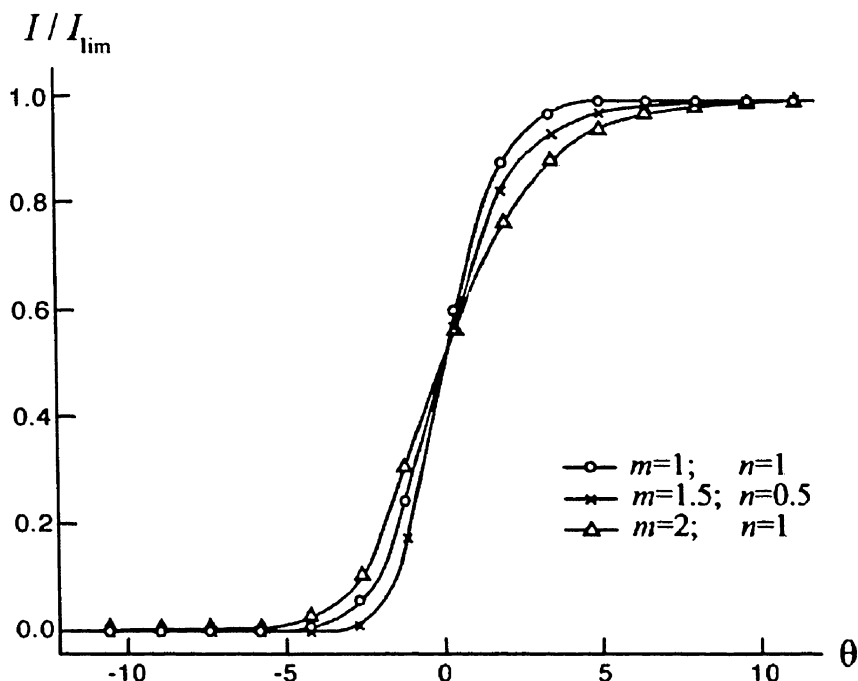


Рис. 3.13. Смоделированная вольтамперограмма для трех реакций с различными стехиометрическими коэффициентами [9]

Из этого рисунка ясно, что различие в стехиометрических коэффициентах приводит к различной крутизне вольтамперограмм у подножья и вершины волны. Тафелевский анализ вольтамперограмм представлен на рис. 3.14, где

$$f(I, m, n) = -\ln \left[\left(\frac{I_{\text{lim}}}{I} \right)^{n/m} - \left(\frac{I}{I_{\text{lim}}} \right)^{1-n/m} \right]. \quad (3.58)$$

Наклон прямых линий, как предсказано уравнением (3.54), соответствует случаям: наклон = 1 для (3.55), 2/3 для (3.56) и 1/2 для (3.57). Отсекаемые отрезки на рис. 3.14 также прекрасно согласуются с уравнением (3.54).

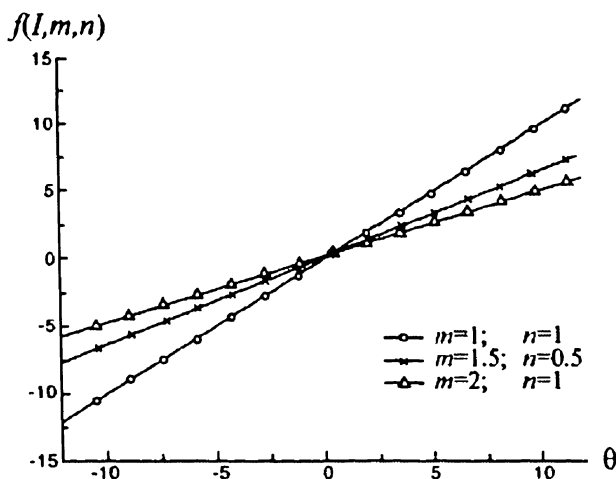


Рис. 3.14. Тафелевские графики для вольтамперограмм, показанных на рис. 3.13 [9]

Литература

- [1] A. Fick, "Über Diffusion", *Poggendorffs Annal. Physik.* **94**, (1855), 59, in German. In English translation: *The London, Eginburgh and Dublin Philosophical Magazine* **10**, (1855) 30 and *Journal of Science* **16** (1855) 30.
- [2] M.C. Buzzeo, R.G. Evans, R.G. Compton, *ChemPhysChem*, **5**, (2004), 1106
- [3] A. Einstein, *Annalen de Physik* **17** (1905) 549.
- [4] M. Van Smoluckowskii, *Annalen de Physik* **21** (1906) 756.
- [5] W.J. Albery, *Electrode Kinetics*, Oxford University Press, 1975
- [6] P.S. Agutter, P.C. Malone, D.N. Wheatley, *Journal of the History of Biology*, **33**, (2000), 71
- [7] T.W. Patzek, "Ficks Diffusion Experiments Revisited" Personal Communication. Can be found at <http://petroleum.berkeley.edu/papers/patzek/Fick%20Revisited%20V2.pdf>
- [8] F.G. Cottrell, *Z. Physik. Chem*, **44**, (1902), 385
- [9] O.V. Klymenko, R.G. Compton, *J. Electroanal. Chem.* **571**, (2004), 571



<http://chemistry-chemists.com>

ГЛАВА 4. ЦИКЛИЧЕСКАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ НА МАКРОЭЛЕКТРОДАХ

Эта глава посвящена вопросам взаимосвязи электродной кинетики и диффузии, на обсуждении которых мы остановились в предыдущей главе. Начнем с циклической вольтамперометрии — наиболее важной и широко используемой техники измерений вольтамперометрии вообще и при изучении электродной кинетики.

4.1. Циклическая вольтамперометрия: эксперимент

Экспериментально циклическая вольтамперометрия осуществляется путем приложения к рабочему электроду потенциала, который меняется со временем так, как это показано на рис. 4.1.

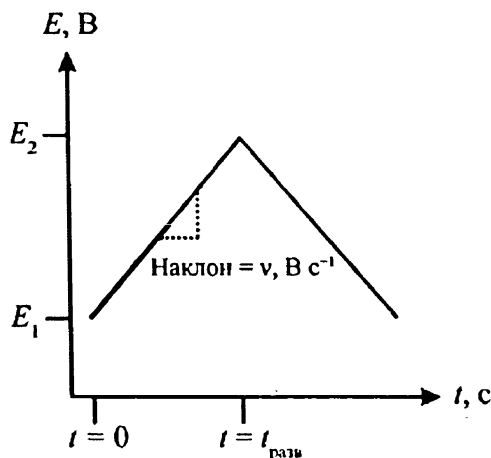
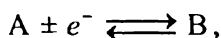


Рис. 4.1. График изменения потенциала, приложенного к рабочему электроду для получения циклических вольтамперограмм

В течение эксперимента записывается протекающий через рабочий электрод ток как функция приложенного потенциала и строится график этой зависимости (тока от потенциала), известный как «вольтамперограмма». Потенциал рабочего электрода начинается в точке E_1 ,

обычно (но необязательно) выбранной так, чтобы протекающий ток был пренебрежимо мал. Другими словами, начальное напряжение обычно выбирается так, что изучаемое химическое вещество вначале не окисляется и не восстанавливается. Затем потенциал меняется линейно до величины E_2 , после чего направление развертки меняется, и потенциал рабочего электрода возвращается обычно к первоначальной величине. Потенциал E_2 обычно выбирается так, чтобы в области потенциалов ($E_2 - E_1$) протекал изучаемый процесс окисления или восстановления. Если в результате развертки потенциала протекает химическая реакция и образуются новые химические вещества, то обратное изменение потенциала может быть продолжено за значение E_1 с тем, чтобы охарактеризовать их и/или осуществить повторный цикл развертки, чтобы получить больше информации об изучаемой системе и ее электрохимической активности. Мы обратимся к вопросу о последующей химической реакции в главе 7. В настоящей главе мы сконцентрируем внимание исключительно на простом электрохимическом процессе в виде



где А и В — вещества в растворе. Далее мы будем стремиться предсказать форму вольтамперограммы для этого процесса, т.е. как меняется ток от приложенного к рабочему электроду потенциала при условии, что потенциал меняется, как показано на рис. 4.1. Предположим, что на получаемую вольтамперограмму будут влиять следующие факторы:

- стандартная электрохимическая константа скорости k^o и формальный потенциал пары А/В;
- коэффициент диффузии веществ А и В;
- скорость изменения потенциала v ($V\ c^{-1}$); а также величины E_1 и E_2 .

Задача может быть сформулирована в общем виде как решение следующих диффузионных уравнений, описывающих изменение концентрации А и В как функцию расстояния по нормали к электроду x и времени t .

$$\frac{\partial [A]}{\partial t} = D_A \cdot \frac{\partial^2 [A]}{\partial x^2} \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial [B]}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 [B]}{\partial x^2} . \quad (4.2)$$

Для решения этих уравнений зададим следующие граничные условия, соответствующие случаю, когда в объеме раствора находится только вещество А.

$$t < 0, \text{ для всех } x: \quad [A] = [A]_{\text{раствор}}, \quad [B] = 0$$

$$t > 0, \quad x \rightarrow \infty: \quad [A] = [A]_{\text{раствор}}, \quad [B] = 0$$

$$t > 0, \quad x = 0: \quad D_A \frac{\partial [A]}{\partial x} \Big|_{x=0} = -D_B \frac{\partial [B]}{\partial x} \Big|_{x=0}$$

$$t > 0, \quad x = 0: \quad D_A \frac{\partial [A]}{\partial x} \Big|_{x=0} = \pm k_c [A]_{x=0} \mp k_a [B]_{x=0},$$

где последнее уравнение относится только к процессу восстановления. Электрохимические константы скорости k_c и k_a равны

$$k_c = k^0 \exp \left[\frac{-\alpha F}{RT} (E - E_r^0(A/B)) \right]$$

$$k_a = k^0 \exp \left[\frac{\beta F}{RT} (E - E_r^0(A/B)) \right],$$

где $E_r^0(A/B)$ есть формальный потенциал пары А/В, E — потенциал, приложенный к рабочему электроду. Изменение потенциала E показано на рис. 4.1 и может быть записано алгебраически как

$$0 < t \leq t_{\text{switch}} \quad E = E_i + \nu t \quad (4.3)$$

$$t_{\text{switch}} \leq t \quad E = E_i + \nu t_{\text{switch}} - \nu(t - t_{\text{switch}})$$

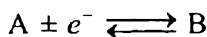
$$E = E_i + 2\nu t_{\text{switch}} - \nu t, \quad (4.4)$$

причем скорость изменения потенциала ν может быть положительной или отрицательной по знаку в зависимости от того, какой изучают процесс — окисление или восстановление соответственно.

4.2. Циклическая вольтамперометрия: решение уравнений переноса

Уравнения (4.1) и (4.2) вместе с граничными условиями, записанными в конце предыдущего раздела, не так просто решаются. Развитие циклической вольтамперометрии было начато в работах Никольсона и Шейна [1,2], решавших эту и сопутствующие задачи методами решения интегральных уравнений. Это позволяло получить «ответ» на

задачу, но обычно только после численной оценки интегралов и рядов. Тем не менее представленные таблицы численных данных позволяют анализировать вольтамперометрические данные. Полезно, чтобы все изучающие вольтамперометрию по крайней мере взглянули на классические статьи Никольсона и Шейна во время обучения, так как современный подход состоит в применении программного обеспечения (ПО) для моделирования, которое позволяет получить немедленное решение интересующих диффузионных уравнений. Такие программы, широко доступные потребителям коммерческого электрохимического оборудования, моделируют вольтамперограммы для любого выбранного механизма электрохимического процесса, изучаемого методом вольтамперометрии на макроэлектроде, так что диффузионные уравнения включают только одно направление диффузии в пространстве¹. Более того, в то время как такие программы обычно позволяют решить проблему почти любой сложности, имеется верхний предел однозначного решения. В настоящей главе мы собираемся смоделировать циклические вольтамперограммы для процесса



и изучить влияние различных параметров, указанных в предыдущем разделе, на форму получаемых вольтамперограмм. Для этой цели прекрасно подходит «моделирующее программное обеспечение», оно дает почти немедленное решение задачи, что несколько десятилетий назад представляло реальную математическую трудность. Используя мощность современных компьютеров, электрохимик может изучить основы и нюансы циклической вольтамперометрии, только прикасаясь пальцами к клавиатуре. Следующий раздел детализирует результаты таких компьютерных экспериментов. Мы призываем читателя использовать компьютерные эксперименты, используя программное обеспечение описываемого типа, если оно доступно в лаборатории или классе; обычно оно стало уже доступным во многих современных исследовательских лабораториях.

Основой использования «моделирующего ПО» является решение соответствующих диффузионных уравнений при определенных граничных условиях через так называемые конечные разности и, все чаще, методом конечных элементов. Современное состояние этих методов было обстоятельно проанализировано Фишером [3]. Очень краткий

¹ Заметим, что в следующей главе мы будем обсуждать «микроэлектроды», где диффузионные уравнения включают 2 или 3 пространственные координаты. Существующие программы трудно применить к решению таких проблем, и авторы вынуждены разрабатывать собственные программы.

обзор моделирования методом конечных разностей дан в приложении к этой книге. Однако тем, кто хочет начать разрабатывать собственную программу, необходимо проконсультироваться с прекрасной работой Бритца «Численное моделирование в электрохимии» [4].

Мы заканчиваем этот раздел комментарием. Многие программы для моделирования позволяют изучать достаточно сложные электрохимические механизмы. Они хорошо подходят для их понимания, но обратная задача «подгонки» многочисленных коэффициентов уравнений под экспериментальные данные не всегда однозначно решается.

4.3. Циклическая вольтамперометрия: обратимые и необратимые электродные процессы

В главах 2 и 3 мы показали, что процессы переноса электронов могут иметь различную лимитирующую стадию, соответствующую «большим» или «маленьким» величинам¹ k° — стандартной электрохимической константы скорости. Процесс называют «электрохимически обратимым» или «электрохимически необратимым», что соответствует «быстрой» и «медленной» скорости переноса электрона, соответственно.

На рис. 4.2 представлены три вольтамперограммы, смоделированные для одних и тех же условий, но различных значений стандартных констант скоростей. Зададим общие параметры процессов:

$$[A]_{\text{раствор}} = 10^{-3} \text{ M}, \quad [B]_{\text{раствор}} = 0,$$

$$D_A = D_B = 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1},$$

$$\text{Поверхность электрода } A = 1 \text{ см}^2,$$

$$E_r^\circ(A/B) = 0 \text{ В},$$

$$\text{Скорость развертки потенциала } \nu = 1 \text{ В с}^{-1},$$

$$E_1 = +0.5 \text{ В}, \quad E_2 = -0.5 \text{ В}$$

и

$$\alpha = 0.5 = \beta.$$

¹ Далее мы увидим, что «большой» или «маленький», конечно, относительные термины. Более точно значение слова «большой» или «маленький» понимают относительно скорости массопереноса.

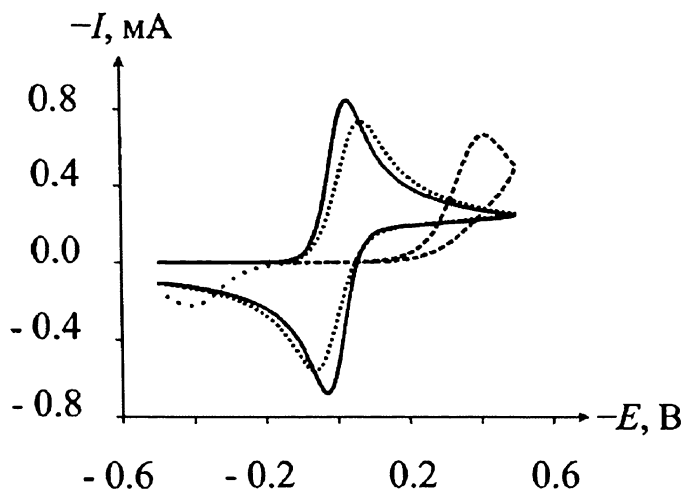
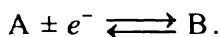


Рис. 4.2. Циклическая вольтамперограмма для восстановления А до В. Параметры: $E_f^0 = 0$ В, $\alpha = 0.5$, $\nu = 1$ В с⁻¹, $A = 1$ см², $[A]_{\text{раствор}} = 1$ мМ; $D_A = D_B = 10^{-5}$ см² с⁻¹. Величины стандартной электрохимической константы скорости равны 1 см с⁻¹ (сплошная линия), 10^{-2} см с⁻¹ (линия точками) и 10^{-5} см с⁻¹ (пунктирная линия)

Итак, полагаем, что А восстанавливается до В



Три стандартные электрохимические константы скорости равны 1, 10^{-2} и 10^{-5} см с⁻¹.

Прежде всего, при изучении циклических вольтамперограмм выбирают значения потенциалов для прямой и обратной развертки. В рассматриваемом случае потенциал, прикладываемый к рабочему электроду изменяется, как показано на рис. 4.3, так что потенциал на вольтамперограмме рис. 4.2 начинается слева от (+0.5 В), проходит через 0 В до -0.5 В и затем изменяется обратно до начального значения.

На этом графике показан ток восстановления, поэтому ось Y обозначается как $-I$, мА. Это соответствует Конвенции ИЮПАК (IUPAC) — Международного союза теоретической и прикладной химии [5], выработанной группой как минимум из 21 делегата ИЮПАК под председательством Бейтса (R.G. Bates) (США) и секретаря Кутзее (J.F. Coetzee) (также США):

«Основным положением Конвенции является обозначение анодного тока как положительной величины и катодного тока как отрицательной.

Анодный и катодный токи будут обозначать соответственно процессы окисления и восстановления на индикаторном или рабочем электроде. ... Любой разумный выбор координат приемлем для построения любых [вольтамперометрических] кривых при условии, что оси абсцисс¹ и ординат ясно обозначены. Большинство полярографических и вольтамперометрических кривых в существующей литературе представлены так, что катодный ток расположен над осью абсцисс, и отрицательные величины приложенной ЭДС — по ходу оси ординат. Те, кто хочет следовать новой конвенции и также облегчить сравнение своих кривых с теми, что приведены в литературе, могут достичь обеих целей путем выбора отрицательных значений $-i$ на положительной оси ординат и E — на положительной оси абсцисс.» [5].

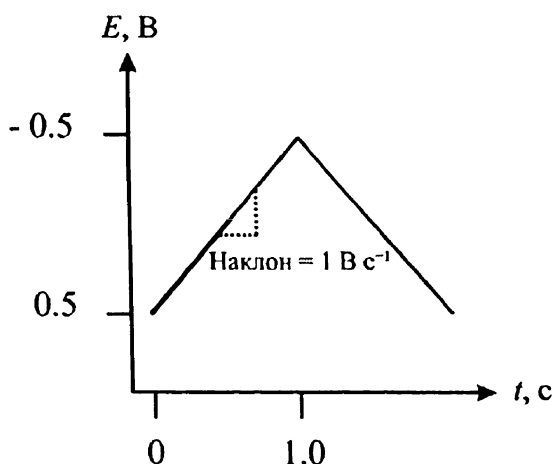


Рис. 4.3. График изменения потенциала для условий эксперимента на рис. 4.2

Читатели заметят, что рис. 4.2 удовлетворяет данной Конвенции. Верит ли «группа 21»², что их конвенция будет систематически применяться? Сомнительно, так как они признают, что

¹ В англоязычной литературе оси называют «ось x » (x -axis) и «ось y » (y -axis).

² Выделим одно из 21 имен: Марко Браница (Marco Branica) из Югославии, кто был пионером применения электроаналитических методов в исследованиях моря. Авторы с удовольствием вспоминают встречу с ним в его лабораториях в Загребе, Хорватия, в сентябре 2004 года незадолго до его смерти. Он был человеком большой проницательности и глубины мысли.

«Следование этой Конвенции потребует от многих химиков, кто работает с полярографическими волнами, хронопотенциограммами и другими электрохимическими кривыми, переформулировать некоторые связанные с ними уравнения и поправить соответствующие процедуры».

В реальности многие (вероятно большинство) вольтамперограмм публикуются без учета конвенции ИЮПАК. Отсюда следует, что те, кто изучает предмет вольтамперометрии, должны при рассмотрении очередной вольтамперограммы прежде всего выяснить, какое направление потенциала выбрал автор (по аналогии с рис. 4.3) и быть уверенными, что они понимают, какой ток является анодным и какой — катодным.

Вернемся к рис. 4.2; соответствующий пример показан на рис. 4.4.

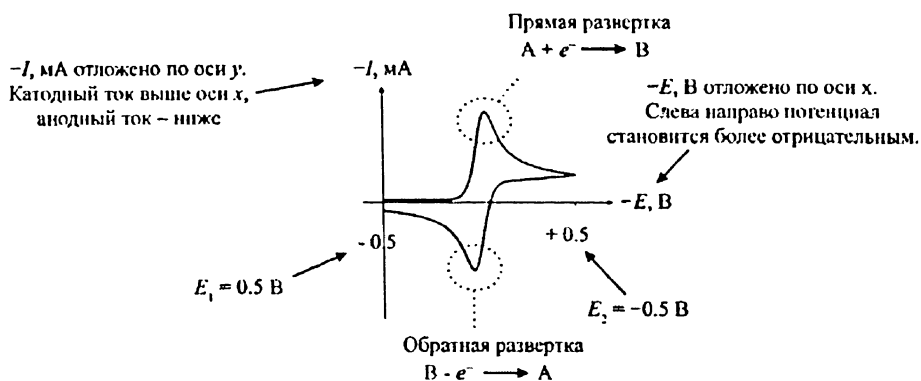


Рис. 4.4



Слева показано фото Марко Браница (1931–2004). В своем некрологе (Croatia Chemica Acta, 79, 2006) Горан Книвальд (Goran Kniewald) и Миливой Ловрич (Milivoj Lovrić) писали: «Девизом всей жизни Браницы было то, что (Адриатическое) море для Хорватии и её будущего имеет первостепенное значение, и он понимал, что должны быть сделано все возможное, чтобы обеспечить соответствующее образование будущим поколениям ученых. Еще в 1971 году он организовал магистратуру по океанографии в университете Загреба. С самого начала Марко был директором этого направления и за 35 лет 200 студентов получили магистерскую степень».

Видно, что для всех трех вольтамперограмм имеются три зоны на прямой развертке потенциала от E_1 до E_2 :

- при относительно положительных потенциалах не протекает никакого тока, так как потенциал электрода недостаточно отрицателен для восстановления А до В;
- при более отрицательном потенциале электрохимическая константа k_c возрастает, катодный ток становится больше;
- при еще более отрицательном потенциале ток проходит через максимум и падает.

В конце главы 3 мы рассмотрели кривые ток–потенциал, получающиеся в результате стационарных условий с диффузионным слоем фиксированной толщины. При тех условиях кривые ток–потенциал показывают предельный ток при высоких значениях потенциала, в отличие от пика, показанного на рис. 4.2 и 4.4. Причина этого поведения состоит в том, что в условиях циклической вольтамперометрии диффузионный слой постоянно расширяется, так что когда потенциал электрода достигает величины, при которой приповерхностная ($x = 0$) концентрация вещества А близка к нулю, ток падает пропорционально $1/\sqrt{t}$, как и в опытах с постоянным потенциалом, что описывается уравнением Коттрелла.

Три кривые, приведенные на рис. 4.2, соответствуют трем типам кинетики электрохимического процесса: необратимому, обратимому и квазиобратимому соответственно. Далее мы рассмотрим два предельных случая более детально.

Случай (i). Электрохимически необратимое поведение

На рис. 4.5 приведены вольтамперограммы, рассчитанные для $k'' = 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ и других указанных выше параметров, вместе с концентрационными «профилями» для веществ А и В при шести различных точках на вольтамперометрической кривой.

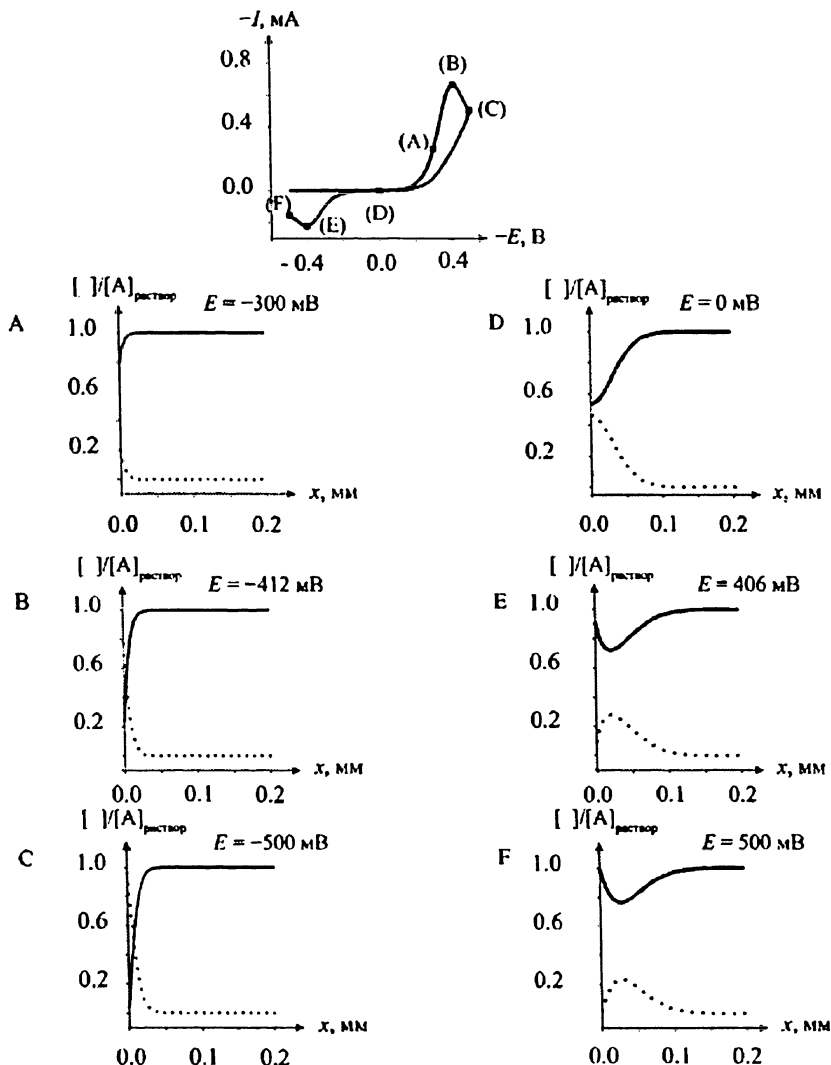


Рис. 4.5. Циклическая вольтамперограмма для необратимой электрохимической реакции восстановления А до В. Параметры: $E^\circ = 0$ В, $\alpha = 0.5$; $k^\circ = 10^{-5}$ см с^{-1} ; $\nu = 1$ В с^{-1} ; $A = 1$ см 2 ; $[A]_{\text{раствор}} = 1$ мМ; $D_A = D_B = 10^{-5}$ см 2 с^{-1} . Эти шесть концентрационных профилей соответствуют потенциалам в точках (А–F) на вольтамперограмме. Сплошная линия соответствует концентрации А, точечная кривая — концентрации В

Шесть точек от (А) до (F) обозначают следующее:

- (А) Эта точка перед началом пика соответствует восстановлению А. Соответственно еще малое количество А потребляется и накаплива-

ется лишь малый слой В. Фронт диффузии достаточно мал, порядка 0.01 мм (10 мкм). Заметим, что на поверхности электрода справедливо равенство

$$\left. \frac{\partial [A]}{\partial x} \right|_{x=0} = - \left. \frac{\partial [B]}{\partial x} \right|_{x=0},$$

для которого выполняется одно из граничных условий, принятых выше. Также при $x \rightarrow \infty$, $[A] \rightarrow [A]_{\text{раствор}}$ и $[B] = 0$.

(В) Эта точка соответствует максимуму тока восстановления на вольтамперной кривой. Рис. 4.5 (В) показывает большее истощение вещества А и большее накопление В по сравнению с точкой (А). Диффузионный слой утолщается.

(С) Это положение соответствует точке на пике восстановления, где ток уменьшается с увеличением потенциала. Соответствующий график показывает, что концентрация А на поверхности близка к нулю, так что ток в этой части вольтамперограммы определяется диффузией (т.е. диффузионно-контролируемый ток), в то время как в точке (А) отклик (ток) контролируется электрохимической кинетикой. Диффузионный слой достигает толщины примерно 40 мкм. Область (С) соответствует точке, при которой направление развертки меняется.

(D) Эта точка, где потенциал рабочего электрода имеет величину 0 В, соответствующую формальному потенциалу пары А/В. В этой точке электродный потенциал недостаточен для заметного восстановления А или окисления В. Соответственно, на электродной поверхности

$$\left. \frac{\partial [A]}{\partial x} \right|_{x=0} = - \left. \frac{\partial [B]}{\partial x} \right|_{x=0} \approx 0.$$

При переходе от (С) к (D) диффузионный слой утолщается: вещество В продолжает диффундировать в объем раствора и зона истощения А расширяется дальше в раствор, хотя концентрация вещества А на электродной поверхности немного выросла.

(Е) Это положение соответствует пику при обратной развертке потенциала, благодаря превращению В в А. Концентрационный профиль показывает увеличение концентрации вещества А и уменьшение концентрации В относительно точки (D). Закон сохранения массы предполагает равенство потоков:

$$\left. \frac{\partial [A]}{\partial x} \right|_{x=0} = - \left. \frac{\partial [B]}{\partial x} \right|_{x=0}.$$

Профиль $[A]$ имеет минимум, а на графике изменения концентрации вещества В от расстояния имеется максимум.

(F) Это положение соответствует точке на обратной развертке, находящейся после максимума (E) и показывает, что концентрация В очень близка к нулю, в то время как концентрация вещества А возвращается почти к первоначальной величине, близкой к объемной концентрации.

Случай (ii) Электрохимически обратимое поведение

На рис. 4.6. приведена вольтамперограмма, рассчитанную при $k^\circ = 1 \text{ см с}^{-1}$ и параметрах, заданных выше, а также графики концентрация–расстояние для восьми различных точек на вольтамперной кривой. Они соответствуют подобным точкам на пиках тока для случая необратимого восстановления, за исключением того, что потенциал, необходимый для протекания тока, значительно отличается.

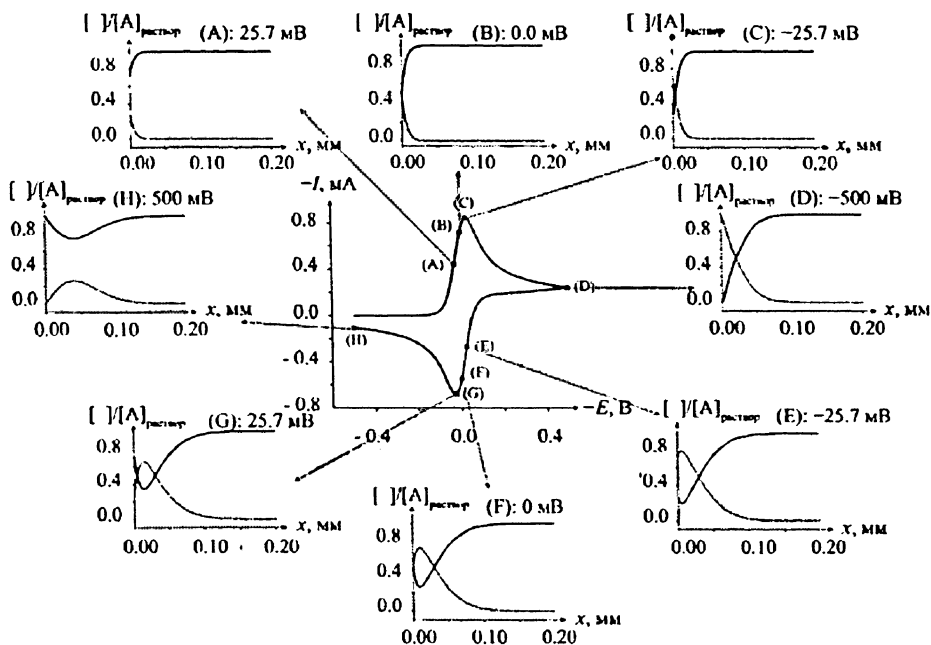
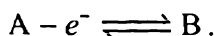


Рис. 4.6. Циклическая вольтамперограмма для обратимого восстановления вещества А до В. Параметры: $E^\circ = 0 \text{ В}$; $\alpha = 0.5$; $k^\circ = 1 \text{ см с}^{-1}$; $\nu = 1 \text{ В с}^{-1}$; $A = 1 \text{ см}^2$; $[A]_{\text{раствор}} = 1 \text{ мМ}$; $D_A = D_B = 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Концентрационный профиль показывает распределение концентрации веществ А (сплошная линия) и В (точечная линия) в восьми точках (А)–(Н) на вольтамперограмме

В случае необратимого восстановления требуется значительное отклонение потенциала от его термодинамического значения, чтобы

вызвать восстановление А до В при сканировании потенциала или для окисления В в А при обратной развертке. Наоборот, в случае обратимого процесса при потенциалах вблизи формального потенциала пары А/В протекают значительные токи (рис. 4.6).

В пределе обратимый процесс протекает так быстро (относительно скорости массопереноса, см. ниже), что на поверхности электрода достигается равновесие по Нернсту при любом потенциале на кривой:



Отсюда вытекает, что концентрации А и В на поверхности электрода подчиняются уравнению Нернста:

$$E = E_r^\circ(A/B) + \frac{RT}{F} \ln \frac{[B]_0}{[A]_0},$$

где E — приложенный потенциал, который определяет отношение поверхностных концентраций $[A]_0$ и $[B]_0$ при известном $E_r^\circ(A/B)$. Обратим внимание на рис. 4.6, показывающий, как изменяются концентрационный профиль и поверхностные концентрации по ходу вольтамперограммы. Учитывая, что $(RT/F) = 25.7$ мВ при 298 К, рис. 4.6. дает концентрационный профиль на прямой развертке только при потенциале (RT/F) , отрицательнее формального потенциала (С). Заметим, что, как требует уравнение Нернста, отношения поверхностных концентраций равно:

$$\text{Точки (А и G):} \quad E = E_r^\circ - \frac{RT}{F}.$$

$$\frac{[B]_0}{[A]_0} = \frac{1}{e} = \frac{1}{2.7183}$$

$$\text{Точки (В и F):} \quad E = E_r^\circ$$

$$\frac{[B]_0}{[A]_0} = 1$$

$$\text{Точки (С и E):} \quad E = E_r^\circ + \frac{RT}{F}$$

$$\frac{[B]_0}{[A]_0} = e = 2.7183$$

Ток пика соответствует потенциалу примерно на 29 мВ отрицательнее формального потенциала. Рис. 4.6 (С) показывает concentra-

ционные профили вблизи этого потенциала. Заметим, что, как и в случае необратимого процесса, происходит увеличение толщины диффузионного слоя по всему диапазону развертки потенциала от -0.5 В от (А) к (В), (Е) и (D). При обратной развертке поверхностная концентрация подчиняется уравнению Нернста, и поэтому расчеты, предсказанные выше для точек (А), (В) и (С), также приложимы к точкам (G), (F) и (E), соответственно.

4.4. Что определяет «обратимое» и «необратимое» поведение?

Выше мы определили, что обратимая вольтамперограмма получается для «быстрой» электродной кинетики, а необратимое — для «медленной». Однако «быстрый» и «медленный» — термины относительные, и мы должны задать вопрос, по отношению к чему они быстрые или медленные? Ответ — к скорости массопереноса вещества к электроду.

Скорость переноса электрона на электроде измеряется стандартной электрохимической константой скорости k° , в то время как скорость массопереноса измеряется коэффициентом массопереноса,

$$m_T = \frac{D}{\delta},$$

где δ — толщина диффузионного слоя. Последняя зависит от времени в соответствии с выражением

$$\delta \approx \sqrt{Dt},$$

в котором нас интересует оценка порядка величины. Поэтому в нем не включена величина $\sqrt{\pi}$, которая есть в уравнении Коттрелла (глава 3). Из обсуждения в конце предыдущего раздела очевидно, что время развертки потенциала от одного до другого значения, при которых записывается вольтамперограмма, тоже имеет порядок величины, определяемый выражением

$$t \approx \frac{RT}{Fv},$$

в котором v — скорость изменения потенциала. Из этих соотношений для оценки порядка величины m_T получаем следующее выражение для циклической вольтамперометрии:

$$m_T \approx \sqrt{\frac{D}{(RT / F\nu)}}.$$

Различие между быстрым и медленным электродным процессом зависит от соотношения k° и скорости массопереноса, а именно:

$$k^\circ \gg m_T \text{ (для обратимого)}$$

$$k^\circ \ll m_T \text{ (для необратимого).}$$

Отсюда следует, что переход между обратимым и необратимым пределами может быть определен с помощью параметра Λ , введенного впервые в классической статье Матсуды и Аябе [6]:

$$\Lambda = \frac{k^\circ}{\left(\frac{FD\nu}{RT}\right)^{1/2}}.$$

Матсуда и Аябе предложили следующие диапазоны значений Λ для трех случаев обратимости электродного процесса на стационарных макроэлектродах:

Обратимый

$$\Lambda \geq 15$$

$$\Lambda \geq 0.3\nu^{1/2} \text{ см с}^{-1}$$

Квази-обратимый

$$15 > \Lambda > 10^{-3}$$

$$0.3\nu^{1/2} > k^\circ > 2 \times 10^{-5} \nu^{1/2} \text{ см с}^{-1}$$

Необратимый

$$\Lambda \leq 10^{-3}$$

$$k^\circ \leq 2 \times 10^{-5} \nu^{1/2}$$

где численные величины относятся к 298 К и в предположении, что $\alpha \approx 0.5$.

4.5. Обратимые и необратимые процессы: влияние скорости изменения потенциала

Условия Матсуды и Аябе, приведенные в главе 4.4, показывают, что для некоторой электрохимической константы наблюдаемое обратимое или необратимое поведение системы зависит от скорости изменения потенциала и что для очень больших скоростей, по крайней мере в принципе, все процессы могут оказаться необратимыми. Почему?

На рис. 4.5. и 4.6 мы видели, что когда развертка вольтамперограммы происходит от E_1 до E_2 (рис. 4.1), толщина диффузионного слоя, окружающего электрод, увеличивается. Чем большее время прохождения развертки, тем толще диффузионный слой. Наоборот, чем быстрее скорость изменения потенциала, тем тоньше диффузионный слой. Как показано в предыдущем разделе, скорость массопереноса, определяемая коэффициентом массопереноса к электроду, зависит от толщины диффузионного слоя, а по первому закону Фика больший поток наблюдается для фиксированного градиента концентрации при более тонком диффузионном слое. Так как разница между «обратимым» и «необратимым» поведением отражает конкуренцию между электродной кинетикой и массопереносом, отсюда следует, что более быстрые скорости развертки будут увеличивать электрохимическую необратимость. Следовательно, нельзя заранее определить любую редокс-пару как «обратимую» или «необратимую», так как все пары имеют тенденцию быть необратимыми при очень высоких скоростях изменения потенциала. Мы увидим это в следующей главе, где показано, что на микроэлектродах могут быть получены скорости развертки более 10^6 В с^{-1} .

То, что увеличение скорости развертки приводит к увеличению потока вещества, так же очевидно из зависимости тока пика I_p от скорости изменения потенциала. Как для обратимых, так и для необратимых процессов ток пика зависит от квадратного корня от скорости развертки потенциала для простого одноэлектронного процесса восстановления вещества А в В:

$$\text{Для обратимого случая} \quad I_p = 0.446 F A [A]_{\text{раствор}} \sqrt{\frac{FD\nu}{RT}}$$

$$\text{при } 298 \text{ К преобразуется в} \quad I_p = 2.69 \times 10^5 A D^{1/2} [A]_{\text{раствор}} \nu^{1/2}.$$

$$\text{Для необратимого случая} \quad I_p = 0.496 \sqrt{\alpha} F A [A]_{\text{раствор}} \sqrt{\frac{FD\nu}{RT}}$$

$$\text{при } 298 \text{ К преобразуется в} \quad I_p = 2.99 \times 10^5 \sqrt{\alpha} D^{1/2} [A]_{\text{раствор}} A \nu^{1/2}.$$

Интересно сравнить концентрационные профили в разных точках вольтамперограмм при двух различных скоростях изменения потенциала. Рис. 4.7 показывает концентрационный профиль для электрохимически обратимой системы при скорости 100 мВ с^{-1} и 10 В с^{-1} и постоянстве прочих параметров.

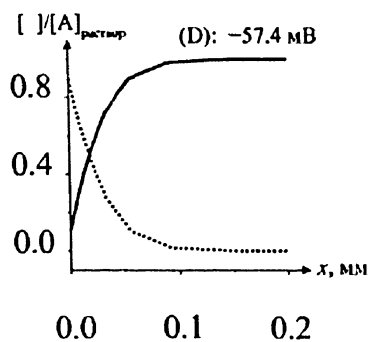
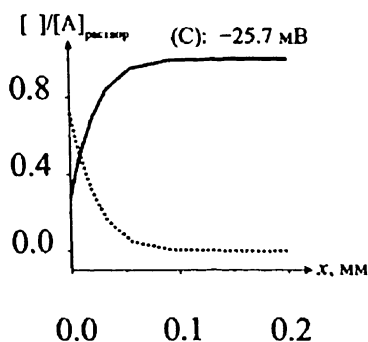
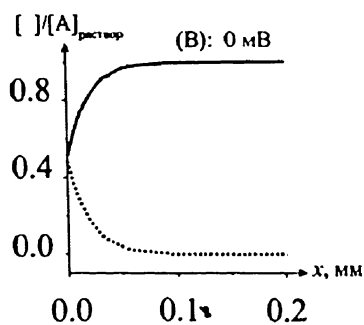
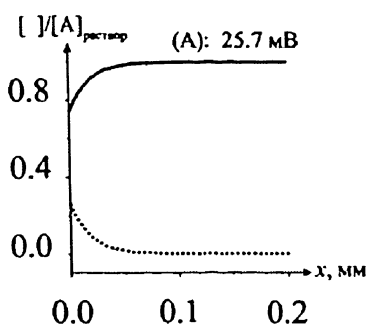
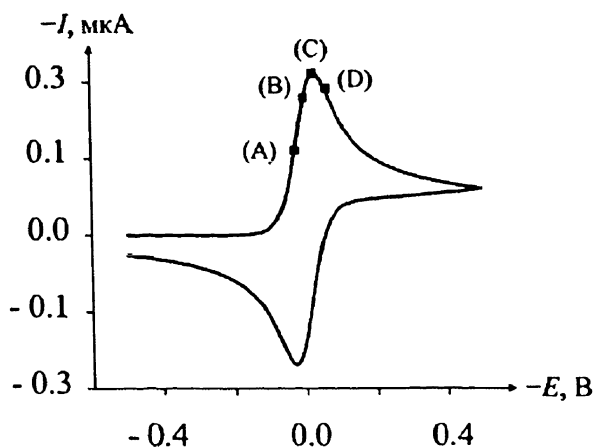


Рис. 4.7(А). Циклическая вольтамперограмма для обратимого восстановления вещества А до В. Параметры: $E^{\circ} = 0$ В; $\alpha = 0.5$; $k^{\circ} = 1$ см с^{-1} ; $\nu = 0.1$ В с^{-1} , $A = 1$ см 2 ; $[A]_{\text{раствор}} = 1$ мМ; $D = 10^{-5}$ см 2 с^{-1} . Концентрационные профили показывают распределение (относительные единицы) для А (сплошная линия) и для В (точечная линия) в четырех положениях (А)–(D) на вольтамперограмме

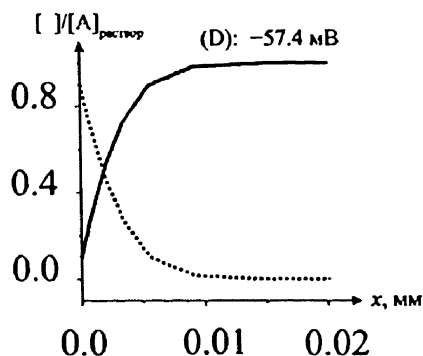
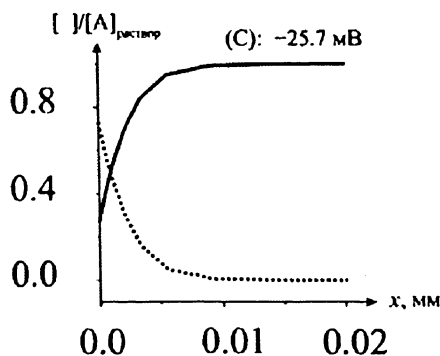
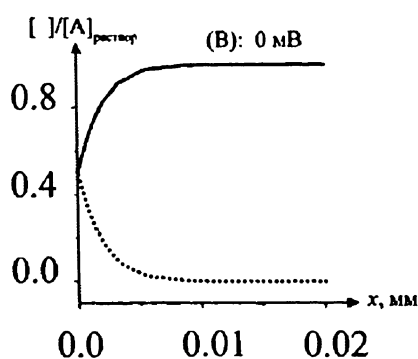
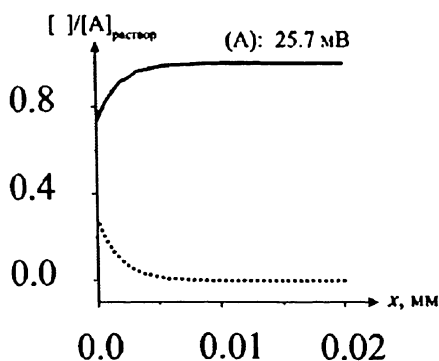
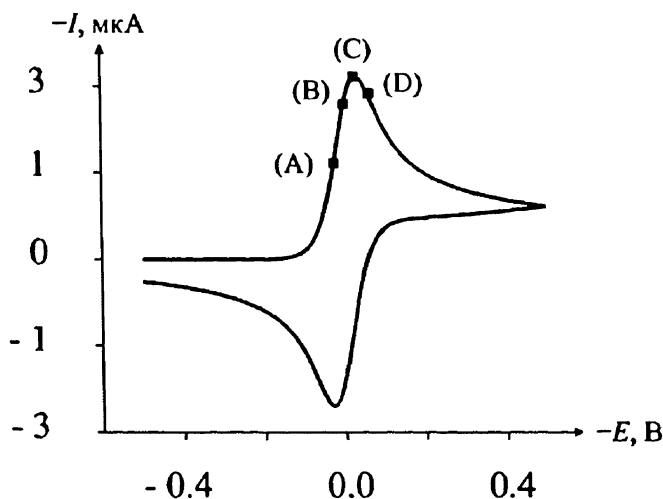


Рис. 4.7(В). Циклическая вольтамперограмма для обратимого восстановления вещества А до В. Параметры: $E^{\circ} = 0 \text{ В}$; $\alpha = 0.5$; $k^{\circ} = 1 \text{ см с}^{-1}$; $\nu = 10 \text{ В с}^{-1}$, $A = 1 \text{ см}^2$; $[A]_{\text{раствор}} = 1 \text{ мМ}$; $D = 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Концентрационные профили показывают распределение (относительные единицы) для А (сплошная линия) и для В (точечная линия) в четырех положениях (А)–(D) на вольтамперограмме

Очевидна большая толщина диффузионного слоя при более низкой скорости, что проявляется в высоте пика тока, который в 10 раз меньше, чем при большей (в 100 раз) скорости развертки потенциала.

Выше указывалось, что обратимость или необратимость редокс-пары есть функция скорости изменения потенциала вблизи $\Lambda \approx 1$. Отсюда следует, что уравнения, приведенные выше, для I_p будут справедливы для приведенных ранее диапазонов Λ . Рис. 4.8 показывает, каким образом пик тока зависит от скорости развертки потенциала для $A = 1 \text{ см}^2$; $D_A = D_B = 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$; $[A]_{\text{раствор}} = 1 \text{ мМ}$; $k^\circ = 10^{-2} \text{ см с}^{-1}$.

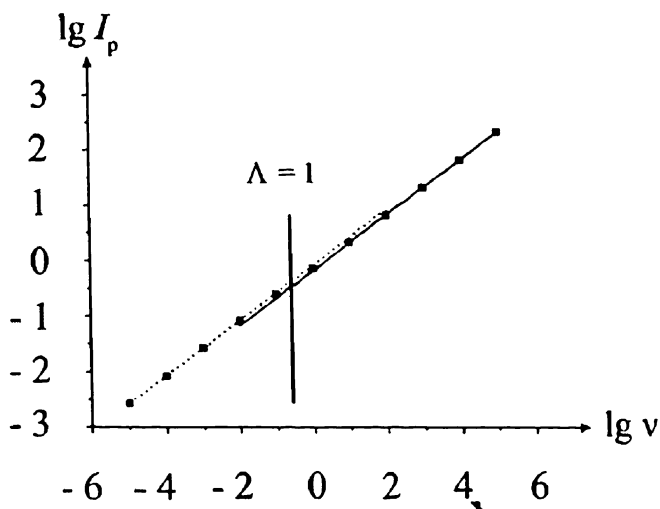


Рис. 4.8. Ток пика при прямой развертке потенциала (I_{pf}) в зависимости от скорости развертки потенциала для одноэлектронного восстановления от А до В. Параметры: $E^\circ = 0 \text{ В}$; $\alpha = 0.5$; $k^\circ = 10^{-2} \text{ см с}^{-1}$; $v = 1 \text{ В с}^{-1}$; $A = 1 \text{ см}^2$; $[A]_0 = 1 \text{ мМ}$; $D_A = D_B = 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$

Эти расчеты отражены на графике в логарифмических координатах (рис. 4.8), и получен ожидаемый наклон (1/2) для обратимых (низкие скорости развертки) и необратимых (высокие скорости), как предсказано предыдущими уравнениями. На графике отмечено значение $\Lambda = 1$, что соответствует зоне перехода между двумя предельными случаями. Здесь пик тока не строго зависит от квадратного корня из скорости изменения потенциала.

Возвращаясь к рис. 4.2, мы видим, что главное различие между обратимыми и необратимыми вольтамперограммами — это разница между потенциалами двух пиков ΔE_{pp} , где

$$\Delta E_{pp} = |E_p(\text{анодного}) - E_p(\text{катодного})|$$

и E_p (анодного) и E_p (катодного) — потенциалы пиков окисления вещества В и восстановления А, соответственно. Как можно предположить из приведенных выше рассуждений, ΔE_{pp} является функцией параметров Λ и коэффициента переноса α ($= 1 - \beta$), хотя, как указано в главе 2, коэффициент α часто близок к 0.5.

Рис. 4.9 показывает смоделированные вольтамперограммы при различных величинах Λ , в предположении что $\alpha = \beta = 0.5$. Заметим, что величины E_1 и E_2 таковы, что они не влияют на форму вольтамперограмм (см. ниже в этой главе). Ясно, что чем меньше Λ , тем больше разница между потенциалами пиков.

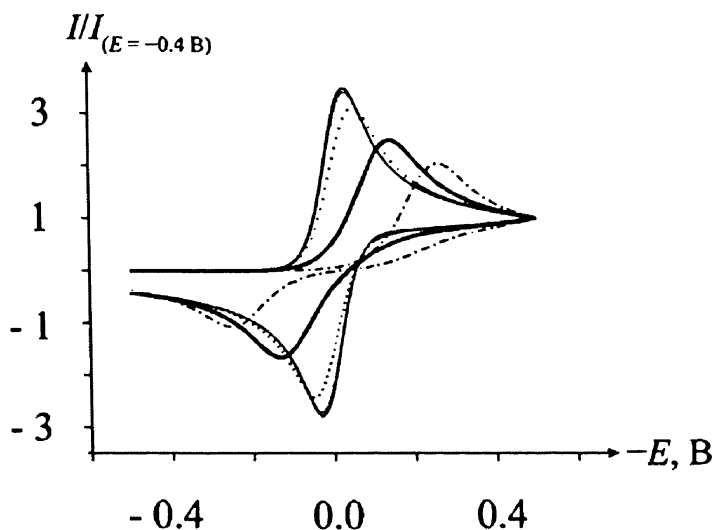


Рис. 4.9. Вольтамперограммы при пяти величинах Λ (100, 10, 1, 0.1 и 0.01) для восстановления вещества А до В. Параметры: $E_r^0 = 0$ В; $\alpha = 0.5$; $A = 1$ см²; $[A]_{\text{раствор}} = 1$ мМ; $D_A \approx D_B = 10^{-5}$ см² с⁻¹. Заметим, что токи нормализованы к их величине при потенциале окончания развертки (-0.4 В)

Более того, аппроксимируя экспериментальные вольтамперограммы с помощью уравнений при различных скоростях сканирования для получения величины Λ , возможно оценить значение стандартной электрохимической константы k^0 . Рис. 4.10 отражает результаты моделирования значений ΔE_{pp} при $k^0 = 10^{-2}$ см с⁻¹ и показывает, как ΔE_{pp} меняется от обратимого процесса при низких скоростях в соответствии с выражением

$$\Delta E_{pp} = 2.218 \frac{RT}{F} = 57 \text{ мВ} \quad (298\text{K})$$

для необратимого процесса при высоких скоростях развертки, где

$$\Delta E_{pp} \propto \frac{RT}{F} \ln v + \text{константа и}$$

$$\Delta E_{pp} = \frac{59.4}{\alpha} \lg v + \text{константа мВ (298 K)}.$$

Относительный характер терминов обратимый и необратимый снова очевиден, как и способ измерения величины k° .

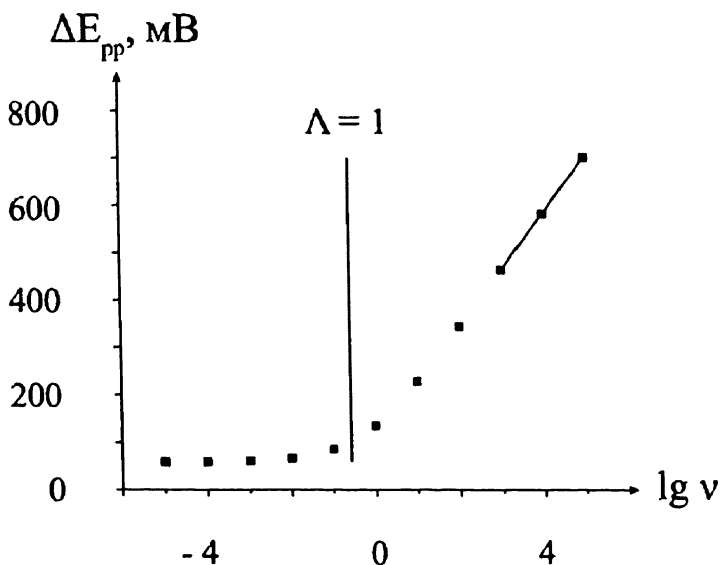


Рис. 4.10. Зависимость разницы между потенциалами пиков от скорости изменения потенциала для восстановления А до В. Параметры: $E_r^\circ = 0$ В; $\alpha = 0.5$; $k^\circ = 10^{-2}$ см с⁻¹; $A = 1$ см²; $[A]_{\text{раствор}} = 1$ мМ; $D_A = D_B = 10^{-5}$ см² с⁻¹

4.6. Обратимый и необратимые процессы в вольтамперометрии: обобщение

Полезно подытожить некоторые диагностические критерии, которые могут указать, соответствует ли конкретная вольтамперограмма обратимому или необратимому предельному случаю. Заметим, что при условиях квазиобратимости ни один из двух пределов не достигается. Однако при изучении поведения системы в широком диапазоне скоростей изменения потенциала весьма вероятно может быть получен тот или иной предельный случай. В любом случае для экспериментатора

полезно получить вольтамперограммы в широком диапазоне скоростей сканирования E . Приведем три полезных диагностических критерия:

а) Расстояние между пиками ΔE_{pp} .

Для обратимого процесса $\Delta E_{pp} \approx 57$ мВ (298 К) и не зависит от скорости изменения потенциала. В условиях квази- и необратимого протекания процесса, ΔE_{pp} зависит от скорости изменения потенциала.

б) Ток пика, I_p .

В обоих предельных случаях ток пика пропорционален корню из скорости изменения потенциала, но с различным коэффициентом пропорциональности. Этой зависимости не подчиняется квази-обратимый процесс.

в) Форма пика при прямой развертке.

Эта форма обычно характеризуется разностью потенциалов между потенциалом пика E_p и потенциалом, соответствующим половине высоты пика $E_{1/2}$. Для обратимого процесса

$$|E_p - E_{1/2}| = 2.218 \frac{RT}{F}, \quad (4.6)$$

тогда как для необратимого восстановления

$$|E_p - E_{1/2}| = 1.857 \frac{RT}{\alpha F}, \quad (4.7)$$

или

$$|E_p - E_{1/2}| = \frac{47.7}{\alpha} \text{ мВ}, \quad (298 \text{ К})$$

и для необратимого окисления

$$|E_p - E_{1/2}| = 1.857 \frac{RT}{\beta F}. \quad (4.8)$$

Формальный потенциал $E_f^o(A/B)$ во всех случаях может быть найден как потенциал середины отрезка между потенциалами двух пиков при условии, что $D_A = D_B$. Случай неравных коэффициентов диффузии рассматривается ниже в этой главе.

Но сначала мы рассмотрим условия регистрации циклических вольтамперограмм, соблюдение которых необходимо для проведения количественного анализа.

4.7. Регистрация циклических вольтамперограмм: три практических совета

Проводя вольтамперометрические измерения и записывая данные, нужно уделить внимание аспектам, которые позволят в дальнейшем получить достоверный количественный результат из анализа экспериментальных данных. Поэтому вольтамперометрический эксперимент требует большого практического опыта, внимания и, особенно, умения подбирать условия эксперимента с тем, чтобы получить хорошие или хотя бы удовлетворительные результаты. Эти черты обычно отличают профессионального исследователя от новичка. В этом разделе обсуждаются три вопроса, которые требуют своего внимания.

Первый вопрос касается выбора интервала $|E_1 - E_2|$, в котором записывается вольтамперограмма. Существенно, чтобы он был шире, чем обычно используется для целей количественного анализа.

Предпочтительно выбирать E_1 и E_2 методом проб и ошибок до тех пор, пока их значения не перестанут влиять на форму записываемой вольтамперограммы. Рис. 4.11 показывает обратимую вольтамперограмму записанную с одинаковой оптимальной величиной E_1 , такой, что она не влияет на форму пика, но с различной величиной E_2 .

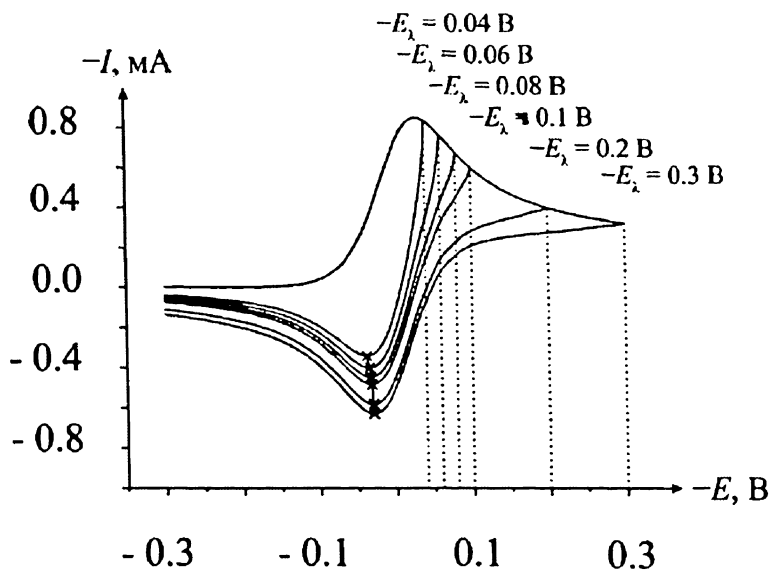


Рис. 4.11. Циклическая вольтамперограмма для восстановления А до В при изменении потенциалов конца развертки, E_2 . Параметры: $E_1^0 = 0$ В; $\alpha = 0.5$; $k^0 = 10^{-2}$ см с $^{-1}$; $\nu = 1$ В с $^{-1}$; $A = 1$ см 2 ; $[A]_{\text{раствор}} = 1$ мМ; $D_A = D_B = 10^{-5}$ см 2 с $^{-1}$

Можно заметить, что если для прямого пика восстановления величина E_2 выбрана недостаточно отрицательной, то потенциал обратного пика (окисления) становится функцией E_2 . Конечно, даже такой случай может быть описан с помощью подходящей модели и соответствующей программы, но тем не менее простые критерии, описанные в предыдущем разделе, могут оказаться неприменимыми.

Во-вторых, важно заметить, что критерии, выведенные в предыдущем разделе, относятся к первой развертке потенциала. Если треугольная развертка потенциала повторяется несколько раз с целью достижения воспроизводимых циклических вольтамперограмм, то последняя вольтамперограмма будет отличаться от первой. При условии, что E_1 и E_2 выбраны корректно (см. выше), это различие будет хоть и небольшим, но существенным, так что критерии, данные в предыдущем разделе, скорее всего не будут применимы. На рис. 4.12 и 4.13 показаны вольтамперограммы, полученные после повторных циклов, из которых видно, что меняются как токи пиков (для прямой и обратной развертки), так и потенциалы пиков.

На этих же рисунках показаны профили зависимости концентрации реагирующего вещества А от расстояния до электрода при формальном потенциале пика. Такое значительное различие форм первых четырех циклов подчеркивает необходимость получения количественных данных в условиях, когда концентрация раствора в приэлектродном слое была бы одинакова. То есть если начальные вольтамперограммы записываются как «разведочные», то окончательно записанные для количественного анализа вольтамперограммы должны быть изменены после перемешивания раствора.

Третий совет касается кажущегося простым вопроса: «Какой величины будет обратный пик?» Казалось бы, очевидно, что это ток, измеренный как глубина обратного пика. Это, конечно, справедливо и для случаев с моделированием. Однако в более ранней литературе (до эпохи моделирования) использовалось отношение прямого и обратного пиков для того, чтобы установить химическую стабильность или нестабильность электрогенерированного вещества В в растворе. Этот критерий требовал экстраполяцию прямого цикла во времени, как показано на рис. 4.14.

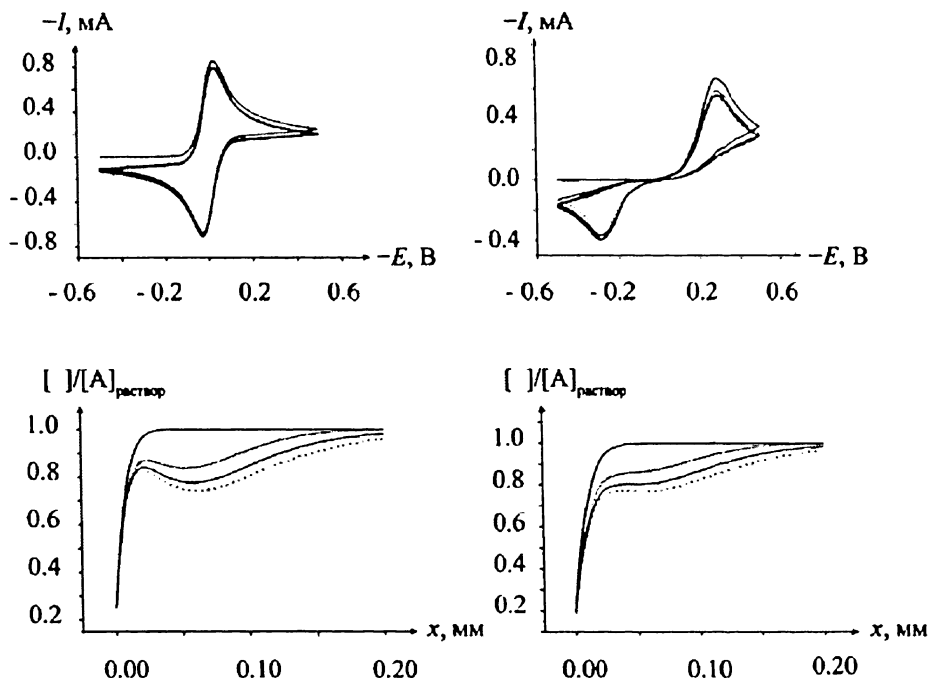


Рис. 4.12. (Левая часть). Первые четыре цикла развертки для обратимого восстановления А до В. Параметры: $E_r^0 = 0$ В; $\alpha = 0.5$; $k^0 = 10^{-2}$ см с $^{-1}$; $\nu = 1$ В с $^{-1}$; $A = 1$ см 2 ; $[A]_{\text{раствор}} = 1$ мМ; $D_A = D_B = 10^{-5}$ см 2 с $^{-1}$. Концентрационные профили (слева внизу) при $E = -29$ мВ для обратимого восстановления А до В

Рис. 4.13. (Правая часть). Первые четыре цикла для необратимого восстановления А до В. Параметры: $E_r^0 = 0$ В; $\alpha = 0.5$; $k^0 = 10^{-4}$ см с $^{-1}$; $\nu = 1$ В с $^{-1}$; $A = 1$ см 2 ; $[A]_{\text{раствор}} = 1$ мМ; $D_A = D_B = 10^{-5}$ см 2 с $^{-1}$. Концентрационные профили (справа внизу) при $E = -293$ мВ для необратимого восстановления А до В

С помощью этой экстраполяции определяли отношение катодного и анодного пиков. Если

$$\frac{I_{p,c}}{I_{p,a}} = 1,$$

то вещество В стабильно, но если соотношение меньше 1, то нестабильно. Исторически это отношение часто использовали для обнаружения сопряженной химической реакции (глава 8), но потеряло значимость в эру вольтамперометрии, основанной на моделировании. Оче-

видно, построение остаточного тока методом нелинейной экстраполяции невозможно выполнить однозначно.

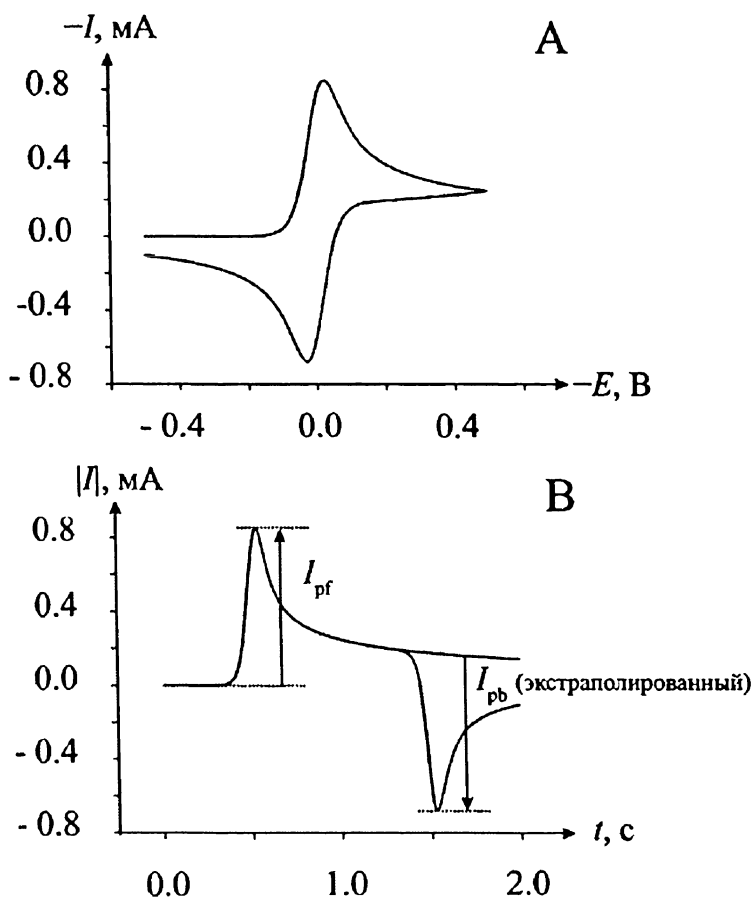


Рис. 4.14. (А) циклическая вольтамперограмма для обратимого восстановления А до В. (В) Циклические вольтамперограммы обратимого восстановления А до В в координатах ток–время, а не ток–потенциал. Параметры: $E_f^o = 0 \text{ В}$; $\alpha = 0.5$; $k^o = 10^{-2} \text{ см с}^{-1}$; $\nu = 1 \text{ В с}^{-1}$; $A = 1 \text{ см}^2$; $[A]_{\text{раствор}} = 1 \text{ мМ}$; $D_A = D_B = 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$

4.8. Влияние неравных коэффициентов диффузии, $D_A \neq D_B$

До сих пор обсуждение и, в частности, диагностические критерии (раздел 4.5) предполагали, что А и В имеют равные коэффициенты диффузии. Следствием равенства коэффициентов диффузии является

то, что в отсутствие побочных химических реакций с веществами А и В сумма их концентраций в любой точке всегда равна начальной объемной концентрации А (при условии, что В сначала отсутствует):

$$[A] + [B] = [A]_{\text{раствор}} \quad (4.9)$$

Откуда следует, что

$$\frac{\partial [A]}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 [A]}{\partial x^2}$$

и

$$\frac{\partial [B]}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 [B]}{\partial x^2}.$$

следовательно

$$\frac{\partial \{[A] + [B]\}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \{[A] + [B]\}}{\partial x^2}, \quad (4.10)$$

если $D = D_A = D_B$. Граничные условия для экспериментов с циклической вольтамперометрией включают:

$$x \rightarrow \infty, \text{ при всех } t: \quad [A] = [A]_{\text{раствор}}, \quad [B] = 0$$

$$x = 0, \text{ при всех } t: \quad D \frac{\partial [A]}{\partial x} \bigg|_0 = -D \frac{\partial [B]}{\partial x},$$

или

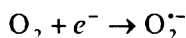
$$\frac{\partial \{[A] + [B]\}}{\partial x} \bigg|_0 = 0.$$

Уравнение (4.9) вытекает из решения уравнения (4.10) при этих граничных условиях.

Если $D_A \neq D_B$, то

$$[A] + [B] \neq [A]_{\text{раствор}}.$$

Примером предельного неравенства коэффициентов диффузии является восстановление молекулярного кислорода в простом электродном процессе



в ионной жидкости при комнатной температуре (Room Temperature Ionic Liquid, RTIL) (см. раздел 5.4) гексилтриэтиламмоний бис(трифторметил)сульфонил)имид [7], где при 25 °C

$$D_{O_2} = 1.48 \times 10^{-10} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1},$$

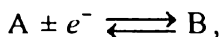
то есть различаются в 30 раз! Такая разница возникает из-за различия относительных скоростей диффузии заряженной и нейтральной частиц в полностью ионной среде. Рис. 4.15 показывает концентрационный профиль O_2 и $O_2^{\cdot-}$ в различных точках на электрохимически обратимой циклической вольтамперограмме для скорости 97.8 мВ с^{-1} .

Заметим, что значительные количества медленнеедвигающегося супероксидного иона накапливаются в приэлектродном пространстве, так что

$$[O_2^{\cdot-}] \gg [O_2]_{\text{раствор}}.$$

Более того, из-за медленного отвода $O_2^{\cdot-}$ от поверхности может ожидатьсся значительный эффект памяти. Кривые на рис. 4.15(F) показывают существование «слоя» супероксида на расстоянии примерно 10 мкм от электрода, когда потенциал после завершения цикла возвращается к своей начальной величине.

На практике для многих электродных процессов предположение о равенстве коэффициентов диффузии является разумным. В следующей главе описано применение ступенчатой хроноамперометрии для измерения D_A и D_B и показана допустимость такого приближения. Наиболее важным случаем, когда необходимо учитывать неравенство коэффициентов диффузии, является определение формального потенциала из циклических вольтамперограмм. Когда $D_A = D_B$ формальный потенциал пары А/В находят как потенциал средней точки на вольтамперограмме между двумя пиками, соответствующими превращению А в В и обратно. Неравенство коэффициентов диффузии оказывает различное влияние в случае обратимого и необратимого процессов. В случае обратимой реакции



потенциал средней точки равен

$$E_{\text{ф}} = E_r^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{D_B}{D_A}.$$

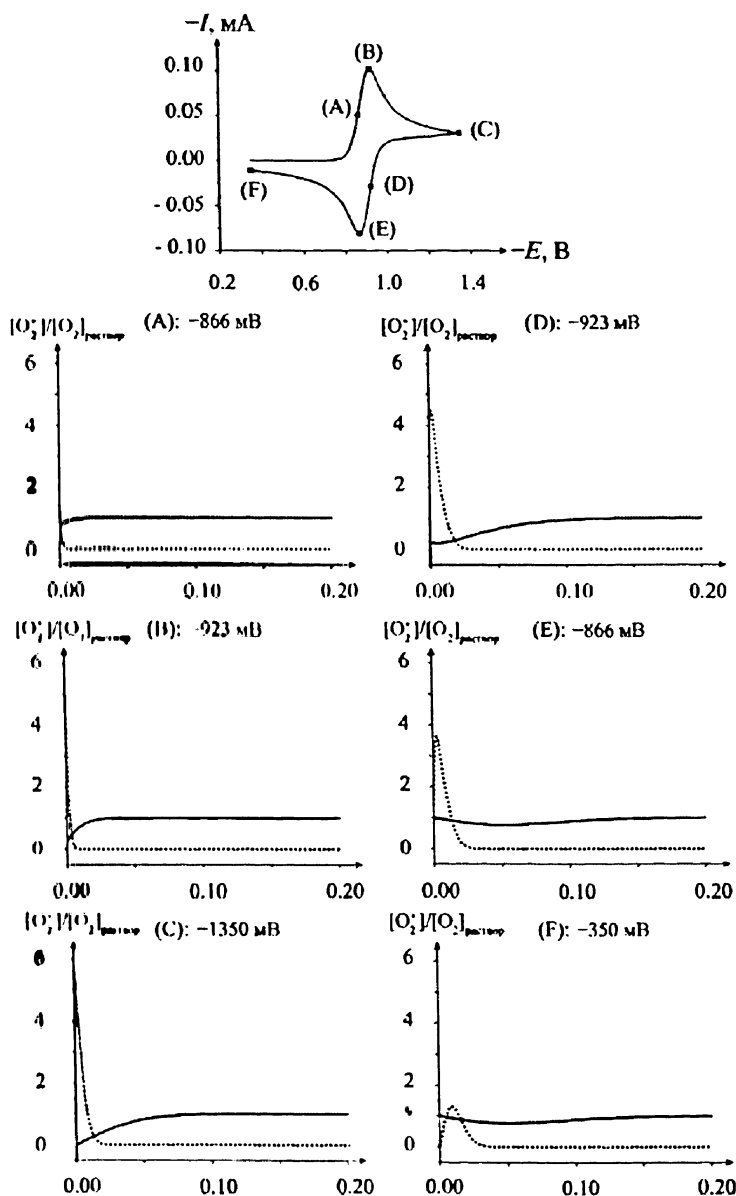


Рис. 4.15. Расчетные циклические вольтамперограммы и концентрационные профили для обратимого восстановления O_2 до $O_2^{\bullet-}$ в $[N_{6222}][N(Tf)_2]$. Параметры: $E_f^0 = -0.85$ В отн. Ag; $\alpha = 0.5$; $\Lambda = 1000$; $A = 1$ см²; $[O_2]_{\text{раствор}} = 1$ мМ; $D_{O_2} = 1.48 \times 10^{-6}$ см² с⁻¹; $D_{O_2^{\bullet-}} = 4.66 \times 10^{-8}$ см² с⁻¹. В концентрационных профилях сплошная линия представляет O_2 , а пунктирная $O_2^{\bullet-}$. Ось x представлена в мм

Если $D_B \gg D_A$, то по циклической развертке процесс восстановления происходит при менее отрицательном потенциале, чем когда $D_A = D_B$. Одно из объяснений этого эффекта может состоять в сдвиге равновесия в сторону образования продуктов, что следует известному принципу Ле Шателье.

Для необратимого процесса при условии, что границы развертки потенциала для циклической вольтамперограммы достаточно широки, чтобы не влиять на положение потенциалов пиков, при

$$\alpha = \beta = 0.5$$

потенциал средней точки равен

$$E_{\text{ср}} = \frac{E_{\text{прям}} + E_{\text{обрат}}}{2} = E_f^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{D_B}{D_A}.$$

4.9. Многоэлектронный перенос: обратимые электродные процессы

Рассмотрим процесс двухступенчатого восстановления, перед тем как сделать обобщение для случая n -электронного переноса:



В случае если электродные реакции для обеих пар являются быстрыми по сравнению с массопереносом и, таким образом, процесс является электрохимически обратимым, то форма вольтамперограммы раствора вещества A зависит только от относительной величины формальных потенциалов $E_f^\circ(A/B)$ и $E_f^\circ(B/C)$.

Если вещество B восстанавливается легче, чем A , так что

$$E_f^\circ(B/C) \gg E_f^\circ(A/B),$$

то можно понять, почему восстановление A приведет к образованию B на поверхности электрода при потенциале более отрицательном, чем требуется для восстановления B до C . Следовательно, будет виден один вольтамперометрический сигнал, соответствующий конечному превращению A в C через двухэлектронный процесс.

С другой стороны, когда

$$E_f^\circ(A/B) \gg E_f^\circ(B/C),$$

то будут видны два вольтамперометрических пика, причем первый при более положительных потенциалах, соответствующих восстановлению А до В, а второй при более отрицательных — при восстановлении благодаря превращению В в С. Другими словами, потенциалы превращения А в В недостаточно отрицательны, чтобы произошло восстановление В. Только после того как потенциал достигнет области достаточно отрицательных величин вблизи $E_r^\circ(B/C)$, будет виден второй пик. Рис. 4.16 показывает появление двух волн¹ из одной объединенной волны, когда разница формальных потенциалов меняет знак.

Далее приведены три примера отдельных волн, полученных в инертных растворителях, таких как дихлорметан и ацетонитрил.

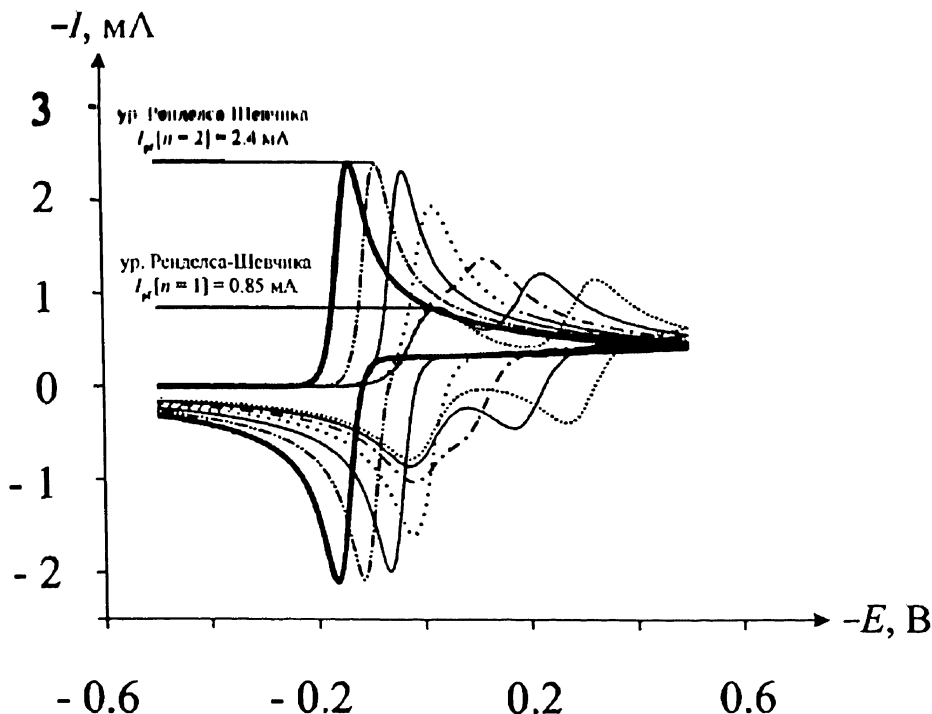
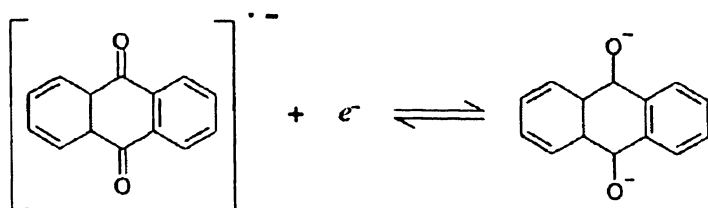
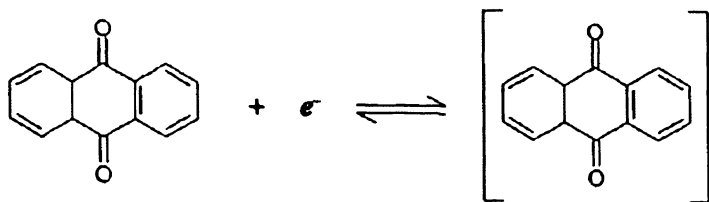


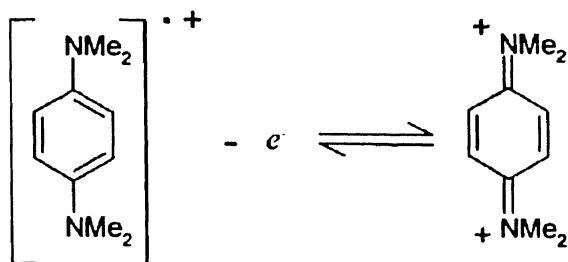
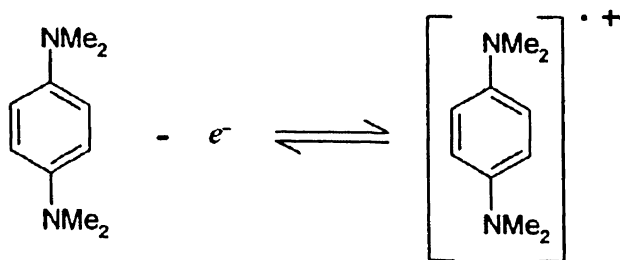
Рис. 4.16. Результирующие вольтамперограммы $E_r^\circ(A/B) = 0$ В и $E_r^\circ(B/C) = +0.3$ В, $+0.2$ В, $+0.1$ В, 0.0 В, -0.1 В, -0.2 В, -0.3 В при условии, что обе редокс-пары являются электрохимически обратимыми и $A = 1 \text{ см}^2$; $[A]_{\text{раствор}} = 1 \text{ mM}$; $D_A = D_B = 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ при скорости изменения потенциала 1 В с^{-1}

¹ (Прим. пер.) В англоязычной литературе вольтамперограмму в форме пика иногда называют «волной с максимумом» (wave with maximum).

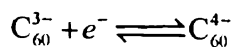
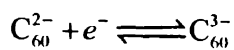
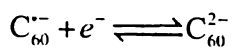
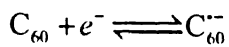
Пример 1.



Пример 2.



Пример 3.



Соответствующие вольтамперограммы показаны на рис. 4.17.

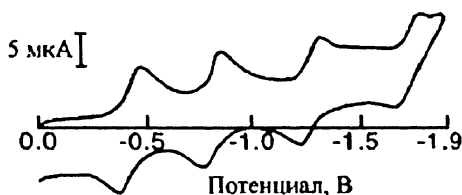


Рис. 4.17(А). Циклическая вольтамперограмма C_{60}

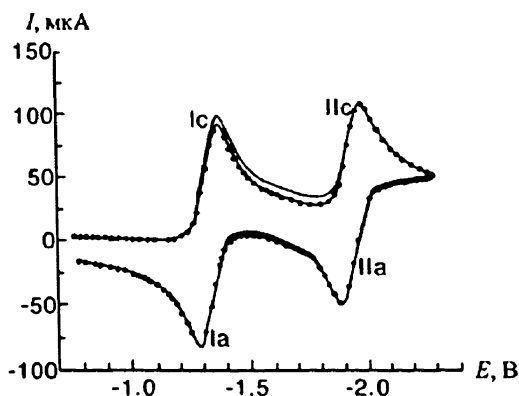


Рис. 4.17(В). Циклическая вольтамперограмма 1.07 мМ антрахинона при 1 В с^{-1} в 0.1 М Bu_4NPF_6 в ацетонитриле (сплошная линия) на стеклоуглеродном электроде. Моделирование было проведено при сопротивлении 70 Ом (кружки). 140 Ом было скомпенсировано с помощью положительной обратной связи [8]

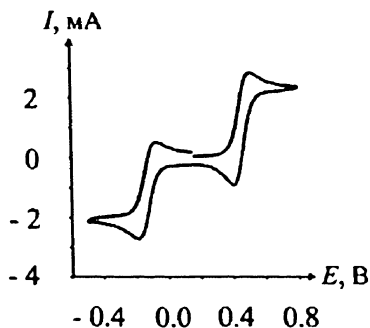
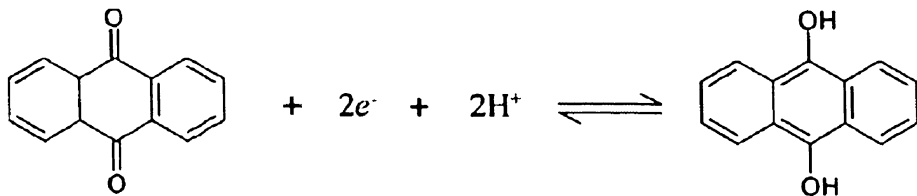
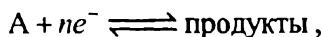


Рис. 4.17(С). Циклическая вольтамперограмма радикал-катиона тетраметил-р-фенилдиамин в $[\text{EMIM}][\text{N}(\text{Tf})_2]$. Скорость сканирования потенциала 200 мВ с^{-1} . Цикл начинается от +0.2 В в направлении окисления с обратным первым ди-катиона ($\approx +0.5 \text{ В}$) и затем нейтральной молекулы ($\approx -0.2 \text{ В}$) [9]

Наоборот, восстановление антрахинона в водном растворе проходит как двухэлектронное восстановление при всех pH ниже 10.



Подобный подход с учетом относительных величин формальных потенциалов применяется к получению слитных и отдельных вольтамперометрических волн в случае n -электронного процесса. Когда происходит простое n -электронное электрохимически обратимое восстановление



вольтамперометрическая кривая характеризуется следующими параметрами:

(а) Ток пика определяется по формуле

$$I_p = -0.446nFA[A]_{\text{раствор}} \sqrt{\frac{nFvD}{RT}}$$

Заметим, что ток пика зависит от $n^{3/2}$, где n — общее число принятых электронов.

(б) Разница между потенциалами обратимых пиков:

$$\Delta E_{\text{pp}} = \frac{2.218RT}{nF}$$

$$\Delta E_{\text{pp}} = \frac{57}{n} \text{ мВ}. \quad (298 \text{ K})$$

Заметим, что эти величины не зависят от скорости изменения потенциала.

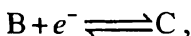
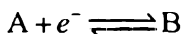
(с) Форму вольтамперометрической кривой можно охарактеризовать разностью между потенциалом пика E_p и потенциалом при котором ток равен половине высоты пика, $E_{p/2}$:

$$|E_{p/2} - E_{1/2}| = 2.218 \frac{RT}{nF} = 2 |E_p - E_{\text{ср}}|,$$

где $E_{\text{ср}}$ — потенциал середины между двумя пиками, прямого (f) и обратного (r) процессов:

$$E_{\text{ср}} = \frac{E_{\text{р,прям}} + E_{\text{р,обр}}}{2} = E_r^\circ(A/B) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{D_B}{D_A}.$$

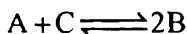
Наконец, вернемся к случаю ступенчатого переноса электрона для обратимого процесса и рассмотрим случай при $n = 2$:



где два пика присутствуют, если справедливо выражение

$$E_r^\circ(A/B) \gg E_r^\circ(B/C).$$

Из этого следует, что реакция

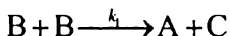


термодинамически возможна, так как

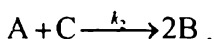
$$\Delta G^\circ \approx -F\{E_r^\circ(A/B) - E_r^\circ(B/C)\} \ll 0.$$

Следовательно, получаемое при потенциале второго вольтамперометрического пика вещество С теоретически может реагировать с А с образованием В. Возникает вопрос, как это проявится на вольтамперограммах. Получается удивительный ответ, что при условии, что процессы электрохимически обратимы и $D_A = D_B = D$, то на вольтамперограммах никак не отразится, происходит диспропорционирование или нет. Соответствующий анализ был проведен в классической статье Андриё и Савьён [10]. Рассмотрим их подход.

Рассмотрим произвольную реакцию второго порядка



и



Константа равновесия определяется выражением

$$K = \frac{[A][C]}{[B]^2} = \exp\left\{\frac{F}{RT}(E_r^\circ(B/C) - E_r^\circ(A/B))\right\} = \frac{k_1}{k_2}.$$

В этом случае диффузионные законы Фика должны учитывать протекание гомогенных реакций (см. главы 3 и 7):

$$\frac{\partial [A]}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 [A]}{\partial x^2} + k_1 [B]^2 - k_2 [A][C] \quad (4.11)$$

$$\frac{\partial [B]}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 [B]}{\partial x^2} - 2k_1[B]^2 + 2k_2[A][C] \quad (4.12)$$

$$\frac{\partial [C]}{\partial t} = D_C \frac{\partial^2 [C]}{\partial x^2} + k_1[B]^2 - k_2[A][C] \quad (4.13)$$

Рассмотрим следующие граничные условия:

$$t = 0, \text{ при всех } x: \quad [A] = [A]_{\text{раствор}}, [B] = [C] = 0$$

$$\text{При всех } t, x \rightarrow \infty: \quad [A] = [A]_{\text{раствор}}, [B] = [C] = 0$$

$$x = 0, \text{ при всех } t: \quad D_A \frac{\partial [A]}{\partial x} + D_B \frac{\partial [B]}{\partial x} + D_C \frac{\partial [C]}{\partial x} = 0$$

и

$$\frac{[A]_{x=0}}{[B]_{x=0}} = \exp \left[\frac{F}{RT} \{ E - E_r^\circ(A/B) \} \right]$$

$$\frac{[A]_{x=0}}{[C]_{x=0}} = \exp \left[\frac{F}{RT} \{ E - E_r^\circ(B/C) \} \right],$$

где E — потенциал рабочего электрода.

Ток равен

$$i = FA \left[2D_A \left. \frac{\partial [A]}{\partial x} \right|_{x=0} + D_B \left. \frac{\partial [B]}{\partial x} \right|_{x=0} \right].$$

В случае $D_A = D_B = D$ мы можем записать равенство

$$\frac{\partial (2[A] + [B])}{\partial t} = D \frac{\partial^2 (2[A] + [B])}{\partial x^2},$$

вытекающее из уравнений (4.11) и (4.12).

Это уравнение может быть решено при следующих граничных условиях:

$$t = 0, \text{ при всех } x: \quad 2[A] + [B] = 2[A]_{\text{раствор}}$$

$$\text{При всех } t, x \rightarrow \infty: \quad 2[A] + [B] = 2[A]_{\text{раствор}}$$

$$x = 0, t \geq 0:$$

$$2[A] + [B] =$$

$$= \frac{[A]_{\text{раствор}} \{ 2 + \exp(-F/RT) [E - E_i^{\circ}(A/B)] \}}{1 + \exp(-F/RT) [E - E_i^{\circ}(A/B)] + \exp(-2F/RT) [E - 1/2(E_i^{\circ}(A/B) + E_i^{\circ}(B/C))]}.$$

Так как ток определяется по формуле

$$I = FAD \left[\frac{2\partial[A]}{\partial x} + \frac{\partial[B]}{\partial x} \right]_{x=0},$$

это выражение не может зависеть от k_2 (или k_1). Отсюда следует, что вольтамперометрический отклик (в координатах I - E) полностью независим от протекания реакции диспропорционирования в растворе: получаются одинаковые вольтамперограммы вне зависимости от того, будет ли $k_2 = 0$ (медленная реакция) или большей величиной (быстрая), при условии, что $D_A = D_B$ и оба процесса, A/B и B/C , электрохимически обратимы. Чтобы определить k_2 , нужно привлечь другие методы, кроме вольтамперометрии. Практически важными в этом аспекте являются спектроскопические методы в сочетании с вольтамперометрией. Для этого Андриё и Савьён в их классической работе применили электронный спиновый резонанс.

Моделирование позволяет изучать процессы в вольтамперометрии в случаях, когда происходит и когда не происходит диспропорционирование. На рис. 4.18 приведены концентрационные профили для случаев $k_2 = 0$, а также для средних и быстрых гомогенных реакций. Так, при проведении расчетов для скорости развертки 1 В с^{-1} были использованы значения констант скорости, равные 0 и $10^8 \text{ см}^3 \text{ мол}^{-1} \text{ с}^{-1}$ и другие параметры: площадь $= 1 \text{ см}^2$, $D_A = D_B = 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ и $[A]_{\text{раствор}} = 1 \text{ мМ}$.

Электрохимическая константа скорости для обеих пар была принята для области значений обратимых процессов. Видно, что для двух случаев были получены совершенно одинаковые вольтамперограммы, при том, что концентрационные профили для веществ A , B и C очень сильно различались.

Наконец, укажем, что если коэффициенты диффузии различаются ($D_A \neq D_B$) и если одна или обе редокс-пары A/B и B/C не полностью обратимы, то наличие или отсутствие диспропорционирования становится видимым на вольтамперограммах, как это описали Ронгфенг и Эванс [11].

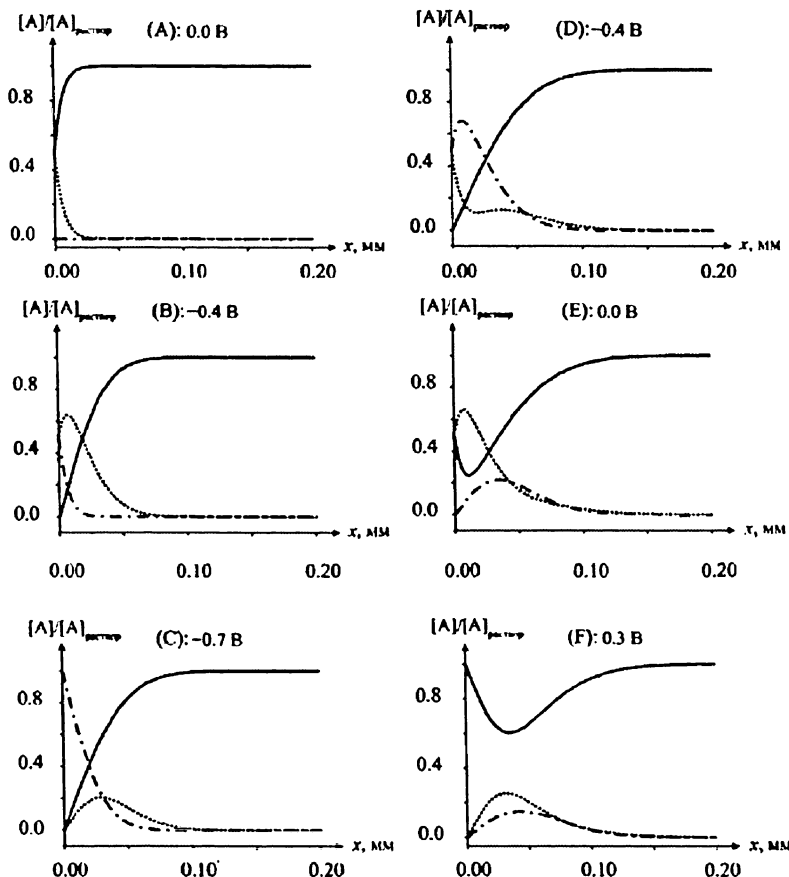
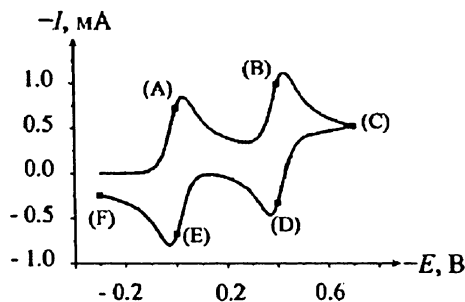


Рис. 4.18(А). Циклическая вольтамперограмма для двухэлектронного обратимого восстановления вещества А до В и до С при $k_1 = 0 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Параметры: $E_r^\circ(\text{A/B}) = 0 \text{ В}$, $E_r^\circ(\text{B/C}) = -0.4 \text{ В}$, $\alpha_1 = \alpha_2 = 0.5$, $k_1^\circ = k_2^\circ = 1 \text{ см} \text{ с}^{-1}$, $A = 1 \text{ см}^2$, $[\text{A}]_{\text{раствор}} = 1 \text{ мМ}$; $D_A = D_B = 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ при скорости развертки потенциала 1 В с^{-1} . Сплошная линия относится к концентрации А, точечная — В, штрих-пунктирная — С

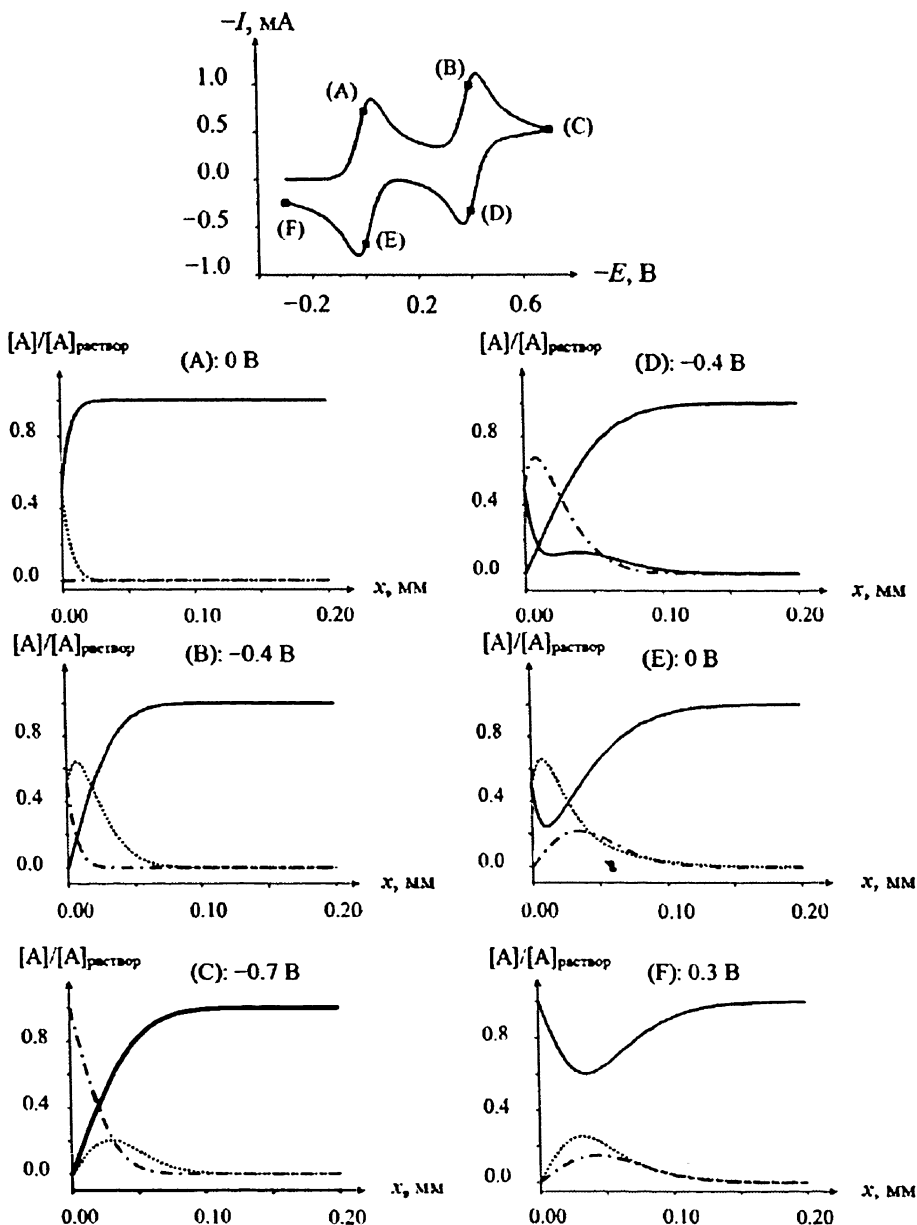


Рис. 4.18(В). Циклическая вольтамперограмма для двухэлектронного обратимого восстановления вещества А до В и до С при $k_1 = 10^8 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Параметры: $E_r^\circ(\text{A/B}) = 0 \text{ В}$, $E_r^\circ(\text{B/C}) = -0.4 \text{ В}$, $\alpha_1 = \alpha_2 = 0.5$, $k_1^\circ = k_2^\circ = 1 \text{ см с}^{-1}$, $A = 1 \text{ см}^2$, $[A]_{\text{раствор}} = 1 \text{ мМ}$; $D_A = D_B = 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ при скорости развертки потенциала 1 В с^{-1} . Сплошная линия относится к концентрации А, точечная линия — В, штрих-пунктирная — С

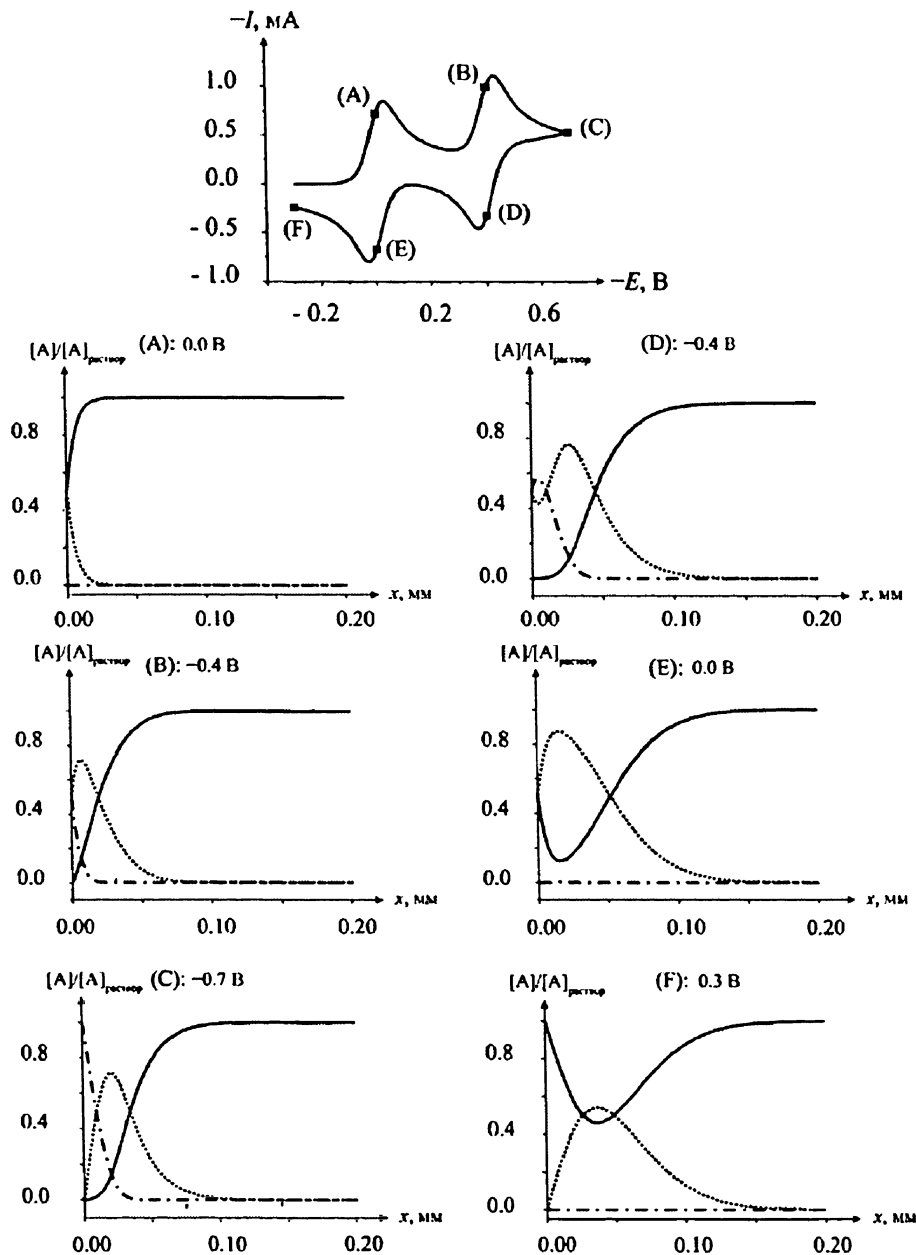
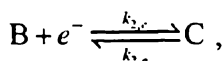
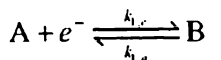


Рис. 4.18(C). Циклическая вольтамперограмма для двухэлектронного обратимого восстановления вещества А до В и до С при $k_1 = 10^8 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Параметры: $E_r^\circ(\text{A/B}) = 0 \text{ В}$, $E_r^\circ(\text{B/C}) = -0.4 \text{ В}$, $\alpha_1 = \alpha_2 = 0.5$, $k_1^\circ = k_2^\circ = 1 \text{ см с}^{-1}$, $A = 1 \text{ см}^2$, $[A]_{\text{раствор}} = 1 \text{ мМ}$; $D_A = D_B = D_C = 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ при скорости развертки потенциала 1 В с^{-1}

4.10. Многоэлектронный перенос необратимые электродные реакции

Рассмотрим следующую схему для двухэлектронного восстановления А до С.



где электрохимические константы определяются по уравнению Батлера — Фольмера

$$k_{1,c} = k_1^0 \exp \left[-\frac{\alpha_1 F}{RT} \{ E - E_r^0(A/B) \} \right]$$

$$k_{1,a} = k_1^0 \exp \left[\frac{(1 - \alpha_1) F}{RT} \{ E - E_r^0(A/B) \} \right]$$

$$k_{2,c} = k_2^0 \exp \left[-\frac{\alpha_2 F}{RT} \{ E - E_r^0(B/C) \} \right]$$

$$k_{2,a} = k_2^0 \exp \left[\frac{(1 - \alpha_2) F}{RT} \{ E - E_r^0(B/C) \} \right],$$

где E — приложенный потенциал.

Как и в предыдущем разделе, один общий или несколько отдельных вольтамперометрических пиков получатся в зависимости от относительных величин скоростей электродных реакций. Если $k_{2,c} \gg k_{1,a}$ и если $k_{2,c}$ меньше значения, определяющего скорость массопереноса, то происходит электрохимически необратимое восстановление А до С. При этом получают либо два отдельных пика, если

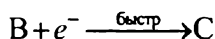
$$k_{1,c} > k_{2,a},$$

или один общий пик, если

$$k_{2,a} > k_{1,c}.$$

Когда регистрируются две волны, то каждая характеризуется собственной величиной α_1 и α_2 , которые находят из тафелевской зависимости (см. главу 3) для восходящей ветви вольтамперометрического пика.

В случае если наблюдается одна объединенная волна, тафелевская зависимость даст величину α_1 , соответствующую механизму



со скоростьюопределяющей первой стадией.

Рис. 4.19 показывает вольтамперограммы, полученные для фиксированного значения $k_1^0 = 10^{-4} \text{ см с}^{-1}$ и $E_r^0(A/B) = -0.1 \text{ В}$ с различными величинами k_2^0 , но фиксированном $E_r^0(B/C)$, равном $+0.1 \text{ В}$. Когда k_2^0 очень мала, видны две необратимые волны, но когда она увеличивается, происходит ожидаемое объединение двух волн. Заметим, что объединенная волна при применении зависимости Тафеля к восходящей части кривой (перед пиком, а более точно — примерно в области 50 % восходящей кривой) получается тафелевский наклон, дающий коэффициент переноса α_1 ($= 0.5$ на рис. 4.19), соответствующий механизму реакций

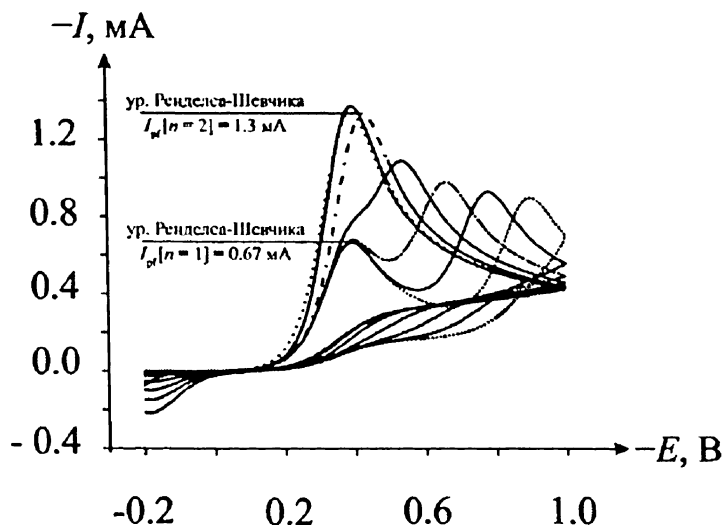
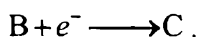
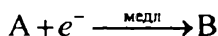


Рис. 4.19. Циклические вольтамперограммы для различных величин k_2^0 (10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} , 10^{-8} , 10^{-9} , $10^{-10} \text{ см с}^{-1}$), для двухэлектронного восстановления А до В и до С. Параметры $E_r^0(A/B) = -0.1 \text{ В}$, $E_r^0(B/C) = 0.1 \text{ В}$; $k_1^0 = 10^{-4}$; $D_A = D_B = D_C = 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ и $[A]_{\text{раствор}} = 10^{-3} \text{ М}$, скорость развертки 1 В с^{-1}

Далее мы рассмотрим второй пример. Рис. 4.20 показывает моделирование для случая, когда за быстрым ($k_1^0 = 1 \text{ см с}^{-1}$, $\alpha_1 = 0.5$, $E_f^0(\text{A/B}) = -0.1 \text{ В}$) переносом электрона при превращении А в В следует электрохимически необратимый процесс ($k_2^0 = 10^{-5} \text{ см с}^{-1}$, $\alpha_2 = 0.5$) для различных величин $E_f^0(\text{В/С})$. Для очень небольшой величины $k_{2,c}$ видны две волны: первая соответствует электрохимически обратимому восстановлению А в В; вторая — электрохимически необратимому восстановлению В в С. Если применить тафельевскую зависимость для этих волн (опять для области 50 % восходящей части вольтамперограммы, чтобы устранить вблизи пика диффузионные эффекты, и у подножия волны — ошибки измерения токов, близких к базовой линии), то, следуя обсуждению, проведенному в конце главы 3, в случае первой волны будет получен кажущийся коэффициент переноса, равный единице, что отражает быструю электрохимическую реакцию, в то время как подобный анализ для второй волны даст $\alpha_2 (=0.5 \text{ на рис. 4.20})$.

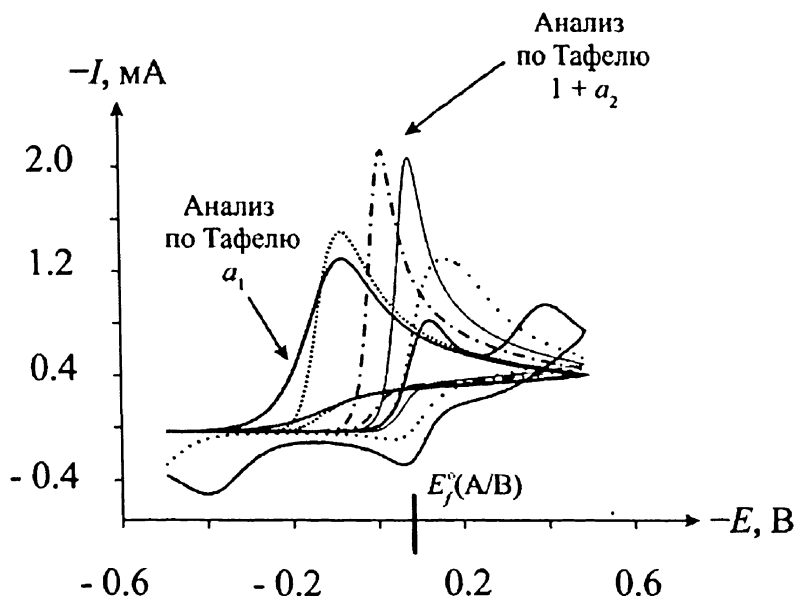


Рис. 4.20. Наложение циклических вольтамперограмм для различных величин $E_f^0(\text{В/С})$ (0, 0.2, 0.4, 0.6, 1.0 и 1.5 В) для двухэлектронного восстановления А до В и до С. Параметры: $E_f^0(\text{А/В}) = -0.1 \text{ В}$; $\alpha_1 = \alpha_2 = 0.5$; $k_1 = 1 \text{ см с}^{-1}$; $k_2 = 10^{-5} \text{ см с}^{-1}$; $D_A = D_B = D_C = 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ и $[A]_{\text{раствор}} = 10^{-3} \text{ М}$, скорость развертки 1 В с^{-1}

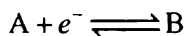
Возвращаясь снова к рис. 4.20, на котором величина $E_r^\circ(\text{В/С})$ становится более положительной, отмечаем, что две волны сливаются в одну. Первая острая одиночная волна наблюдается для $E_r^\circ(\text{В/С})$ при потенциале около +0.6 В, для которой тафелевская зависимость показывает, что

$$\frac{\partial \ln i}{\partial E} = \frac{(1 + \alpha_2)F}{RT},$$

что в случае, иллюстрируемом на рис. 4.20, соответствует

$$1 + \alpha_2 \approx 3/2.$$

Отсюда вытекает следующий механизм



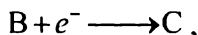
со скоростьюопределяющей второй стадией. Полагая $E_r^\circ(\text{В/С})$ еще более положительной, получим одну волну, сдвинутую анодно, и изменение наклона при тафелевском анализе покажет

$$\frac{\partial \ln I}{\partial E} = \frac{\alpha_1 F}{RT}.$$

В итоге получаем, что для систем, изображенных на рис. 4.20

$$\alpha_1 \approx 0.5.$$

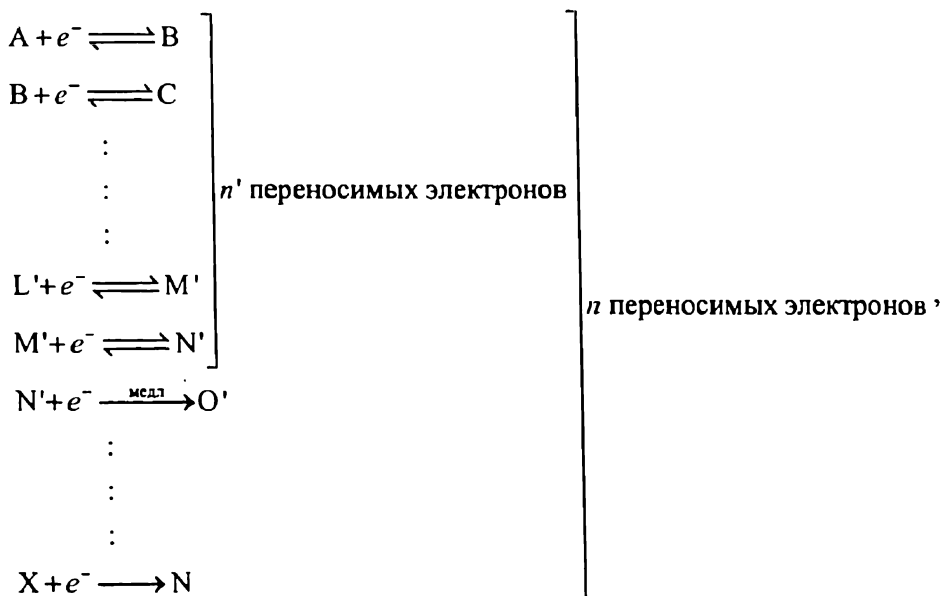
Это говорит о том, что протекают реакции



где первая стадия оказывается скоростьюопределяющей и электрохимически необратимой при увеличении константы скорости превращения В.

Из вышесказанного следует, что наблюдаемые вольтамперограммы при переносе двух или более электронов являются результатом сложного взаимодействия термодинамических (E_r°) и кинетических (k° , ν) факторов и что моделирование процессов является весьма важным для анализа всех случаев, кроме некоторых предельных. Наконец, завершаем этот раздел кратким исследованием обобщенного

n -электронного электрохимически необратимого процесса. Схематически это можно представить следующим образом:



где медленная (скоростьопределяющая) стадия показана как перенос $(n'+1)$ -го электрона из общего числа n перенесенных электронов. Отсюда следует, что скорость всего процесса

$$\text{скорость} \propto k_n^0 [N']_0 \exp \left(-\frac{\alpha_n F}{RT} \{ E - E_f^{\circ}(N'/O') \} \right),$$

где $[N']_0$ — концентрация вещества N' на поверхности электрода, $\alpha_{n'+1}$ — это коэффициент переноса для скоростьопределяющей стадии и k_n^0 соответствует стандартной электрохимической константе скорости. Поскольку все стадии, предшествующие скоростьопределяющей, находятся в равновесии (образуют собственное равновесие), то справедливы соотношения:

$$[N']_0 = [M']_0 \exp \left[-\frac{F}{RT} (E - E_f^{\circ}(M'/N')) \right]$$

$$[M']_0 = [L']_0 \exp \left[-\frac{F}{RT} (E - E_f^{\circ}(L'/M')) \right]$$

$$[B]_0 = [A]_0 \exp \left[-\frac{F}{RT} (E - E_r^0(A/B)) \right].$$

Отсюда следует, что

$$\text{скорость} \propto [A]_0 \exp \left(-\frac{(n' + \alpha_n)FE}{RT} \right), \quad (4.14)$$

так что для зависимости по Тафелю применима формула (см. главы 2 и 3):

$$\frac{\partial \ln I}{\partial E} = \frac{(n' + \alpha_n)F}{RT},$$

и тафелевский наклон равен величине $(n' + \alpha_n)$, то есть сумме числа электронов n' , перенесенных в скоростьопределяющей стадии и α_n коэффициента переноса этой медленной стадии.

Использование уравнения (4.14) как граничного условия в решении проблемы циклической вольтамперометрии ведет к следующему выражению для тока пика:

$$I_p = -0.496 \sqrt{n' + \alpha_n} nFA[A]_{\text{раствор}} \sqrt{\frac{FvD}{RT}}$$

для полностью необратимой n -электронной волны, где переменные имеют их обычное обозначение. Подобным образом форма волны может характеризоваться разницей между потенциалом пика E_p и потенциалом $E_{p/2}$, соответствующей половине максимального тока

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{1.857 RT}{(n' + \alpha_n)F}$$

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{47}{(n' + \alpha_n)} \text{ мВ} \quad \text{при (298 K).}$$

Заметим, что это выражение полезно для предварительной оценки параметра $(\alpha_n + n')$ перед проведением моделирования.

И последнее замечание. В случае одноэлектронного процесса справедливо выражение

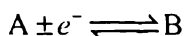
$$\alpha + \beta = 1,$$

так что если для восстановления коэффициент переноса (α) известен, то для окисления значение β будет очевидно. В случае многостадийного процесса с замедленной электронной кинетикой пика окисления и

восстановления появляются при достаточно различающихся потенциалах. Поэтому в то время как тафелевская зависимость могла бы, например, дать величину для волны восстановления ($n' + \alpha_n$), из этого не следует, что коэффициент переноса для волны окисления равен ($n - n' - \alpha_n$), потому что природа скоростьопределяющей стадии может измениться с изменением потенциала. Очевидно, что необходима осторожность при интерпретации природы многоступенчатых процессов.

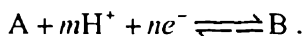
4.1.1. Влияние pH на сигнал в циклической вольтамперометрии

В то время как вопрос сопряженных гомогенных реакций будет рассмотрен в главе 7, уместно подчеркнуть, что вольтамперометрические измерения, выполняемые в водных растворах, вероятно, будут зависеть от pH. Это особенно касается органических молекул, в которых перенос электрона часто связан с принятием или отдачей протона. В этом разделе мы рассмотрим вопрос о том, как положение электрохимически обратимой вольтамперометрической волны на оси потенциалов сдвигается с изменением pH. Этот сдвиг оценивается по изменению потенциала пика или потенциала середины между двумя пиками, который в случае простого электродного процесса



соответствует формальному потенциалу пары A/B при условии равенства коэффициентов диффузии D_A и D_B .

Рассмотрим обобщенный случай, когда при восстановлении A потребляется m протонов и n электронов:



В предельных случаях процесс может быть как электрохимически обратимым, так и необратимым.

Случай (а). В случае если электродный процесс полностью электрохимически обратим, мы можем записать для соответствующего уравнения Нернста

$$E = E_r^0(A/B) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[B]}{[A][H^+]^m}$$

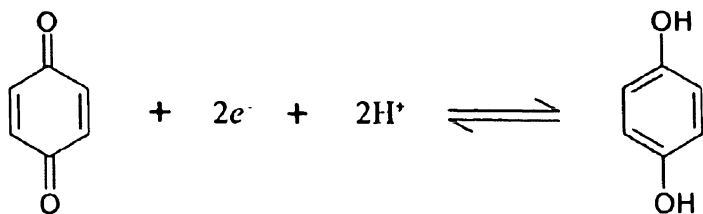
$$E = E_r^\circ(A/B) + \frac{RT}{nF} \ln [H^+]^m - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[B]}{[A]}$$

$$E = E_r^\circ(A/B) - 2.303 \frac{mRT}{nF} \text{pH} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[B]}{[A]}.$$

Величина

$$E_{f,\text{eff}}^\circ = E_r^\circ(A/B) - \frac{mRT}{nF} \text{pH}$$

соответствует «эффективному» формальному потенциалу. Таким образом, зависимость потенциала от pH может быть получена заменой $E_r^\circ(A/B)$ на $E_{f,\text{eff}}^\circ$ в теоретическом анализе, сделанном ранее в этой главе. Отсюда следует, что при условии $D_A = D_B$, потенциал середины между пиками восстановления А и окисления В соответствует $E_{f,\text{eff}}^\circ$, а форма вольтамперограммы останется неизменной. Причем этот потенциал меняется на величину $2.303 \frac{mRT}{nF}$ на единицу pH. В случае, когда $n = m$, это соответствует примерно 59 мВ на единицу pH при 25 °С. В случае восстановления р-бензохинона (BQ) до гидрохинона (HQ)

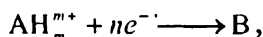
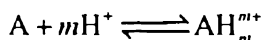


(BQ)

(HQ)

$m = 2$, $n = 2$ при pH ниже 9 (примерно). Заметим, что верхний предел соответствует pKa (константа кислотной диссоциации) гидрохинона.

Случай (b). Для электрохимически необратимого процесса, предположим, что протоны и электроны переносятся в отдельных стадиях:



где n — число электронов, перенесенных во второй стадии. В этом случае сосредоточим внимание на положении потенциала пика восста-

новления А. Предшествующее равновесие можно описать следующей константой равновесия

$$K = \frac{[A][H^+]^m}{[AH_m^{m+}]}$$

Если общая концентрация частиц А и AH_m^{m+} равна $[A]_{\text{полн}}$, то

$$[A]_{\text{полн}} = [A] + [AH_m^{m+}],$$

так что

$$[AH_m^{m+}] = \frac{[H^+]^m [A]_{\text{полн}}}{K + [H^+]^m}.$$

В условиях электрохимической необратимости мы ожидаем, что ток

$$I \propto [AH_m^{m+}]_o \exp\left(-\frac{(n' + \alpha)F}{RT}\eta\right), \quad (4.15)$$

где α — коэффициент переноса, η — перенапряжение и $n'(\leq n)$ — число электронов, переносимых перед скоростьюопределяющей стадией (см. предыдущий раздел).

Перенапряжение реакции равно

$$\eta = E - E_r^{\circ}(AH_m^{m+} / B),$$

где формальный потенциал отражает разность энергии Гиббса между AH_m^{m+} и В, а не между А и В.

Представим уравнение (4.15) как

$$\begin{aligned} I &\propto [A]_{\text{полн}} \frac{[H^+]^m}{K + [H^+]^m} \exp\left(-\frac{(n' + \alpha)F}{RT}\eta\right) \\ I &\propto [A]_{\text{полн}} \exp\left(-\frac{(n' + \alpha)F}{RT}\eta + \ln \frac{[H^+]^m}{K + [H^+]^m}\right) \\ I &\propto [A]_{\text{полн}} \exp\left(-\frac{(n' + \alpha)F}{RT}\eta'\right), \end{aligned}$$

где

$$\eta' = E - E_r^{\circ}(AH_m^{m+} / B) + \frac{RT}{(n' + \alpha)F} \ln \left(\frac{[H^+]^m}{K + [H^+]^m} \right).$$

Отсюда следует, что потенциал пика будет зависеть от рН, в соответствии с выражением

$$E_p = \text{константа} + \frac{RT}{(n' + \alpha)F} \ln \frac{[H^+]^m}{K + [H^+]^m}.$$

Полезно рассмотреть два предельных случая для этого уравнения.

Случай (i) $[H^+] \ll K$. В этом случае

$$E_p \approx \text{константа} + \frac{RT}{(n' + \alpha)F} \ln \frac{[H^+]^m}{K}$$

$$E_p \approx \text{константа} - \frac{2.303 RTm}{(n' + \alpha)F} \text{pH} - \frac{2.303 RT}{(n' + \alpha)F} \lg K,$$

так что когда рН увеличивается ($[H^+]$ уменьшается), потенциал пика восстановления вещества А смещается к более отрицательным значениям.

Случай (ii) $[H^+] \gg K$. Для этого предельного случая

$$E_p \approx \text{константа},$$

и потенциал пика не меняется с рН, так как все вещество А находится в растворе в форме AH_m^{n+} .

Переход между этими предельными случаями можно наблюдать при восстановлении феноциссульфоновых солей [12]:

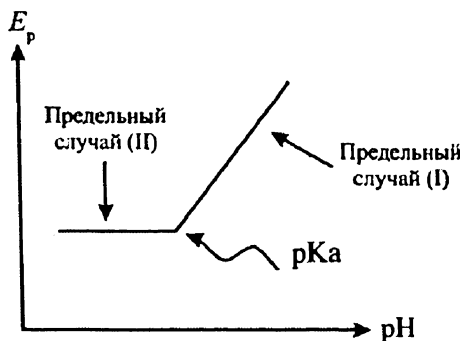
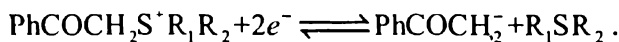
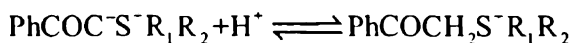
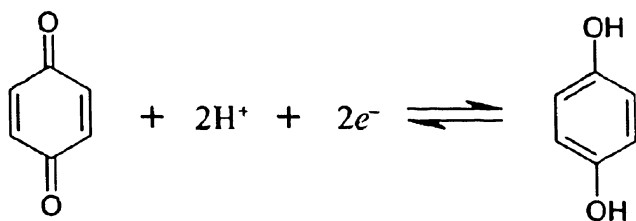


Рис. 4.21. Схема зависимости E_p от рН в предельных случаях для обратимого восстановления вещества с участием протонов

При pH ниже 8 потенциал пика восстановления не зависит от pH, в то время как при более высоких pH он изменяется при условии, что $n' + \alpha \approx 0.5$, означающее, что первый электрон из двух переносится в стадии, следующей за протонизацией, которая является потенциалопределяющей. Заметим, что пересечение двух прямых для двух предельных случаев может быть использовано для получения информации о pKa кислотной диссоциации, как показано на рис. 4.21.

4.12. Схема квадратов

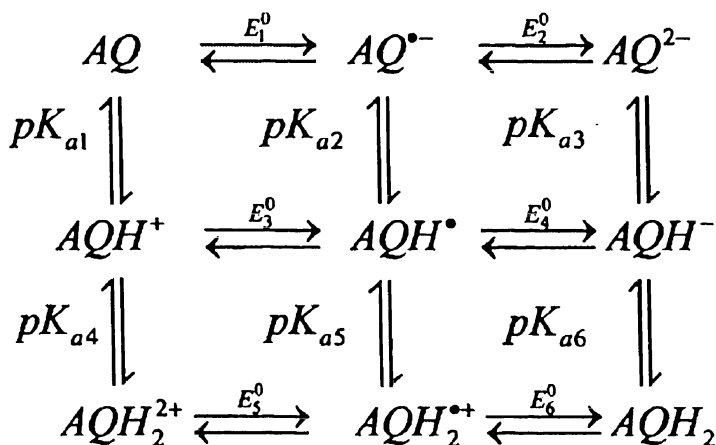
Аргументация предыдущего раздела может быть развита/проведена с помощью схемы квадратов, впервые предложенной Жаком [13], которая наилучшим образом иллюстрируется системой с присоединением $2H^+$ и $2e^-$, например, при восстановлении хинона:



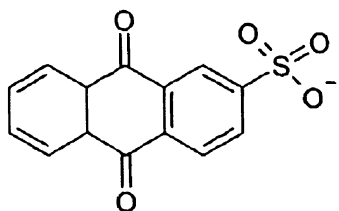
Q

QH₂

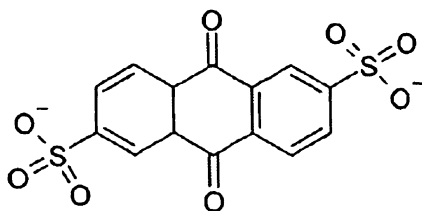
Модель базируется на предположении, что перенос электрона лимитирует скорость процесса и все протонированные формы находятся в равновесии. Общая схема представлена ниже:



Путь восстановления от Q до QH₂ сильно зависит от величин pK_a, связанных с различными интермедиатами, pH раствора ближайшего окружения у электрода и различными величинами E°.

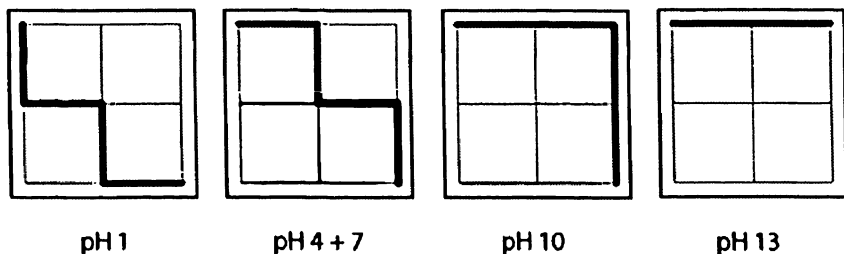


AQMS



AQDS

Для случая антрахинон-2-сульфоната (AQMS) и антрахинон-2,6-дисульфоната (AQDS) маршрут реакции (механизм) восстановления был прослежен [14] во всем диапазоне значений pH в водном растворе, а изменения пути реакции показаны на рис. 4.22.



pH 1

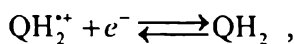
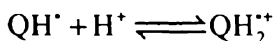
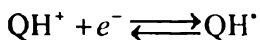
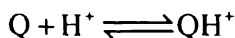
pH 4 + 7

pH 10

pH 13

Рис. 4.22. Схема, показывающая главные пути механизма протекания реакции восстановления AQMS до AQDS при различном pH. Горизонтальные отрезки представляют перенос электрона, а вертикальные — перенос протона

Поясним, что на рис. 4.22 горизонтальной чертой обозначается перенос электрона, а вертикальной — перенос протона. Таким образом, при pH = 1 механизм можно представить как



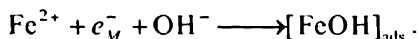
где Q — это либо AQMS, либо AQDS.

Схема квадратов неочевидна при расшифровке последовательности переноса электрона и протона в сложных случаях.

4.13. Возможен ли одновременный перенос двух электронов в электродной реакции?

Наш анализ реакций многоэлектронного переноса, например, в разделах 2.8, 4.10 и 4.12 молчаливо предполагал, что электроны могут быть перенесены (только) по одному за раз. Это, конечно, вызывало необходимость предположения, что в процессе реакции должны существовать различные интермедиаты, иногда с высокой энергией и, следовательно, нестабильные. Гелеади [15] описал это следующим образом:

«В плодотворной статье Бокриса и др. 1961 г. [16] обсужден в деталях механизм выделения железа. Они пришли к выводу, что два электрона переносились по одному и образовывалась промежуточная одновалентная частица железа



Авторы конечно же знали, что моновалентное железо неустойчиво и обошли эту проблему предположением, что оно адсорбируется на поверхности (что является справедливым предположением и часто применяется при изучении кинетики электродных процессов).»

И далее:

«Подход, принятый авторами работы [16] для обсуждения механизма выделения железа с тех пор был широко принят не только для случая железа, но и для реакции выделения никеля и кобальта, хотя во всех этих случаях моновалентные промежуточные продукты, которые можно было предположить, если электроны переносятся по одному, неизвестны в химии и не были детектированы при изучении электроосаждения указанных выше металлов. Действительно, можно утверждать, что при изучении механизма электродных реакций одновременный перенос двух электронов исключается почти как аксиома (не говоря уж об одновременном переносе трех электронов!) и результаты почти всегда интерпретируют в предположении, что данные должны включать последовательные стадии одноэлектронного переноса, из которых состоит общая реакция. В некоторых ранних статьях по кинетике электродных процессов было обычным использовать термин n_a в уравнениях, описывающих зависимость от потенциала электрохимической константы скорости, где объяснялось, что n_a есть «число электронов, перенесенных в скоростьопределяющей стадии». Однако во втором издании «Электрохимических методов» Барда и Фолкнера авторы отказались от этой практики, утверждая, что «широко приня-

той концепцией в электрохимии является то, что истинно элементарная реакция переноса электрона всегда включает участие одного электрона». [17]»

Применение $(n' + \alpha_n)$ в разделе 4.10 вместо α_a согласуется с общим описанным подходом. Иначе говоря, должна быть рассмотрена возможность совместного двухэлектродного переноса.

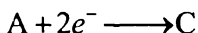
В разделе 4.9 мы видели, что для двухэлектронного восстановления А до С через В, если

$$E_r^\circ(B/C) \gg E_r^\circ(A/B),$$

соответствующая так называемой «инверсии потенциала» [18], тогда видна одна вольтамперометрическая волна, и эта реакция будет происходить для обратимого процесса вблизи стандартного потенциала общего процесса

$$1/2 [E_r^\circ(A/B) + E_r^\circ(B/C)].$$

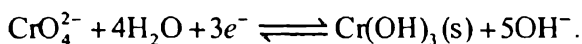
Для случая концертного (согласованного, одновременного) двухэлектронного восстановления



промежуточная частица В должна обладать слишком высокой энергией, чтобы существовать. Гелеади [15] и Эванс [18] сравнили энергию этих интермедиатов с активационным барьером, рассчитанным с использованием выражения в форме уравнения (2.49), но для двухэлектронного переноса, заметив, что выражение Маркуса для внешнесферной энергии реорганизации включает зависимость от квадрата переносимого заряда (уравнение (2.48)). Найдено, что для очень неустойчивых интермедиатов (В) согласованный двухэлектронный процесс имеет более низкую энергию активации, так что можно сделать вывод, что этот тип процесса может быть весьма вероятным. Ситуацию в отношении конкретных электрохимических реакций суммировал Эванс [18] следующим образом:

«Какие требования необходимы, чтобы двухэлектродная реакция имела меньший барьер, чем последовательный перенос двух электронов? Во-первых, важно понимать, что эти реакции должны быть реакциями переноса электронов, а не реакциями, сопряженными с химическими стадиями. Так что несколько примеров (...) нельзя считать реакциями простого электронного переноса. Например, восстановление $Ni^{2+}(aq)$ до металлического никеля кроме электронного переноса включает стадии дегидратации и адсорбции/кристаллизации. Подобным образом, восстановление $CrO_4^{2-}(aq)$ до металлического хрома включает кроме электронного пе-

реноса еще и превращение тетрагонально координированных кислородных атомов в CrO_4^{2-} до OH^- (в нейтральной или щелочной среде, необходимой для стабилизации CrO_4^{2-}). Общая реакция $\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6e^- \rightleftharpoons \text{Cr(s)} + 8\text{OH}^-$, очевидно, включает не только электронный перенос. То же самое может быть сказано о возможности одновременного переноса трех электронов к хромату



Кажется, что один пример (...) можно характеризовать как двухэлектронную реакцию без сопряженных химических стадий. Это реакция $\text{Ti}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ti}(\text{aq})$, которая изучается в кислой среде из-за нерастворимости гидроксида таллия(III). Оба эти иона (а также гипотетический инермедиат $\text{Ti}^{2+}(\text{aq})$) имеют заполненные d- и f-орбитали, так что молекулы воды не сильно координированы, указывая на вероятность того, что эти ионы обратимо гидратированы с быстрым установлением равновесия.»

Возможно, что Ti(III) восстанавливается до Ti(I) с одновременным переносом двух электронов.

Литература

- [1] R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.* 36, (1964), 706
- [2] R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.* 37, (1965), 179.
- [3] A.C. Fisher, *Encyclopaedia of Electrochemistry*, 2, (2003), 122.
- [4] D. Britz, *Digital Simulation in Electrochemistry*, 3rd Ed, Springer, Berlin, 2005.
- [5] *Pure Appl. Chem.*, 45, (1976), 131.
- [6] H. Matsuda and Y. Ayabe, *Z. Electrochem*, 59, (1955), 494.
- [7] M.C. Buzzeo, O.V. Klymenko, J.D. Wadhawan, C. Hardacre, K.R. Seddon, R.G. Compton, *J. Phys. Chem. A* 107, (2003), 8872.
- [8] M. W. Lehmann, D.H. Evans, *J. Electroanal. Chem.* 500, (2001), 12.
- [9] R.G. Evans, O.V. Klymenko, P.D. Price, S.G. Davis, C. Hardacre, R.G. Compton, *ChemPhysChem*, 6, (2005), 526.
- [10] C.P. Andrieux and J.M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.*, 28, (1970), 339.
- [11] Z. Rongfeng and D.H. Evans, *J. Electroanal. Chem.*, 385, (1995), 201.
- [12] P. Zuman and S. Tang, *Col. Czech. Chem. Commun*, 28, (1963), 829.
- [13] J. Jacq, *J. Electroanal. Chem*, 29 (1971) 149.

- [14] C. Batchelor-McAuley, Q. Li, S.M. Dapin, R.G. Compton, *J. Phys. Chem. B*, 114 (2010) 4094.
- [15] E. Gileadi, *J. Electroanal. Chem*, 532 (2002) 181.
- [16] J.O. M. Bockris, D. Drazie, A.R. Despic, *Electrochim. Acta*, 4 (1961) 325.
- [17] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods — Fundamental and Applications*, 2nd Edition, Wiley, New York, 2007.
- [18] D.H. Evans, *Chem. Rev.* 108 (2008) 2113.

ГЛАВА 5. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ НА МИКРОЭЛЕКТРОДАХ

Появление микроэлектродов — электродов, размер которых — по крайней мере в одном направлении, — составляет порядок микронов, изменило пределы и возможности вольтамперометрических исследований в 1980-х годах. В частности, появилась возможность изучать кинетику значительно более быстрых электродных процессов, чем было доступно ранее. Понимание, почему это стало возможно, состоит в кардинальном изменении характера диффузии к микроэлектродам по сравнению с плоскими макроэлектродами, что будет показано в следующих двух разделах.

5.1. Уравнение Коттрелла для сферического или полусферического электрода

В главе 3 мы вывели уравнение ток–время на плоском макроэлектроде, когда к нему прилагают ступенчатый потенциал от величины, где ток не протекает (нет электролиза) до такой большой величины, когда концентрация у поверхности равна нулю, а ток лимитируется диффузией. Было показано, что ток меняется пропорционально корню квадратному от времени:

$$I \propto \frac{1}{\sqrt{t}}, \quad (5.1)$$

так, что при больших временах ток стремится к нулю. Логично применить тот же подход к сферическому или полусферическому, например, к ртутному электроду.

Для этого необходимо решить второе уравнение Фика для диффузии, записанное в сферических координатах:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (5.2)$$

при следующих граничных условиях

$$t < 0, \quad r \geq r_c : \quad c = c^*$$

$$\begin{aligned} t \geq 0, \quad r \geq r_c: & \quad c = 0 \\ t > 0, \quad r \rightarrow \infty: & \quad c \rightarrow c^*, \end{aligned}$$

где r_c — радиус (полу)сферы.

Замена переменных

$$u = rc \quad (5.3)$$

превращает уравнение (5.2) в

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial r^2}, \quad (5.4)$$

которое имеет ту же форму, как и уравнение Фика для линейной диффузии и поэтому может быть легко решено относительно концентрации

$$c = c^* \left\{ 1 - \frac{r_c}{r} \operatorname{erfc} \left(\frac{r - r_c}{\sqrt{4Dt}} \right) \right\}, \quad (5.5)$$

где

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x). \quad (5.6)$$

Функция $\operatorname{erf}(x)$ была введена в главе 3. Рис. 5.1 показывает изменение c как функцию времени, t и расстояния r для двух различных величин D и для двух различных радиусов электрода r_c .

Уравнение (5.5) позволяет вывести поток реагирующего вещества к электродной поверхности:

$$j [\text{моль см}^{-2} \text{с}^{-1}] = D \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=r_c} \quad (5.7)$$

$$j [\text{моль см}^{-2} \text{с}^{-1}] = Dc^* \left\{ \frac{1}{\sqrt{D\pi t}} + \frac{1}{r_c} \right\}. \quad (5.8)$$

Рис. 5.2. показывает графики плотности тока от времени

$$\dot{I} = I / A = nFj$$

для случая $n = 1$ и для четырех случаев, рассмотренных на рис. 5.1.

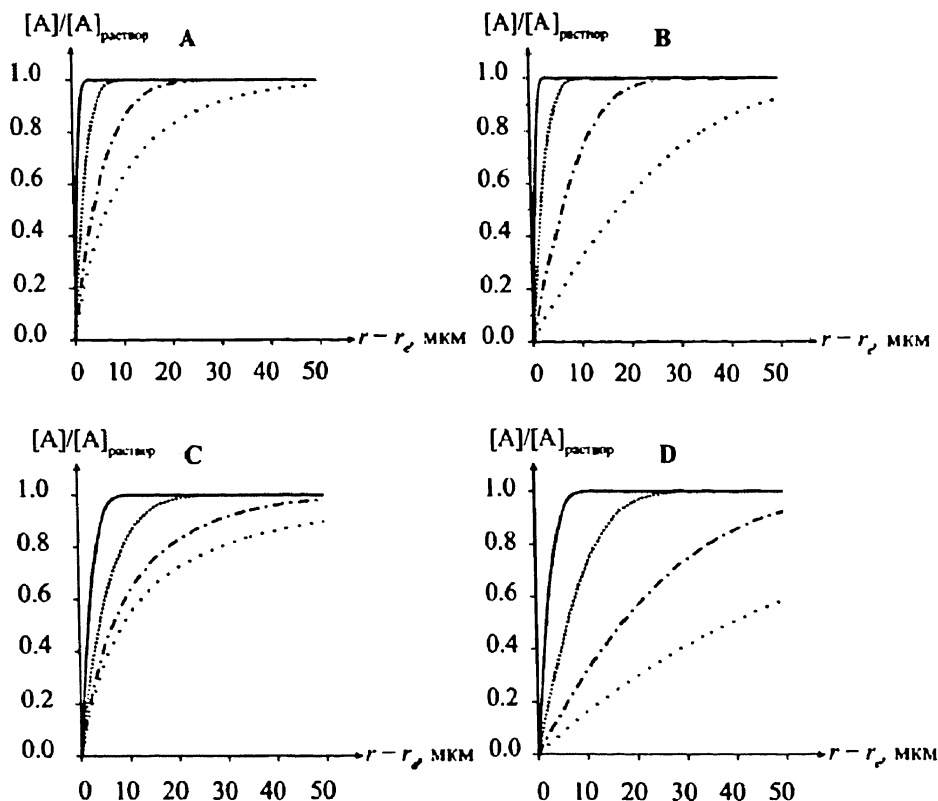


Рис. 5.1. Концентрационный профиль при различном времени после наложения потенциала на сферический электрод при диффузионном контроле для восстановления А в В. Везде $[C^*]_0 = 1$ мМ. Для (А) $D = 5 \times 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ и $r_e = 10$ мкм. Для (В) $D = 5 \times 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ и $r_e = 100$ мкм. Для (С) $D = 5 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ и $r_e = 10$ мкм. Наконец, для (D) $D = 5 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ и $r_e = 100$ мкм. Во всех случаях четыре кривые соответствуют времени в секундах: 0.001 (сплошные линии), 0.01 (частые точки), 0.1 (штрих-пунктирные) и 1 с (редкие точки)

Любопытно рассмотреть предельные случаи короткого и длительного времени в уравнении (5.8).

Случай (i): короткие времена. Здесь

$$j = \frac{c^* \sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \quad (5.9)$$

соответствует точно результату, полученному в главе 3 для случая линейной диффузии в одном направлении. Это справедливо при

$$\sqrt{D\pi t} \ll r_e. \quad (5.10)$$

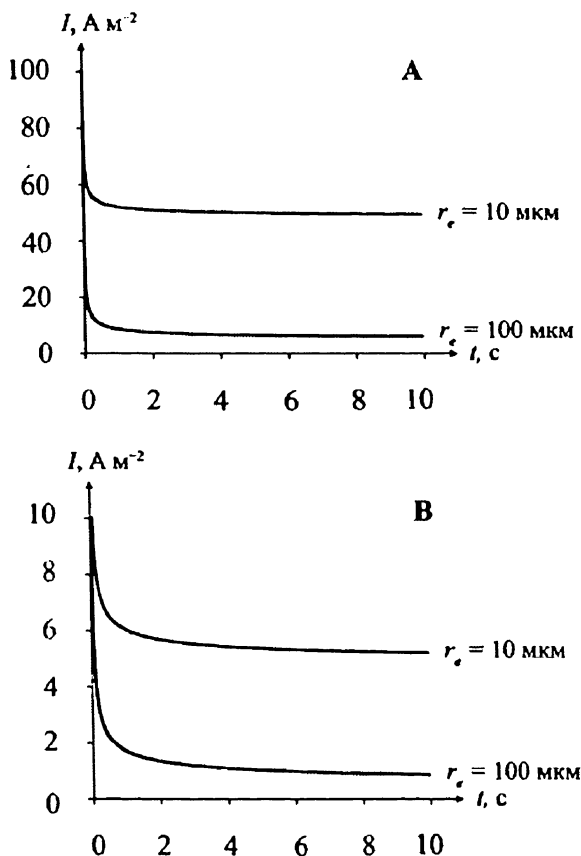


Рис. 5.2. Хроноамперометрия для скачка потенциала на сферическом электроде при диффузионно-контролируемом режиме для восстановления А в В. Параметры: $[C^*]_0 = 1 \text{ mM}$; (А) $D = 5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ и (В) $D = 5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

При этих условиях, как вытекает из рис. 5.3, диффузионный слой мал по сравнению с радиусом сферического электрода. Соответственно, диффузия приближается к линейной, как иллюстрируется рис. 5.3.

Случай (ii): большое время электролиза. Здесь

$$j = D \frac{c^*}{r_c} \quad (5.11)$$

или

$$I = 4\pi r_c D F c^* \text{ (сфера)} \quad (5.12)$$

$$I = 2\pi r_c D F c^* \text{ (полусфера)}. \quad (5.13)$$

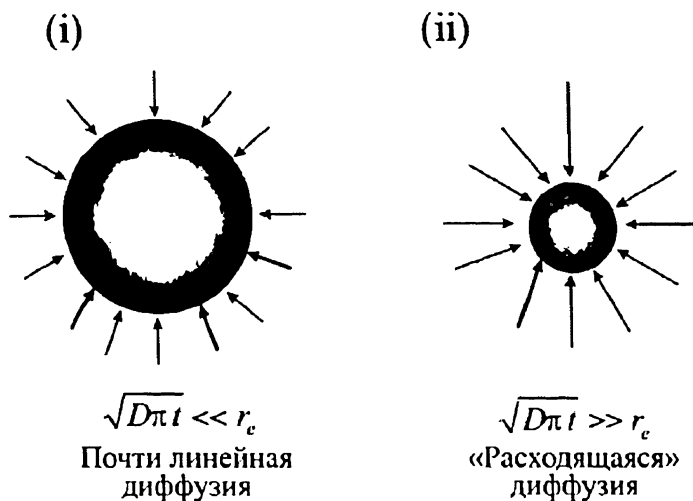


Рис. 5.3. Диффузия к сфере. Случаи (i) и (ii) соответствуют $\sqrt{D\pi t} \ll r_c$ и $\sqrt{D\pi t} \gg r_c$ для короткого времени (большой радиус) и длительного времени (малый радиус)

Для этого предельного случая устанавливается стационарный ток (поток)!

На первый взгляд это парадоксально, так как можно было ожидать, что ток уменьшится до нуля в процессе электролиза, как это было для линейной диффузии (уравнение Коттрелла). Дело в том, что в процессе электролиза диффузионный слой расширяется и его «поверхность» ($\propto 4\pi(r_c + \delta)^2$), где δ — толщина диффузионного слоя) увеличивается из-за сферического роста слоя диффузии. Соответственно, этот слой встречает все больше электроактивных частиц вещества, и именно это «подпитывает» постоянный диффузионный градиент на поверхности электрода и, таким образом, достигается стационарное состояние. Конечно, такое объяснение справедливо при условии бесконечного объема раствора и неизменности концентрации c^* . Последнее заложено в граничном условии, что дает предсказанное поведение. Если бы электрод был в растворе конечного объема, то отсутствие потока $\left(\frac{\partial c}{\partial x} = 0\right)$ как граничное условие у стенки сосуда обусловило

бы непременно падение концентрации до нуля после близкого к бесконечному времени электролиза!

Вернемся к уравнению (5.8). Ясно, что стационарное состояние будет доминировать тем больше по сравнению с временным слага-

емым, чем меньше r_c . То есть для микроэлектрода сферической или полусферической геометрии быстро устанавливается стационарное состояние, а поток (моль $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$) тем больше, чем меньше электрод. Это две фундаментальные характеристики микроэлектродов.

5.2. Спад тока при наложении ступенчатого потенциала на микродисковых электродах

До сих пор мы рассматривали спады¹ (транзиенты) в координатах ток–время, в результате наложения ступенчатого потенциала, во-первых, на плоские макроэлектроды и, во-вторых, на сферические электроды. Далее мы рассмотрим очень важный случай микродискового электрода, как показано на рис. 5.4.

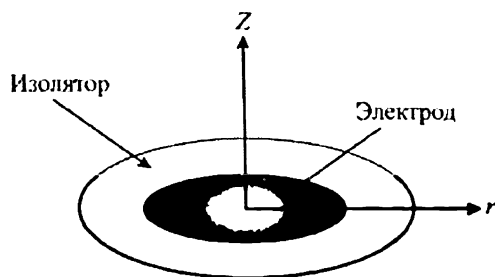


Рис. 5.4. Микродисковый электрод и цилиндрические координаты (r и Z), используемые для его описания

Это более сложная задача, так как поток к электродной поверхности уже не постоянен. Электрод не является равнодупным.

Форма второго закона Фика в цилиндрических координатах (рис. 5.4.) записывается

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{D}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}, \quad (5.14)$$

где z расстояние по нормали к электродной поверхности и r — радиальная координата от центра диска. Чтобы решить интересующую задачу о скачке потенциала, зададим следующие граничные условия:

$$t < 0, \text{ для всех } r, z: \quad c = c^*$$

¹ (Прим. ред.) В русскоязычной литературе иногда зависимости ток–время в хроноамперометрии называют транзиентом (англ. transient)

$$t \geq 0, \quad z = 0, \quad r < r_c: \quad c = 0$$

$$t \geq 0, \quad z \rightarrow \infty, \quad \text{для всех } r: \quad c = c^*$$

$$t \geq 0, \quad r \rightarrow \infty, \quad \text{для всех } z: \quad c = c^*,$$

где r_c — радиус электрода. Аналитическое решение этой проблемы требует аппроксимаций, и результирующее уравнение было получено в [1]. Как и со сферическим электродом, наблюдается бросок тока, приводящий при длительном времени к стационарному состоянию

$$I = 4nFc^*Dr_c \quad (5.15)$$

для n -электронного процесса. Поток при любом радиусе r на дисковом электроде задается уравнением

$$j = \frac{2}{\pi} \frac{c^*D}{\sqrt{r_c^2 - r^2}}. \quad (5.16)$$

На практике, конечно, поток не может быть бесконечным на краю диска, как предсказывает это выражение, так как электродная кинетика должна иметь конечную скорость. Тем не менее стационарный ток доминирует при потоке на краю, что отражается в том факте, что по периметру диска устанавливается стационарный ток ($2\pi r_c$).

Полный бросок тока рассчитывался как

$$I = 4nFc^*Dr_c f(\tau), \quad (5.17)$$

где безразмерное время $\tau = 4Dt / r_c^2$. Для короткого времени, когда $\tau < 1$

$$f(\tau) = \left(\frac{\pi}{4\tau} \right)^{1/2} + \frac{\pi}{4} + 0.094\tau^{1/2} + \dots, \quad (5.18)$$

а для больших времен $\tau > 1$,

$$f(\tau) = 1 + 0.71835\tau^{-1/2} + 0.005626\tau^{-3/2} - 0.00646\tau^{-5/2} + \dots \quad (5.19)$$

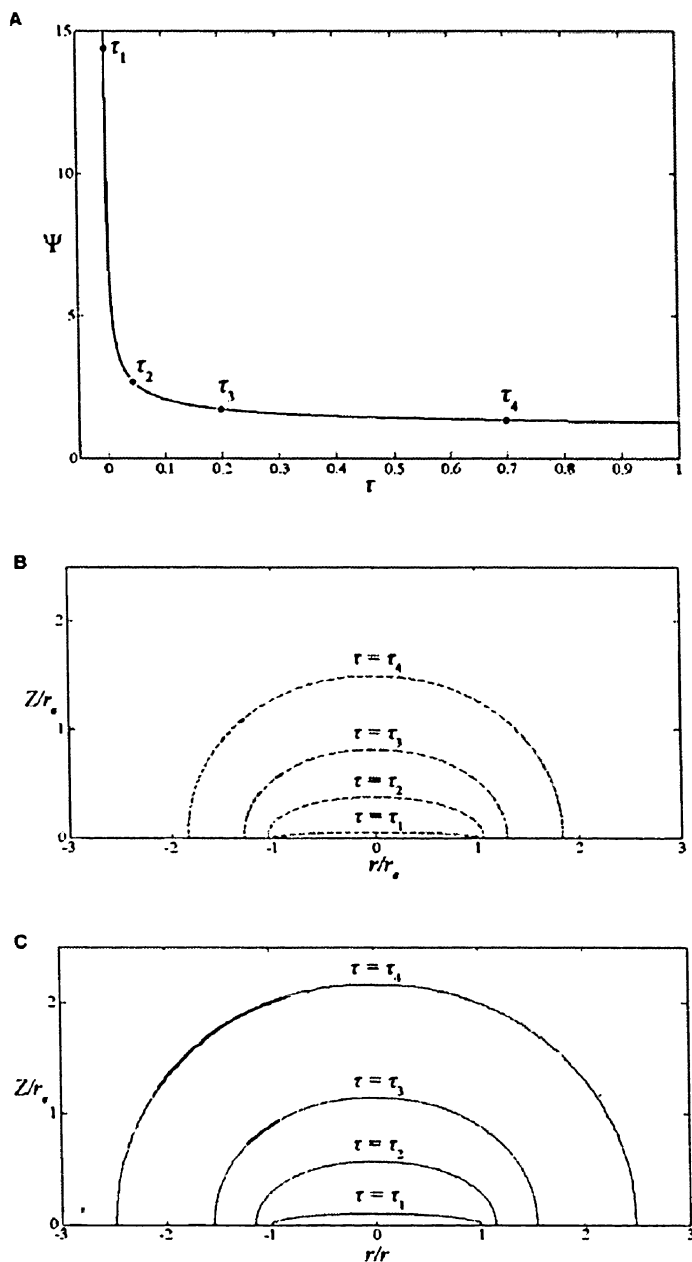


Рис. 5.5. Контурные графики, показывающие (B) 50 % и (C) 90 % истощения электроактивного вещества на дисковом электроде после наложения скачка потенциала при 4 временах $\tau = 0.001, 0.04, 0.2$, и 0.7 на зависимостях броскового тока от времени (A). Заметим, что $\tau = 4tD/r_e^2$, где r_e — радиус диска; абсцисса рисунков (B) и (C) — это относительные r/r_e , а ордината — z/r_e

Отсюда следует, что при коротком промежутке времени отклик точно такой же, как предсказано уравнением Коттрелла для плоской диффузии:

$$I = 4nFc^* Dr_c \left(\frac{\pi}{4t} \right)^{1/2}$$

$$I = \frac{nFA\sqrt{Dc^*}}{\sqrt{\pi t}}, \quad (5.20)$$

где $A = \pi r_c^2$. Отсюда следует, что при этих коротких временах

$$4Dt \ll r_c^2,$$

диффузия к электродной поверхности преимущественно линейная. Это отражает факт, что при этих условиях диффузионный слой представляет очень тонкую зону по поверхности электрода; другими словами толщина диффузионного слоя мала по сравнению с радиусом электрода. При длительном времени спад тока менее быстрый, чем по Коттреллу, $1/\sqrt{t}$, что объясняется вкладом радиальной диффузии к диску. Это подразумевает, что диффузионный слой распространяется за край диска. При длинных временах форма диффузионного слоя приближается к полусферической, как показано на рис. 5.5.

5.3. Микроэлектроды характеризуются большими плотностями тока и быстрыми временами отклика

В предыдущем разделе мы рассматривали спады тока в результате скачка потенциала на сферическом и микродисковом электродах. В обоих случаях при очень коротких временах наблюдается коттрелловский отклик ($I \propto 1/\sqrt{t}$), но при долгом времени ток имеет тенденцию к установлению стационарного состояния. В каждом случае величина потока при стационарных условиях прямо пропорциональна размеру электрода, а именно радиусу сферы или диска. Отсюда вывод, что чем меньше электрод, тем больше плотность тока и быстрее диффузия вещества к (или от) поверхности электрода. Более того, так как бросок тока обычно «балансирует» между коттрелловским и стационарным членами, время для достижения стационарного состояния тем короче, чем меньше электрод.

Факт, что стационарные токи могут быть получены на микродисковом электроде, имеет большое значение для вольтамперометрии на таких электродах. В предыдущей главе было показано, что цикличе-

ские вольтамперограммы на больших плоских электродах, где ступенчатое наложение потенциала приводит к коттрелловскому спаду тока до нуля, характеризуется откликом в виде пика, причем падение есть результат истощения вещества вблизи поверхности электрода, так что ток контролируется диффузией из объема раствора. Наоборот, микроэлектроды показывают вольтамперограмму, в которой ток не падает до нуля, а устанавливается постоянный ток, предсказанный в предыдущем разделе о ступенчатом изменении потенциала. Соответственно, если напряжение, прилагаемое к рабочему электроду, изменяется относительно медленно, то пик тока не наблюдается, что показано схематически на рис. 5.6.

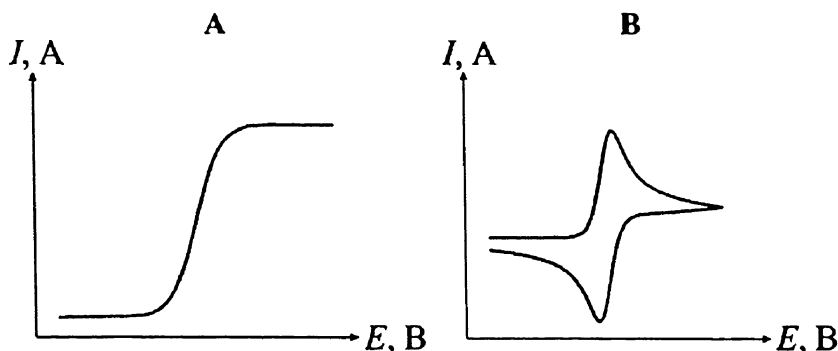


Рис. 5.6. Вольтамперометрия на (А) микроэлектродах и (В) макроэлектродах; медленная скорость изменения потенциала (см. текст)

Мы вернемся к более детальному рассмотрению вольтамперометрии на микроэлектроде позже в этой главе.

5.4. Применение хроноамперометрии со ступенчатым изменением потенциала на микродисковых электродах

Выводы, полученные в разделе 5.2, предоставляют значительные экспериментальные возможности. Конкретно, они позволяют измерять:

- неизвестный коэффициент диффузии, D ;
- неизвестные концентрации, c^* ;
- неизвестное число переносимых электронов, n .

Более того, что наиболее существенно, возможно измерять D , а также c^* или n при условии, что третий параметр известен. Как это возможно?

Спад тока на микродисковом электроде радиуса r_c задается выражением

$$I = 4nFc^*Dr_c f(\tau) , \quad (5.21)$$

где приближения для малого и большого времени для $f(\tau)$ даны выше в уравнениях (5.18) и (5.19). Удобное общее выражение для $f(\tau)$ получено эмпирически Шупом и Цабо [1] и показано, что оно корректно предсказывает токи в любое время с максимальной ошибкой менее 0.6 %, что значительно ниже типичной экспериментальной погрешности.

Выражение Шупа — Цабо:

$$f(\tau) = 0.7854 + 0.8863\tau^{-1/2} + 0.2146 \exp(-0.7823\tau^{-1/2}). \quad (5.22)$$

Из уравнения (5.21) и (5.22) следует, что при коротких временах ток зависит от $D^{1/2}$, в то время как при большом времени ток прямо пропорционален D . Наоборот, ток прямо пропорционален произведению nc^* при всех временах. Отсюда следует, что при условии проведения эксперимента с высокой точностью, становится возможным аппроксимировать измеренный транзистент для получения одновременно оптимального значения (D) и (nc^*). Затем, если n или c^* известны, третий параметр может быть получен. Для иллюстрации дадим несколько примеров, показывающих возможности хроноамперометрии при ступенчатом изменении потенциала.

Первое. Рассмотрим вольтамперометрические измерения в растворе, насыщенном кислородом, в ионной жидкости при комнатной температуре (ИЖКТ: RTIL, room temperature ionic liquid). Последняя представляет жидкость, состоящую целиком из ионов. Табл. 5.1 показывает типичные катионы и анионы, находящиеся вместе в таких жидкостях.

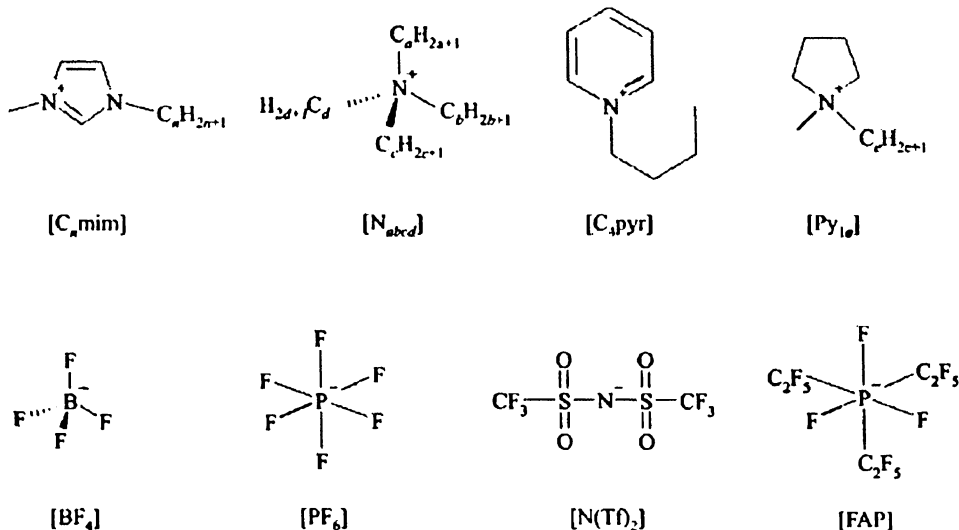
Обычно ни растворимость, ни коэффициент диффузии кислорода неизвестны в таких средах. С другой стороны, восстановление можно рассматривать как одноэлектронный процесс



в котором генерируется супероксидный анион. Соответственно, это задача, в которой n ($= 1$) известно, но неизвестны c^* и D . Однако они могут быть определены из анализа подходящей хроноамперограммы для дискового электрода со ступенчатым изменением потенциала. Рис. 5.7 показывает типичные данные, полученные на золотом микро-

дисковом электроде для насыщенного раствора кислорода в ИЖКТ $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$.

Таблица 5.1. Типичные катионы и анионы, которые образуют ИЖКТ



Также показаны точки, соответствующие наилучшей аппроксимации; очевидно, имеется прекрасное соответствие. Эта подгонка позволяет вывести концентрацию кислорода в насыщенном им образце ионной жидкости, равную 3.9 мМ, а далее позволяет вывести константу K_{H} Генри с помощью уравнения

$$c^* = K_{\text{H}} P_{\text{O}_2},$$

где P_{O_2} — парциальное давление кислорода. Отсюда была получена величина $K_{\text{H}} = 3.9 \text{ мМ атм}^{-1}$. Коэффициент диффузии для O_2 в той же среде оказался равным $8.3 \times 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$.

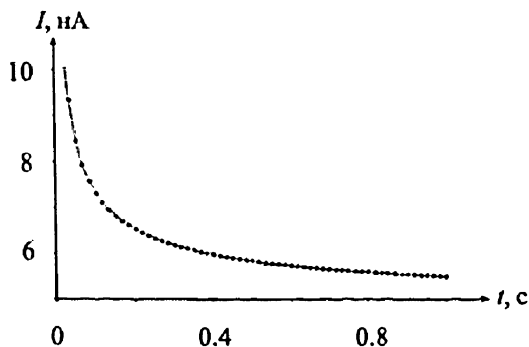


Рис. 5.7. Сравнение экспериментальных (линия) и смоделированных (точки) результатов хроноамперометрии для реакции восстановления кислорода на золотом электроде в $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$. [2]

Второй пример относится к электровосстановлению тиозфира в тетрагидрофуране при -74°C [3], показан на рис. 5.8.

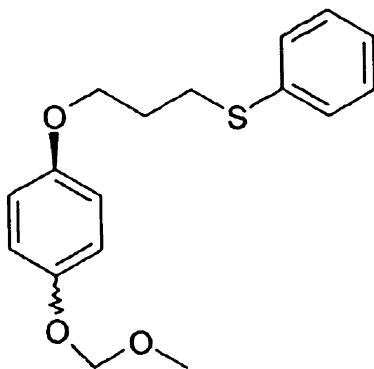
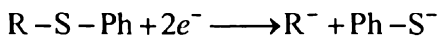


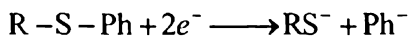
Рис. 5.8. Фениловый тиозфир: [(3-{[транс-4-метоксиметиокси] циклогексил} окси) пропил) тио]бензен, Ph-S-R

В этом случае могут быть использованы растворы известной концентрации, но с неизвестным коэффициентом диффузии. Более того, природа электродной реакции также неизвестна, и ее определение являлось целью исследования. Были предложены несколько возможностей:

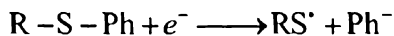
$$n = 2$$



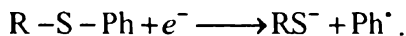
$$n = 2$$



$$n = 1$$



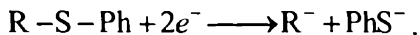
$$n = 1$$



Эксперименты со ступенчатым потенциалом с использованием раствора известной концентрации и платинового микродискового электрода (радиуса 5 мкм) показаны на рис. 5.9.

Также показаны результаты моделирования (подгонки), которые выявили коэффициент диффузии $2.3 \times 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, и, что более важно, $n = 2 (\pm 0.2)$, так что это позволило предложить следующий механизм реакции:

$$n = 2$$



Общий подход использования бросков тока при постоянном потенциале для определения числа электронов, переносимых в вольтамперометрическом процессе, должен быть ясен.

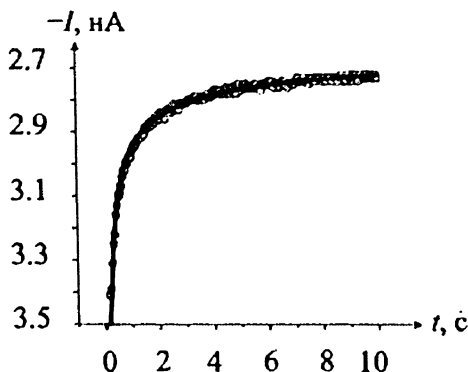
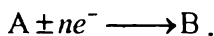


Рис 5.9. Экспериментальная (сплошная линия) и теоретически полученная (кружки) хроноамперометрическая кривая для двухэлектронного восстановления 3 мМ RSPH в ТГФ (0.1 М TBAP) в 5 мкм платиновом микроэлектроде и температуре $-74^\circ\text{C} (\pm 2^\circ\text{C})$. Был установлен потенциал -3.7 В для $(\text{Fc}/\text{Fc}^+\text{PF}_6^-)$ в районе предельного тока волны восстановления. Коэффициент диффузии $D = 2.3 (\pm 0.25) \times 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, а число электронов, переносимых на молекулу, $n = 2$ в ТГФ при -74°C .

5.5. Хроноамперометрия с двухступенчатым скачком потенциала на микродиске. Применение для определения коэффициента диффузии электрогенерированного вещества

Предыдущий раздел показывал, что хроноамперометрия — эффективный способ определения неизвестных коэффициентов диффу-

зии, особенно если интересующее вещество присутствует в неизвестной концентрации или если число электронов в электрохимической реакции сомнительно. Ясно, что если этот метод расширить до двухступенчатого изменения потенциала, то информации можно получить больше. Например, рассмотрим электродную реакцию



В растворе, содержащем только А, очевидно, что если провести запись тока при скачке потенциала от значения, при котором ток равен нулю до потенциала, где электролиз вещества А будет лимитироваться доставкой, то это даст информацию об А, в то время как второй скачок потенциала до значения, где В превращается в А, даст информацию о коэффициенте диффузии вещества В. Рис. 5.10 иллюстрирует зависимость ток–время в процессе эксперимента, в котором предполагается, что

- E_1 соответствует нулевому току,
- E_2 вызывает превращение А в В, лимитируемое массопереносом,
- E_3 вызывает диффузионно-контролируемое превращение В в А.

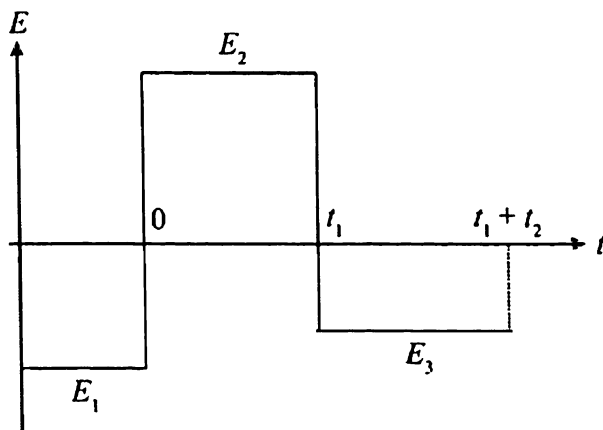


Рис. 5.10. Схема зависимости потенциал–время в хроноамперометрии с двойным скачком потенциала

Математически, для того чтобы предсказать протекающий ток, необходимо решить следующие уравнения, представляющие диффузию к микродисковому электроду и поэтому записанные в цилиндрических координатах, r и z .

$$\frac{\partial [A]}{\partial t} = D_A \left(\frac{\partial^2 [A]}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial [A]}{\partial r} + D \frac{\partial^2 [A]}{\partial z^2} \right) \quad (5.24)$$

$$\frac{\partial [B]}{\partial t} = D_B \left(\frac{\partial^2 [B]}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial [B]}{\partial r} + D \frac{\partial^2 [B]}{\partial z^2} \right), \quad (5.25)$$

где D_A и D_B — коэффициенты диффузии А и В, соответственно. Соответствующие граничные условия:

$$t < 0, \text{ для всех } r, z: \quad [A] = [A]_{\text{раствор}}, \quad [B] = 0$$

$$t_1 > t \geq 0, \quad 0 < r < r_c, \quad z = 0: \quad [A] = 0, \quad D_A \frac{\partial [A]}{\partial z} = -D_B \frac{\partial [B]}{\partial z}$$

$$t \geq t_1, \quad 0 < r < r_c, \quad z = 0: \quad [B] = 0, \quad D_A \frac{\partial [A]}{\partial z} = -D_B \frac{\partial [B]}{\partial z},$$

где t_1 определено на рис. 5.10. Поток, равный нулю, полагают на поверхности изолирующего материала, окружающего диск и на оси симметрии.

$$r > r_c, \quad z = 0: \quad \frac{\partial [A]}{\partial z} = \frac{\partial [B]}{\partial z} = 0$$

$$r = 0, \quad z \geq 0: \quad \frac{\partial [A]}{\partial r} = \frac{\partial [B]}{\partial r} = 0$$

и на значительном расстоянии от электрода все время сохраняется объемная концентрация.

$$\text{При всех } t, \quad r \rightarrow \infty, \quad z \rightarrow \infty: \quad [A] \rightarrow [A]_{\text{раствор}}, \quad [B] \rightarrow 0.$$

Решение этой задачи требует численного моделирования, что было выполнено Клименко и др. [4], которые составили табличные данные, позволяющие анализировать экспериментальные транзисты, не прибегая к дальнейшему моделированию. Этот метод дает чувствительный способ одновременного измерения D_A и D_B , что очевидно из следующих примеров.

Сначала рассмотрим электродный процесс

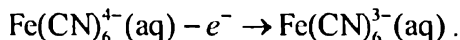


Рис. 5.11 показывает сравнение между наблюдаемым и расчетным броском тока при ступенчатом изменении потенциала для этой системы, изученной в 0.1 М водном растворе KCl на платиновом дисковом электроде диаметром 100 мкм. Видно блестящее совпадение теории и

эксперимента [4]. Это позволило рассчитать коэффициент диффузии $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ равный $6.58 (\pm 0.37) \times 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ и для $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ составил $7.51 (\pm 0.99) \times 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ при 25°C . В этом случае оба вещества устойчивы, так что можно было измерить оба коэффициента диффузии и другими методами. Из прекрасного согласия опыта с расчетом видно, что этот метод особенно эффективен в отношении точности расчета.

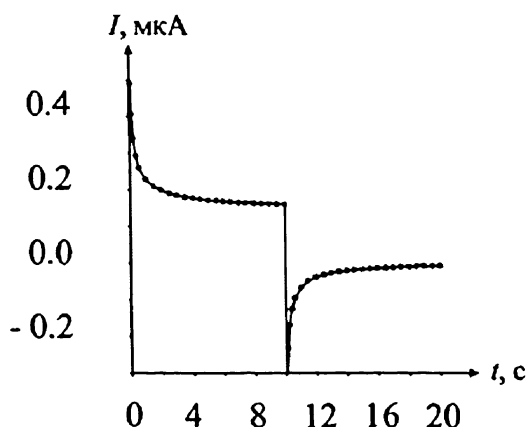
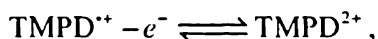
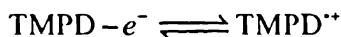


Рис. 5.11. Сравнение данных наблюдения и расчета броска тока при двойном ступенчатом изменении потенциала для системы $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ в водном растворе 0.1 М KCl на платиновом дисковом электроде диаметром 100 мкм

Второй пример касается следующих электродных процессов в неводной среде



где TMPD — это N,N, N', N'-тетраметилфенилендиамин, структура которого показана на рис. 5.12.

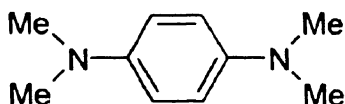


Рис. 5.12. Структура TMPD

Эта молекула была выбрана как проба для сравнительного исследования скорости диффузии в различных ионных жидкостях и в tradi-

ционном апротонном растворителе — ацетонитриле, так как было установлено, что она подвергается двум стадиям I-электронного окисления в этих средах, причем обе стадии окисления происходят при потенциалах, различающихся более чем на ≈ 0.5 В, так что они могли быть изучены без каких-либо проблем от наложения вольтамперометрических волн (см. рис. 5.13). Табл. 5.2 показывает изученные растворители и их вязкости.

Таблица 5.2. Растворители, используемые при изучении диффузии TMPD [6]

Растворитель	Вязкость при 25 °C (мПа с)
MeCN	0.345
[C ₂ mim][NTf ₂]	30.8
[C ₄ pyr][NTf ₂]	72.5
[C ₁₀ mim][NTf ₂]	127.5
[P _{14,666}][NTf ₂]	399.9

Более того, изучая соль $\text{TMPD}^{+\bullet}\text{BF}_4^-$ и используя хроноамперометрию с двойным скачком потенциала, возможно измерить коэффициенты диффузии всех трех веществ TMPD, $\text{TMPD}^{+\bullet}$ и TMPD^{2+} . В этой начальной серии опытов ступеньки были сделаны сначала от потенциала, при котором $\text{TMPD}^{+\bullet}$ не окислялось и не восстанавливалось, до более положительного потенциала, соответствующего окислению $\text{TMPD}^{+\bullet}$ в TMPD^{2+} , лимитируемому массопереносом, а затем назад к начальному потенциалу, что позволяет рассчитать коэффициенты диффузии $\text{TMPD}^{+\bullet}$ и TMPD^{2+} . Вторая ступень двойного скачка использовала взаимное превращение TMPD и $\text{TMPD}^{+\bullet}$, таким образом давая информацию о коэффициентах диффузии этих двух частиц. Рис. 5.13 показывает типичные данные; отличное согласие между моделированием и экспериментов снова очевидно.

Было найдено [5], что коэффициенты диффузии для всех трех частиц — TMPD, $\text{TMPD}^{+\bullet}$ и TMPD^{2+} — подчиняются зависимости от температуры по Аррениусу:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right), \quad (5.26)$$

как обсуждено в главе 3. В некоторых растворителях для всех трех частиц энергии активации диффузии E_a были близки для всех трех типов частиц, так что можно было рассчитать вязкость растворителя

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right). \quad (5.27)$$

Соответствующие данные приведены в табл 5.3.

Эти наблюдения дают, что

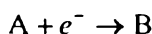
$$D \propto \frac{1}{\eta}. \quad (5.28)$$

В соответствии с соотношением Стокса — Эйнштейна

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}, \quad (5.29)$$

где k_B — константа Больцмана и r — радиус молекулы в предположении, что молекула сферическая. Уравнение Стокса — Эйнштейна выведено в предположении, что закон Стокса для вязкости, выведенный для макроскопической сферы, справедлив для молекул. Это, конечно, приближение.

Эти данные для трех веществ были также использованы, чтобы испытать приближение «равенства коэффициентов диффузии», обычно принимаемом при моделировании вольтамперометрических данных. Это предполагает, что для реакции



хорошей аппроксимацией является $D_A \approx D_B$, если нет больших структурных различий между A и B. Для обычных неводных растворителей, таких как ацетонитрил, диметилформамид или пропиленкарбонат, это обычно хорошее приближение. В случае ацетонитрила как растворителя было найдено, что коэффициент диффузии для $\text{TMPD}^{+\cdot}$ составлял 12 % от такового для TMPD, и подобные результаты были получены для других катион-радикалов и анион-радикалов по сравнению с их нейтральными исходными молекулами. И наоборот, в ИЖКТ коэффициент диффузии разряжающегося катиона составлял приблизительно половину от нейтрального TMPD. Коэффициент диффузии дикатиона был приблизительно 1/3 от исходного TMPD в изученных растворителях.

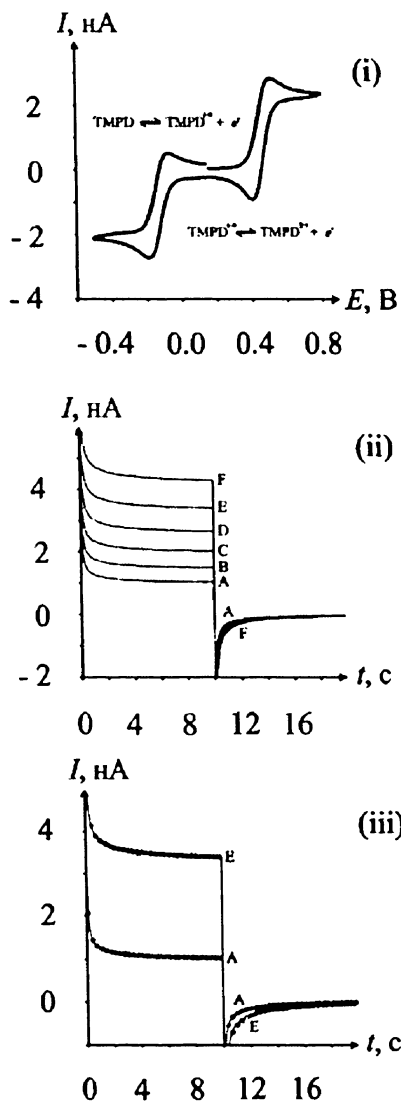


Рис. 5.13. i) Циклическая вольтамперограмма, показывающая окисление 20 мМ $\text{TMPD}^+\text{BF}_4^-$ в $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ на Au дисковом электроде (радиус 5 мкм), скорость развертки 0.2 В с^{-1} . ii) Хроноамперограмма с двойным скачком потенциала, измеренная для той же системы, измеренные для пары $\text{TMPD}^{2+} / \text{TMPD}^{2+}$ при температуре А) 298 К, В) 308 К, С) 318 К, D) 328 К, Е) 338 К и F) 348 К. iii) Сравнение этих экспериментальных транзитентов (сплошная линия) с наилучшим подходящим теоретическим транзитентом (кружки) при температурах А) 298 К и Е) 338

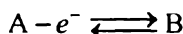
Таблица 5.3. Параметры аррениусовской зависимости вязкости (уравнение 5.27) и коэффициентов диффузии (уравнение 5.26) от температуры (298–348 К) в чистых растворителях для частиц TMPD, ее катион-радикала $\text{TMPD}^{+\bullet}$ и дикатиона TMPD^{2+} . Диффузионные параметры (даны прямым шрифтом) определены из хроноамперограмм при одном скачке потенциала, а приведенные наклонным шрифтом значения были определены из анализа двойного броска потенциала

	Вязкость			Диффузия				
	η_0 , мПа с	TMPD			TMPD ^{•+}			TMPD ²⁺
		$E_{a,\eta}$, кДж моль ⁻¹	D_0 , см ² с ⁻¹	$E_{a,D}$, кДж моль ⁻¹	D_0 , см ² с ⁻¹	$E_{a,D}$, кДж моль ⁻¹	D_0 , см ² с ⁻¹	
[C ₂ mim][NTf ₂]	3.36×10^{-4}	28.5	4.54×10^{-6}	28.3	1.51×10^{-6}	27.0	8.71×10^{-7}	26.9
[C ₄ pyr][NTf ₂]	4.61×10^{-4}	29.6	6.70×10^{-6}	30.5	2.19×10^{-6}	9.2	1.86×10^{-6}	30.0
[C ₁₀ mim][NTf ₂]	1.89×10^{-4}	33.1	8.61×10^{-6}	32.7	5.86×10^{-6}	33.2	[a]	[a]
[P _{1,4,6,6}][NTf ₂]	4.52×10^{-5}	39.5	1.62×10^{-4}	41.8	1.24×10^{-6}	43.2	[a]	[a]

[a] Определения были невозможны из-за мешающих гомогенных процессов

5.6. Вольтамперометрия с циклической или линейной разверткой потенциала на микродисковых электродах

Описание экспериментов с циклической (и линейной) вольтамперометрией с использованием микродискового электрода для простой электродной реакции



требует решения следующих диффузионных уравнений

$$\frac{\partial A}{\partial t} = D_A \left(\frac{\partial^2 A}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial A}{\partial r} + D \frac{\partial^2 A}{\partial z^2} \right) \quad (5.30)$$

$$\frac{\partial B}{\partial t} = D_B \left(\frac{\partial^2 B}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial B}{\partial r} + D \frac{\partial^2 B}{\partial z^2} \right), \quad (5.31)$$

которые решаются при следующих граничных условиях

$$0 < t \leq t_{\text{switch}} : E = E_1 + vt; \quad t_{\text{switch}} < t :$$

$$E = E_1 + vt_{\text{switch}} - v(t - t_{\text{switch}}) = E_1 + 2vt_{\text{switch}} - vt$$

При всех t , $z = 0$, $0 < r < r_c$:

$$D_A \frac{\partial A}{\partial z} = -D_B \frac{\partial B}{\partial z} = k_a[A]_0 - k_c[B]_0;$$

$$t \leq 0, \text{ при всех } r, z: \quad [A] = [A]_{\text{раствор}}, \quad [B] = 0;$$

$$z \rightarrow \infty, \text{ при всех } t, r: \quad [A] = [A]_{\text{раствор}}, \quad [B] = 0,$$

где для наиболее общих случаев

$$k_a = k^0 \exp \left(\frac{\beta F}{RT} \{ E - E_r^0(A/B) \} \right), \quad (5.32)$$

$$k_c = k^0 \exp \left(\frac{-\alpha F}{RT} \{ E - E_r^0(A/B) \} \right). \quad (5.33)$$

Первые три граничных условия описывают треугольное изменение потенциала, наложенное на рабочий электрод, которое начинается с E_1 . Затем потенциал смещается в положительную сторону с извест-

ной скоростью v , до времени $t_{\text{разв}}$ после которого направление развертки меняется. Четвертое и пятое граничные условия требуют, чтобы потеря вещества А на поверхности компенсировалась образованием В, а скорость реакции на границе подчинялась кинетике Батлера — Фольмера с константой скорости в обычной форме, задаваемой уравнениями (5.32) и (5.33). Два остальных граничных условия относятся к начальной концентрации и концентрации в объеме раствора.

Рис. 5.14 (А–F) показывает вольтамперограммы для электрохимически необратимого случая с $k^0 = 10^{-5} \text{ см с}^{-1}$ для микродисковых электродов различного размера от 0.1 мкм до 1000 мкм с $D_A = D_B = 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ и $E_r^0(\text{A/B}) = 0 \text{ В}$.

Ток в каждом случае нормализован по отношению к стационарному предельному току, чтобы видеть различные кривые на одном и том же графике. Во всех случаях использована скорость изменения потенциала 1 В с^{-1} . Большие электроды показывают отклик в виде пика, не отличимый от такового для вольтамперометрии на плоском электроде. Наоборот, меньшие электроды показывают почти постоянные токи, и характерный пик пропадает.

Рис. 5.15 показывает, что средняя плотность тока на диске значительно увеличивается, когда радиус диска уменьшается.

Таблица 5.4. Характеристики циклической вольтамперометрии, связанные с линейной и сферической диффузией

Свойство	Доминирующая форма массопереноса	
	Линейная диффузия	Радиальная диффузия
δ от r_c	$\delta \ll r_c$	$\delta \gg r_c$
Тип сигнала	четкий пик $\rightarrow I_p$	предельный ток $\rightarrow I_{\text{lim}}$
Зависит от скорости сканирования?	Да	Нет
Зависимость тока от факторов	$I_p \propto v^{0.5}; I_p \propto D^{0.5}; I_p \propto A$	$I_{\text{lim}} \propto r_c; I_{\text{lim}} \propto D$

Рис. 5.16. (А–F) и 5.17 (А–F) показывают аналогичные моделированные вольтамперограммы для быстрой электродной реакции с $k^0 = 1 \text{ см с}^{-1}$. И опять переход от формы пика к волне для циклической

вольтамперограммы на маленьких электродах значительно увеличивает плотность тока на них.

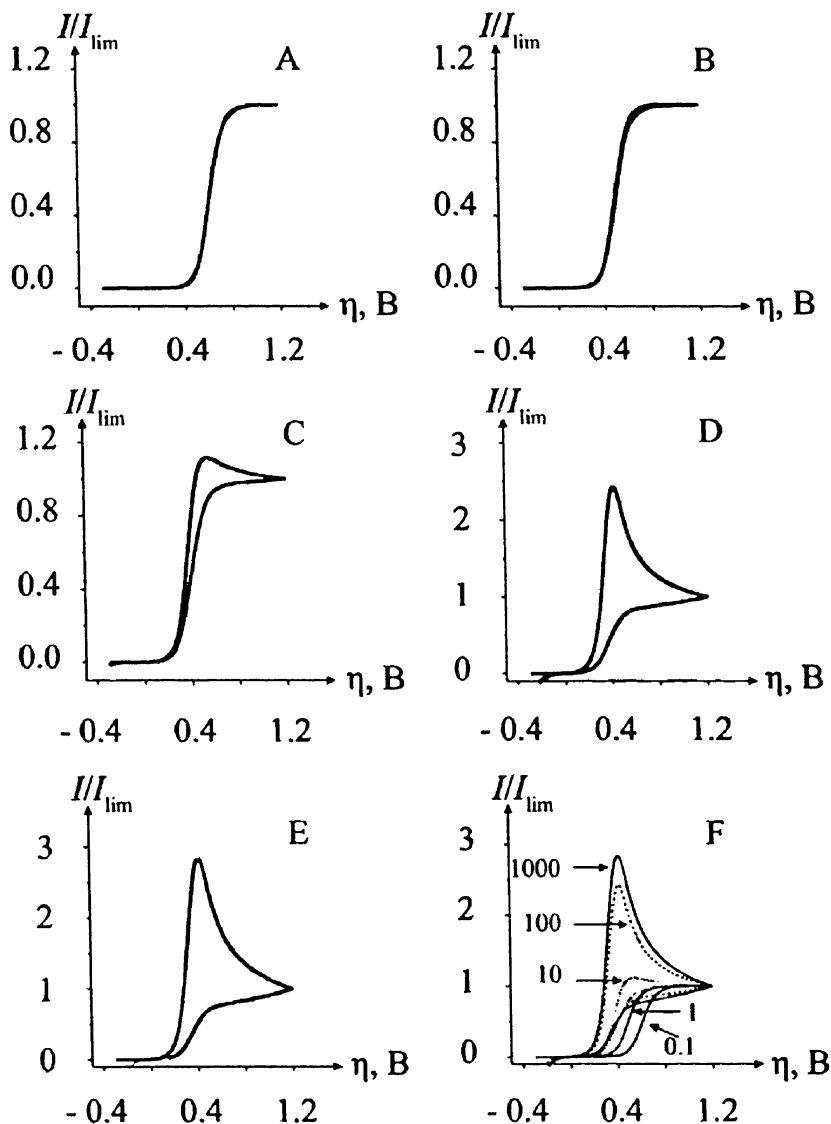


Рис. 5.14. Нормализованные токи в зависимости от перенапряжения для необратимого окисления А до В на микродисковом электроде. $E_t^\circ = 0$ В; $\alpha = 0.5$; $k^\circ = 10^{-6}$ см с^{-1} ; $\nu = 1$ В с^{-1} ; $[A]_0 = 1$ мМ, $D = 10^{-5}$ см² с^{-1} . Графики от А до Е показывают отклики на электродах размером 0.1, 1.0, 10, 100 и 1000 мкм. График F показывает наложение всех пяти графиков

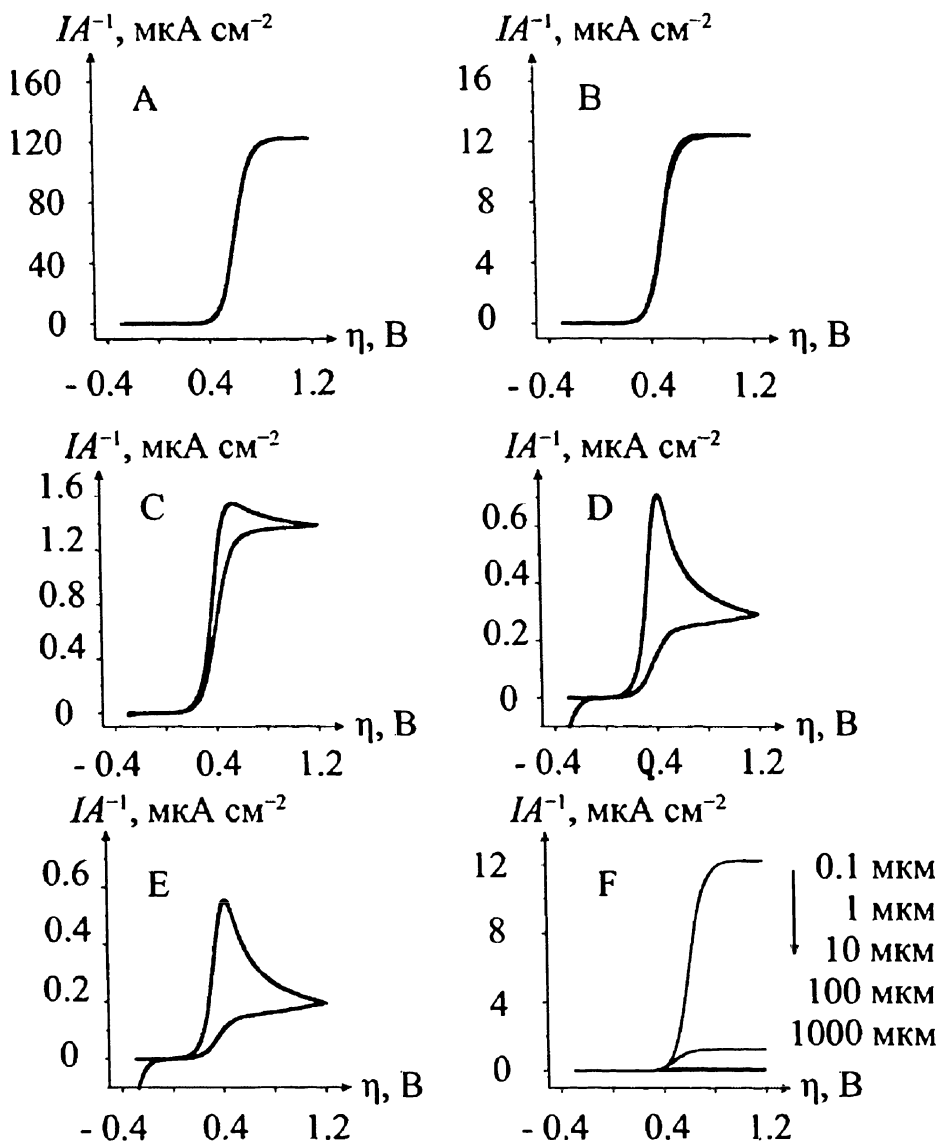


Рис. 5.15. Плотности тока (IA^{-1}) от перенапряжения ($\eta = E - E_f^\circ$) для необратимого окисления А до В на микродисковом электроде. $E_f^\circ = 0 \text{ В}$; $\alpha = 0.5$; $k^\circ = 10^{-5} \text{ см с}^{-1}$; $\nu = 1 \text{ В с}^{-1}$; $[A]_0 = 1 \text{ мМ}$, $D = 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Графики от А до Е показывают отклики на электродах размером 0.1, 1.0, 10, 100 и 1000 мкм. График F показывает наложение всех пяти графиков

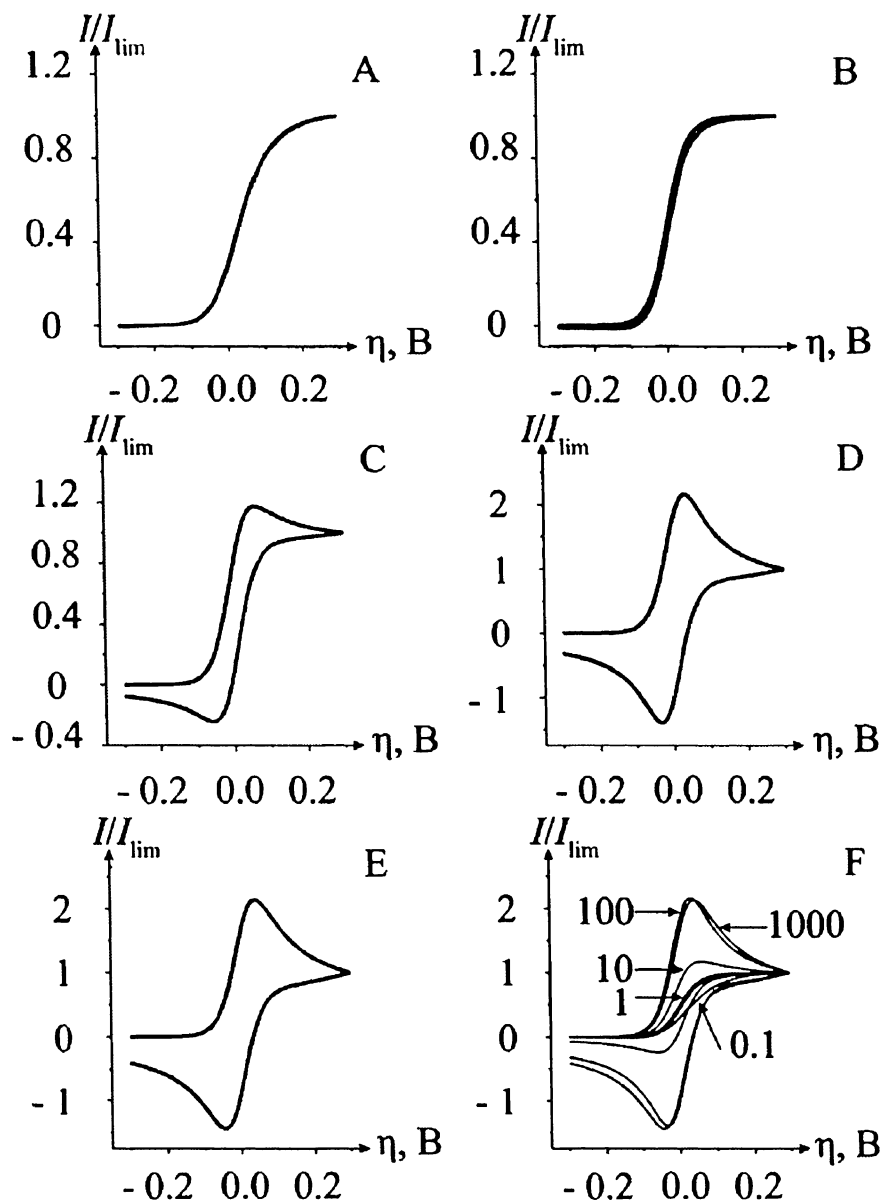


Рис. 5.16. Нормализованные токи в зависимости от перенапряжения для обратимого окисления А до В на микродисковом электроде. $E_r^\circ = 0$ В; $\alpha = 0.5$; $k^\circ = 1$ см s^{-1} ; $\nu = 1$ В s^{-1} ; $[A]_0 = 1$ мМ, $D = 10^{-5}$ см 2 s^{-1} . Графики от А до Е показывают отклики на электродах размером 0.1, 1.0, 10, 100 и 1000 мкм. График F показывает наложение всех пяти графиков

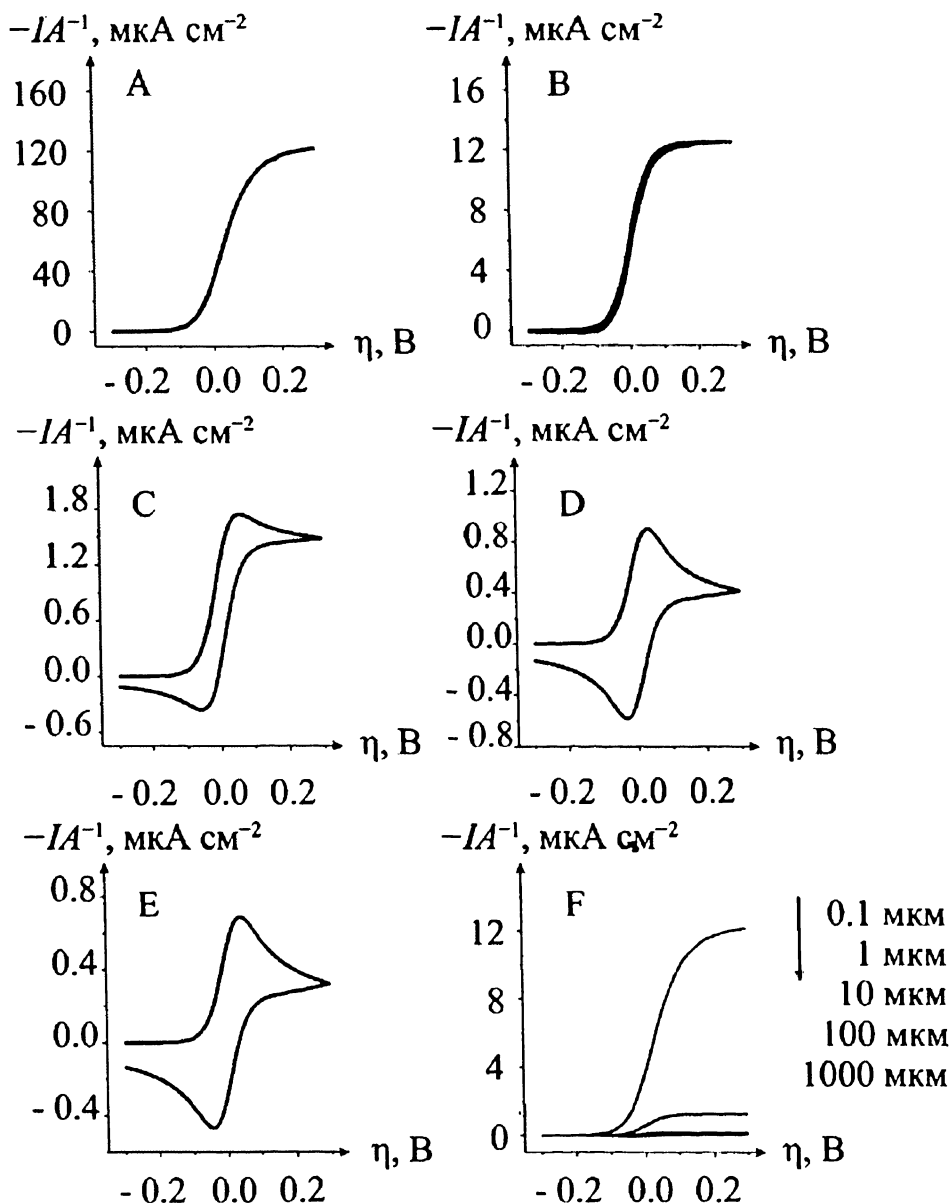


Рис. 5.17. Плотности тока (IA^{-1}) от перенапряжения ($\eta = E - E_r^\circ$) для обратимого окисления А до В на микродисковом электроде. $E_r^\circ = 0$ В; $\alpha = 0.5$; $k^\circ = 1$ см с^{-1} ; $\nu = 1$ В с^{-1} ; $[A]_0 = 1$ мМ, $D = 10^{-5}$ см² с^{-1} . Графики от А до Е показывают отклики на электродах размером 0.1, 1.0, 10, 100 и 1000 мкм. График F показывает наложение всех пяти графиков

Отклик на циклической вольтамперограмме в виде пика характерен для линейной диффузии, то есть когда он наблюдается, диффузионный слой почти плоский по форме. Для стационарного тока характерна расходящаяся диффузия и почти полусферическая форма диффузионного слоя, см рис. 5.18 — диффузионный слой при различных типах вольтамперограмм.

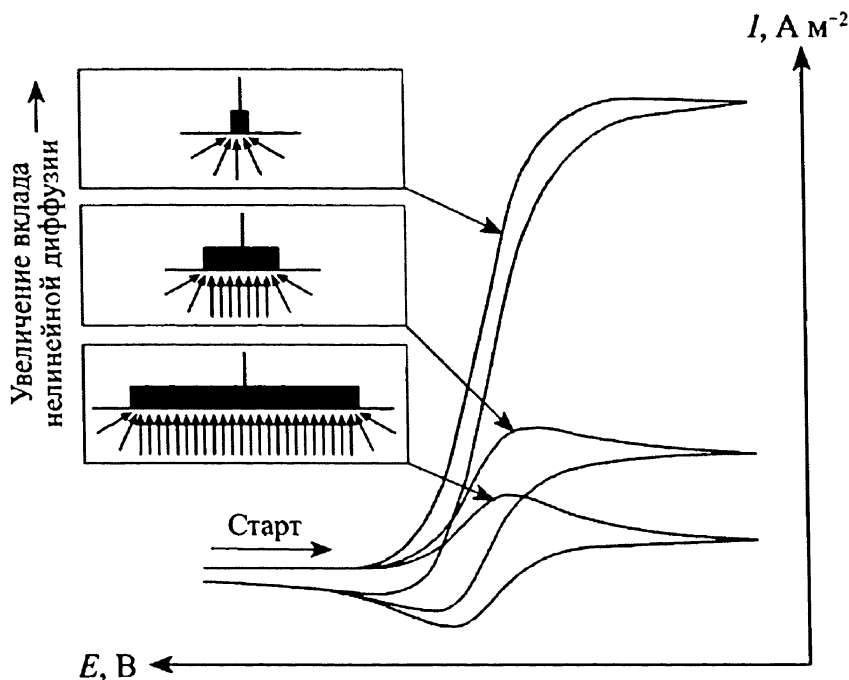


Рис. 5.18. Схематическая диаграмма, показывающая соотношение между размером электрода и толщиной диффузионного слоя, а также вклад конвекгентной (сферической) диффузии, влияющих на вид вольтамперограмм (IA^{-1} от E)

Отсюда следует, что если время для достижения стационарного состояния ($\approx r_c^2 / D$) мало по сравнению с временем развертки потенциала ($\approx RT / Fv$), тогда можно увидеть достижение стационарного состояния при соотношении:

$$\frac{r_c^2}{D} \ll \frac{RT}{Fv} . \quad (5.34)$$

Поэтому можно воспользоваться параметром

$$p = \sqrt{Fr_c^2 v / RTD} \quad (5.35)$$

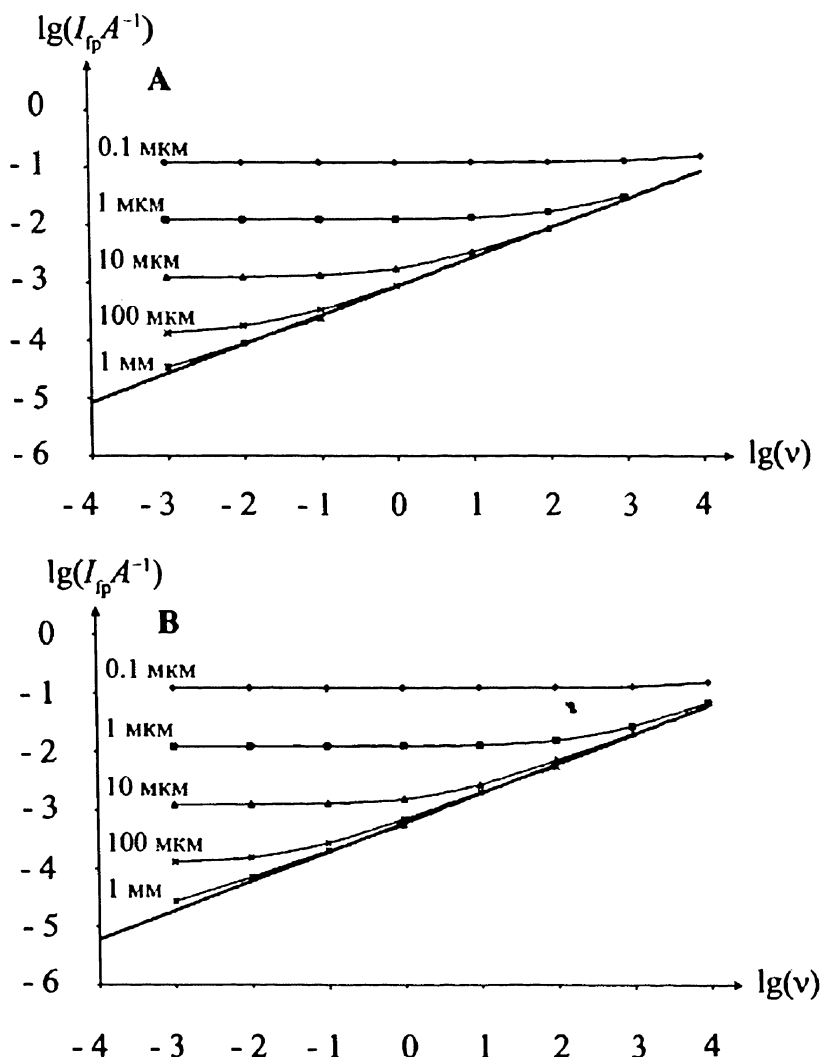


Рис. 5.19. Плотность тока от скорости развертки потенциала (А) для обратимого и (В) необратимого окисления А до В. Параметры для (А): $E_r^\circ = 0$ В; $\alpha = \beta = 0.5$; $k^\circ = 1$ см s^{-1} ; $[A]_0 = 1$ мМ; $D_A = D_B = 10^{-5}$ см 2 s^{-1} . Параметры одинаковы для (В) и для (А), за исключением $k^\circ = 10^{-5}$ см s^{-1} . Сплошная линия показывает ожидаемое поведение плоского макроэлектрода

Так что, если $p \ll 1$, то устанавливается стационарное состояние, тогда как $p \gg 1$ задает параметры для циклической вольтамперометрии. Для электрохимически обратимого предела тока пика можно записать эмпирическое выражение

$$I_p = 4Fr_c[A]_{\text{раствор}} [0.34e^{-0.66p} + 0.66 - 0.13e^{-11/p} + 0.351p] . \quad (5.36)$$

Предельные случаи, как легко видеть, будут:

$$p \rightarrow 0: \quad I_p \rightarrow 4Fr_c[A]_{\text{раствор}} \quad (5.37)$$

$$p \rightarrow \infty: \quad I_p \rightarrow 1.4Fr_c[A]_{\text{раствор}} p . \quad (5.38)$$

Пределом тока в случае $p \rightarrow 0$ является ожидаемый постоянный ток, в то время как выражение для I_p при $p \rightarrow \infty$ соответствует ожидаемому току в виде пика, как на большом плоском электроде. Рис. 5.19(А) показывает этот переход графически. Та же зависимость для (В) показывает поведение в условиях необратимого процесса. Табл. 5.4. суммирует поведение в этих двух предельных случаях.

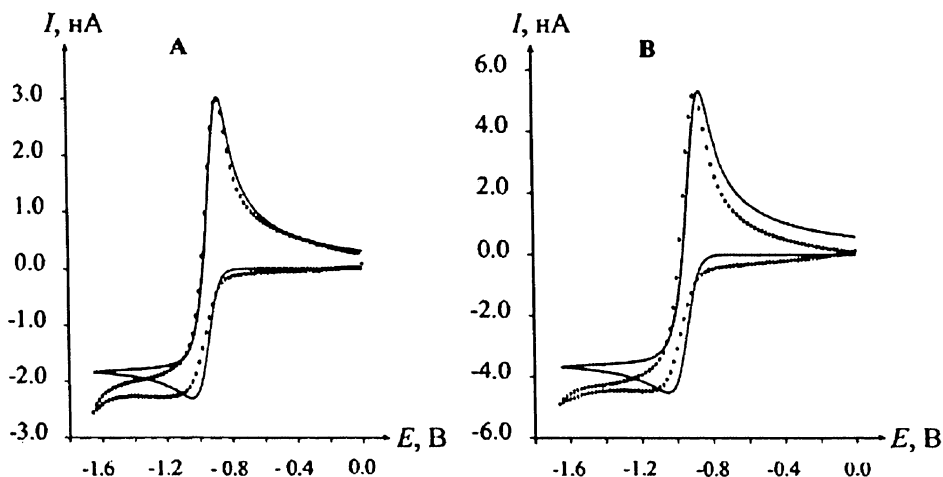
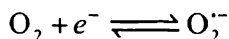


Рис. 5.20. Сравнение экспериментальных и расчетных вольтамперограмм (развертка 1 В с^{-1}) для восстановления кислорода в $[N_{6222}][N(Tf)_2]$ в (А) 50 % O_2 и 50 % N_2 и (В) 90 % O_2 и 10 % N_2 в газовых смесях. Точки представляют экспериментальные данные, а сплошная линия — расчетные данные [6]

Мы отмечали выше, что переход от стационарного состояния к типу «циклической» вольтамперограммы на микродисковом электроде зависит от скорости диффузии относительно скорости изменения

потенциала. Это можно проиллюстрировать реакцией электровосстановления кислорода



в ИЖКТ $[\text{N}_{6222}][\text{N}(\text{Tf})_2]$, где эти две частицы имеют заметно различные коэффициенты диффузии

$$D(\text{O}_2) = 1.48 \times 10^{-10} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$$

$$D(\text{O}_2^{\cdot -}) = 4.66 \times 10^{-12} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}.$$

Это приводит к любопытному поведению кислорода на микродиске, показанному на рис. 5.20, где для скорости 1 В с^{-1} видны оба поведения — стационарное и переходное. При прямой развертке, соответствующей восстановлению быстродвигающегося O_2 (нижняя волна), видна почти стационарная зависимость ток — потенциал. На обратной развертке, соответствующей ре-окислению гораздо медленнеедвигающегося $\text{O}_2^{\cdot -}$ явно виден пик тока!

Рис. 5.21 показывает концентрационный профиль для двух частиц в разные моменты на вольтамперограмме. Ясно, что стационарный диффузионный профиль O_2 устанавливается при прямой развертке, но не в случае обратной. Заметим, что медленность диффузии $\text{O}_2^{\cdot -}$ приводит к большому накоплению этого вещества вблизи электрода; причем концентрация в несколько раз превышает объемную концентрацию кислорода O_2 .

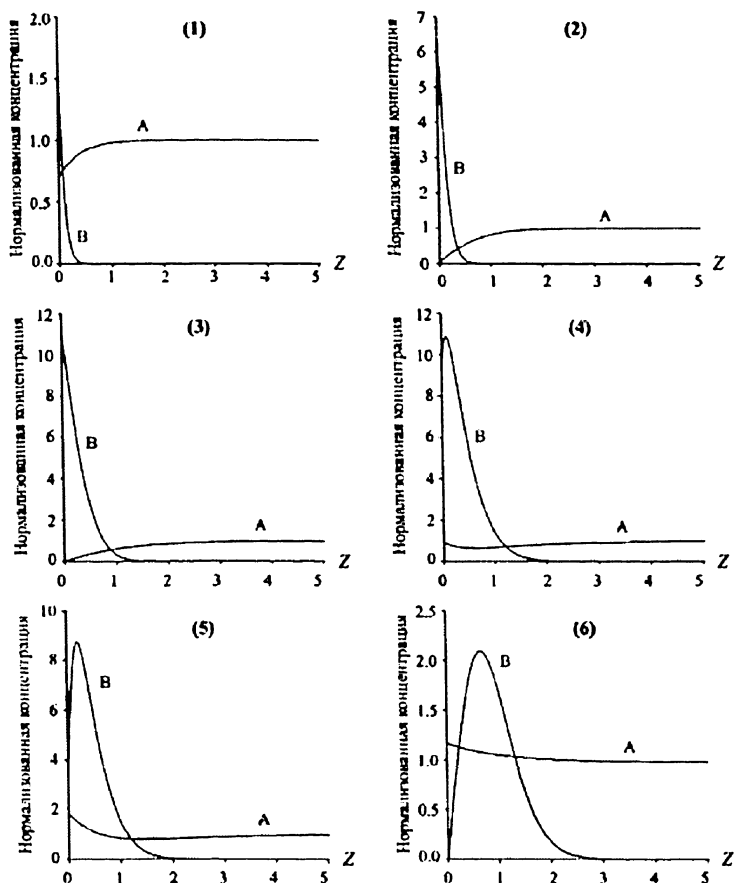
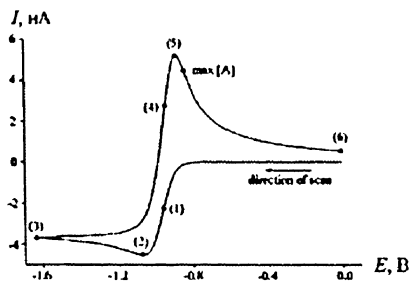


Рис. 5.21. Моделированные циклические вольтамперограммы для скорости 1 В с^{-1} с отмеченными особыми точками. Показано также распределение концентрации, соответствующее этим точкам. Точка, помеченная как макс [A], соответствует максимальной поверхностной концентрации кислорода O_2 . Заметим, что O_2 — кислород, В — супероксид. Также $Z = z/r_c$, и концентрация нормализована к объемной концентрации А [6]

5.7. Стационарная вольтамперометрия на микродисковом электроде

Если вольтамперограммы на микродисковых электродах записать при достаточно низких скоростях изменения потенциала, чтобы достоверно получить стационарное поведение (предельный ток), то можно получить информацию о кинетике электродного процесса. Для этого микродиск должен быть достаточно мал, чтобы было видно электрохимически необратимое или квазиобратимое поведение (процесс). Для этого требуется, чтобы коэффициент массопереноса был больше по сравнению с k° :

$$m_T \approx \frac{D}{r_c} \gg k^\circ. \quad (5.39)$$

Микродиски размером в несколько микрон обычно доступны для большинства лабораторий, так что при $r_c \approx 10^{-4}$ см и типичном коэффициенте диффузии $\approx 10^{-5}$ см²с⁻¹ получается, что этим путем могут быть измерены достаточно быстрые константы скорости, хотя не самые быстрые (см. главу 2).

Форма вольтамперных волн, когда коэффициенты диффузии окисленной и восстановленной форм равны и когда только одно вещество присутствует в растворе, было подытожено Аоки [7], на основании работы Олдхама и Зоски [8] посредством приближенного уравнения:

$$\frac{I}{I_{\text{lim}}} (1 + \exp(\pm \zeta)) = \frac{\lambda}{\left\{ \lambda + \frac{2\lambda + 1}{\lambda + 3\pi} \right\}}, \quad (5.40)$$

где

$$\lambda = \frac{k^\circ r_c}{D} \{ e^{-\alpha \zeta} + e^{\beta \zeta} \} \quad (5.41)$$

и

$$\zeta = \frac{F}{RT} (E - E_r^\circ). \quad (5.42)$$

Термин I_{ss} — это стационарный предельный ток, α и β — коэффициенты переноса. Заметим, что когда k° становится большим, $\lambda \rightarrow \infty$ и получается форма вольтамперометрической волны:

$$\frac{I}{I_{\text{lim}}} = \frac{1}{1 + \exp(\pm \zeta)}, \quad (5.43)$$

где «+» соответствует восстановлению, а «-» — окислению. Уравнение (5.43) применяется к любой электрохимически обратимой вольтамперограмме, измеренной при стационарных условиях диффузии.

Широко используемый метод для получения кинетических данных был разработан Миркиным и Бардом [9]. Они предложили простой путь определения величин k^0 , α и E_f^0 из экспериментальных параметров $\Delta E_{1/4}$ и $\Delta E_{3/4}$, измеренных непосредственно из квазиобратимых вольтамперограмм, как показано на рис. 5.22.

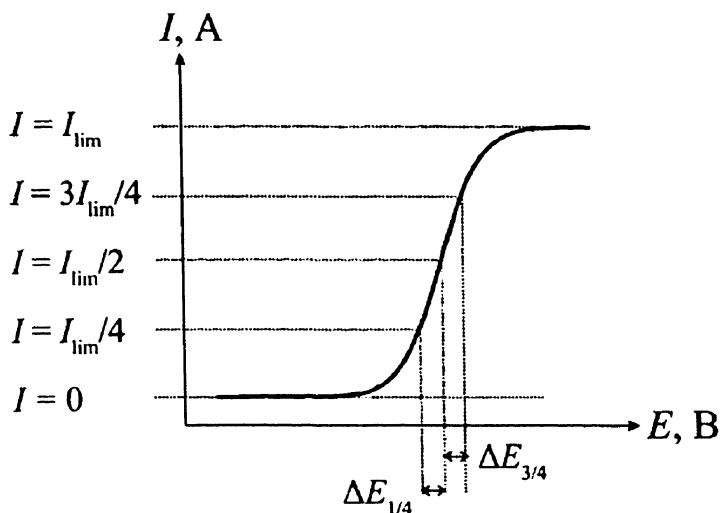


Рис. 5.22. Схема, объясняющая, как измерить величины $\Delta E_{1/4}$ и $\Delta E_{3/4}$ из стационарных вольтамперограмм

Имеется два типа таблиц, составленных Миркиным и Бардом, один применим к равнодоступным электродам, таким, как вращающийся дисковый электрод (см. главу 8), а другой — к неравнодоступным микродисковым электродам. Требуемые кинетические данные могут быть получены прямо из этих таблиц путем подстановки величин $\Delta E_{1/4}$ и $\Delta E_{3/4}$. Если величина этих параметров не совпадает с табличными, то применяется интерполяционный метод, приведенный в статье.

Самым большим преимуществом этого метода является легкость его применения. Требуется только одна вольтамперограмма, чтобы получить требуемые кинетические данные, без сложных графического или численного анализа. Однако для повышения точности можно снять несколько вольтамперограмм и усредненные результаты. Когда вольт-

амперограммы записаны при стационарных условиях, четвертичные потенциалы могут быть определены с высокой степенью точности без ошибок, которые могут появляться при использовании бросковых токов — тока заряжения и омического падения напряжения. Точность также повышается, так как результаты не зависят от концентрации электроактивного вещества и поверхности электрода. Однако имеется верхний предел для измерения k° этим методом около 0.05 см с^{-1} , который задается необходимостью получить диффузионно лимитируемую кинетику к микродисковым электродам микронного размера.

5.8. Сравнение микроэлектродов и макроэлектродов

По одному из определений микроэлектрод — это электрод, имеющий характеристические размеры порядка микрометров (см. рис. 5.23)

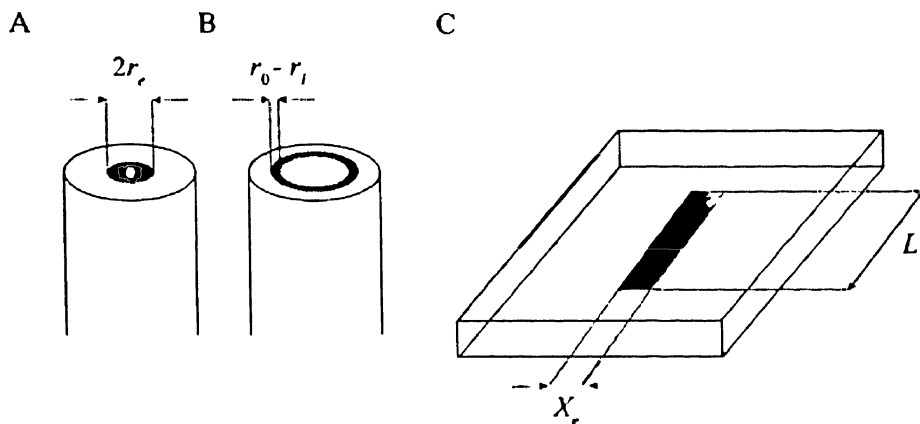


Рис. 5.23. Обычно используемая геометрия микроэлектродов: (А) микродиск, (В) микрокруг, (С) микрополоса. В каждом случае указан характеристический размер

Электроды меньшего размера также могут быть включены в эту категорию или могут быть называны «нанозлектроды» или *нано*ды. Макроэлектрод — это любой электрод, больше, чем микроэлектрод, обычно имеющий характеристический размер в шкале миллиметров или сантиметров.

По своему поведению микроэлектроды имеют несколько принципиальных отличий от макроэлектродов. Эти основные отличия дают

преимущество от использования микроэлектродов в измерениях быстрых электрохимических процессов.

- Нелинейная диффузия. Как указано ранее в этой главе, микроэлектроды позволяют развить большую скорость массопереноса, чем макроэлектроды, облегчая измерение кинетики более быстрых гетерогенных (k^0 , см. предыдущий раздел) и гомогенных процессов (см. главу 7).
- Уменьшенная емкость. Емкость двойного слоя прямо пропорциональна площади электрода. Таким образом, уменьшая площадь поверхности, уменьшают емкость C , системы. Заметим, что временная константа электрохимической ячейки дается произведением $R_s C$, где R_s — сопротивление раствора. Следовательно, когда потенциал, прикладываемый к электроду, изменяется, то ток, который протекает благодаря простому движению ионов, содержащихся в фоновом электролите, падает во временной шкале RC . Так что для любого электрода имеется верхний предел по скорости изменения потенциала, которая может быть успешно применена, соответствуя точке при которой ток заряжения перекрывает интересующий фарадеевский процесс. Заметим, что по определению емкость

$$C = q / E ,$$

где q — заряд и E — напряжение. Теперь

$$I_{cc} = C v ,$$

если емкость постоянна. Соответственно, ток заряжения

I_{cc} прямо пропорционален скорости изменения потенциала v . Так как предельный фарадеевский ток линейной диффузии пропорционален $v^{1/2}$, то

$$I_F \propto v^{1/2} ,$$

из этого следует что

$$\frac{I_{cc}}{I_F} \propto v^{1/2}$$

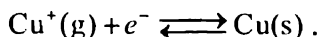
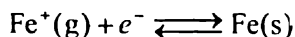
и при достаточно больших скоростях изменения емкости токи маскируют интересующий фарадеевский ток.

- Уменьшенное омическое падение напряжения (см. главу 2). Омическое падение напряжения пропорционально общему протекающему току. Электроды с меньшим размером умень-

шают этот ток. Это имеет некоторое преимущество (глава 2) состоящее в том, что в некоторых условиях можно использовать двухэлектродную ячейку вместо более общепринятой трехэлектродной системы. Это связано с тем, что сдвиг потенциала электрода сравнения (он же работает как вспомогательный) из-за протекающего тока маловероятен при значениях тока порядка наноампер или менее.

В следующем разделе описано применение микроэлектродов, использующее все указанные преимущества для современной циклической вольтамперометрии с особо быстрой разверткой потенциала. Перед этим, однако, мы укажем, что еще одним преимуществом микроэлектрода перед макроэлектродом является то, что они позволяют проводить вольтамперометрические измерения в средах с высоким сопротивлением — в таких органических растворителях, как толуол, бензол и гептан. Рис. 5.24 показывает вольтамперограммы одноэлектронного окисления ферроцена в толуоле и в бензоле.

В каждом случае использовался фоновый электролит перхлорат тетрагексиламмония. Хотя получение вольтамперометрических волн в этих условиях впечатляет, почти всегда было мешающее влияние омического падения напряжения. Наконец, мы заметим, что вольтамперометрия на микроэлектроде была испытана в газовой фазе! [11]. Рис. 5.25 показывает «вольтамперограммы», в которых «ступеньки» приписывают следующим процессам:



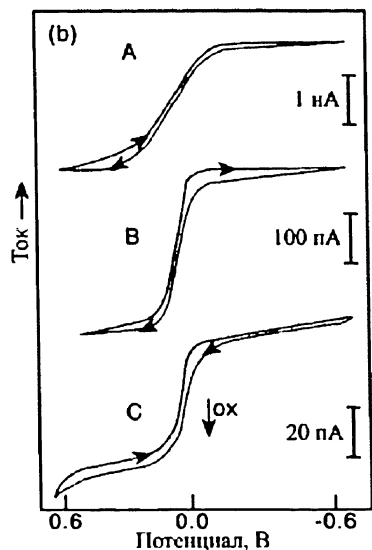
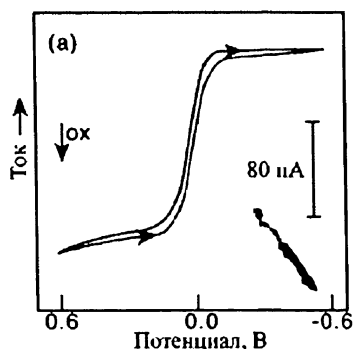


Рис. 5.24. Вольтамперометрия в ароматических углеводородных растворителях с высоким сопротивлением. (А) Окисление 5×10^{-5} М ферроцена при 25°C в толуоле ($0.1 \text{ M Hx}_4\text{NClO}_4$) на платиновом электроде радиуса 5 мкм при скорости развертки 20 mV s^{-1} . (В) Окисление 10^{-3} М (А), 1×10^{-4} М (в) 1.6×10^{-5} М ферроцена в бензоле ($0.1 \text{ M Hx}_4\text{NClO}_4$) при 22°C на платиновом электроде с радиусом 5 мкм и со скоростью сканирования 50 mV s^{-1}

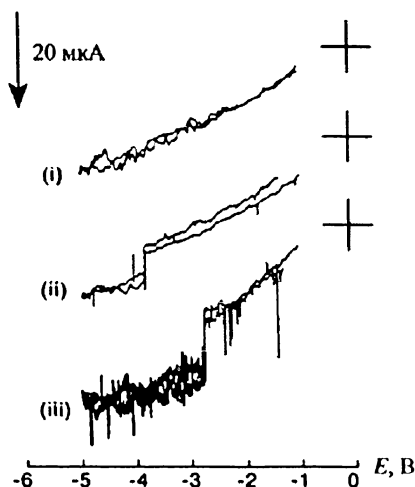


Рис. 5.25. Циклическая вольтамперограмма газовой фазы растворов, испаренных в пламени, между -5 V и -1 V относительно Мо псевдоэлектрода сравнения: (i) деионизованная вода; (ii) 0.05 M раствор сульфата железа в деионизованной воде, (iii) раствор 0.05 M сульфата меди. Данные без сглаживания. Развертка начата с -1 V со скоростью 0.6 V s^{-1}

5.9. Ультрабыстрая циклическая вольтамперометрия: скорости сканирования мегавольт в секунду

В результате пионерских работ в Париже [12,13] было создано оборудование в виде трехэлектродного потенциостата, включающего систему компенсации с помощью обратной связи, чтобы облегчить изучение в наносекундной шкале, что позволило записывать вольтамперограммы без влияния омического падения напряжения при скоростях несколько мегавольт в секунду. Эта область скоростей изменения потенциала соответствует развитию диффузионного слоя, толщина которого составляет только несколько нанометров.

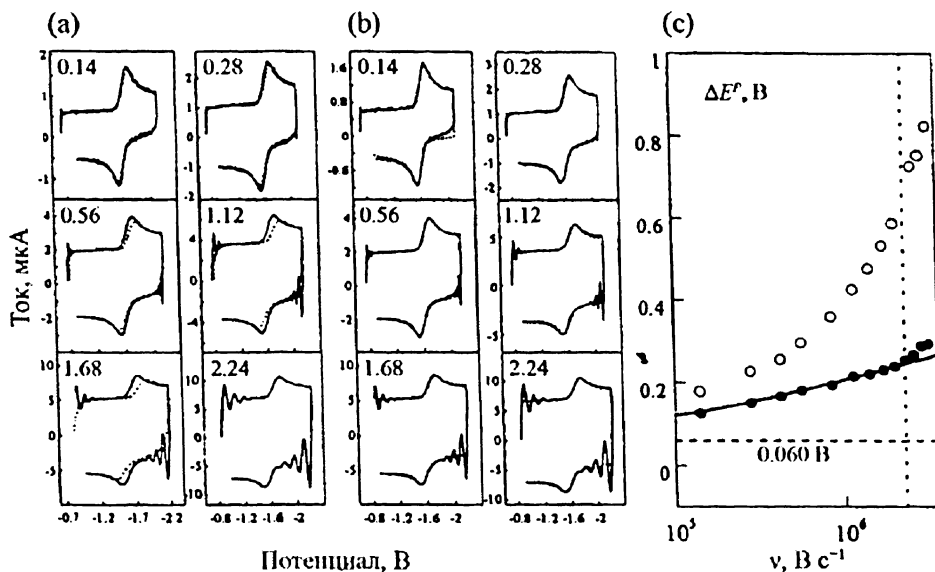
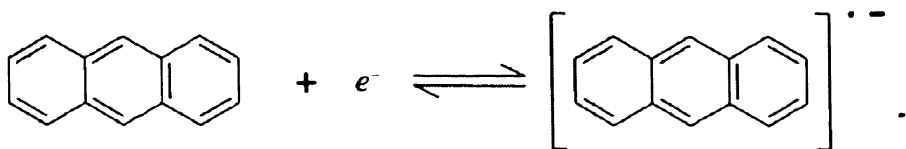


Рис. 5.26. Циклическая вольтамперометрия восстановления антрацена (14.3 мМ) в ацетонитриле (0.9 М NEt_4BF_4) на золотом дисковом (25 мкм) электроде при различных скоростях изменения потенциала: (а) 100 % компенсация (сплошная линия) для сравнения с некомпенсированной вольтамперограммой (пунктир). (б) 100 % компенсация (сплошная линия) в сравнении с моделированной (пунктир) вольтамперограммой. (с) Изменения разницы потенциалов между анодным и катодным пиками как функция скорости изменения потенциала для некомпенсированных вольтамперограмм (кольца) и 100 % компенсации (кружки). Сплошная линия — теоретическое предсказание [12]

Рис. 5.26 показывает данные при скоростях вплоть до и даже более, чем $2 \times 10^6 \text{ В с}^{-1}$ для восстановления антрацена в ацетонитриле, содержащем примерно 1.0 М тетраэтиламмония тетрафторбората в качестве фона:



На циклической вольтамперограмме виден отклик в форме пика, так как очень тонкий слой обеспечивает линейную диффузию. Моделирование разницы пиков с использованием теории, данной в главе 4, позволяет определить очень быстрые константы скорости (k°) порядка 5.1 см с^{-1} и коэффициент переноса (α) 0.45.

5.10. Ультрамалые электроды: работа в области наноразмеров

Один из выводов в предыдущем разделе относительно размеров электрода — «чем меньше, тем лучше»! Мы видели, что уменьшение размеров увеличивает скорость массопереноса, уменьшает падение напряжения IR и уменьшает эффекты заряжения двойного слоя. Хотя электроды микронного размера промышленного изготовления уже доступны, изготовления и использования электродов с характеристическими размерами порядка субмикрометрового и нанометрового диапазонов еще находятся на стадии интенсивных лабораторных работ по изготовлению и исследованию. Эти электроды применяют для изучения кинетики быстрых электродных процессов и других приложений. Уменьшение размера электрода также позволяет проводить измерения в микрообъектах, таких как единичные клетки или живые ткани, что позволяет наносить минимальное физическое повреждение.

Один из популярных и эффективных методов производства «нанодов» описали Макферсон и Унвин [14]. Эти электроды готовят путем травления тонкой платиновой проволоочки, которую электрофоретически покрывают краской, а затем удаляют краску с кончика, обнажая наноразмерный платиновый электрод. Размер электрохимически активной поверхности контролируется числом покрытий, прилагаемых в процессе изоляции. Рис. 5.27 суммирует процесс изготовления электродов с эффективным радиусом в области от 1 мкм до 10 нм.

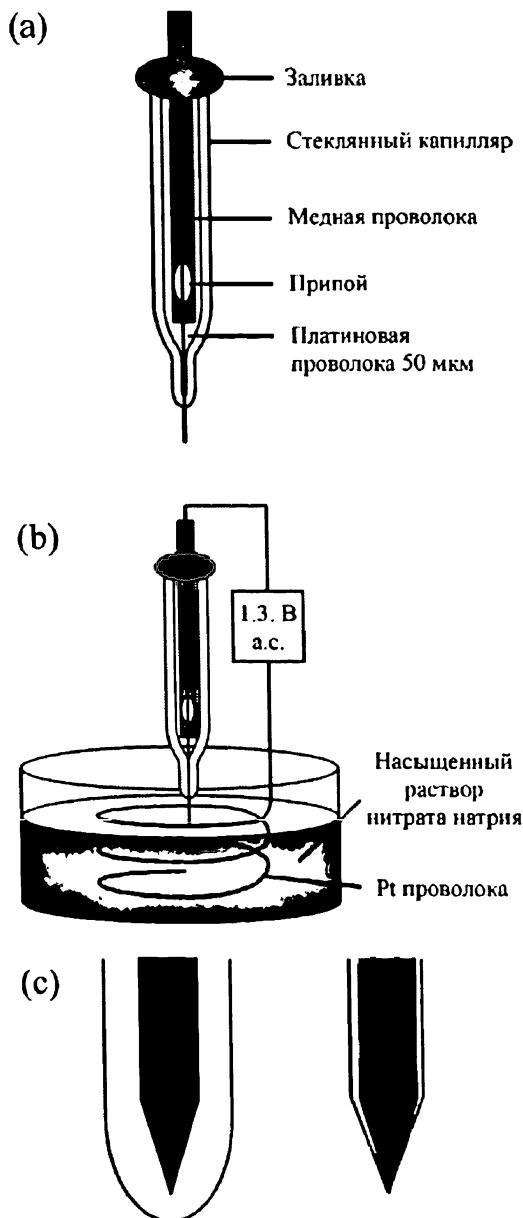


Рис. 5.27. Схема стадий изготовления платиновых ультрамикроэлектродов. (а) Платиновый проволочный электрод (б) Платина травится погружением в насыщенный раствор нитрата натрия и наложением переменного напряжения 1.2 В между проволокой и окружающей ее платиновой спиралью. (с) Электрод изолируется путем электронапыления краски (i), которая удаляется с кончика при сушке (ii), открывая только наноразмерный электрический контакт [14]

Рис. 5.28 показывает изображения этих электродов, а рис. 5.29 иллюстрирует вольтамперограммы окисления ферроцианида $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ на таких электродах. Были опубликованы также другие способы и процедуры для изготовления золотых и углеродных нанодов [15, 16]. Заменим, что альтернативный подход к нановольтамперометрии включает использование массива наночастиц, расположенных достаточно далеко, так чтобы считаться диффузионно независимыми [17]; массивы электродов рассмотрены в следующей главе.

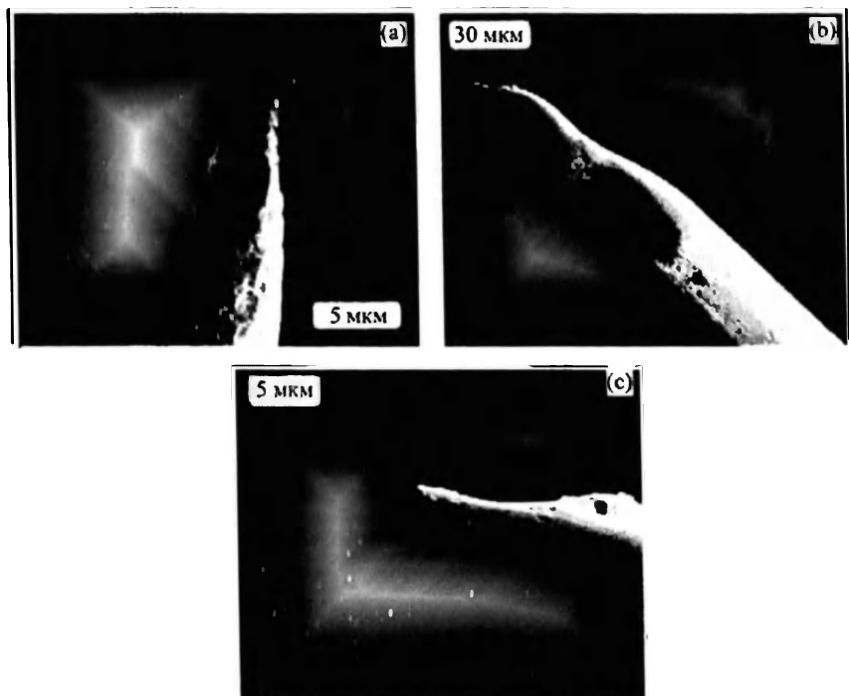


Рис. 5.28. Сканирующая электронная микрофотография травленной проволоки (a) и анодно покрытой платиновой проволоки при низком разрешении (b) и высоком разрешении (c)

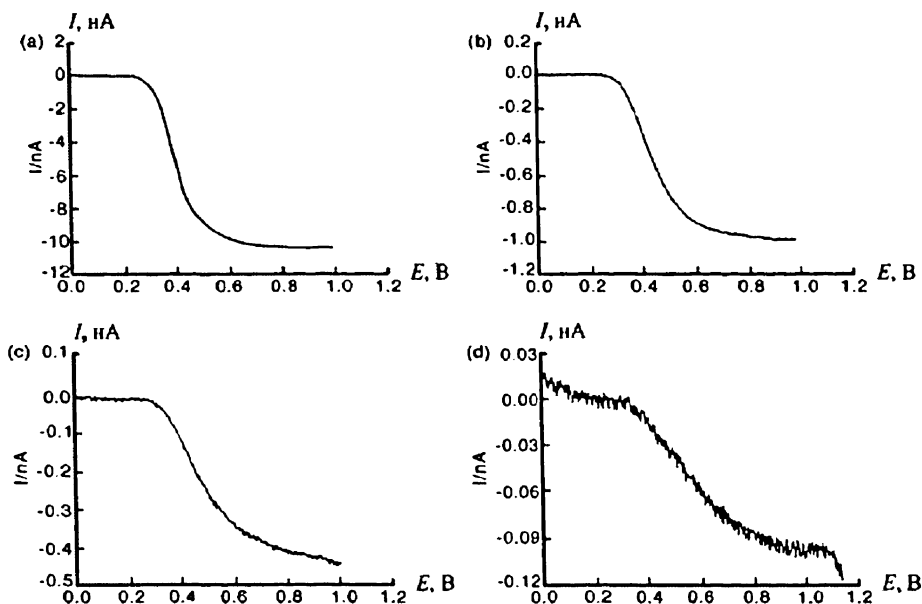


Рис. 5.29. Стационарные вольтамперограммы окисления 0.2 мМ ферроцианида в 0.2 М хлориде калия на электродах радиуса (а) 1.2 мкм, (b) 120 нм, (с) 49 нм, (d) 13 нм. Электрод сравнения — серебряный квазиэлектрод сравнения (Ag quasi-reference electrode, Ag QRE). Скорость изменения потенциала 20 мВ с⁻¹ [14]

Литература

- [1] D. Shoup, A. Szabo, *J. Electroanal. Chem.* 140, (1982), 237
- [2] M.C. Buzzco, DPhil. Thesis, University of Oxford, UK, 2005
- [3] C.A. Paddon, F.L. Bhatti, T.J. Donohoe, R.G. Compton, *J. Electroanal. Chem.*, 589, (2006), 187
- [4] O.V. Klymenko, R.G. Evans, C. Hardacre, I.B. Svir, R.G. Compton, *J. Electroanal. Chem.*, 571, (2004), 211
- [5] R.G. Evans, O.V. Klymenko, P.D. Price, S.G. Davis, C. Hardacre, R.G. Compton, *ChemPhysChem*, 6, (2005), 526
- [6] M.C. Buzzco, O.V. Klymenko, J.D. Wadhawan, C. Hardacre, K.R. Seddon, R.G. Compton, *J. Phys. Chem. A* 107, (2003) 8872
- [7] K. Aoki, *Electroanalysis*, 5, (1993), 627
- [8] K.B. Oldham, C.G. Zoski Oldham, *J. Electroanal. Chem.*, 313, (1991), 17
- [9] M.V. Mirkin, A.J. Bard, *Anal. Chem.* 84, (1992), 2293
- [10] A. M. Bond, T.F. Mann, *Electrochimica Acta*, 32, (1987), 863

- [11] D.J. Caruana, S. P. McCormack, *Electrochem. Commun.*, 2, (2000), 816
- [12] C. Amatore, E. Maisonhaute, G. Simonneau, *Electrochem. Commun.*, 2, (2000), 81
- [13] C. Amatore, E. Maisonhaute, G. Simonneau *J. Electroanal. Chem.*, 486, (2000), 141
- [14] C. J. Slevin, N. J. Gray, J. V. Macpherson, M. A. Webb, P. R. Unwin *Electrochem. Commun.*, 1, (1999), 282
- [15] D-H. Woo, H. Kang, S-M. Park, *Anal. Chem.*, 75, (2003), 6732
- [16] C. Wang, Y. Chen, F. Wang, X. Hu *Electrochimica Acta*, 50, (2005), 5588
- [17] C.M. Welch, R.G. Compton, *Anal. Bioanal. Chem.* 384, (2006), 601

ГЛАВА 6. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ НА ГЕТЕРОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Цель этой главы — дальнейшее развитие концепций, рассмотренных в предыдущих двух главах в отношении электродов, которые могут быть описаны как пространственно гетерогенные. Имеется в виду, что в разных частях поверхности электрода электрохимическая активность различна. В качестве примера рассмотрим

- Частично блокированный электрод
- Микроэлектродные ансамбли
- Электроды, изготовленные из композитных материалов
- Пористые электроды
- Некоторые модифицированные электроды

Моделирование вольтамперометрического отклика на таких поверхностях сложно и интересно из-за разнообразия (вариативности) поверхностей и, часто, случайного распределения зон различной электродной активности. Начнем рассмотрение со случая частично блокированных электродов.

6.1. Частично блокированные электроды

Рис. 6.1 иллюстрирует концепцию частично блокированного электрода. Он показывает макроэлектрод, покрытый инертными частицами материала, отличного по природе от нижележащей электродной поверхности. Когда такой электрод погружен в раствор, то инертные частицы «блокируют» диффузию электроактивных частиц к электродной поверхности. На первый взгляд кажется, что это простая задача, сводящаяся к учету отношения геометрической поверхности, блокированной и открытой частей электрода. Однако мы увидим ниже, что это заключение корректно, только если обе зоны электродов — блокированная и открытая — являются макроразмерными. Если они имеют микроразмеры, то вольтамперометрический отклик гораздо труднее предсказать. Мы используем идеи, развитые в этом разделе позже в этой главе, чтобы описать вольтамперометрический отклик микроэлектродного ансамбля и электродной поверхности, модифицированной электрокатализатором, а также продемонстрируем, как вольтамперо-

метрия может быть использована для измерения частиц на поверхности электрода.

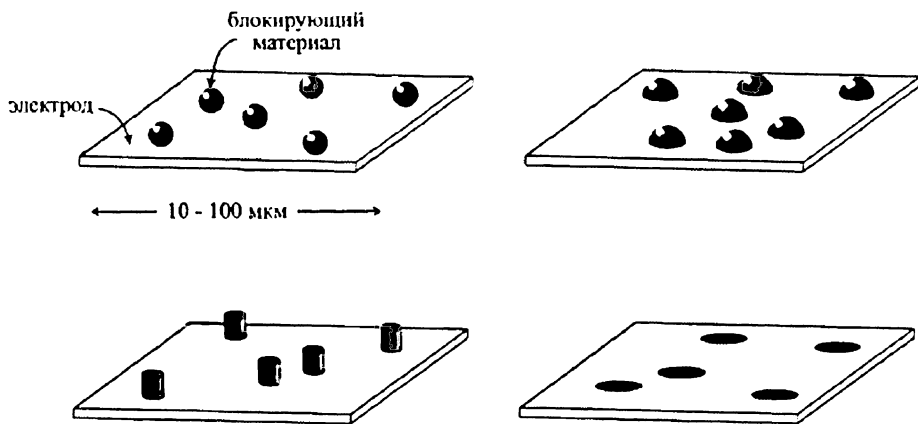
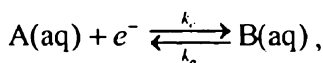


Рис. 6.1. Схематическое представление частично блокированных электродов показано для случая сферических частиц (вверху слева), полусферических (вверху справа), цилиндрических (внизу слева) и плоских дисков (внизу справа) [1]

Сначала рассмотрим частично блокированные электроды, предполагая, что блокирующие элементы — это плоские диски, показанные на рис. 6.1. С точки зрения практической вольтамперометрии мы должны поставить вопрос: «Насколько должен быть электрод свободен от загрязнений, чтобы увидеть «идеальный» вольтамперометрический отклик, предсказанный в главах 3 и 4»? Ответ, к удивлению, таков, что даже значительно загрязненный электрод может дать почти идеальный сигнал! В этом как сила, так и слабость вольтамперометрии.

Рис. 6.2 показывает массив электрохимически неактивных плоских дисков, расположенных на плоском макроэлектроде. Диски располагаются в кубической компоновке. Поставим вопрос: как для простого электродного процесса



влияет число и размер блоков на наблюдаемую циклическую вольтамперограмму? Предположим, что электродный процесс следует модели Батлера — Фольмера (глава 2)

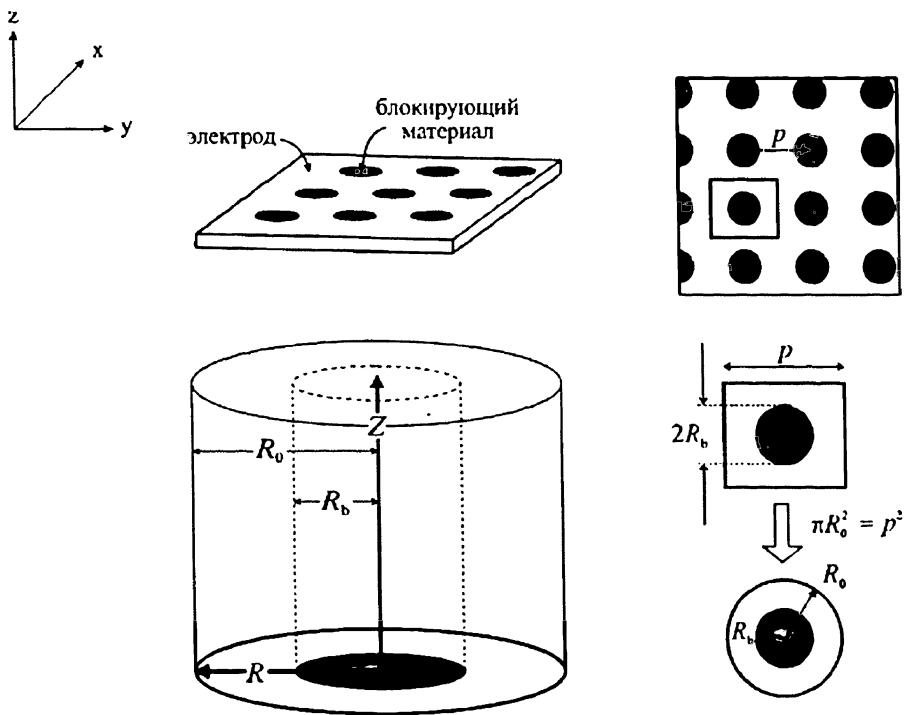


Рис. 6.2. Задача с диффузионными доменами для электрохимически инертных блоков при кубическом распределении в пространстве

$$k_c = k^\circ \exp\left(\frac{-\alpha F}{RT} \eta\right), \quad (6.1)$$

$$k_a = k^\circ \exp\left(\frac{\beta F}{RT} \eta\right), \quad (6.2)$$

где α и β — коэффициенты переноса, так что $\alpha + \beta = 1$, k° — стандартная электрохимическая константа скорости и η — перенапряжение, где

$$\eta = E - E_r^\circ(A/B), \quad (6.3)$$

E — приложенный рабочий потенциал, $E_r^\circ(A/B)$ — формальный потенциал редокс-пары A/B.

Ожидаемый вольтамперометрический отклик может быть найден из

$$\frac{\partial[A]}{\partial t} = D_A \nabla^2[A] \quad (6.4)$$

и

$$\frac{\partial[B]}{\partial t} = D_B \nabla^2[B], \quad (6.5)$$

где

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2},$$

при граничных условиях (4.1), (4.2), и (4.3) с E , меняющимся в выбранных пределах потенциалов развертки от E_1 до E_2 , как в главе 4. В отличие от задач, решаемых в главе 4, эта задача рассматривается в трех картезианских координатах x, y, z , как показано на рис. 6.2. Это делает затруднительным компьютерное моделирование и, предвидя необходимость последующего обращения к решению случайно распределенных блоков, где расчеты еще значительно усложнятся, мы принимаем приближение диффузионных доменов.

Приближение диффузионных доменов показано на рис. 6.2 для кубической группы блоков. Электродная поверхность сначала разделяется на квадратные ячейки равной поверхности. Далее, заменим каждую квадратную ячейку на круглую, идентичной площади поверхности. Соответственно, если расстояние между центрами прилегающих блоков равно p тогда радиус R_0 кругового домена равен

$$p^2 = \pi R_0^2 \quad (6.6)$$

так что

$$R_0 = 0.564 p. \quad (6.7)$$

Подобным образом для гексагонального набора блоков (см. рис. 6.3), где единичная ячейка — квадрат, если $x = p$, тогда $y = \sqrt{3/2} p^2$, так что

$$\pi R_0^2 = \sqrt{3/2} p^2 \quad (6.8)$$

и, следовательно,

$$R_0 = 0.5258 p. \quad (6.9)$$

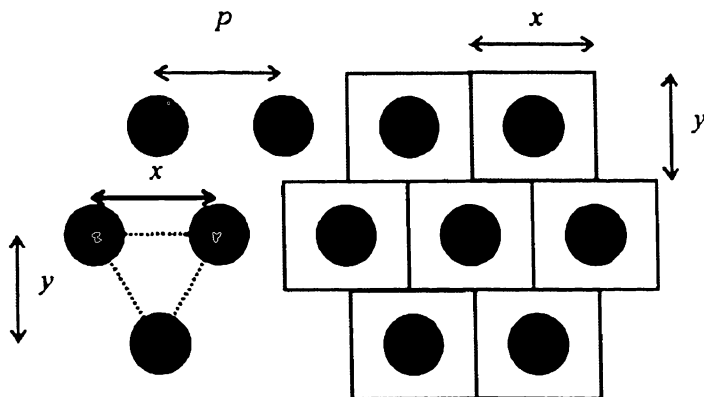


Рис. 6.3. Гексагональная упаковка блоков

С таким приближением диффузионные уравнения (6.4) и (6.5) могут быть решены с цилиндрическими доменами, приведенными на рис. 6.2, принимая Z как направление, нормальное к электродной поверхности, и R как радиальная координата. R_0 — это радиус домена, а R_b — радиус блока.

Таким образом, трехмерная задача уравнений (6.4) и (6.5) упрощается с помощью приближения диффузионных доменов до легко решаемой двумерной задачи в виде уравнений

$$\frac{\partial [A]}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 [A]}{\partial r^2} + \frac{D_A}{r} \frac{\partial [A]}{\partial r} + D_A \frac{\partial^2 [A]}{\partial z^2}, \quad (6.10)$$

$$\frac{\partial [B]}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 [B]}{\partial r^2} + \frac{D_B}{r} \frac{\partial [B]}{\partial r} + D_B \frac{\partial^2 [B]}{\partial z^2}, \quad (6.11)$$

которые решаются при тех же граничных условиях, как выше, но с дополнительным граничным условием, что через стенки цилиндра нет никакого потока вещества:

$$R = R_0, \text{ при всех } Z: \quad D_A \frac{\partial [A]}{\partial r} = D_B \frac{\partial [B]}{\partial r} = 0$$

и еще одним условием, касающимся объемных концентраций:

$$0 < R < R_b, \dots Z \rightarrow \infty: \quad [A] \rightarrow [A]_{\text{раствор}}, \dots [B] \rightarrow 0.$$

Таким образом, каждый цилиндрический домен диффузионно независим от своих соседей, и вольтамперометрический отклик всего макроэлектрода — это просто отклик от одного диффузионного доме-

на, помноженного на число блоков на поверхности, полагая, что их количество так велико, что «краевой эффект» относительно незначителен.

Чтобы понять, как рассчитывать такой диффузионный домен, зададимся в качестве примера вопросом: «Если взять макроэлектрод типичного размера, скажем, 4×4 мм, что произойдет с типичной вольтамперограммой, если половина общей поверхности будет покрыта инертными блоками в форме плоских дисков»? Чтобы ответить на этот вопрос мы предположим, что электрохимический процесс характеризуется следующими параметрами:

$$k^0 = 10^{-2} \text{ см с}^{-1}; \quad \alpha = 0.5,$$

$$D_A = D_B = 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$$

и скорость развертки потенциала равна 0.1 В с^{-1} . Заметим, что 50 % блокирования описывается как

$$\Theta = 0.5 = \frac{\pi R_b^2}{\pi R_0^2} = \left(\frac{R_b}{R_0} \right)^2. \quad (6.12)$$

Но мы понимаем, что степень покрытия может достигаться или малым количеством больших блоков, или большим числом маленьких блоков. Соответственно, рассмотрим результаты для трех различных случаев:

- А. электрод имеет единый макроблок размером $R_0 = 0.18 \text{ см}$, так как $0.5 \times 0.4 \times 0.4 = \pi \times 0.18^2$.
- Б. Электрод покрыт блоками радиусом 50 мкм с расстоянием от центра до центра $p = 200 \text{ мкм}$.
- В. Электрод наполовину покрыт кубически распределенным ансамблем блоков радиусом 1 мкм.

На рис. 6.4 показаны вольтамперограммы трех частично заблокированных электродов, наряду с откликом неблокированного электрода, причем результаты сравнения поразительны. Для случая (А) единичного макродиска ($R_0 = 0.18 \text{ см}$) протекающий ток очень близок к половине тока, наблюдаемого для неблокированного электрода. И наоборот, для случая (В) эффект блокирования половины электроактивной поверхности блоками диаметром радиуса 1 мкм незначителен: пик тока почти такой, как на неблокированном электроде! Случай (Б) с размером блоков 50 мкм является промежуточным между двумя предельными вариантами — неблокированным и геометрически заблокированным электродом. Чтобы понять столь различное поведение, можно

рассмотреть концентрационный профиль вещества А (рис. 6.5), соответствующий току пика на вольтамперограмме.

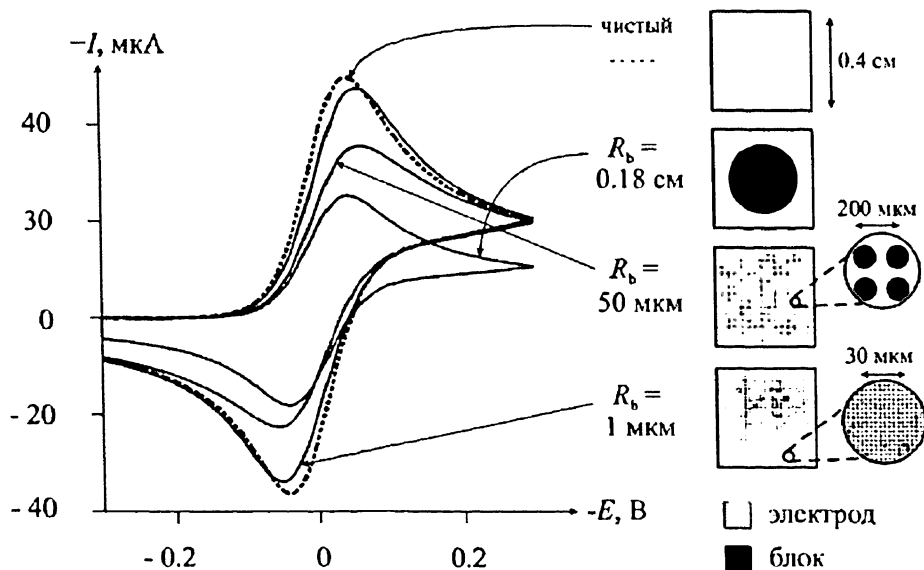


Рис. 6.4. Ожидаемые вольтамперометрические отклики для поверхности с блоками различного размера, но соответствующие общему покрытию $\Theta = 0.5$ [1]

В случае единичного блока происходит линейная диффузия к активным частям электродной поверхности ($R_b < R < R_0$), в то время как концентрация вещества А над блокирующим диском остается такой же, как в объеме раствора. Это связано с тем, что времени эксперимента недостаточно, чтобы вещество успело бы продиффундировать на расстояние 0.18 см от центра блока к активным частям электрода и подвергнуться электролизу. Для случая (Б) с блоками радиусом 50 мкм видно, что время сканирования потенциала таково, что линейная диффузия вещества к активной части электрода значительно дополняется радиальной диффузией, так что времени достаточно для значительного, но еще не полного исчерпания вещества А над зоной блока. Наконец, в случае (В) с блоками размером 1 мкм время опыта достаточно, чтобы проявилась радиальная диффузия и произошел почти полный электролиз вещества по всему электроду, как над активными зонами, так и над заблокированными.

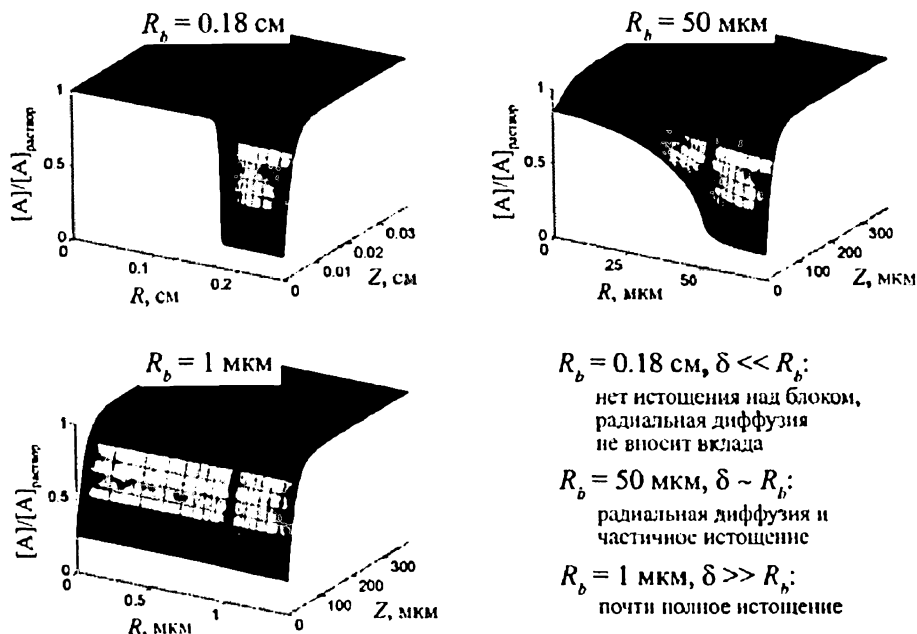


Рис. 6.5. Концентрационные профили вещества А с различными диффузионными доменами

Можем ли мы соотнести время проведения вольтамперометрического эксперимента с расстоянием, на котором вещество успевает продиффундировать? Чтобы сделать, это вернемся к обсуждению в главе 3 и вспомним, что приблизительно фронт диффузии, то есть расстояние, которое проходит диффундирующая частица с коэффициентом диффузии D за время t равно

$$\delta = \sqrt{\pi D t}.$$

При рассмотрении случая циклической вольтамперометрии (см. выше) можно оценить соответствующее время, приняв типичное значение ширины вольтамперограммы по шкале потенциалов ΔE , так что

$$\delta = \sqrt{\pi D \frac{\Delta E}{v}},$$

где v — это скорость изменения потенциала. Примем для типичной почти обратимой вольтамперограммы величину ΔE порядка 0.1 В, как показано на рис. 6.6. Соответственно, мы можем оценить, что

$$\delta = 55 \text{ мкм},$$

при условии, что скорость изменения потенциала 0.1 В с^{-1} , как принято в расчетах на рис. 6.4.

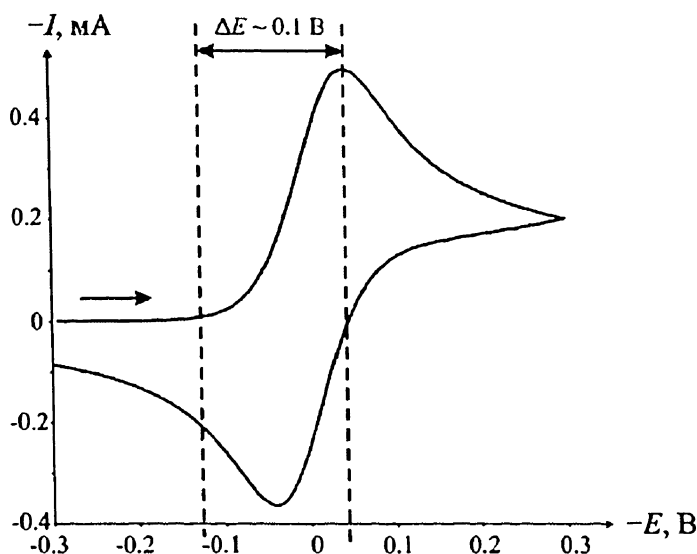


Рис. 6.6. «Ширина» вольтамперограммы по шкале потенциалов [1]

Таким образом мы можем дать рациональное объяснение концентрационным профилям, показанным на рис. 6.5 и соответственно вольтамперограммам на рис. 6.4. Во-первых, заметим, что 55 мкм примерно соответствует толщине диффузионного слоя (в направлении Z) над активной частью электрода. Во-вторых, 55 мкм соответствует также фронту диффузии в радиальном направлении, так, что для случая (А) радиус блока очень велик по сравнению с расстоянием радиального истощения, и, следовательно, вещество А над блокирующим диском в значительной степени не подвергается электролизу (не истощается). Наоборот, в случае (В) блокирующие частицы имеют размер 1 мкм, так что эта величина мала по сравнению со шкалой радиальной диффузии, а потому вещество А над блокирующим диском истощается почти полностью, так как будто блок заменен активным электродом. Отсюда следует, что полученные для случая (В) вольтамперограммы будут почти такими же, как для незаблокированного электрода $4 \times 4 \text{ мм}$, даже если 50 % его покрыто инертным материалом! Наоборот, вольтамперограмма для случая (А) по отношению к току будет пропорциональна доле $(1 - \Theta)$, которая соответствует доле активной поверхности электрода. Случай (Б), где размер блоков сравним с величиной фронта диффузии, очевидно, показывает промежуточное поведение.

В этом месте можно прерваться, чтобы задать вопрос о точности и пользе приближения диффузионного домена. Брукс и др. [2] и Дэвис и др. [3] провели эксперименты с частично блокированными электродами, полученными литографией, с нанесенными как кубически, так и гексагонально распределенными ансамблями круглых блокирующих дисков различного радиуса и покрытий. Экспериментальные вольтамперограммы показали хорошее согласие с теорией доменов, таким образом подтверждая справедливость этого подхода, используемого в различных частях этой главы.

Для дополнительной иллюстрации эффективности приближения диффузии в домене обратимся к примеру блокированных случайным образом электродов. Рис. 6.7 показывает, как применимо это приближение в данном случае, снова предполагая, что блоки представляют собой плоские диски, которые вольтамперометрически не активны. В этом случае поверхность изначально разлагается на набор ячеек, называемых диаграммой (мозаикой, ячейками) Вороного, как показано на рис. 6.7.

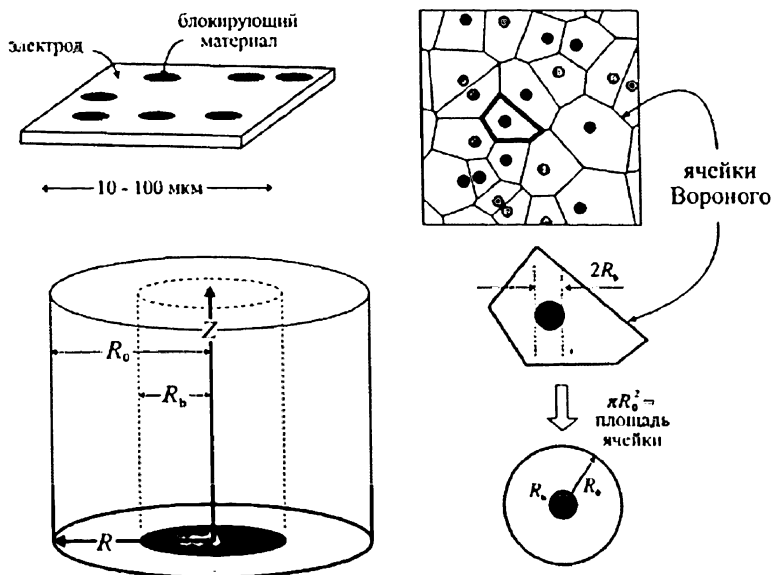


Рис. 6.7. Иллюстрация блокирующего материала, распределенного случайным образом по поверхности электрода и построение ячеек

Разложение можно построить следующим образом. Каждый из N дисков на поверхности представляется точкой в центре диска. Затем определяются ближайшие соседи для каждой точки, и расстояние

между ними делится пополам. Затем строятся многогранники путем соединения всех промежуточных точек, которые окружают любой центр диска. Каждый диск таким образом занимает свою собственную ячейку Вороного площадью A_n , где n — порядковый номер каждой из N точек дисков ($n = 1, 2, \dots, N-1, N$), так что общая поверхность электрода $A_{\text{элек}}$ равна

$$A_{\text{элек}} = \sum_{n=1}^N A_n.$$

Геометрическая форма ячейки Вороного неудобна для моделирования, так же, как для кубических или гексагональных массивов, а для трехмерного случая моделирование еще больше усложнится из-за случайного распределения ячеек при их нерегулярной форме. Следовательно, мы снова принимаем диффузионное приближение и заменяем ячейки Вороного круговыми доменами равной поверхности, как показано на рис. 6.7. Как и раньше, это даст цилиндрический домен, в котором для проведения моделирования диффузионного отклика применимо проверенное на практике сокращение проблемы до двумерного моделирования.

Моделирование случайного распределения, как и прежде, требует решения уравнений массопереноса (6.4) и (6.5), но теперь для ряда значений R_0 . Для случайно распределенных блоков ближайшие соседи подчиняются распределению Пуассона

$$P(R_0) = \frac{2\pi R_0 N}{A_{\text{элек}}} \exp\left(\frac{-\pi R_0^2 N}{A_{\text{элек}}}\right), \quad (6.13)$$

где вероятность найти домен радиуса R_0 определяется функцией $P(R_0)$, а вероятность найти домен с радиусами между R_0 и $R_0 + dR_0$ равна $P(R_0)dR_0$. Циклические вольтамперограммы, смоделированные для различных R_0 , поделены на общую площадь и суммируются для получения окончательной вольтамперограммы, отражающей полную поверхность. Рис. 6.8. иллюстрирует эту процедуру.

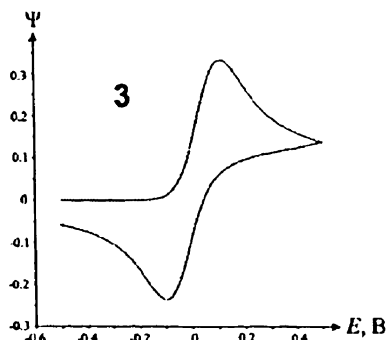
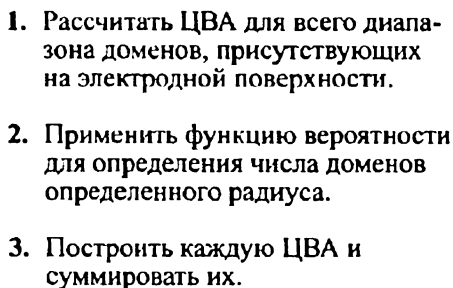


Рис. 6.9(А) показывает пример литографически нанесенного ансамбля случайным образом распределенных блоков, в котором золотой электрод был блокирован круговыми изолирующими дисками, координаты центров которых были определены генератором случайных чисел. Рис. 6.9(В) и (С) показывают примеры отличного совпадения эксперимента и теории с использованием приближения диффузионных доменов для двух различных покрытий в очень проблематичной области случайно распределенных блоков.

Почему приближение диффузионных доменов так успешно? Рассмотрим стенки ячейки Вороного на рис. 6.7. Так как стенки равно отстоят от окружающих блоков, концентрации веществ А и В на обеих сторонах каждой стенки будут одинаковы, так что через стенки ячейки потока веществ А и В практически не будет. Соответственно каждая ячейка может быть рассмотрена как диффузионно независимая, но не диффузионно изолированная, так как граничное условие нулевого потока через стенку домена позволяет значительно изменяться концентрации на стенке домена по сравнению со значением в объеме раствора — и вольтамперограмма для всей поверхности может быть смоделиро-

вана простым суммированием вольтамперограмм каждой индивидуальной ячейки на электродной поверхности.

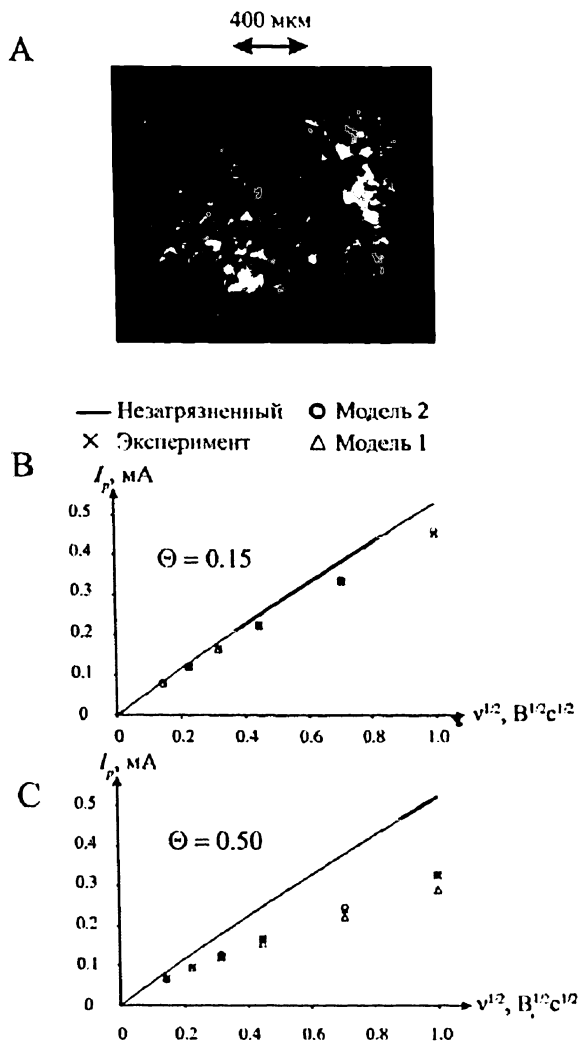


Рис. 6.9. (А): литографически сформированный частично блокированный электрод с ансамблем случайно распределенных дисков на поверхности. (В) и (С): измеренный ток пика как функция корня квадратного из скорости изменения потенциала, с использованием системы N,N,N',N'-тетраметилфенилендиамин в ацетонитриле для проверки теории диффузионных доменов. Модель 1 — расчет для упорядоченного ансамбля, а модель 2 — для случайного распределения частиц

Наконец, рассмотрим эффект влияния радиуса блоков и степень покрытия блоками на циклические вольтамперограммы, наблюдаемые на частично блокированных электродах и выделим четыре предельных случая, которые иллюстрируются на рис. 6.10.

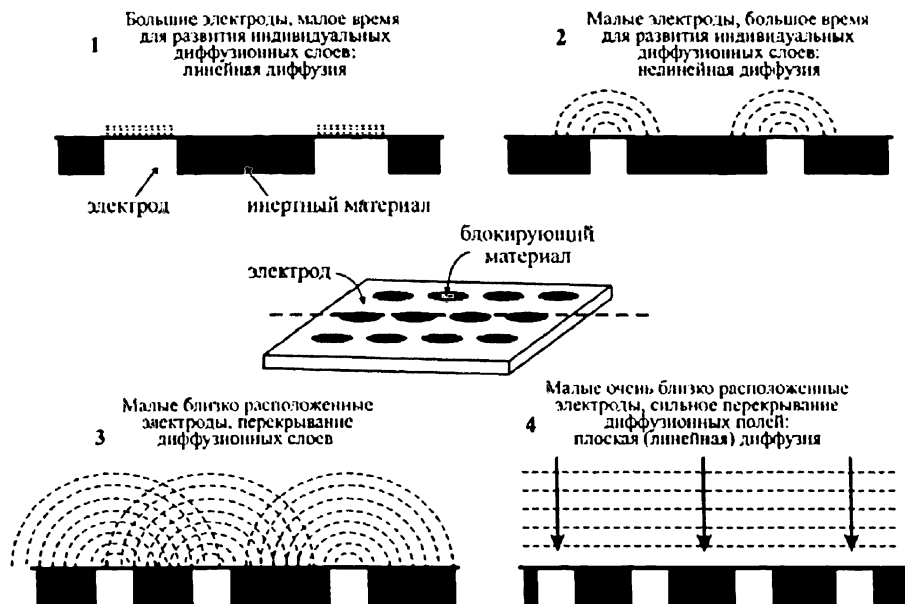


Рис. 6.10. Вольтамперометрическое поведение для гетерогенного электрода с активной и инертной частями, иллюстрирующее случаи 1, 2, 3 и 4 (см. текст)

Случай 1

В этом случае и блоки, и электрохимически активные части поверхности имеют «макро»размеры. Соответственно к активным частям электрода происходит линейная (плоская) диффузия, а концентрация электроактивного вещества в зоне блокирования остается такой же, как в объеме раствора. Этот предельный случай иллюстрируется примером блока радиусом 0.18 см на рис. 6.4. Вольтамперограмма в этом случае точно такая же, как для неблокированного электрода, за исключением того, что ток уменьшен в $(1 - \theta)$ раз, где θ — доля поверхности, покрытой блоками.

Случай 2

В этом предельном случае электроактивная зона имеет «микро»размеры, а зона инертных блоков осталась макроразмерной. Поэтому электрод ведет себя как набор изолированных микроэлектродов,

каждый из которых испытывает как радиальную, так и линейную диффузию.

Случай 3

Здесь электроактивные зоны электрода, как и в случае 2, характеризуются микроэлектродными размерами, но неактивные (изолированные и заблокированные) части поверхности достаточно малы, так что диффузионные поля двух электродов начинают перекрываться. Этот случай иллюстрируется на рис. 6.4. для блоков радиусом 50 мкм.

Случай 4

Это предельный случай для примера 3, где расстояние между электроактивными зонами теперь так мало, что происходит очень сильное перекрывание диффузионных полей, так что гетерогенная поверхность ведет себя почти как неблокированный электрод. Предельным случаем перекрывания является электрод с блоками радиуса 1 мкм на рис. 6.4, когда и весь электрод подвергается как будто бы линейной диффузии. Этот предельный случай был также исследован с использованием приближенного аналитического решения [4], был получен вывод о том, что электродный отклик является таким же, как для неблокированного электрода того же размера, но с константой скорости Батлера — Фольмера, уменьшенной от k^o до $(1 - \Theta)k^o$. Моделирование, основанное на приближении диффузии в домене, полностью подтверждает этот вывод [1].

Исследование частично заблокированных электродов приводит к двум значительным выводам. Во-первых, случай (3) важен при изучении графитовых электродов, как будет показано позже в этой главе. В частности, тогда как случаи (1) и (4) показывают характеристики линейной диффузии и, следовательно, вольтамперограмм могут моделироваться с одномерной теорией главы 4, для случая 2 наблюдается конвергентная диффузия к ансамблю изолированных микроэлектродов, случай 3 является существенным, так как он ассоциируется с вольтамперограммами, которые *не могут* моделироваться с использованием плоской диффузии, а также отличаются от вольтамперограмм, типичных для микроэлектродов. Рис. 6.11 показывает попытки наилучшего моделирования случая 3 с использованием одномерной (линейной) модели диффузии.

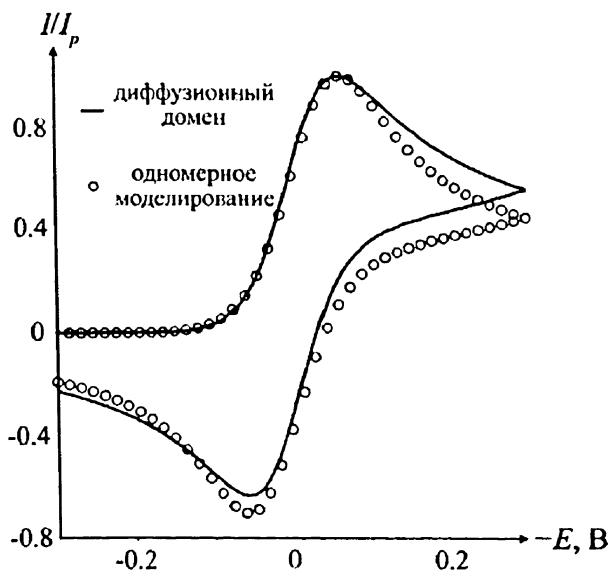


Рис. 6.11. Попытка моделирования случая 3 вольтамперограммы с использованием линейной диффузии в одном направлении

Наилучшее совпадение подбиралось только для восходящей части в прямой развертке. При этих условиях видно, что, во-первых, одномерное моделирование снижает токи на диффузионном «хвосте». Во-вторых, эта модель увеличивает размер обратного пика по сравнению с вольтамперограммой для случая 3. Обе эти различающиеся характеристики согласуются с формой электроактивных зон, сохраняющих характеристики микроэлектрода в очень малой степени — в пределе отклик от чистого микроэлектрода дал бы стационарное плато тока в диффузионно контролируемой области и не имел бы никакого обратного пика, так что наблюдаемое поведение случая 3 частично объясняет это ожидаемое поведение.

Второй вывод касается вопроса, который мы задали ранее, — в какой степени заблокированный, загрязненный или физически поврежденный электрод может отличаться (или нет) от идеального поведения. Рис. 6.12 показывает снимок на электронном микроскопе электрода, частично заблокированного выступающими цилиндрическими блоками с последующим формированием гексагонального ансамбля.

(a)

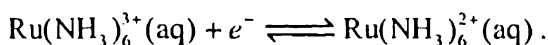


(b)



Рис. 6.12. Электронно-микроскопический снимок электрода, использованного для изучения частично блокированных выступающими цилиндрическими блоками электродов [1]

Каждый цилиндрический блок имеет радиус 50 мкм и высоту 5.5 мкм. Расстояние между центрами $p = 123$ мкм и электрод имеет 550 блоков площадью $7.3 \times 10^{-2} \text{ см}^2$. На этом электроде была измерена (рис. 6.13(a)) зависимость ток–потенциал с использованием хорошо изученной редокс-пары



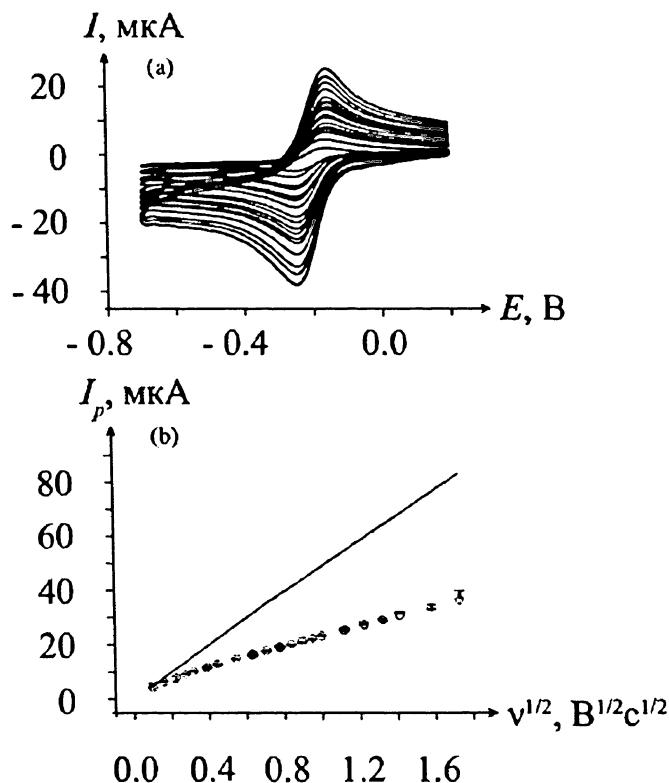


Рис. 6.13. (а) Экспериментальные циклические вольтамперограммы для электрода, показанного на рис. 6.12(б) при различных скоростях развертки потенциала в 1.08 мМ $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ в 0.1 М КСl. (б) Сравнение между экспериментальными и теоретическими значениями. Для расчета использованы следующие параметры: $[\text{A}]_{\text{раствор}} = 1.08 \text{ мМ}$, $D = 6.2 \times 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, $k^\circ = 0.05 \text{ см с}^{-1}$. Сплошная линия показывает отклик планарного электрода; квадратики с указанием величины ошибки — это экспериментальные данные, а кружки — это расчетные данные с учетом блоков [5]

Было найдено, что пики токов менялись от корня квадратного из скорости изменения потенциалов, как показано на рис. 6.13 (б). Заметим, что ожидаемые результаты были почти в идеальном согласии с моделированными, с использованием подхода диффузионных доменов во всей области скорости развертки от 0.01 до 3 В с^{-1} ! Еще более интересно, что, хотя вольтамперограммы были измерены в широкой области скоростей, изменяющихся в 300 раз, очевидна теоретически обоснованная линейная корреляция между током пика и корнем квадратным из скорости развертки, несмотря на факт, что примерно 59 %

электродной поверхности было покрыто инертными цилиндрическими блоками высотой 5 мкм! Конечно, наклон этой зависимости гораздо ниже, чем для неблокированного электрода (см. рис. 6.13), но из этого же следует важное замечание для практики, что неосторожный экспериментатор может получить вольтамперометрические данные на электроде с изолированными частями, считая его чистым неблокированным электродом. Однако коэффициент диффузии для $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ будет примерно в 4 раза меньше, чем реальный, так как ток пика зависит от $D^{1/2}$. Это замечание важно для экспериментального определения физико-химических параметров из наклона графика тока пика от квадратного корня скорости развертки.

6.2. Ансамбли микроэлектродов

Как объяснялось в главе 5, использование единичных микроэлектродов революционизировало вольтамперометрию, давая возможность изучения быстрых электродных процессов, что было невозможно на макроэлектродах. Тем не менее для многих практических целей, особенно для аналитических измерений, удобнее и эффективнее применять массивы, состоящие из сотен и даже тысяч микродисковых электродов, соединенных параллельно. Такие матрицы (массивы) могут быть изготовлены литографически. При этом способе производства можно получить регулярные массивы, обычно с кубическим или гексагональным распределением микродисков, причем легко могут быть реализованы диски с радиусом микронной или большей величины (рис. 6.14.).

С другой стороны, оригинальным, относительно дешевым и простым подходом к изготовлению микроэлектродных матриц является «сборка случайно распределенных микродисков», ('random assemblies of microdiscs', или RAMTM (предложены Флетчером и Хорном [6]), в котором термин «сборка» (assemble), а не «массив» (матрица, array) подчеркивает, что микродиски расположены нерегулярно. В типичном RAM примерно 3000 случайно расположенных углеродных микроволокон диаметром несколько микрон, случайным образом вделанных в эпоксид-смола (связующее, изолятор). Микродисками являются концы волокон, от 20 до 40 % которых соединены с электрическим контактом электрода. Вне зависимости от способа изготовления, микроэлектродные массивы являются привлекательной альтернативой макроэлектродам, так как они обеспечивают, как будет показано ниже, вольтампе-

рометрический отклик по величине, сопоставимый с макроэлектродом того же размера, но со значительно меньшим остаточным емкостным током. В случае регулярных массивов электродов, изготовленных литографическим путем, возможно тщательно сконструировать и подобрать время измерений так, чтобы микроэлектроды были бы диффузионно независимы друг от друга. Рис. 6.15 (а) показывает регулярный массив кубически распределенных микроэлектродов и применение удобного приближения диффузионных доменов для описания массопереноса к массиву электродов.

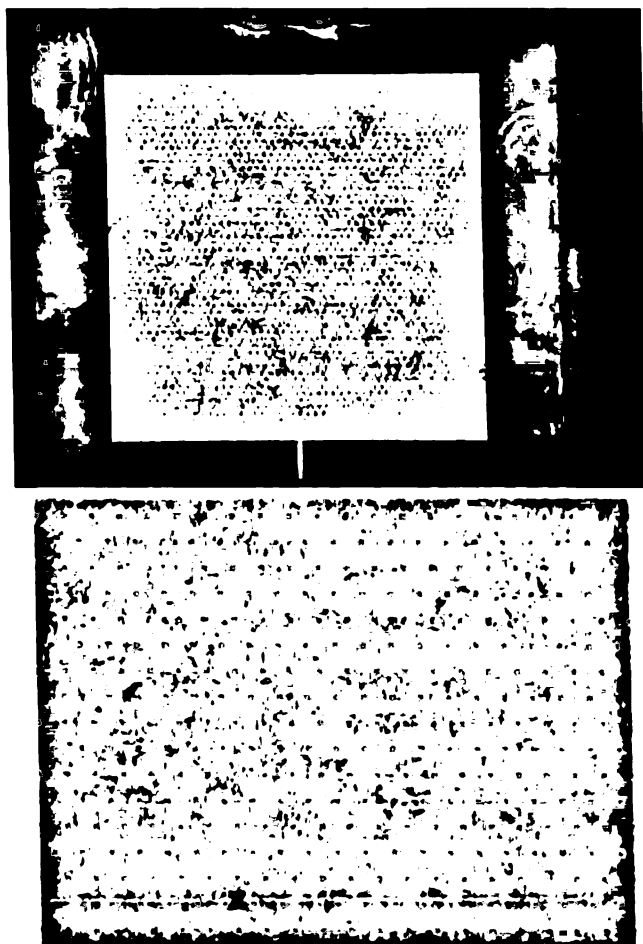


Рис. 6.14. Золотой микроэлектродный ансамбль («чип», сверху), показанный с увеличением (внизу), где ясно можно увидеть гексагональное расположение микроэлектродов. Индивидуальные золотые ультрамикроэлектроды радиусом 2.5 мкм, отделены от ближайших соседей в гексагональном окружении на расстояние 55 мкм

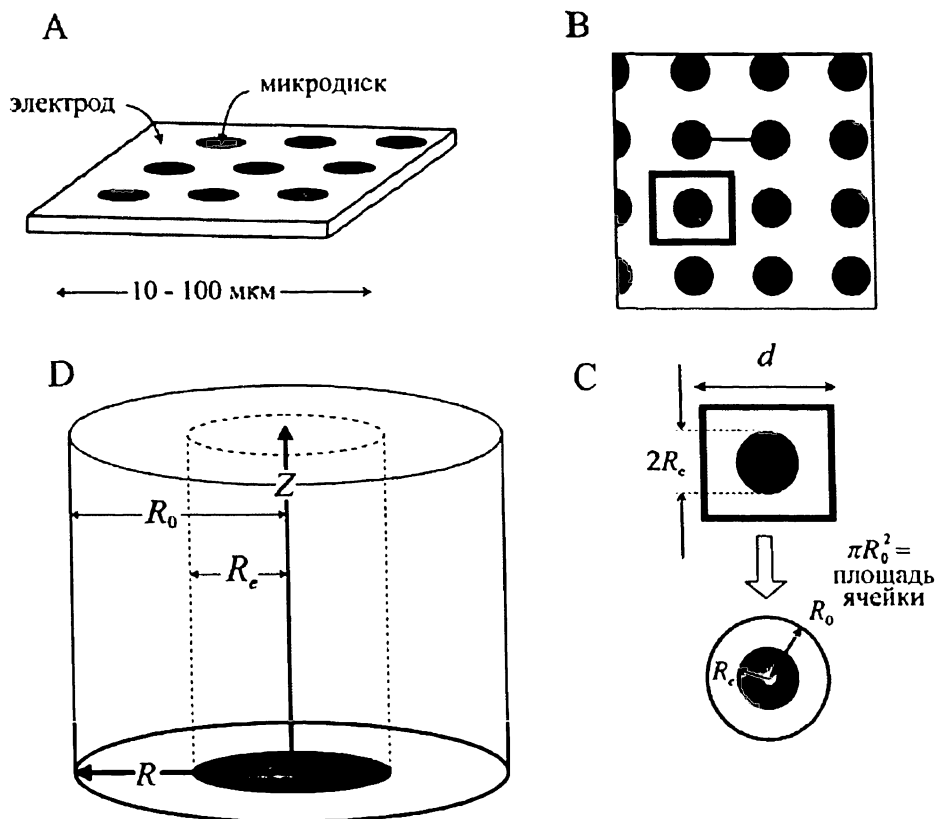


Рис. 6.15. Применение диффузионного домена для регулярного массива микродисковых электродов с кубической упаковкой [1]

На основании идей, описанных в главе 5 и в предыдущем разделе, понятно, что в экспериментах с линейным изменением потенциала, когда начинается электродная реакция при достаточном потенциале, фронт диффузии растет в области электродной поверхности. В случае регулярного массива микродисковых электродов, разделенных изолирующим веществом, индивидуальные диффузионные слои будут перекрываться и продолжать увеличиваться в процессе эксперимента. Выяснено [7], что вольтамперометрия ансамблей сильно зависит от соотношения размеров индивидуальных диффузионных слоев δ по отношению к размерам самих дисков, и от размера диффузионного слоя в отношении к расстоянию между центрами дисков d (см. рис. 6.15). Основываясь на этих двух соотношениях, рис. 6.16 показы-

вает 4 категории, по которым можно охарактеризовать ансамбль электродов. В табл. 6.1. сведены все характеристики, соответствующие каждой категории для линейной и циклической вольтамперометрии, которые мы далее рассмотрим по очереди, отмечая сложность случаев частично блокированных электродов, обсужденных в предыдущем разделе.

Таблица 6.1. Характеристики линейной и циклической вольтамперометрии, связанные с 4 категориями на рис. 6.16, где δ — размер диффузионного слоя, R_c — радиус микродиска, d — расстояние между центрами дисков, I_p — ток пика, I_{lim} — предельный ток и v — скорость развертки потенциала

Свойство	Категория			
	1	2	3	4
Соотношение δ и R_c	$\delta \ll R_c$	$\delta > R_c$	$\delta > R_c$	$\delta > R_c$
Соотношение δ и d	$\delta \ll d$	$\delta \ll d$	$\delta > d$	$\delta \gg d$
Тип отклика	Явный пик $\rightarrow I_p$	Предельный ток ^{а)} $\rightarrow I_{lim}$	Переход от неявного пика к явному $\rightarrow I_p$	Явный пик $\rightarrow I_p$
Есть ли зависимость от скорости развертки?	Да	Нет	Да	Да
Зависимость токов	$I_p \propto v^{0.5}$	$I_{lim} \propto R_c$	—	$I_p \propto v^{0.5}$

а) только для некоторых скоростей.

Категория 1

В этом предельном случае микроэлектроды находятся так далеко, что их диффузионные слои являются полностью независимыми, а время съемки вольтамперограммы такое короткое (быстрая скорость изменения потенциала), что устанавливается линейная диффузия к микроэлектродам: это наблюдается, если $\delta \ll R_c$, где R_c — радиус микроэлектрода (рис. 6.15) и δ — толщина диффузионного слоя. Соответственно, на вольтамперограмме будут видны пики, а общий отклик от массива аналогичен отклику, как от одиночного микроэлектрода, помноженный на общее число электродов в массиве.

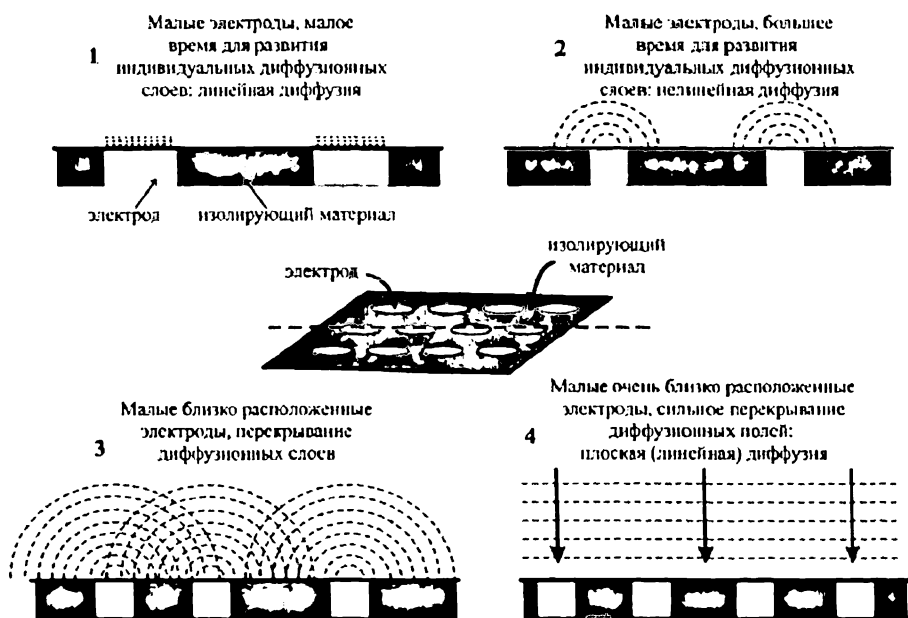


Рис. 6.16. Схематическое изображение четырех категорий диффузионного профиля, который может наблюдаться с ансамблем микроэлектродов

Категория 2

В этом случае электроды снова широко расположены ($\delta \ll d$) и обеспечивают независимость при диффузии, но время съемки вольтамперограммы таково, что $\delta > R_c$, так что устанавливается стационарное состояние на каждом микроэлектроде. Снова отклик от массива такой же, как на индивидуальном микроэлектроде, помноженный на число микродисков в массиве.

Категория 3

В этом случае микроэлектроды ближе друг к другу так, что диффузионные поля частично перекрываются. В результате пик на вольтамперометрическом отклике не обладает свойствами изолированных микроэлектродов. Поведение категории 3, как легко понять, является промежуточным между категориями 2 и 4, которую мы рассмотрим.

Категория 4

В этом случае $\delta \gg d$, так что наблюдается сильное перекрытие диффузионных полей, приводящее к тому, что в целом массив ведет себя как единый макроэлектрод той же самой площади, как массив микродисков плюс изолятор. Это происходит, так как электроактивное вещество может диффундировать из зоны над изолятором к поверхности микродисков за время эксперимента. Соответственно виден отклик

в виде пика с током пика, зависящим от корня квадратного из скорости развертки, как ожидалось для единичного макроэлектрода.

Понимание разобранных выше явлений дает два практических вывода. Первый вывод вытекает из последнего раздела: возможно получать отклик такой же величины, как от макроэлектрода, для электродной поверхности, на которой большая часть изолирована, а не сделана из проводящего электродного материала (при условии правильного выбора временной шкалы для съемки)! Этот вывод является причиной многих исследований по изготовлению электродных поверхностей, модифицированных сравнительно малыми количествами электрокатализатора, но тем не менее действующих так, как будто это макроэлектрод, сделанный из того же материала. Второе — при определении характеристик микроэлектродной матрицы обычной практикой является постановка стационарных измерений, чтобы «подсчитать» число активных электродов. Это часто необходимо, так как литографическая процедура обычно несовершенна, так что не все микроэлектроды в любом массиве являются действительно активными. Проблема более серьезна для RAM-электродов. Как правило, предполагают, что применима 2-я категория, так что число электродов получается путем деления общего тока на ток, рассчитанный для единичного изолированного микроэлектрода

$$I = 4nFDR_c[A]_{\text{раствор}} \quad (6.14)$$

На практике многие матрицы построены так, что осуществляется категория 3; это видно по тому, что число микродисков в матрице зависит от скорости изменения потенциала, используемой для измерений. Применение корректной теории для категории 3 позволяет строго определять число дисков, как для регулярных [8], так и нерегулярных [9] матриц (ансамблей).

6.3. Вольтамперометрия на электродах из высокоориентированного пиролитического графита

Электроды из пиролитического графита с краевыми (граневыми, Edge Plane, EPPG, КППГ) и базальными (Basal Plane, BPPG, БППГ) плоскостями изготавливаются из высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ, НОРГ, Highly Oriented Pyrolytic Graphite). Как показано на рис. 6.17, ВОПГ состоит из слоев графита с межслойным расстоянием 3.35 Å.

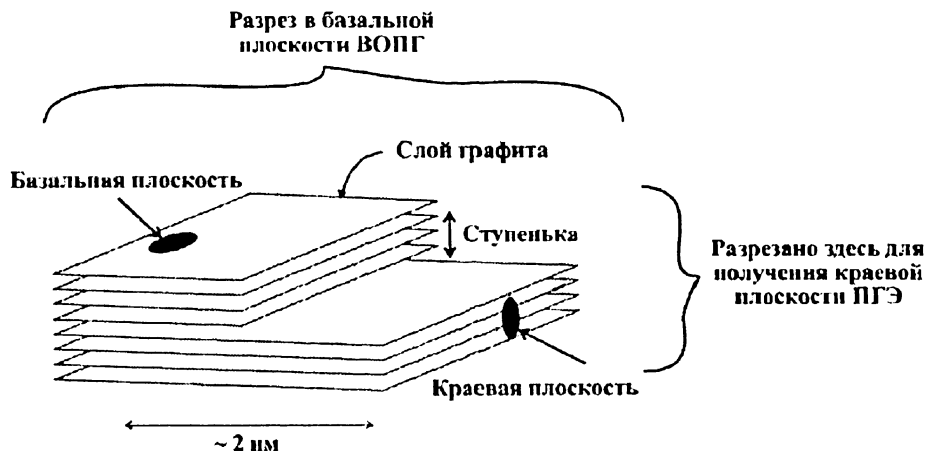


Рис. 6.17. Схематическое представление ВППГ электрода с краями в виде ступеней из четырех слоев графита [10]

Если кристалл графита разрезать, как показано на рис. 6.17, перпендикулярно слоям графита, то образуется крайняя плоскость, а если кристалл разрезать параллельно слоям, то образуется «базальная» плоскость. В последнем случае поверхность не может рассматриваться как идеальная (совершенная) — наоборот, как видно из рис. 6.17, на ней будут поверхностные дефекты в форме ступенек, обнажающих углы графитовых слоев. Такие ступеньки обычно состоят из одного–четырех слоев графита в высоту. В тщательно приготовленном образце БППГ расстояние между краями ступенек могут быть большими — до 1–10 мкм. Из-за особенностей химической связи две плоскости — крайняя и базальная — обладают совершенно разными электрохимическими свойствами. Для вольтамперометрии, крайняя плоскость КППГ обычно обладает большей скоростью электродного процесса, чем базальная. Это означает, что электрод, состоящий целиком из краевых плоскостей будет показывать вольтамперограммы, близкие к обратимым, в то время как электрод, состоящий главным образом из базальных плоскостей, будет показывать необратимое поведение, которое, однако, будет сильно зависеть от числа дефектов (ступенек краевой плоскости) на поверхности электрода. По этой причине для электроаналитических целей электроды с краевыми плоскостями часто предпочтительнее электродов из БППГ или с другими плоскостями [11]. Рис. 6.18 иллюстрирует преимущество КППГ при восстановлении хлора Cl_2 в водном растворе азотной кислоты.

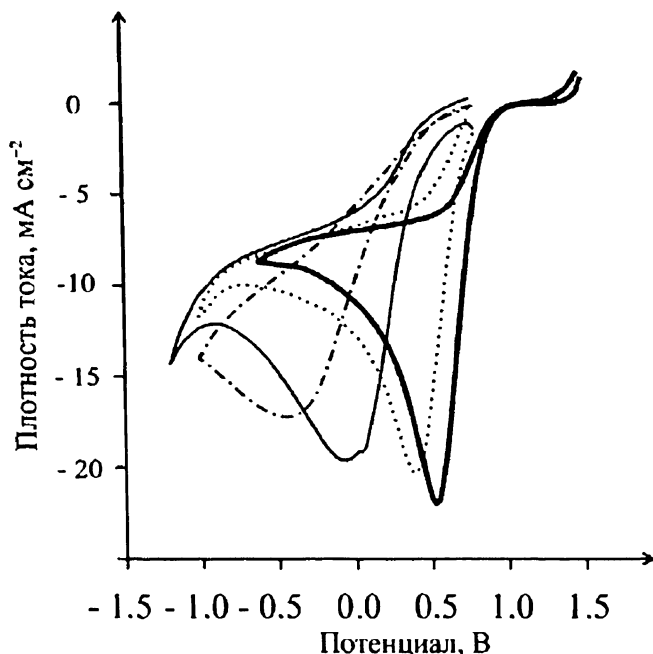
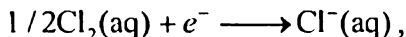


Рис. 6.18. Циклические вольтамперограммы для восстановления хлора в 0.1 М азотной кислоте с использованием КППГ (толстая линия) по сравнению с электродами из стеклогуглерода (точками), БППГ (тонкая линия) и легированного бором алмаза (штрих-пунктирная линия). Скорость развертки 100 мВ с^{-1} ; E даны отн. нас. КЭ [11]

Рисунок показывает вольтамперограммы для восстановления хлора



полученные на электродах из КППГ, БППГ, стеклогуглерода (СУЭ) и легированного бором алмаза (BDD, boron-doped diamond). Заметим, что структура стеклогуглерода (рис. 6.19) состоит из переплетающихся лент графита

Стеклоуглерод гораздо более твердая форма графита и обычно изготавливается из полимерной смолы при термообработке ($1000\text{--}3000^\circ\text{C}$), обычно под давлением, с образованием углеродной структуры с сильно сопряженной sp^2 -гибридизацией. Допированный бором алмаз — это другой материал на основе углерода, в котором примерно один из тысячи углеродных атомов в структуре алмаза замещен бором, образуя материал с металлической проводимостью. Фото СЭМ коммерческого BDD показан на рис. 6.20.



Рис. 6.19. Структура стеклоуглерода



Рис. 6.20. Электронно-микроскопический снимок участка промышленного BDD

Вольтамперограммы на рис. 6.18 показывают, что Cl_2/Cl^- пара имеет значительно более высокую скорость электродного процесса на КППГ по сравнению с другими тремя материалами электрода: пик восстановления обнаруживается при менее отрицательном потенциале.

Рис. 6.21 показывает типичную циклическую вольтамперограмму для окисления 1 мМ ферроцианида в 1 М водном растворе хлорида калия, записанную на БППГ и КППГ. Кривая, изображенная точками, смоделирована как вольтамперограмма «только линейной диффузии», была подогнана к высоте экспериментальной кривой БППГ.

Это моделирование рассматривает только пространственное изменение по нормали к электроду (как в главе 4) и таким образом предполагает, что все части электрода равны и одинаково активны. Рисунок иллюстрирует две главные характерные черты вольтамперометрии на БППГ. Первое: значительно увеличивается расстояние между прямым и обратным пиками по сравнению с вольтамперограммой на электрода из КППГ, что связано с замедленной электродной кинетикой. Второе: применение модели «только линейной диффузии» плохо подходит к

экспериментальной кривой. Заметим, что наблюдается увеличение диффузионного «хвоста» экспериментальной вольтамперограммы по сравнению с теоретической: ток после пика падает менее резко, чем предсказано моделью. К тому же, величина пика на обратной развертке ниже, чем предсказывает теория линейной диффузии. Это поведение напоминает поведение системы, обсужденной в случае 3 раздела 6.1, а именно частично блокированный электрод, в котором участки проводящего материала имеют размер и свойства микроэлектродов и находятся на расстоянии, приводящем к частичному перекрыванию их диффузионных полей.

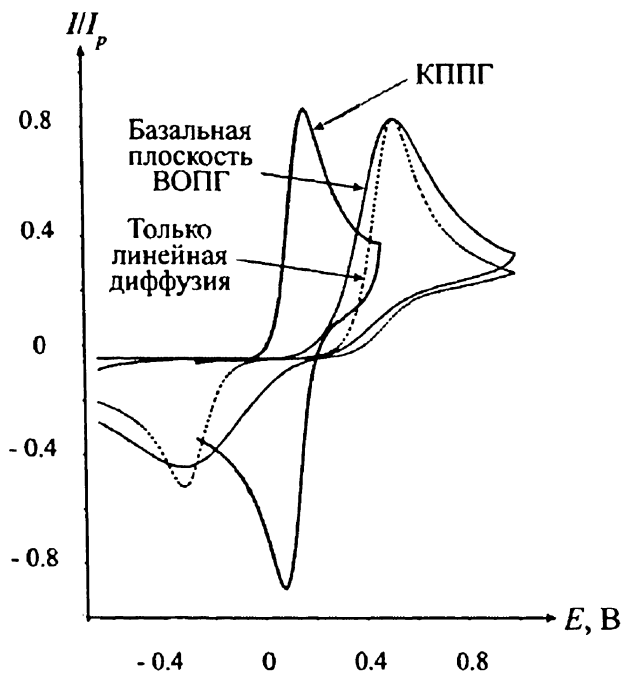


Рис. 6.21. Циклическая вольтамперограмма, записанная при скорости развёртки 1 В с^{-1} для окисления 1 мМ ферроцианида в 1 М водном растворе KCl на электродах из БППГ и КППГ. Вольтамперограмма в виде точек — расчетная кривая при учете только линейной диффузии [10]

Правильный вид вольтамперометрической кривой на БППГ электроде был получен путем количественного моделирования при рассмотрении БППГ исходя из схемы, изображенной на рис. 6.22.

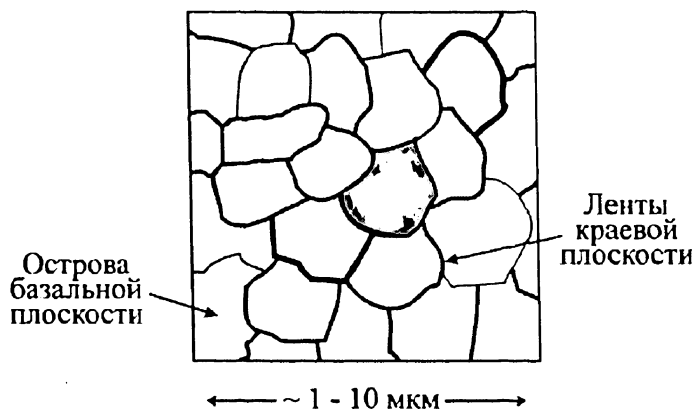


Рис. 6.22. Схематическое представление поверхности с базальными плоскостями [12]

Таким образом, скорее всего электролиз идет в основном на ступенях краевых плоскостей, тогда как «острова» БП относительно электрохимически инертны. Таким образом, поверхность ведет себя как случайный ансамбль микроленточных электродов, характеристики которых, как можно показать, точно совпадают с вольтамперометрическим поведением БППГ. Общий вывод — вольтамперограмма на БППГ обусловлена электролизом, протекающим только на малой части общей электродной поверхности, а именно, на ступеньках краевых плоскостей [10].

6.4. Электрохимически гетерогенные электроды

В предыдущих разделах мы рассматривали частично блокированный электрод, а также микроэлектродные массивы. Далее мы обобщим эти идеи, вводя понятие «электрохимически гетерогенных» электродов, которые показаны схематически на рис. 6.23.

Модель включает некий макроэлектрод с двумя или более типами пространственных зон, из которых обе или все электроактивны, но характеризуются различными параметрами электродного процесса по Батлеру и Фольмеру: $\{k_1^0, \alpha_1\}, \{k_2^0, \alpha_2\}, \dots$. Моделирование таких электродов может быть проведено с использованием приближения диффузионных доменов [3,13].

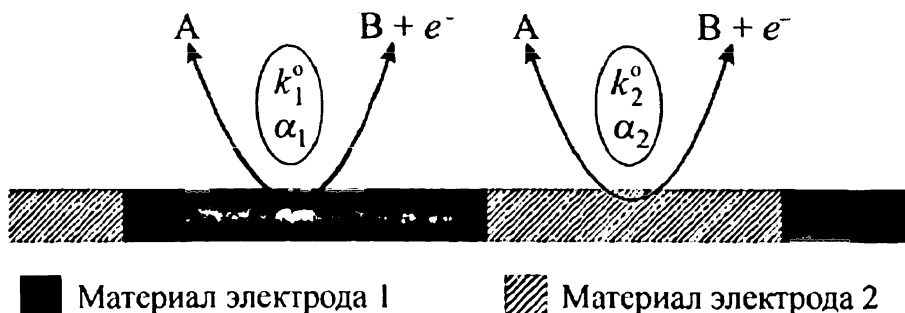


Рис. 6.23. Электрохимическая реакция, происходящая на поверхности одного и того же электрода с различными характеристиками процесса по Батлеру — Фольмеру на различных участках [1]

Как иллюстрацию такого поведения электрохимически гетерогенного электрода мы рассмотрим случай электродной поверхности КППГ (пирографита с разрезом в краевой плоскости), модифицированной адсорбированным слоем антрахинона, на части поверхности которого были иммобилизованы золотые частицы. Рассмотрим отклик такого дважды модифицированного электрода, схематично показанного на рис. 6.24, при окислении водного раствора ферроцианида $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

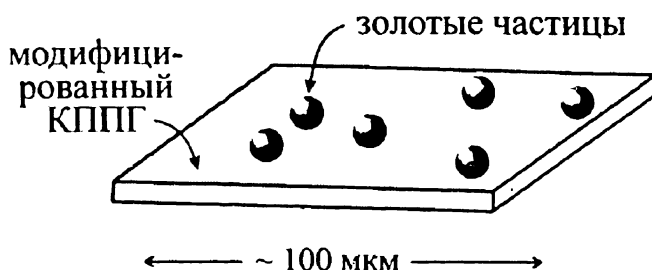


Рис. 6.24. Схема блокирующих золотых частиц на модифицированном КППГ-электроде [12]

На рис. 6.25 показаны вольтамперограммы окисления на чистом золотом электроде и на чистом модифицированном антрахиноном КППГ электроде.

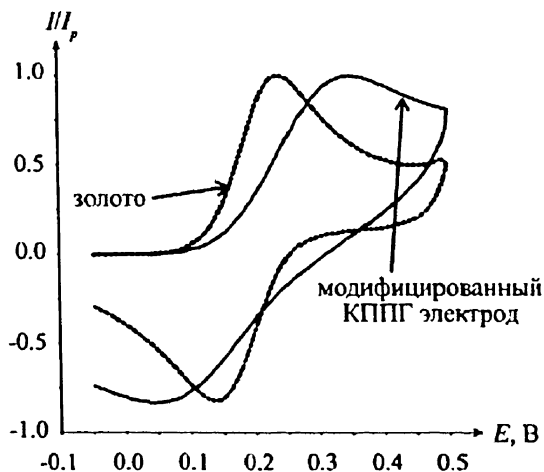


Рис. 6.25. Циклическая вольтамперограмма в водном растворе ферроцианида на золотом и модифицированном антрахиноном КППГ электродах [1]

Более близкое расстояние между пиками в первом случае указывает, что электродная реакция быстрее на золотом электроде, чем на модифицированном антрахиноном. Для каждого случая были измерены стандартные электрохимические константы (25°C) равные 0.013 см с^{-1} и 0.0011 см с^{-1} . Ожидалось, что композитный электрод (рис. 6.24) покажет промежуточное поведение между этими пределами, как показано схематически на рис. 6.26.

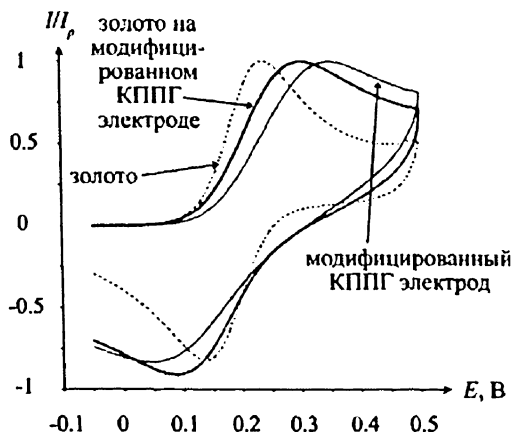


Рис. 6.26. Типичный вольтамперометрический отклик золота на модифицированном КППГ электроде, а также на чисто золотом и чистом модифицированном антрахиноном КППГ электродах [1]

На рис. 6.27 представлены результаты моделирования, основанного на приближении диффузионных доменов, показывающего, как меняется расстояние между пиками с изменением скорости изменения потенциала и степенью покрытия золотом, Θ , где $\Theta = 0$ соответствует чистому КППГ, а $\Theta = 1$ — чистому золоту. Экспериментально определенные значения степени покрытия золотом через вольтамперограммы окисления ферроцианида были в прекрасном согласии с независимыми данными, полученными через СЭМ-снимки модифицированной поверхности [14].

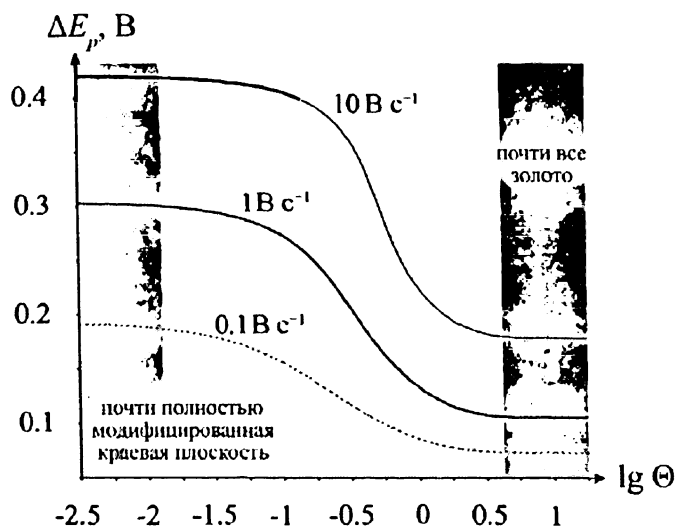


Рис. 6.27. Расчетные рабочие кривые, показывающие соотношение между ΔE_p и $\lg \Theta$ для циклических вольтамперограмм, на модифицированных антрахиноном и золотыми частицами КППГ электродах

6.5. Электроды, покрытые пористыми пленками

Сначала полезно кратко рассмотреть вольтамперометрический отклик плоского макроэлектрода, поверхность которого покрыта изолятором, содержащим несвязанные цилиндрические поры, так что электроактивное вещество доставляется к электроду только путем диффузии через эти поры. Предположим, что геометрия пор такова, что радиус их r_p и глубина Z_p . Вольтамперометрический отклик зависит от толщины диффузионного слоя δ по отношению к Z_p и r_p [14]. Так, если $\delta < Z_p$ то диффузия к электродной поверхности будет линейной (плоской), так как концентрационные изменения полностью ограничены

стенками поры, которые исключают радиальную диффузию, в этом случае независимую от размера r_p . Соответственно, даже для размера r_p микронной величины наблюдается обычная циклическая вольтамперометрия для линейной диффузии, при условии, что δ ограничена порами. Рис. 6.28(b) показывает, что для глубоких пор превалирует линейная диффузия, в то время как для относительно неглубоких пор может появляться вклад от радиальной диффузии.

Если $\delta > Z_p$ то отклик становится чувствительным к r_p и к среднему расстоянию между соседними порами на электродной поверхности.

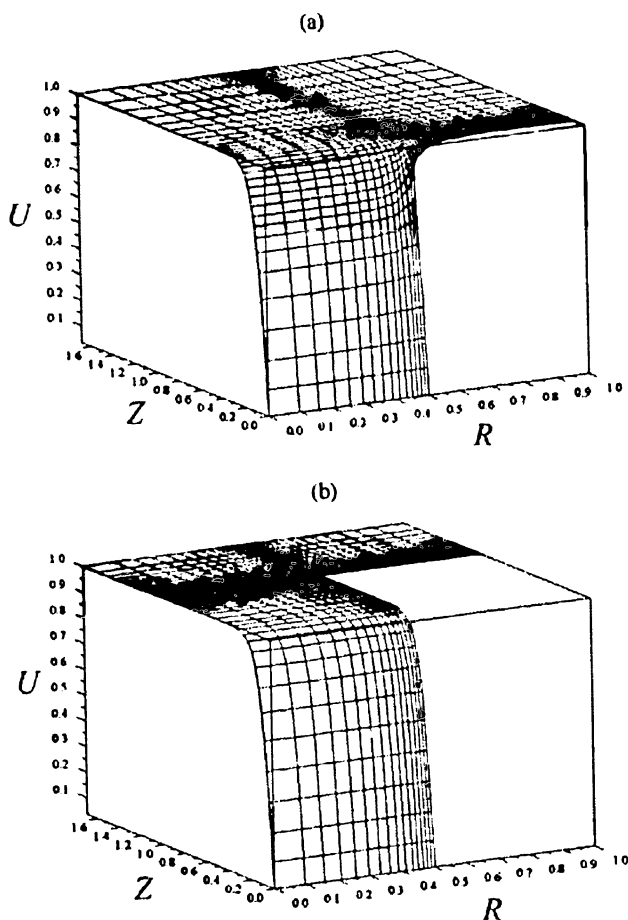


Рис. 6.28. Концентрационный профиль, иллюстрирующий влияние увеличения высоты пор на свойства массопереноса отдельного диффузионного домена. Для глубоких пор ($\delta < Z$) наблюдается линейная диффузия (b), а для $\delta < Z$ есть вклад радиальной диффузии (a) [14]. U — безразмерная концентрация, Z и R — цилиндрические координаты

Далее различные типы пористых покрытий на электродной поверхности могут быть сформированы путем иммобилизации слоя наночастиц или нанотрубок на плоском электроде. Также на поверхность может быть нанесена полимерная пленка, иногда дающая похожий эффект. Рис. 6.29 показывает схематично электрод, модифицированный нанотрубками. Поверхность может быть представлена в виде пористого слоя, внутри которого части электроактивного вещества заключены в «карманы», образованные слоем из многочисленных нанотрубок.

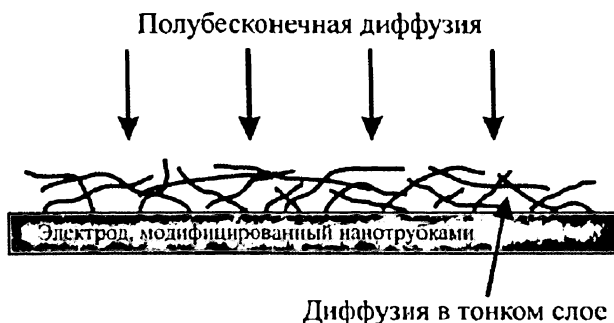


Рис. 6.29. Схема двух типов диффузии, которые вносят вклад в ток на электроде, модифицированном нанотрубками [15]

Предполагалось, что электролиз электроактивного вещества, захваченного этими «карманами» может быть успешно описан с использованием модели тонкослойной ячейки с большой поверхностью электрода, отражающей большую площадь поверхности нанотрубок в пористом слое; при этом электрод рассматривается в контакте с конечным «тонким слоем» раствора [15]. Наоборот, электролиз на немодифицированном электроде описывается моделью полубесконечной диффузии, описанной в главе 4.

Рис. 6.30 показывает сравнение моделей полубесконечной и тонкослойной диффузии в предположении кинетики Батлера — Фольмера, в сочетании с диффузией Фика с $k^0 = 10^{-4} \text{ см с}^{-1}$ и коэффициентом диффузии электроактивного вещества равным $10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Площадь поверхности пористого материала (площадь тонкого слоя электрода) предполагалась в 30 раз большей геометрической поверхности электрода-подложки. Рис. 6.30 показывает, что модель диффузии в тонком слое дает меньшую разность между пиками, чем модель полубесконечной диффузии. Это справедливо также для электрохимически обратимого процесса, когда для случая тонкопленочного электрода прямые

и обратные пики получаются при тех же потенциалах, в то время как для случая полубесконечной диффузии они должны быть разделены примерно на 57 мВ при 298 К (см. раздел 4.5). Для квази- и необратимых систем это различие между двумя моделями может быть еще более значительным, как видно на рис. 6.30.

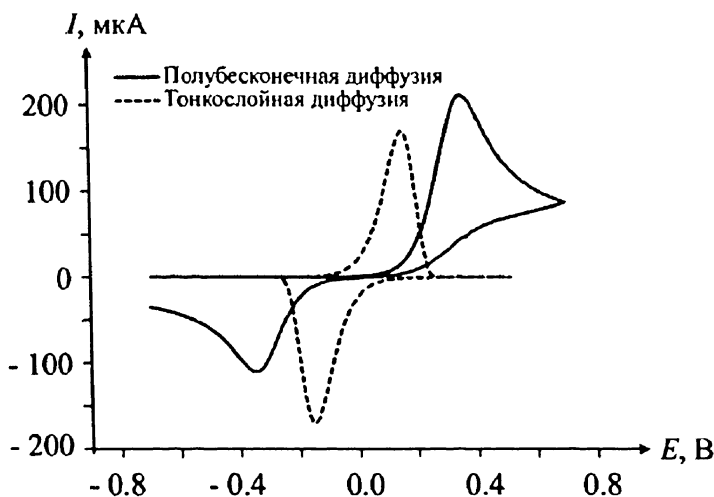


Рис. 6.30. Сравнение моделей линейной вольтамперометрии с полубесконечной и тонкослойной линейной диффузией. Для обеих моделей $k^0 = 10^{-4} \text{ см с}^{-1}$ и $D = 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, $v = 0.1 \text{ В с}^{-1}$, $c = 10^{-6} \text{ моль см}^{-3}$. Площадь для полубесконечной диффузии $A = 1 \text{ см}^2$, площадь тонкого слоя $A = 30 \text{ см}^2$, толщина $l = 1 \text{ мкм}$ [15]

Из вышеизложенного следует следующий нюанс. Если электрод модифицируется пористым слоем, то характеристики массопереноса могут изменяться. Если доминирует вклад в вольтамперометрию от материала внутри пор, то можно ошибочно предположить, что уменьшение в различии потенциалов может отражать электрокаталитический эффект материала, формирующего поры, нежели изменение характера массопереноса, как это следует из рис. 6.30, где для обеих кривых использованы те же константы скорости k^0 . Предполагается, что такие эффекты могут встречаться при изучении эффектов «электрокатализа» (или другого) в следующих случаях:

- углеродные нанотрубки [15, 16],
- C_{60} модифицированные электроды [17],
- некоторые полимерные модифицированные электроды [18].

6.6. Определение размеров частиц из вольтамперометрических измерений

В этой главе и двух последующих повторяется идея, что размер диффузионного слоя электрода может контролироваться скоростью изменения потенциала. Из этого можно сделать вывод, что вольтамперометрические измерения могут давать пространственную информацию. Этот и следующий разделы проиллюстрируют, как это может быть реализовано.

Начнем с рассмотрения вольтамперометрического отклика от микродискового электрода, на котором в центре расположена инертная сфера, как показано на рис 6.31.



Рис. 6.31. Схематическое изображение сферы на электроде [19]

Предположим, что сфера имеет радиус r_s и микроэлектрод — радиус r_e . Ясно, что присутствие сферы будет уменьшать диффузионный ток к электроду. Однако степень уменьшения тока по сравнению с чистым электродом зависит от скорости изменения потенциала. Положим, скорость очень велика, так что толщина диффузионного слоя δ на микроэлектроде мала по сравнению с r_e и r_s . В этом случае диффузионный слой представляет собой тонкую «кожицу» на электродной поверхности, так что на вольтамперограмме будут видны пики. Так как сфера касается электрода только в одной точке, влияние ее будет минимальным. Если уменьшить скорость изменения потенциала, диффузионный слой «растолстеет» и коснется сферы больше, так что про-

изойдет значительное уменьшение тока пика в относительных единицах (по отношению к току на чистом электроде, не блокированном сферой). Наконец, если скорость изменения потенциала уменьшится так, что $\delta > r_c$, то будет наблюдаться стационарный ток, гораздо меньший, чем наблюдаемый на чистом электроде. Рис. 6.32 показывает пик тока как функцию скорости изменения потенциала на электроде радиуса $r_c = 59$ мкм и изолирующей сферой радиуса 125 мкм.

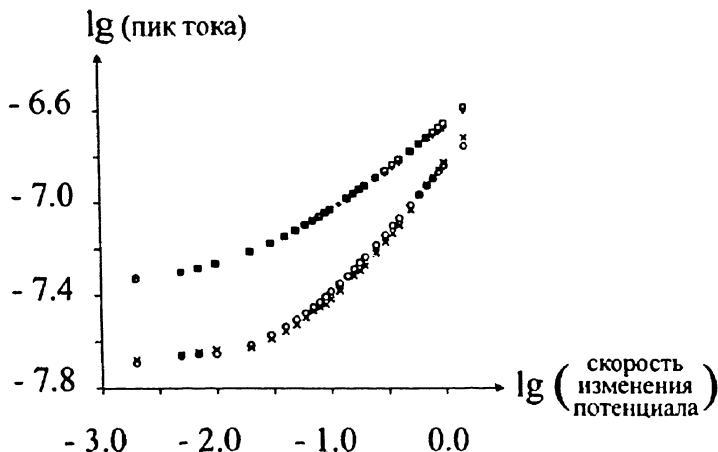


Рис. 6.32. Сравнение между экспериментальными и теоретическими результатами. Верхняя кривая — чистый электрод, нижняя — электрод со сферой. Для моделирования токов на истинно микродисковом электроде и электроде с (инертной) сферой, расположенной в центре, приняты параметры: $[A]_{\text{раствор}} = 3 \times 10^{-6}$ моль см^{-3} , $r_c = 59$ мкм, $\alpha = 0.5$, $D = 0.63 \times 10^{-5}$ $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$, $k^\circ = 0.05$ $\text{см} \text{с}^{-1}$, $E_{\text{НВЧ}} = -0.2$ В, $E_{\text{кон}} = 0.5$ В, $E^\circ = 0.19$ В. Дополнительно для моделирования сферы, расположенной в центре электрода, использовался радиус сферы 125 мкм. Символы «+» — экспериментальные данные на чистом электроде, кружки — экспериментальные результаты для электрода со сферой, квадраты — расчетные данные для чистого электрода, крестики «x» — расчетные данные для электрода со сферой [19]

На рисунке показаны экспериментальные и расчетные данные [19]. Можно видеть ожидаемое расхождение этих кривых при высоких скоростях для чистого электрода и электрода со сферой наряду с возрастающим различием стационарных (не зависящих от скорости) токов при низких скоростях. Сравнение расчетных и экспериментальных данных показывает, что метод является высокочувствительным к размеру сферы, что является интересным и существенным выводом.

Далее, на основании рассуждений, проведенных выше и в предыдущих разделах, мы покажем, как с помощью вольтамперометрии

может быть измерен средний диаметр частиц микронного размера. Был проведен эксперимент, в котором макроэлектрод был модифицирован известной массой $m_{\text{блок}}$ приблизительно сферических частиц диаметром 1 мкм монодисперсного оксида алюминия с использованием процедуры, показанной на рис. 6.33.

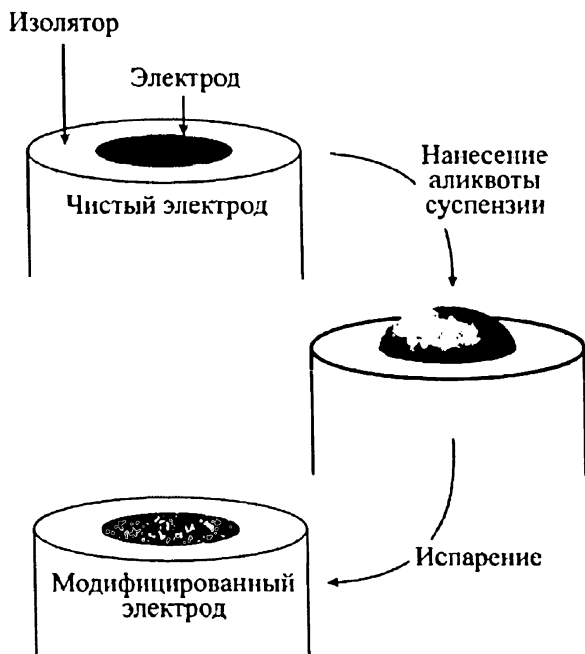


Рис. 6.33. Процедура модифицирования КППГ электрода с помощью оксида алюминия для измерения размера частиц вольтамперометрическим методом [1]

Таким путем был изготовлен частично блокированный электрод со случайно расположенными сферическими частицами оксида алюминия. Так как эти частицы не проводят ток и электрохимически инертны, то они просто изменяют диффузионные характеристики макроэлектрода. Было изучено окисление водного раствора ферроцианида на таком (частично блокированном) и соответствующем неблокированном электроде. Рис. 6.34 показывает полученные вольтамперограммы. Можно видеть, что при увеличении массы оксида алюминия на поверхности электрода ток пика уменьшается и разделение пиков на циклической вольтамперограмме увеличивается. Это связано с образованием частично блокированного электрода (см. раздел 6.1).

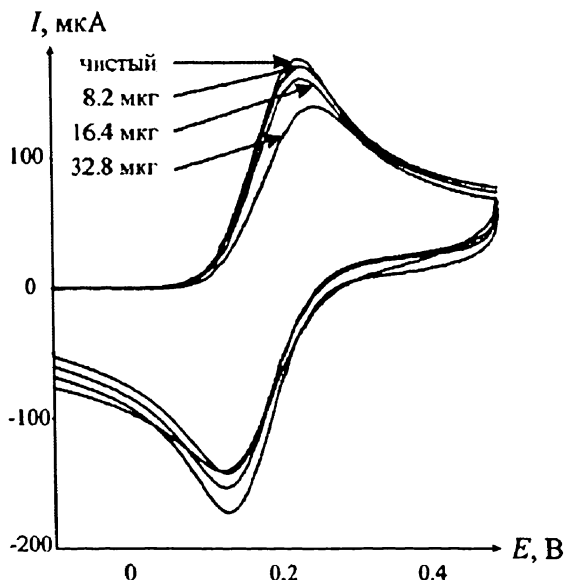


Рис. 6.34. Наблюдаемый эффект вольтамперометрического отклика от увеличения массы оксида алюминия [1]

Данные, подобные представленным рис. 6.34, были проанализированы на основе теории диффузионных доменов (раздел 6.1) при условии, что блоки были монодисперсными инертными сферами радиуса r_b . Для данного радиуса и массы модифицирующего вещества число сфер можно рассчитать (зная массу, объем и плотность):

$$n_{\text{блок}} = \frac{3m_{\text{блок}}}{4\rho\pi r_b^3}, \quad (6.15)$$

где ρ — плотность оксида алюминия. Таким путем экспериментальные вольтамперограммы можно было сравнить с расчетными для различного числа блоков n_b и r_b . Полагая, что масса блоков известна, эти параметры не независимы, но связаны уравнением (6.15). Рис. 6.35 показывает сравнение экспериментальных и расчетных кривых для различных величин r_b .

Отличное совпадение получено для $2r_b = 1$ мкм, что соответствует размеру частиц.

Из выше сказанного открываются возможности вольтамперометрических методов, которые наряду со свойствами окислительно-восстановительного процесса, могут также определять форму и размер. Дальнейшие перспективы рассмотрены в следующем разделе.

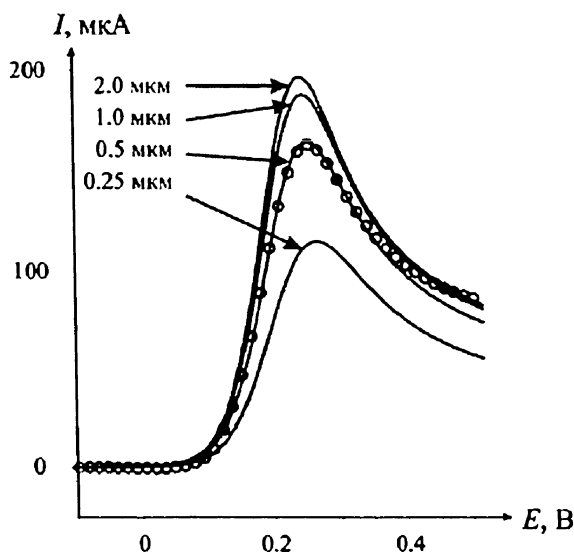


Рис. 6.35. Сравнение эксперимента и теории, развитой для различных величин r_b . Кружками обозначены экспериментальные данные [1]

6.7. Сканирующая электрохимическая микроскопия (СЭХМ)

Сканирующая электрохимическая микроскопия (СЭХМ, Scanning Electrochemical Microscopy, SECM) является инструментом, в котором микроэлектрод в некотором растворе электролита движется над находящейся в непосредственной близости твердой поверхностью, а ток характеризует топографию и/или редокс-активность поверхности раздела твердое/жидкость. Эта техника берет свое начало из работы Энгстрема с сотрудниками [20, 21], которые впервые показали, что микроэлектрод может быть использован как локальный зонд для описания карты концентрационного профиля частиц вблизи большой поверхности активного электрода. В дальнейшем этот метод применялся к самым разным поверхностям раздела, включая жидкость–жидкость и жидкость–воздух [22, 23], а впоследствии появились промышленно изготовленные СЭХМ-микроскопы. Рис. 6.36 показывает типичную схему прибора. В простейшем случае следят за влиянием поверхности раздела на ток, контролируемый диффузией электроактивного вещества к микроэлектроду в электролите.

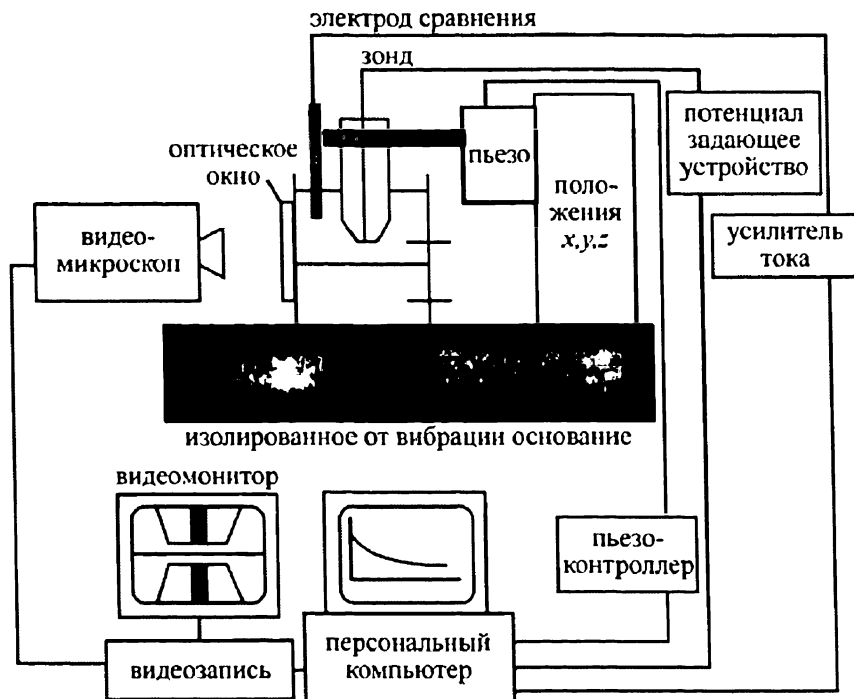


Рис. 6.36. Блок-схема типичного прибора для СЭХМ с амперометрическим микроэлектродным зондом. Положение зонда контролируется различными микропозиционирующими устройствами, как описано в тексте (пьезоэлектрические элементы на схеме). Потенциал шупа контролируется программно по отношению к электроду сравнения, а ток измеряется простым усилительным устройством. Положение кончика электрода можно наблюдать через видеомикроскоп. Обычно фаза 1 — жидкость, а фаза 2 — твердое вещество [22]

Возможность изучения поверхностной топографии может быть оценена при рассмотрении рис. 6.37 (а) и (б), который показывает микроэлектрод в растворе и вблизи изолирующей поверхности. Ясно, что в случае (б) будет протекать меньший ток, так что движение электрода над поверхностью может в принципе давать топографию поверхности с разрешением порядка электродного радиуса.

Рис. 6.37(с) показывает, что, если электрод поднести близко к проводящей поверхности, появляется «положительная обратная связь» от проходящей обратной реакции на поверхности вблизи микроэлектрода, что приводит к увеличению тока. Рис. 6.38 показывает типичное изображение — в данном случае мини-сетку — с применением пары $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ в водном растворе.

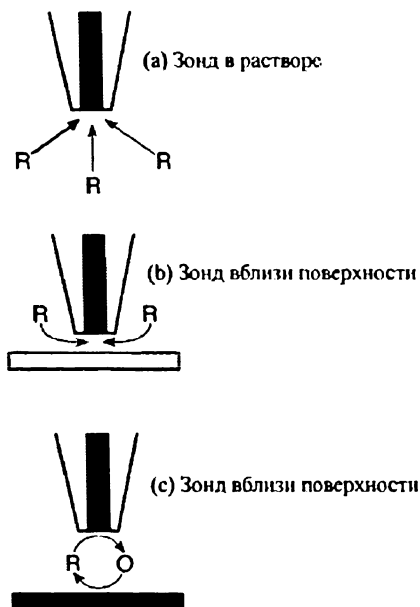


Рис. 6.37. Варианты отклика при работе СЭХМ. (а) Микроэлектродный зонд в растворе находится далеко от исследуемого объекта. Стационарный ток на электроде наблюдается при диффузии вещества R к микроэлектроду и электродной реакции $R \longrightarrow O + ne^-$. (б) При приближении электрода к изолирующему веществу диффузия вещества R к микроэлектроду затрудняется, что ведет к уменьшению тока (отрицательная обратная связь). (с) Когда кончик приближается к проводящему веществу, наблюдается положительная обратная связь реакции окисления R за счет его поступления при восстановлении O на проводящей подложке [22]

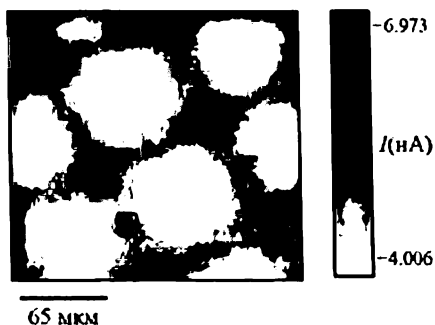


Рис. 6.38. СЭХМ изображение медной мини-сетки, сделанное амперометрическим Pt-зондом ($a = 5$ мкм) в растворе гексамина рутения на расстоянии примерно 10 мкм. Большой ток (темное изображение) — результат положительной обратной связи [24]

Для получения этого изображения электрод радиусом 5 мкм располагали на расстоянии примерно 10 мкм над сеткой. Метод также может быть использован для изучения потока редокс-активного вещества. Например, рис. 6.39 показывает принцип метода для детектирования пор в поверхности мембраны или поверхностях с помощью СЭХМ.

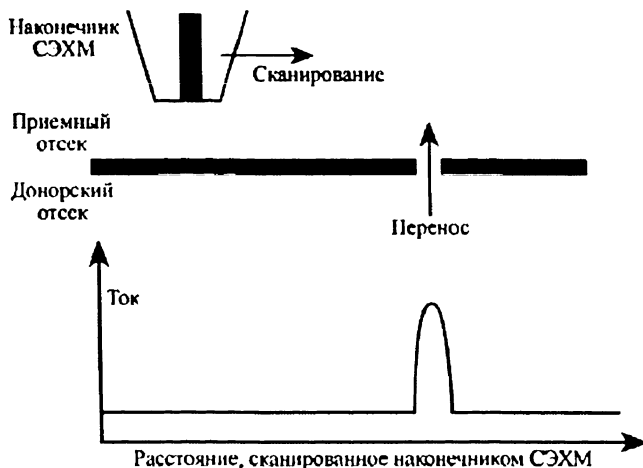


Рис. 6.39. Исследование проницаемости с помощью СЭХМ. Перенос вещества путем конвекции, диффузии или миграции (ускоряемый градиентом давления, концентрации или электрического поля) может быть детектирован как увеличение тока массопереноса под зондом, а затем может быть превращен в соответствующую карту проницаемости изучаемой поверхности [22]

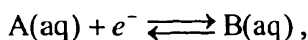
Литература

- [1] T.J. Davies, C.E. Banks, R.G. Compton, *J. Solid State Electrochem*, 9, (2005), 797
- [2] B.A. Brookes, T.J. Davies, A.C. Fisher, R.G. Evans, S.J. Wilkins, K. Yunus, J.D. Wadhawan, R.G. Compton, *J. Phys. Chem. B*, 107, (2003), 1616
- [3] T.J. Davies, B.A. Brookes, A.C. Fisher, K. Yunus, S.J. Wilkins, P.R. Greene, J.D. Wadhawan, R.G. Compton, *J. Phys. Chem. B*, 107, (2003), 6431
- [4] C. Amatore, J.M. Savéant, D. Tenner, *J. Electroanal. Chem*, 147, (1983), 39

- [5] F.G. Chevallier, N. Fietkau, J. Del Campo, R. Mas, F. X. Munoz, L. Jiang, T.G.J. Jones, R.G. Compton, *J. Electroanal. Chem.* 596, (2006), 25
- [6] S. Fletcher and M. Horne, *Electrochem. Commun.* 1, (1999), 502
- [7] T.J. Davies, S. Ward-Jones, C.E. Banks, J. del Campo, R. Mas, F.X. Munoz, R.G. Compton, *J. Electroanal. Chem.* 585, (2005), 51
- [8] O. Ordeig, C.E. Banks, T.J. Davies, J. del Campo, R. Mas, F. X. Muñoz, R. G. Compton, *Analyst*, 131, (2006), 440
- [9] O. Ordeig, C.E. Banks, T.J. Davies, J. del Campo, R. Mas, F. X. Muñoz, R. G. Compton, *J. Electroanal. Chem.* 592, (2006), 126
- [10] C.E. Banks, T.J. Davies, G.G. Wildgoose, R.G. Compton, *Chem. Comm.* 7, (2005), 829
- [11] C.E. Banks, R.G. Compton, *Anal. Sci.* 21, (2005), 1263
- [12] T.J. Davies, R.R. Moore, C.E. Banks, R.G. Compton, *J. Electroanal. Chem.* 574, (2004), 123
- [13] F.G. Chevallier, T.J. Davies, O.V. Klymenko, L. Jiang, T.G.J. Jones, R.G. Compton, *J. Electroanal. Chem.* 577, (2005), 211
- [14] F.G. Chevallier, L. Jiang, T.G.J. Jones, R.G. Compton, *J. Electroanal. Chem.*, 587, (2006), 254
- [15] I. Streeter, G.G. Wildgoose, L. Shao, R.G. Compton, *Sens. Act. B* 113 (2008) 462.
- [16] G.P. Keely, M.E.G. Lyons, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2009) 794.
- [17] L. Xiao, G.G. Wildgoose, R.G. Compton, *Sens. Act. B* 138 (2009) 524.
- [18] M.C. Henstridge, E.J.F. Dickinson, M. Aslanoglu, C. Batchelor-McAuley, R.G. Compton, *Sens. Act. B* 145 (2010) 417.
- [19] N. Fietkau, F.G. Chevallier, L. Jiang, T.G.J. Jones, R.G. Compton, *ChemPhysChem*, 2006, 7, 2162
- [20] R. C. Engstrom, M. Weber, D. J. Wunder, R. Burgess, S. Winquist, *Anal Chem*, 58, (1986), 844
- [21] R.C. Engstrom, T. Meaney, R. Tople, R. M. Wightman, *Anal. Chem*, 59, (1987), 2005
- [22] A. L. Barker, M. Gonsalves, J. V. Macpherson, C. J. Slevin, P. R. Unwin, *Anal Chimica Acta*, 385, (1999), 223
- [23] M.V. Mirkin, B.R. Horrocks, *Anal. Chimica Acta*, 406, (2000), 119
- [24] G. Nagy, L. Nagy, *Fres. J. Anal. Chem.* 366, (2000), 735

ГЛАВА 7. ЦИКЛИЧЕСКАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ: СОПРЯЖЕННЫЕ ГОМОГЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И АДСОРБЦИЯ

В предыдущих главах мы рассмотрели вольтамперометрическое поведение простых электродных процессов, протекающих по схеме



где оба вещества А и В химически устойчивы в течение электролиза. В данной главе мы рассмотрим влияние на изучаемый процесс возможной химической неустойчивости вещества В и покажем, как может быть использована циклическая вольтамперометрия для изучения кинетики и механизма реакции с участием электрогенерированных частиц. В заключение этой главы мы кратко обсудим вольтамперометрию адсорбированных частиц.

7.1. Гомогенные сопряженные реакции: основные понятия, обозначения и примеры

Механизмы электродных реакций, рассматриваемые в этой главе, описаны с использованием обозначений Теста и Рейнмут [1]. Здесь буквой Е обозначают стадию гетерогенного переноса электрона, а буквой С — гомогенную стадию, сопряженную со стадией, собственно переноса электрона.

Пример 1: Е-процесс

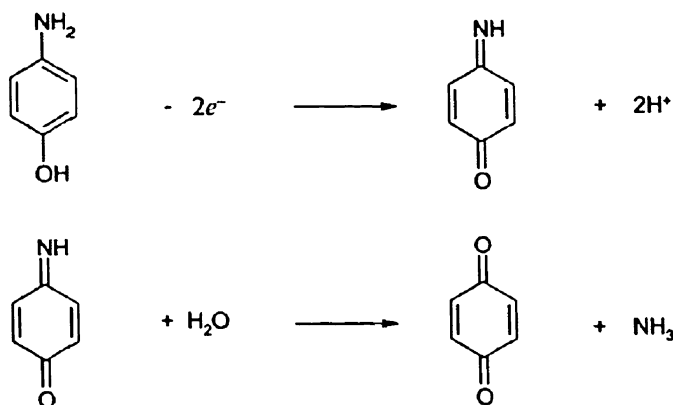
Это тривиальный случай гетерогенного одноэлектронного окисления (или восстановления) с образованием стабильного катион-радикала (или анион-радикала). Примером может служить окисление ферроцена (дициклопентадиенжелеза(II)) [2]:



Пример 2: ЕС-процесс

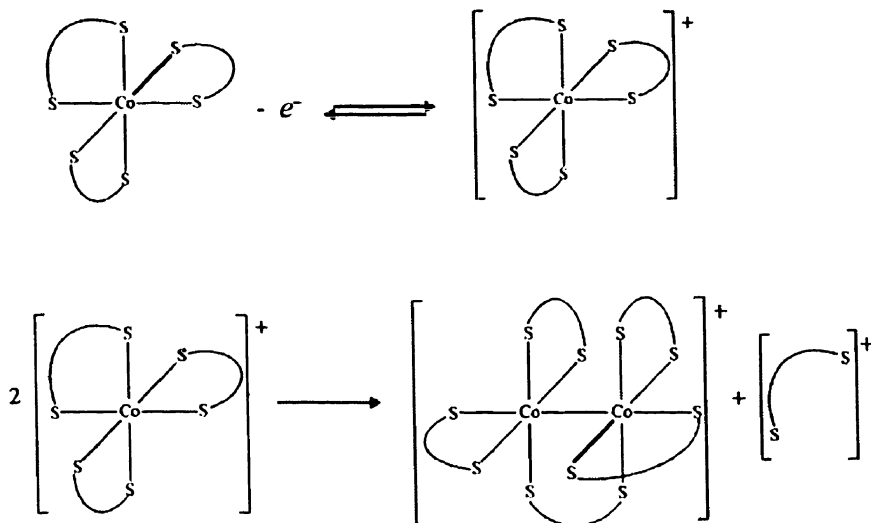
Часто перенос электрона дает продукт, который является нестабильным. В этих случаях за электронным переносом следует гомоген-

ная химическая реакция. В электродной реакции типа ЕС химическая стадия (если химическая стадия необратима, иногда используется обозначение ЕС_{irr}) происходит после переноса электрона и при этом образуется электрохимически неактивный продукт. Примером является окисление 1,4-аминофенола в водных растворах кислот [3]:



Пример 3: ЕС₂-процесс

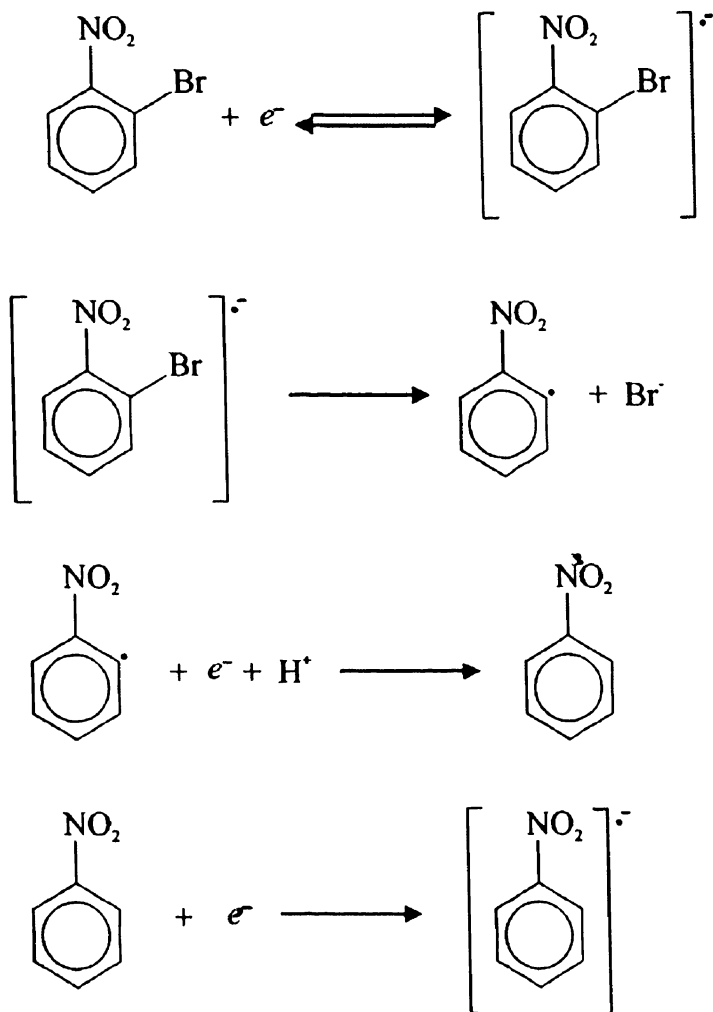
В этом случае первоначальное окисление или восстановление сопровождается димеризацией:



где лиганд S-S — это S₂CNMe₂ [4].

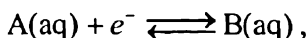
Пример 4: ЕСЕ-процесс

Это электродная реакция, в которой химическая стадия дает продукт, который сам является электрохимически активным в изучаемой области потенциалов, как например, восстановление 1,2-бромнитробензола в апротонных растворителях [5]:



7.2. Применение модифицированного второго закона Фика к сопряженной химической реакции

В главе 4 мы увидели, что для простого окислительно-восстановительного процесса типа



когда оба компонента А и В стабильны, возможно предсказать форму циклической вольтамперограммы путем решения уравнений второго закона Фика при подходящих граничных условиях. Для диффузии в одном направлении (x), как например, в случае циклической вольтамперометрии на плоском макроэлектроде уравнения имеют вид:

$$\frac{\partial A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2}$$

и

$$\frac{\partial B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 B}{\partial x^2}.$$

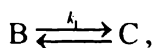
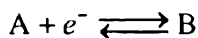
В случае когда частицы химически активны, необходимо соответствующим образом преобразовать уравнение. Например, если в гомогенном растворе вещества В протекает химическая реакция n -го порядка с гомогенной константой скорости k_n , тогда:

$$\frac{\partial B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 B}{\partial x^2} - k_n [B]^n,$$

где последний член отражает скорость химической реакции. Напомним, что k_1 имеет размерность с^{-1} , а k_2 — $\text{дм}^3 \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$.

7.3. Циклическая вольтамперометрия и ЕС-процесс

Механизм ЕС-процесса может быть представлен в виде следующей общей схемы:



где k_1 это константа скорости первого или псевдопервого порядка для реакции, когда В превращается в С, и константа равновесия при этом равна:

$$K = \frac{[C]}{[B]}.$$

Для линейной диффузии к плоскому макроэлектроду уравнения массопереноса, относящиеся к приведенной выше схеме, выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned}\frac{\partial [A]}{\partial t} &= D_A \frac{\partial^2 [A]}{\partial x^2} \\ \frac{\partial [B]}{\partial t} &= D_B \frac{\partial^2 [B]}{\partial x^2} - k_1 [B] + \frac{k_1}{K} [C] \\ \frac{\partial [C]}{\partial t} &= D_C \frac{\partial^2 [C]}{\partial x^2} + k_1 [B] - \frac{k_1}{K} [C].\end{aligned}$$

Эти уравнения могут быть решены в самом общем случае, если принять, что электродные реакции следуют кинетике Батлера — Фольмера

$$\begin{aligned}D_A \left. \frac{\partial [A]}{\partial x} \right|_{x=0} &= k_c [A]_{x=0} - k_a [B]_{x=0} \\ D_A \left. \frac{\partial [A]}{\partial x} \right|_{x=0} &= -D_B \left. \frac{\partial [B]}{\partial x} \right|_{x=0},\end{aligned}$$

где

$$k_c = k^0 \exp \left(-\frac{\alpha F}{RT} [E - E_r^0(A/B)] \right),$$

и

$$k_a = k^0 \exp \left(\frac{\beta F}{RT} [E - E_r^0(A/B)] \right).$$

Примем граничные условия, при которых к электродной поверхности отсутствует поток вещества С:

$$x = 0 \qquad D_C \frac{\partial [C]}{\partial x} = 0,$$

а в объеме раствора:

$$x \rightarrow \infty$$

$$[A] \rightarrow [A]_{\text{раствор}}, [B] = [C] = 0.$$

Далее, полагая, что границы развертки потенциалов установлены достаточно широко, так, что потенциалы начала развертки и смены направления развертки не влияют на форму вольтамперограммы, можно показать, что результирующая циклическая вольтамперограмма зависит только от трех параметров с учетом того, что α принимает фиксированные значения (как правило, 0.5 и при допущении, что $D_A = D_B = D$).

Тогда получаем:

$$\Lambda = k^o \sqrt{\frac{RT}{D\nu F}}$$

$$K_1 = \frac{k_1}{\nu} \left(\frac{RT}{F} \right)$$

и

$$K = \frac{[C]_{\text{равн}}}{[B]_{\text{равн}}},$$

где подстрочный индекс «равн» обозначает равновесные концентрации. Для необратимой реакции ЕС_{ит} вид вольтамперограммы становится не зависимым от K , так как фактически $K \rightarrow \infty$, и диффузионная задача сводится к задаче с участием только двух веществ (А и В):

$$\frac{\partial [A]}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 [A]}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial [B]}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 [B]}{\partial x^2} - k_1 [B].$$

Параметр Λ характеризует электрохимическую обратимость вольтамперометрического процесса, наподобие показанного в главе 4. Безразмерный параметр K_1 эффективно описывает отношение константы скорости реакции первого порядка разложения вещества В к скорости развертки потенциала $K_1 \propto \frac{k_1}{\nu}$. На рис. 7.1. приведены формы вольтамперограмм, рассчитанные для предельного случая обратимого

процесса ($\Lambda = 100$, быстрая электродная кинетика), но для различных значений K_1 , принимая $E_r^\circ(A/B) = 0$ В.

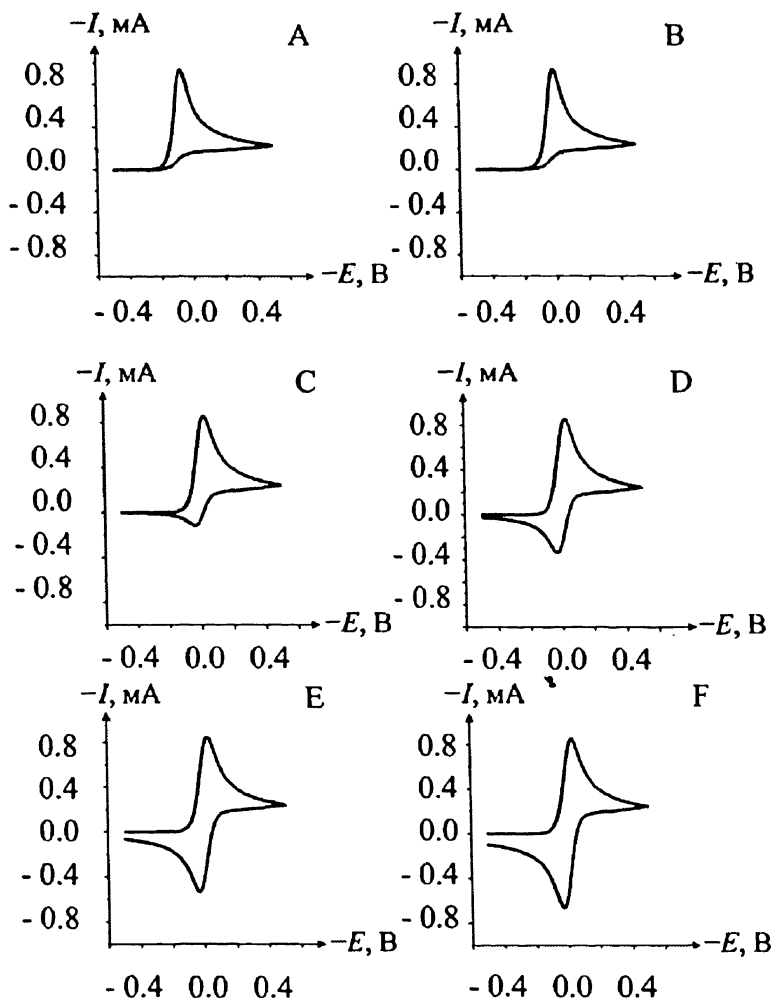


Рис. 7.1. Циклические вольтамперограммы при различных значениях K для реакции EC_{irr} при $\Lambda = 100$, $E^\circ = 0$ В; $\alpha = 0.5$, $k^o = 1.973$ см s^{-1} ; $[A]_0 = 1$ мМ; $A = 1$ см 2 . $D_A = D_B = D = 10^{-5}$ см 2 с $^{-1}$. (А) $K_1 = 10^3$; (В) $K_1 = 10$; (С) $K_1 = 10^{-1}$; (D) $K_1 = 10^{-1.5}$; (Е) $K_1 = 10^{-2}$; (F) $K_1 = 10^{-3}$

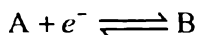
Как видно, в зависимости от величины K_1 , ток пика при обратной развертке на кривой может как присутствовать, так и отсутствовать. При низких скоростях развертки, соответствующих высоким значениям K_1 , обратный пик (окисления В) отсутствует, так как компонент В,

образующийся при прямой развертке, исчезает в результате химической реакции до завершения обратной развертки потенциала. С уменьшением величины K_1 (в соответствии с изменением рис. 7.1 от А до F) появляется обратный пик, так как время, необходимое для записи вольтамперограммы, становится сопоставимым с временем жизни В.

Для очень быстрой скорости развертки (рис. 7.1 (F)) вольтамперограмма неотличима от таковой для случая, когда компонент В устойчив, так как в течение вольтамперометрического эксперимента происходит лишь незначительное уменьшение концентрации компонента В.

Заметим, что на рис. 7.1 величина $K_1 = 10^{-1}$ (рис. 7.1. (C)) может быть достигнута, к примеру, при константе скорости $k_1 = 4 \text{ с}^{-1}$ и при скорости развертки напряжения $v = 1 \text{ В с}^{-1}$. С другой стороны, если $k_1 = 400 \text{ с}^{-1}$, тогда потребуется скорость развертки напряжения, равная 100 В с^{-1} , чтобы получить вид вольтамперограммы, показанной на рис. 7.1 (C).

Наряду с присутствием или отсутствием обратного пика, следующая особенность вида вольтамперограмм, показанных на рис. 7.1, состоит в том, что, когда вещество В расходуется быстро, пик восстановления А появляется при потенциалах, более положительных, чем $E_r^\circ(\text{A/B})$! Этот очевидный парадокс обусловлен возникновением электрохимически обратимой пары А/В и эффектом убыли вещества В вследствие химической реакции, которая «сдвигает» окислительно-восстановительное равновесие (в соответствии с принципом Ле Шателье), которое теперь устанавливается при менее отрицательных потенциалах (для восстановления):



Изменение потенциала прямого пика E_p в данной «быстрой гомогенной реакции без обратного пика» происходит в пределах:

$$\frac{\partial E_p}{\partial \lg v} = \frac{2.303 RT}{2F}.$$

Таким образом, E_p смещается в сторону положительных потенциалов на величину примерно 30 мВ (при 25 °С) при десятикратном уменьшении скорости развертки. В соответствии с принципом Ле Шателье, чем ниже скорость развертки, тем больше степень превращения вещества В и соответственно тем больше сдвиг равновесия А/В.

На рис. 7.2. показаны графики, соответствующие рис. 7.1, но для предельного случая электрохимической необратимости ($\Lambda = 0.01$). Параметр K_1 снова отвечает за присутствие или отсутствие обратного пика, и большие значения этого параметра при $k_1 \gg \frac{\nu F}{RT}$ согласуются с фактом отсутствия обратного пика.

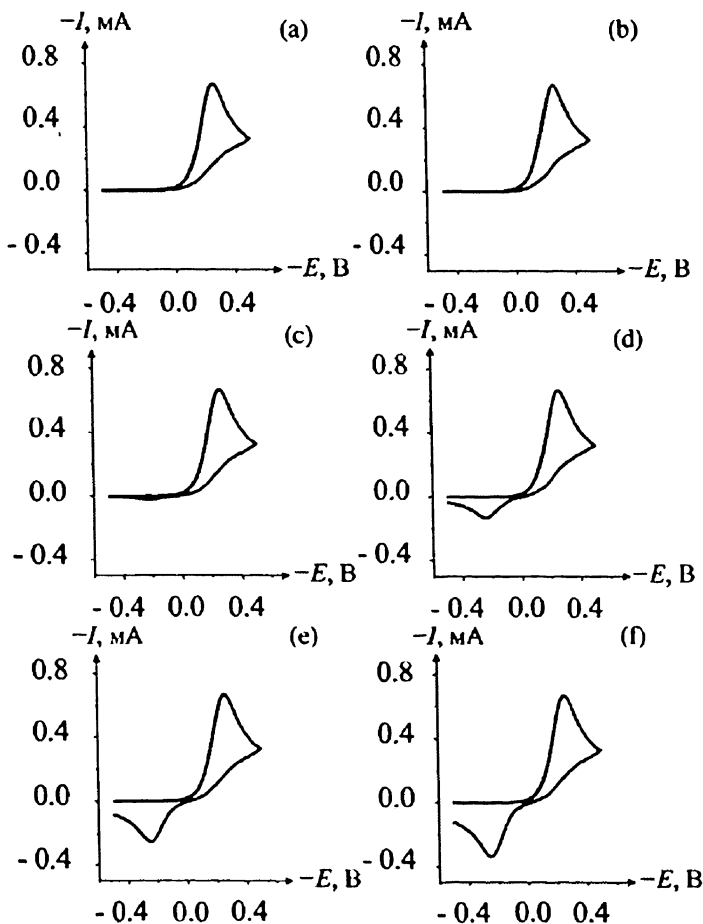


Рис. 7.2. Циклические вольтамперограммы при различных значениях K для процесса EC_{int} при $\Lambda = 0.01$, $E^\circ = 0$ В; $\alpha = 0.5$, $k^o = 1.973 \times 10^{-4}$ см s^{-1} ; $[A]_0 = 1$ мМ; $A = 1$ см 2 . $D_A = D_B = D = 10^{-5}$ см 2 s^{-1} . (А) $K_1 = 10^3$; (В) $K_1 = 10$; (С) $K_1 = 10^{-1}$; (D) $K_1 = 10^{-1.5}$; (Е) $K_1 = 10^{-2}$; (F) $K_1 = 10^{-3}$

Заметим, что низкие значения Λ означают еще и то, что существует значительное перенапряжение для восстановления вещества А до В,

так, что прямой пик (восстановления) появляется при потенциалах, более отрицательных чем $E_r^0(A/B)$. Аналогично если виден обратный пик (окисления), то он имеет место при потенциалах, более положительных, чем формальный потенциал. Заметим, что для случая необратимой электродной кинетики ($\Lambda \ll 1$) потенциал пика не изменяется со скоростью развертки напряжения из-за влияния кинетики последующей гомогенной химической реакции в противоположность наблюдаемому случаю для обратимой электродной реакции (рис. 7.1):

$$\frac{\partial E_p}{\partial \lg v} = 0.$$

Это происходит потому, что на электродной поверхности не устанавливается окислительно-восстановительное равновесие, и поэтому здесь отсутствует влияние сопутствующих реакций на электрохимически необратимое восстановление А до В. Согласно принципу Ле Шателье, здесь равновесие не достигается и не может быть сдвинуто в ответ на возмущение, вызванное протеканием химической реакции с участием вещества В.

7.4. Как появляются параметры K_1 и Λ ?

Чтобы разобраться, откуда возникают два параметра, отвечающие за вид вольтамперограмм для процесса типа EC_{int} , мы снова обратимся к математической формулировке проблемы.

В частности, для этого требуется решить уравнения:

$$\frac{\partial [A]}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 [A]}{\partial x^2}$$

и

$$\frac{\partial [B]}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 [B]}{\partial x^2} - k_1 [B]$$

с соблюдением граничных условий:

$$x \rightarrow \infty$$

$$[A] \rightarrow [A]_{\text{раствор}}, \quad [B] \rightarrow 0$$

$$x = 0$$

$$D_A \frac{\partial [A]}{\partial x} = -D_B \frac{\partial [B]}{\partial x}.$$

$$D_A \frac{\partial [A]}{\partial x} = k^0 \exp\left(-\frac{\alpha F}{RT} [E - E_r^0(A/B)]\right) [A]_{x=0} - k^0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)F}{RT} [E - E_r^0(A/B)]\right) [B]_{x=0},$$

где

$$E = E_1 + v t \quad (t < t_{\text{switch}})$$

$$E = E_1 + v t_{\text{switch}} - v(t - t_{\text{switch}}) \quad (t > t_{\text{switch}}).$$

Скорость развертки v будет отрицательна для восстановления $A + e^- \longrightarrow B$, а остальные используемые параметры были введены в главе 4.

Теперь введем безразмерные параметры, которые перечислены ниже, а также допустим что $D_A = D_B = D$:

Безразмерное время: $\tau = t \frac{Fv}{RT}.$

Безразмерное расстояние: $\chi = x \sqrt{\frac{Fv}{RTD}}.$

Безразмерная гомогенная константа скорости: $K_1 = \frac{k_1}{v} \frac{RT}{F}.$

Безразмерная гетерогенная константа скорости: $\Lambda = \frac{k^0}{D} \sqrt{\frac{RTD}{Fv}}.$

Безразмерные концентрации: $a = \frac{[A]}{[A]_{\text{раствор}}} \quad b = \frac{[B]}{[A]_{\text{раствор}}}.$

Безразмерный потенциал: $\Theta = \frac{FE}{RT}.$

С учетом принятых преобразований уравнения массопереноса принимают вид:

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 a}{\partial \chi^2}$$

$$\frac{\partial b}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 b}{\partial \chi^2} - K_1 b.$$

Граничные условия принимают вид:

$$\chi \rightarrow \infty$$

$$a \rightarrow 1, \quad b \rightarrow 0$$

$$\chi = 0$$

$$\frac{\partial a}{\partial \chi} = -\frac{\partial b}{\partial \chi}$$

$$\frac{\partial a}{\partial \chi} = \Lambda \left(\exp \left(-\alpha \left[\Theta - \Theta_r^\circ(A/B) \right] \right) \right) a_{x=0}$$

$$-\exp \left((1 - \alpha) \left[\Theta - \Theta_r^\circ(A/B) \right] \right) b_{x=0},$$

где

$$\Theta_r^\circ(A/B) = \frac{F}{RT} E^\circ(A/B)$$

$$\Theta = \Theta_1 + \tau$$

$$(0 < \tau < \tau_{\text{switch}})$$

$$\Theta = \Theta_1 + 2\tau_{\text{switch}} - \tau$$

$$(\tau_{\text{switch}} < \tau)$$

$$\Theta_1 = \frac{FE_1}{RT}$$

и

$$\tau_{\text{switch}} = t_{\text{switch}} \frac{F\nu}{RT}.$$

Поскольку задача изначально была сформулирована в условиях ограниченного количества переменных, это означает, что безразмерные концентрации a и b зависят только от параметров: τ , K_1 , χ , $\Theta - \Theta_r^\circ(A/B)$, α , Λ , где Θ в свою очередь зависит от τ_{switch} и Θ . Предполагаем, что последние два параметра выбраны таким образом, чтобы задать окно потенциалов для вольтамперограмм настолько широко, чтобы не влиять на форму вольтамперограммы, то есть на потенциалы пиков, токи и т.д. (см. главу 4).

Заметим, что ток на электроде задается выражением:

$$I = FAD \left. \frac{\partial [A]}{\partial x} \right|_{x=0},$$

где A — площадь электрода.

Вышеприведенное уравнение преобразует поток, определяемый законом Фика, в ток (см. главу 2). Отсюда следует, что:

$$I = FAD[A]_{\text{раствор}} \sqrt{\frac{Fv}{RTD}} \frac{\partial a}{\partial \chi}. \quad (7.1.)$$

И, таким образом, получаем выражения для безразмерного тока:

$$\psi = \frac{I}{FA[A]_{\text{раствор}} \sqrt{D} \sqrt{\frac{Fv}{RT}}} = \frac{\partial a}{\partial \chi} \Big|_{\chi=0}.$$

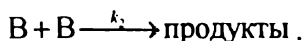
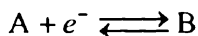
Отсюда следует, что поскольку ψ — это безразмерный градиент концентраций, выведенный при $\chi = 0$, график зависимости ψ от Θ , т.е. зависимость безразмерного тока от безразмерного потенциала зависит только от Λ и K_1 . Заметим, что τ связано с Θ посредством уравнения 7.1 и поэтому не является независимой переменной. Математически

$$\psi = \psi(\Theta, \Lambda, K).$$

Отсюда следует, что в отсутствии любой гомогенной кинетики ($K_1 = 0$), безразмерное соотношение (ψ от Θ) зависит только от Λ .

7.5. Циклическая вольтамперометрия и ЕС₂-процесс

Если химическая реакция образования вещества В необратима, то тогда механизм ЕС₂-процесса описывается схемой:



Уравнения для линейной диффузии на макроэлектроде:

$$\frac{\partial [A]}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 [A]}{\partial x^2}$$

и

$$\frac{\partial [B]}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 [B]}{\partial x^2} - k_2 [B]^2.$$

Результирующая циклическая вольтамперограмма для фиксированного значения α с допущением, что $D_A = D_B = D$ и справедливо описание кинетики по Батлеру — Фольмеру, опять-таки является функцией Λ , а выражение для кинетического параметра незначительно отличается от приведенного в предыдущем примере для ЕС-процесса:

$$K_2 = \frac{k_2}{\nu} \left(\frac{RT}{F} \right) [A]_{\text{раствор}}.$$

Заметим, что K_2 идентична K_1 , за исключением введенной объемной концентрации вещества А; в случае K_2 константа скорости k_2 имеет второй порядок (размерность $\text{дм}^3 \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$), поэтому параметр K_2 безразмерный.

На рис. 7.3 показаны результаты моделирования ЕС₂-процесса с необратимой химической стадией для ряда значений K_2 при электрохимически обратимых процессах ($\Lambda = 100$). Заметим, что если для ЕС-механизма, описанного выше в данной главе, за присутствие или отсутствие обратного пика отвечает безразмерная кинетическая константа скорости, то для ЕС₂-процесса — параметр K_2 .

Примем во внимание, что для больших значений K_2 обратный пик отсутствует, что соответствует быстрой убыли вещества В за время развертки потенциала. Наоборот, для малых значений K_2 вольтамперограмма практически идентична наблюдаемой при простом Е-процессе. Также, в случае относительно быстрой кинетики, вольтамперный пик сдвигается к более положительным потенциалам для больших значений K_2 . Количественно это означает, что:

$$\frac{\partial E_p}{\partial \lg \nu} = \frac{2.303 RT}{3F},$$

при $K_2 \gg 1$. Заметим, что это означает сдвиг E_p на величину 20 мВ (при 25 °С) при 10-кратном изменении скорости развертки потенциала, ν . Это значение отличается от соответствующего сдвига для ЕС-процесса.

Рис. 7.4 иллюстрирует рассчитанные вольтамперограммы для ЕС₂-процесса в электрохимически необратимом случае ($\Lambda = 0.01$). Здесь параметр K_2 определяет форму кривой, на которой присутствует или отсутствует обратный пик. В этом случае не наблюдается сдвига потенциала формального пика, так как электрохимическая необратимость означает, что сопутствующая гомогенная реакция не оказывает влияния на скоростьопределяющую стадию переноса электрона.

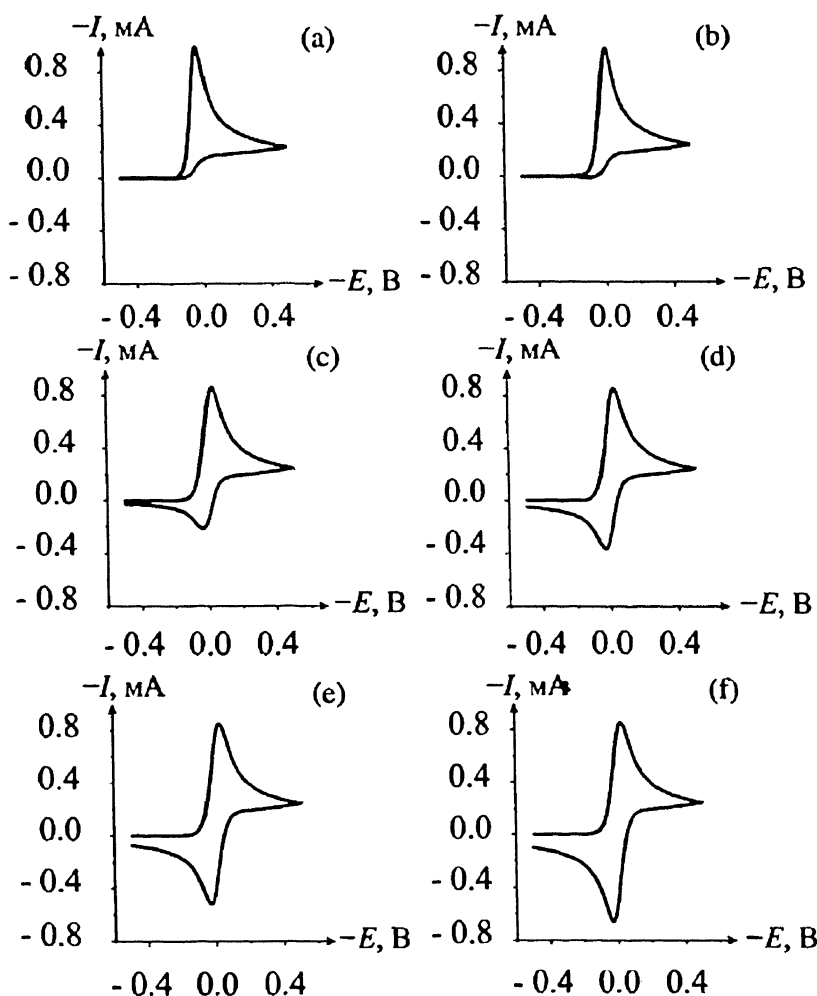


Рис. 7.3. Циклические вольтамперограммы при различных значениях K_2 для процесса EC_2 , при $\Lambda = 100$, $E^\circ = 0$ В; $\alpha = 0.5$, $k^\circ = 1.973$ см s^{-1} ; $[A]_0 = 1$ мМ; $A = 1$ см 2 . $D_A = D_B = D = 10^{-5}$ см 2 с $^{-1}$. (А) $K_2 = 10^3$; (В) $K_2 = 10$; (С) $K_2 = 10^{-1}$; (D) $K_2 = 10^{-1.5}$; (Е) $K_2 = 10^{-2}$; (F) $K_2 = 10^{-3}$

Значительное различие во влиянии процессов ЕС и ЕС₂ на форму вольтамперограмм проявляется как ее зависимость от концентрации вещества А. В случае процесса ЕС ни Δ , ни K_1 не зависят от концентрации вещества А в объеме раствора $[A]_{\text{раствор}}$ и, таким образом, электрохимическая обратимость и присутствие или отсутствие обратного пика просто зависит от одного экспериментального параметра — скорости развертки потенциала, но не от концентрации вещества А в объеме раствора. С другой стороны, в случае ЕС₂-процесса из соотношения

$$K \propto \frac{[A]_{\text{раствор}}}{v}$$

следует, что на наблюдаемую вольтамперограмму могут влиять как скорость развертки потенциала, так и концентрация вещества А. Рис. 7.5. показывает, каким образом в случаях электрохимически обратимых процессов вольтамперограмма при $k_2 \approx 400 \text{ дм}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ изменяется просто при изменении концентрации от 10^{-3} до 10^{-2} М ; увеличение концентрации приводит к увеличению скорости последующей реакции и, следовательно, к исчезновению обратного пика при постоянстве прочих параметров.

Таким образом, становится очевидным, что есть возможность определить («снять отпечатки пальцев») наличие реакции второго порядка (строго, «не первого»), сопутствующей межфазному переносу электрона путем простого изменения концентрации электроактивных частиц.

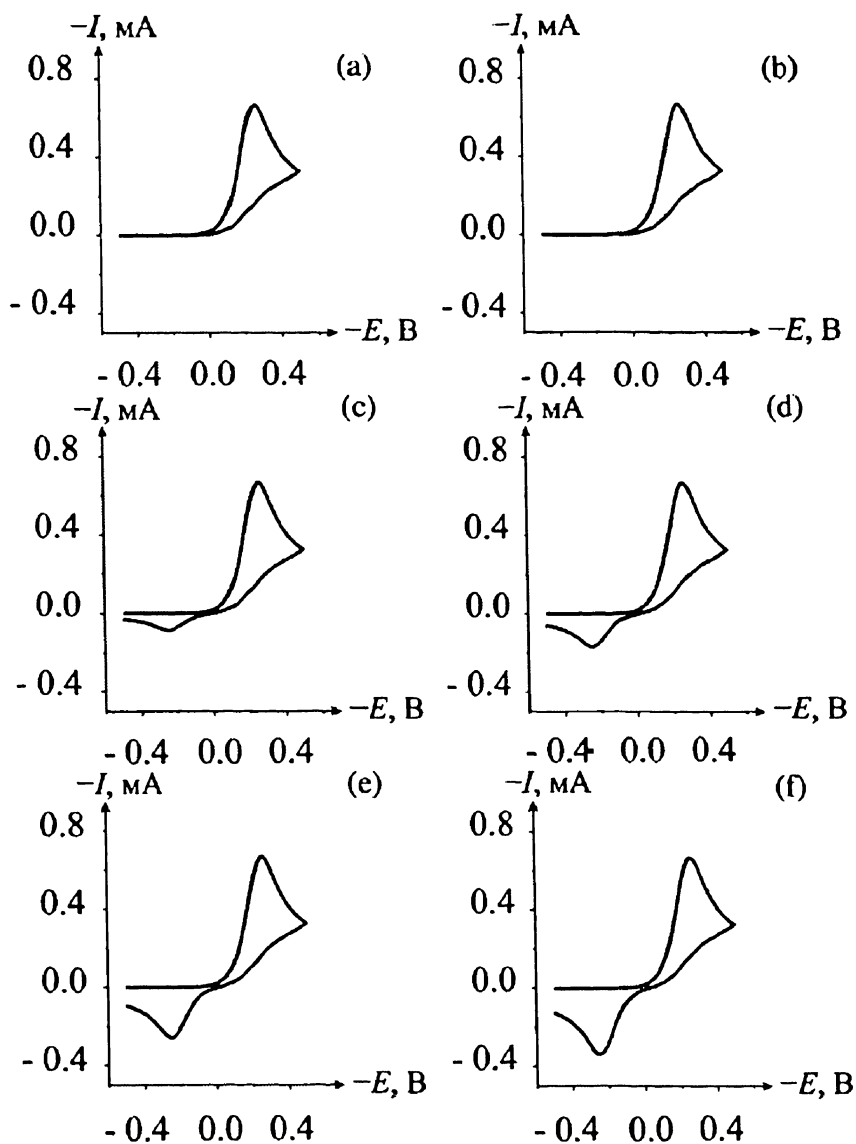


Рис. 7.4. Циклические вольтамперограммы при различных значениях K_2 для процесса EC_2 , при $\Lambda = 0.01$, $E^\circ = 0$ В; $\alpha = 0.5$, $k^\circ = 1.973 \times 10^{-4}$ см s^{-1} ; $[A]_0 = 1$ мМ; $A = 1$ см². $D_A = D_B = D = 10^{-5}$ см² s^{-1} . (А) $K_2 = 10^3$; (В) $K_2 = 10$; (С) $K_2 = 10^{-1}$; (D) $K_2 = 10^{-1.5}$; (Е) $K_2 = 10^{-2}$; (F) $K_2 = 10^{-3}$

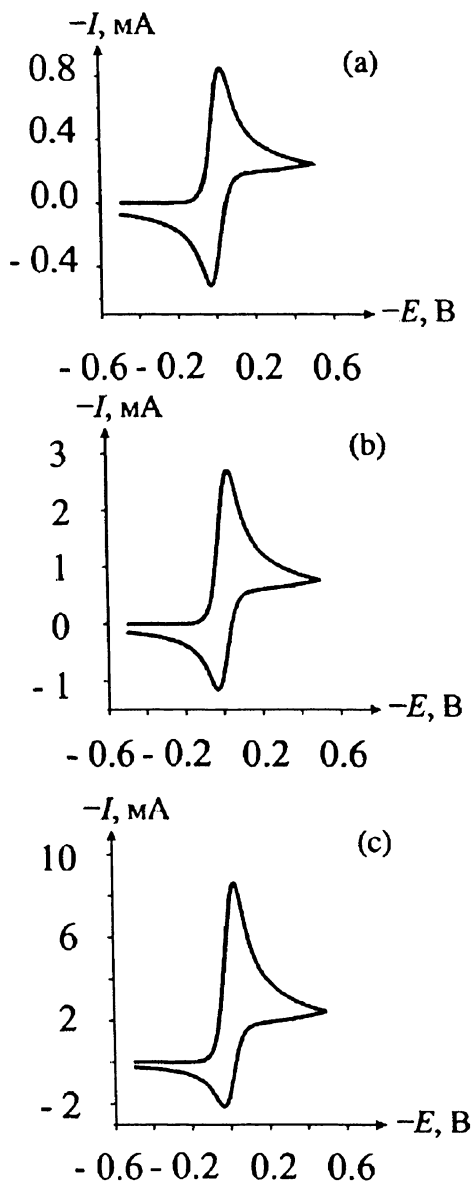


Рис. 7.5. Циклические вольтамперограммы при различных значениях K_2 для процесса EC_2 , при $\Lambda = 100$, $E^\circ = 0$ В; $\alpha = 0.5$, $k^\circ = 1.973$ см s^{-1} ; $A = 1$ см 2 ; $D_A = D_B = D = 10^{-5}$ см 2 s^{-1} ; $k_2 = 389.3$ дм 3 моль $^{-1}$. (a) $\lg K_2 = -2$; $[A]_0 = 1$ мМ; (b) $\lg K_2 = -1.5$; $[A]_0 = 3.16$ мМ; (c) $\lg K_2 = -1$; $[A]_0 = 10$ мМ

7.6 Примеры ЕС и ЕС₂ процессов

В данном разделе мы рассмотрим два примера, чтобы проиллюстрировать выводы из предыдущих разделов. Первый из них касается одноэлектронного восстановления катиона 2,6-дифенилпирилия в растворе ацетонитрила. Известно, что радикал, образующийся в этом процессе, быстро димеризуется, как показано на рис. 7.6.

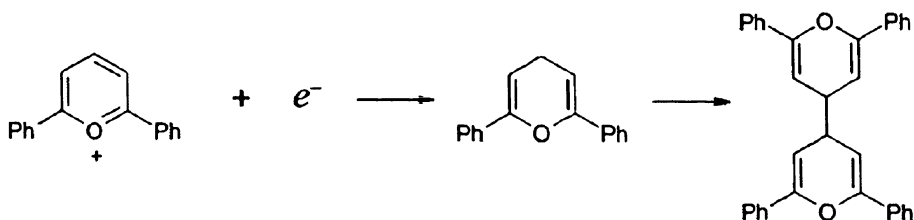


Рис. 7.6. Одноэлектронное восстановление катиона 2,6-дифенилпирилия, DPP⁺

Процесс изучали с использованием циклической вольтамперометрии с быстрой разверткой потенциала (см. главу 5) со скоростями в пределах 75000–250000 В с⁻¹ [6]. Кривые приведены на рис. 7.7. Из рисунка видно, что только при очень высоких скоростях развертки наблюдается полный обратный пик, показывающий высокую скорость последующей стадии димеризации. Эксперименты проводились с использованием микроэлектродов радиусом 5 мкм. Однако применение очень высоких скоростей развертки приводит к тому, что толщина диффузионного слоя становится столь малой, что диффузию можно приближенно считать линейной (см. главу 5). На рис. 7.8 показаны результаты моделирования линейной диффузии при допущении, что константа скорости равна 2.5×10^7 дм³ моль⁻¹ с⁻¹. Сходство кривых на рис. 7.8 с кривыми на рис. 7.7 очевидно.

Полезно рассмотреть, что произойдет с формой сигнала, если немедленно после первого будет проведен второй вольтамперометрический цикл. Соответствующее моделирование отражено на рис. 7.9. Как можно видеть, для всех случаев за исключением наиболее быстрой скорости развертки, где наблюдается почти полный обратный пик, при второй развертке по сравнению с первой наблюдается значительное уменьшение тока пика. Это происходит по той причине, что если вольтамперограмму регистрируют за время, в течение которого происходит значительная димеризация, то в конце первого цикла будет наблюдаться значительная убыль вещества В у межфазной границы.

Поскольку А не полностью восполняется при окислении В до А (так как обратный пик отсутствует), то происходит значительное истощение В вблизи электродной поверхности к концу первой вольтамперограммы, а значит, и к началу второй. Следовательно, пик восстановления для А будет меньше во втором цикле, чем в первом.

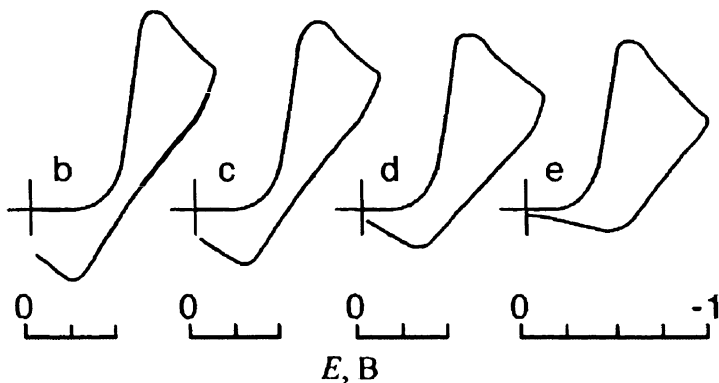
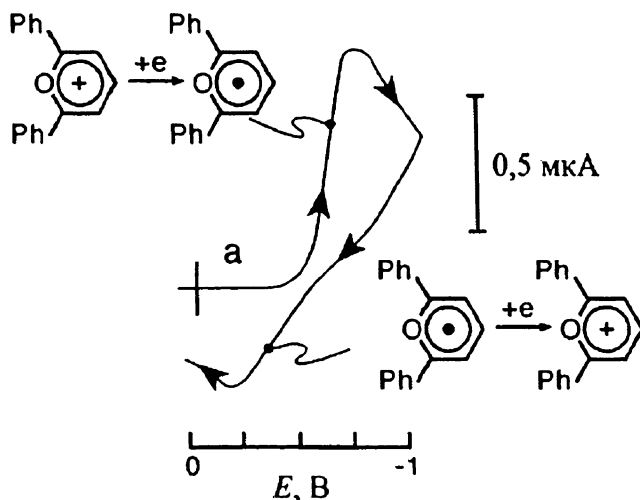


Рис. 7.7. Вольтамперограммы (за вычетом остаточного тока) 10 мМ перхлората 2,6-дифенилпирилия в ацетонитриле и 0,1 М NBu_4BF_4 на платиновом дисковом ультрамикроэлектроде (радиус 10 микрон) при 20 °С. Скорости развертки потенциала: а) 250, б) 200, в) 150, г) 100 е) 75 кВ с^{-1} [6]

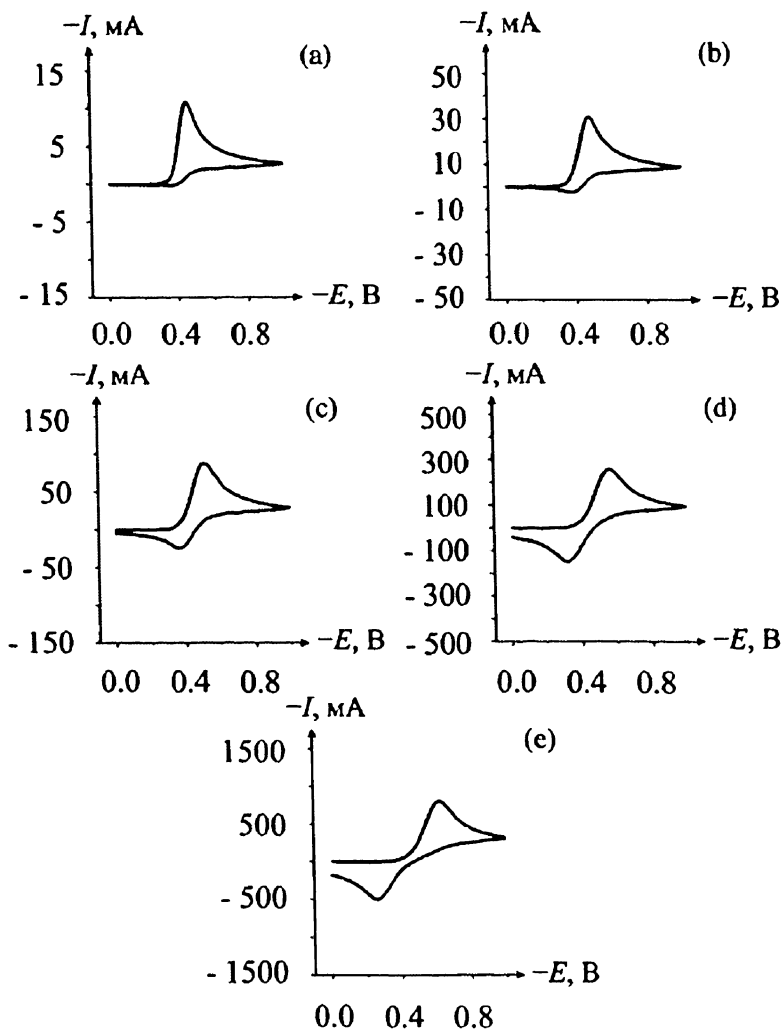


Рис. 7.8. Смоделированные циклические вольтамперограммы для процесса EC_2 восстановления 2,6-дифенилпирриля в ацетонитриле. $E^0 = -0.435$ В; $\alpha = 0.5$, $k^0 = 1$ см s^{-1} ; $[A]_0 = 1$ мМ; $A = 1$ см 2 . $D_{DPP^+} = D_{DPP} = 1.438 \times 10^{-5}$ см 2 s^{-1} . $k_f[2DPP^- \rightarrow (DPP)_2] = 2.5 \times 10^7$ дм 3 моль $^{-1}$ s^{-1} . Скорости развертки потенциала (В s^{-1}): (a) 10^2 ; (b) 10^3 ; (c) 10^4 ; (d) 10^5 ; (e) 10^6

Рис. 7.10 показывает концентрационные профили в различных точках для двух циклов при скорости изменения потенциала 1000 В s^{-1} , для которых виден только небольшой остаточный обратный пик.

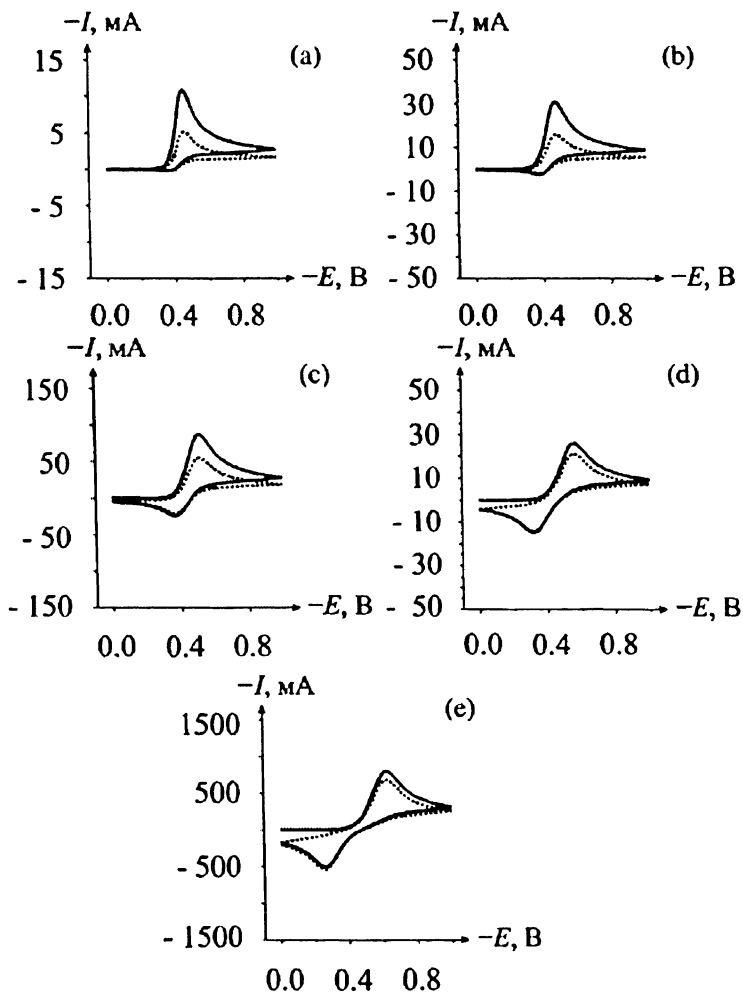


Рис. 7.9. Смоделированные циклические вольтамперограммы (2 цикла) для восстановления 2,6-дифенилпиридия в ацетонитриле. $E^0 = -0.435$ В; $\alpha = 0.5$, $k^0 = 1$ см с^{-1} ; $[A]_0 = 1$ мМ; $A = 1$ см 2 . $D_{\text{DPP}^+} = D_{\text{DPP}} = 1.438 \times 10^{-5}$ см 2 с^{-1} ; $D_{(\text{DPP})_2} = 9.485 \times 10^{-6}$ см 2 с^{-1} ; $k_f[2\text{DPP}^- \rightarrow (\text{DPP})_2] = 2.5 \times 10^7$ дм 3 моль $^{-1}$ с^{-1} ; $K_{\text{BC}} = 10^{10}$ дм 3 моль $^{-1}$ с^{-1} . Скорости развертки потенциала (В с^{-1}): (a) $= 10^2$; (b) $= 10^3$; (c) $= 10^4$; (d) $= 10^5$; (e) $= 10^6$. Сплошная линия показывает первый цикл, пунктирная — второй

Сказанное выше иллюстрирует важность обновления раствора в приповерхностной области между измерениями. На практике часто начинающие исследователи повторяют циклирование «для стабилизации отклика», что скорее всего будет бесполезно, если не сказать хуже.

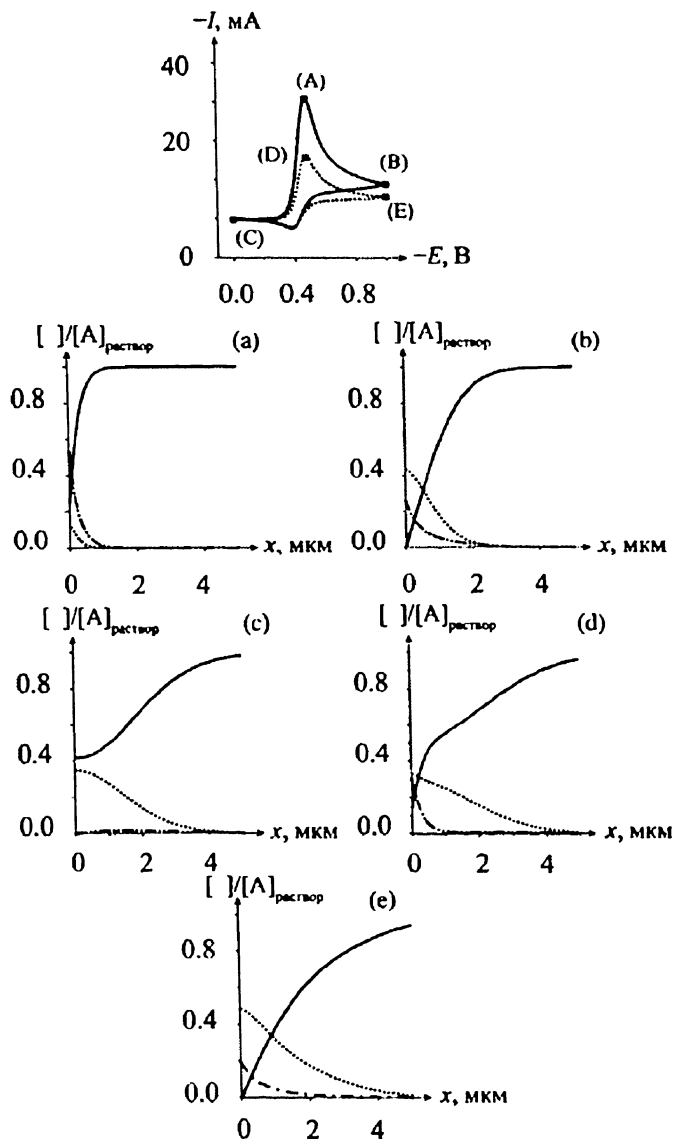
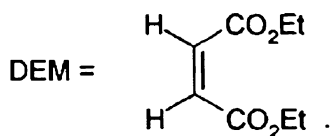
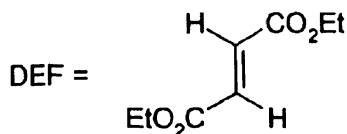


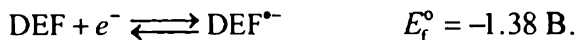
Рис. 7.10. Циклические вольтамперограммы (2-го цикла) и концентрационные профили для восстановления 2,6-дифенилпиридия в ацетонитриле. $E^0 = -0.435 \text{ В}$; $\alpha = 0.5$, $k^0 = 1 \text{ см с}^{-1}$; $[A]_0 = 1 \text{ мМ}$; $A = 1 \text{ см}^2$. $D_{\text{DPP}^+} = D_{\text{DPP}} = 1.438 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$; $D_{(\text{DPP})_2} = 9.485 \times 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$; $k_f[2\text{DPP}^- \rightarrow (\text{DPP})_2] = 2.5 \times 10^7 \text{ дм}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Скорость развертки потенциала 1000 В с^{-1} . В концентрационных профилях сплошная линия показывает концентрацию DPP^+ , пунктирная — димера $(\text{DPP})_2$ и штрих-пунктирная — восстановленной DPP. Пять концентрационных профилей (a)–(e), соответствуют точкам, указанным на вольтамперограммах

В качестве второго примера рассмотрим восстановление диэтилового эфира фумаровой кислоты (DEF) и диэтилового эфира малеиновой кислоты (DEM) в растворителе диметилформамиде, содержащем фоновый электролит тетрафторборат тетра-*n*-бутил аммония. Структурные формулы показаны ниже



Были проведены эксперименты на платиновом макроэлектроде при скорости изменения потенциала примерно до 100 В с^{-1} [7]. Рис. 7.11 показывает вольтамперограмму восстановления DEF, проведенного при скорости 50 мВ с^{-1} .

Очевидно, что происходит обратимое одноэлектронное восстановление DEF:



Ясно, что анион-радикал $\text{DEF}^{\bullet-}$ устойчив в изучаемой временной шкале.

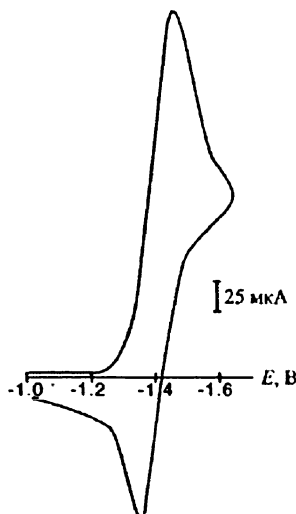
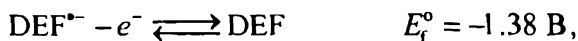
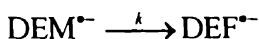
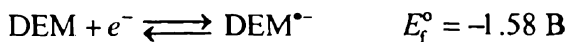
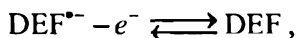


Рис. 7.11. Циклические вольтамперограммы диэтилового эфира фумаровой кислоты (50 В с^{-1}) в 0.1 М ТБАФ-ДМФА [7]

Рис. 7.12 показывает циклическую вольтамперограмму DEM, но измеренную при 5 В с^{-1} . Здесь процесс более сложен. Его можно понять, предположив следующий механизм

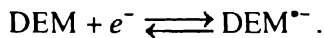


где $k \approx 10 \text{ с}^{-1}$. При условиях, показанных на рис. 7.12, время эксперимента еще относительно велико по сравнению со скоростью разложения $\text{DEM}^{\bullet-}$. Соответственно, при прямой развертке образуется ион-радикал $\text{DEM}^{\bullet-}$, который почти количественно димеризуется до $\text{DEF}^{\bullet-}$ до того, как начнется обратная развертка. Поэтому при обратной развертке виден пик, соответствующий реакции



как видно из рис. 7.11 и 7.12. Рис. 7.13 показывает влияние увеличения скорости изменения потенциала. При низких скоростях — рис. (а) и (б) — на обратной развертке видно только ре-окисление $\text{DEF}^{\bullet-}$.

Однако при скорости 10 В с^{-1} (с) видны два пика: один — благодаря окислению $\text{DEF}^{\bullet-}$ и другой благодаря окислению $\text{DEM}^{\bullet-}$, часть которого «выживает» и окисляется благодаря увеличению скорости развертки. Для еще более быстрых скоростей (рис. 7.13 (d) и (е)), а именно, 100 и 1000 В с^{-1} , время для протекания процесса так мало, что может быть зафиксирован только процесс



В результате кинетика реакции изомеризации $\text{DEM}^{\bullet-}$ оказывается невыявленной. В целом видно, что вольтамперометрические измерения, проведенные в широкой области изменения потенциалов на качественном уровне согласуются с предложенной выше схемой.

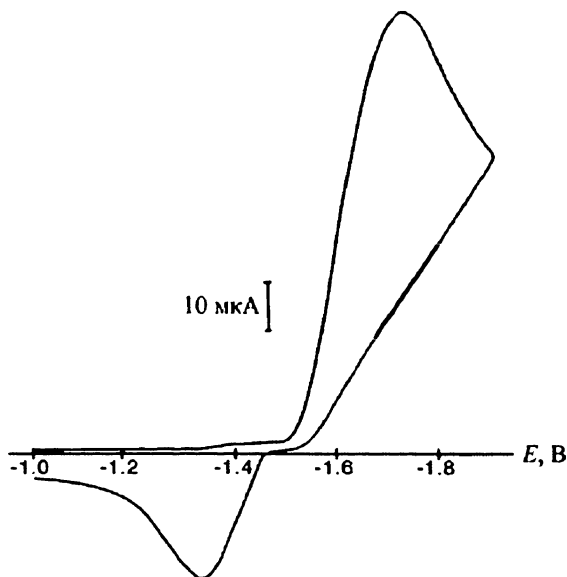


Рис. 7.12. Циклические вольтамперограммы (5 В с^{-1}) диэтилового эфира малеиновой кислоты (DEM) в 0.1 М ТБАФ-ДМФА [7]

Представляет интерес рассмотрение того, что произойдет, если сразу же после первого цикла снять второй цикл. Рис. 7.14 показывает второй цикл (пунктирная кривая), совмещенный с первым циклом (сплошная линия) из рис. 7.13.

Можно видеть, что при самых быстрых скоростях изменения потенциала вольтамперограммы практически совпадают, так как отражают одноэлектронное восстановление, не осложненное гомогенной реакцией за время регистрации кривой. Однако при скорости 10 В с^{-1} появляются два пика при прямом восстановлении на кривой второго цикла. Они возникают, поскольку время эксперимента будет достаточным для образования $\text{DEF}^{\cdot-}$ из $\text{DEM}^{\cdot-}$, причем DEF образуется вблизи электродной поверхности при обратной развертке первого цикла. Именно DEF затем восстанавливается и дает обратимый пик восстановления при прямой развертке на втором цикле. Конечно, второй пик в этом цикле — это восстановление DEM, который диффундирует из объема раствора к электродной поверхности в процессе обратной развертки первого цикла. Рис. 7.15 показывает концентрационные профили для двух циклов при скорости 1 В с^{-1} . Наблюдение двух пиков при съемке второго цикла, таким образом, подтверждает механизм, предложенный выше.

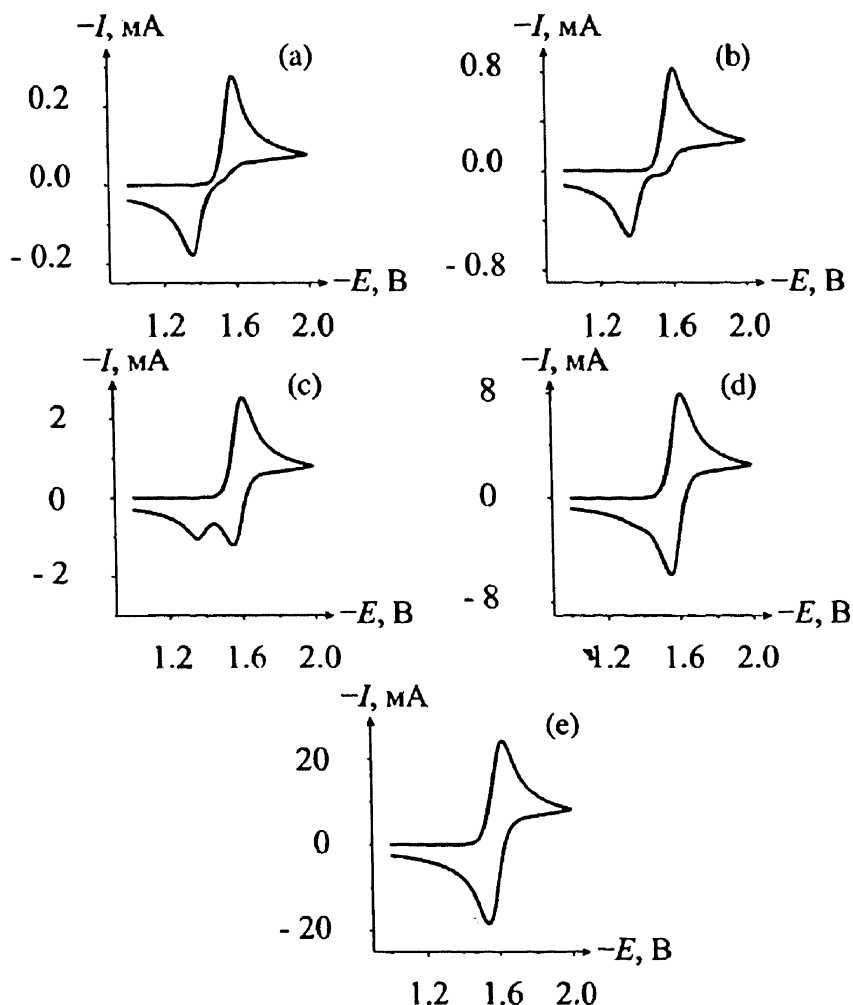


Рис. 7.13. Смоделированные циклические вольтамперограммы при различных скоростях изменения потенциала для восстановления DEM, растворенного в ДМФА. $E_{\text{DEM}}^{\circ} = -1.58$ В; $E_{\text{DEF}}^{\circ} = -1.38$ В; $\alpha = 0.5$; $k^{\circ} = 1$ см с^{-1} ; $[\text{DEM}]_0 = 1$ мМ; $A = 1$ см 2 . $D_{\text{DEM}} = D_{\text{DEM}^{\cdot-}} = D_{\text{DEF}} = D_{\text{DEF}^{\cdot-}} = 9.1 \times 10^{-6}$ см 2 с^{-1} ; $k_f[\text{DEM}^{\cdot-} \rightarrow \text{DEF}] = 10$ с^{-1} . Скорости развертки потенциала (В с^{-1}): (а) 0.1; (б) 1; (с) 10; (д) 100; (е) 1000

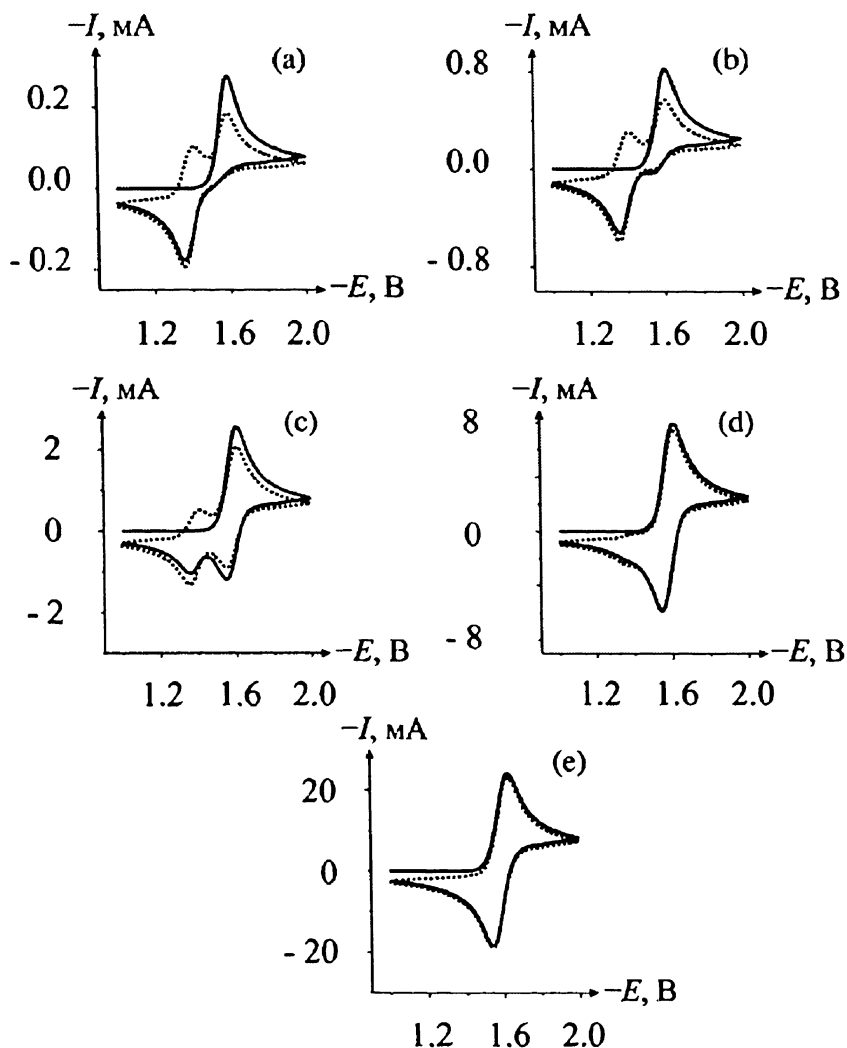


Рис. 7.14. Смоделированные циклические вольтамперограммы (2 цикла) при различных скоростях изменения потенциала для восстановления DEM, растворенного в ДМФА. $E_{\text{DEM}}^{\circ} = -1.58$ В; $E_{\text{DEF}}^{\circ} = -1.38$ В; $\alpha = 0.5$; $k^{\circ} = 1$ см с^{-1} ; $[\Lambda]_0 = 1$ мМ; $A = 1$ см 2 . $D_{\text{DEM}} = D_{\text{DEM}^{\cdot-}} = D_{\text{DEF}} = D_{\text{DEF}^{\cdot-}} = 9.1 \times 10^{-6}$ см 2 с^{-1} ; $k_f[\text{DEM}^{\cdot-} \rightarrow \text{DEF}^{\cdot-}] = 10$ с^{-1} . Скорости развертки потенциала (В с^{-1}): (а) 0.1; (б) 1; (с) 10; (д) 100; (е) 1000. Сплошная линия показывает первый цикл, а пунктирная линия — второй цикл

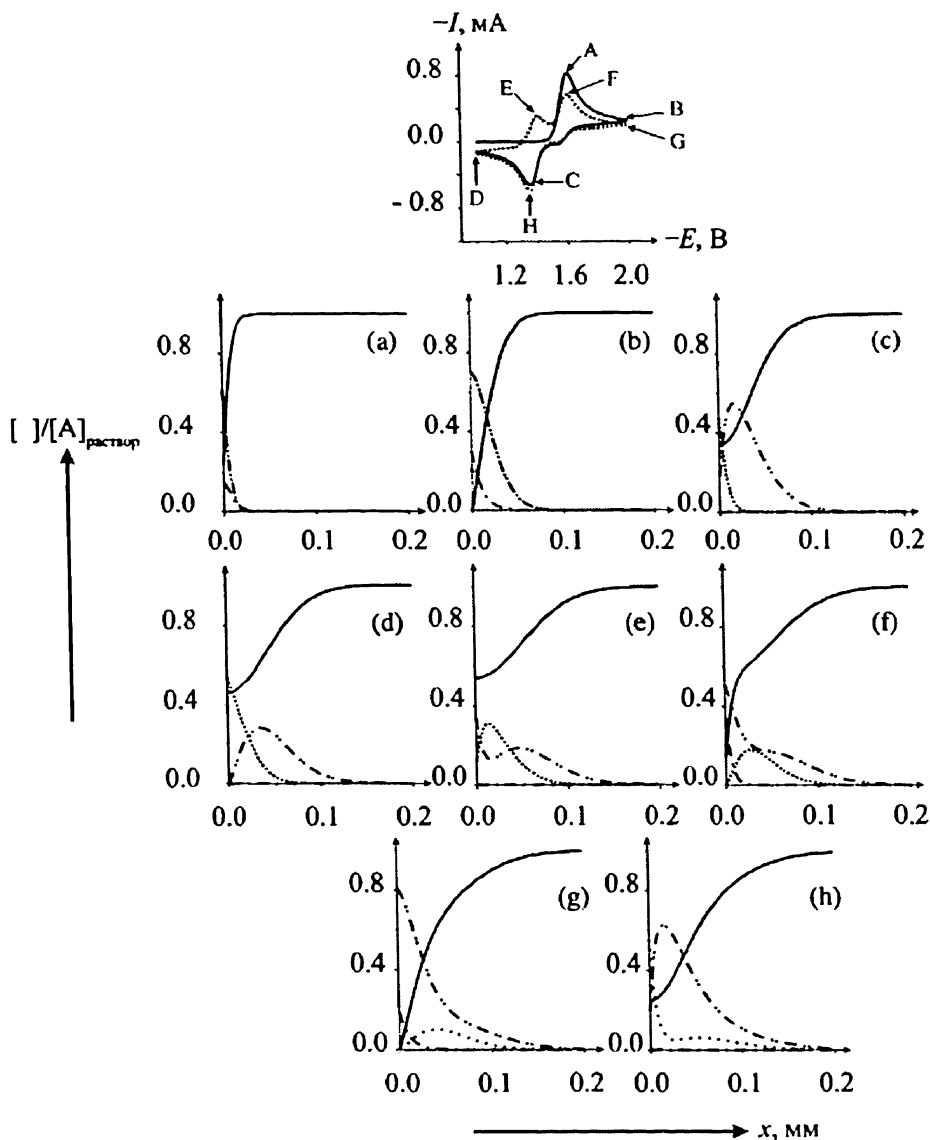
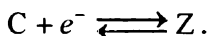
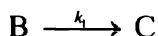
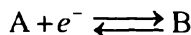


Рис. 7.15. Циклическая вольтамперограмма и концентрационные профили раствора DEM в ДМФА. $E^\circ_{\text{DEM}} = -1.58 \text{ В}$; $E^\circ_{\text{DEF}} = -1.38 \text{ В}$; $\alpha = 0.5$; $k^\circ = 1 \text{ см с}^{-1}$; $[A]_0 = 1 \text{ мМ}$; $A = 1 \text{ см}^2$. $D_{\text{DEM}} = D_{\text{DEM}^{\bullet-}} = D_{\text{DEF}} = D_{\text{DEF}^{\bullet-}} = 9.1 \times 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$; $k_f[\text{DEM}^{\bullet-} \rightarrow \text{DEF}^{\bullet-}] = 10 \text{ с}^{-1}$. Скорость развертки потенциала = 1 В с^{-1} . На вольтамперограмме сплошная и пунктирная линии соответствуют первому и второму циклам соответственно. Восемь концентрационных профилей описывают концентрации DEM (сплошная линия), $\text{DEM}^{\bullet-}$ (штрих-пунктирная), $\text{DEF}^{\bullet-}$ (штрих-точка-точка-штрих) и DEF (пунктирная)

7.7. ЕСЕ процессы

Следуя обозначениям Рейнмута и Теста (раздел 7.1), запишем общую схему для ЕСЕ процесса:



Даже относительно простая кинетическая схема, как эта, имеет много вариантов интерпретации, зависящих не только от константы скорости первого порядка k_1 и скорости изменения потенциала, но также термодинамических величин (E_r°) двух редокс-пар, участвующих в этом процессе, A/B и C/Z, а также и от их электрохимической кинетики, то есть обратимы они или нет при используемой скорости развертки. В этом разделе предположим, что обе пары электрохимически обратимы.

Если электрохимическая реакция протекает быстро для обеих пар, то форма вольтамперных кривых значительно зависит от относительных величин E_r° (A/B) и E_r° (C/Z). Если вещество C восстанавливается легче, чем A, то

$$E_r^\circ (A/B) < E_r^\circ (C/Z),$$

и на вольтамперограмме будет только один пик, форма которого определяется величиной k_1 или, более строго, величиной безразмерного параметра

$$K_1 = \frac{k_1 RT}{\nu F}.$$

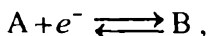
Рис. 7.16 показывает влияние k_1 (и следовательно K_1) на форму вольтамперограммы при условиях, что

$$E_r^\circ (A/B) = 0 \text{ В}$$

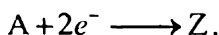
$$E_r^\circ (C/Z) = +0.4 \text{ В}$$

$$D_A = D_B = D_C = D_Z = 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$$

для электрода площадью 1 см^2 и $[A]_{\text{раствор}} = 1 \text{ мМ}$. Скорость изменения потенциала 1 В с^{-1} для всех представленных шести вольтамперограмм. Для низких величин k_1 , рисунки (а) и (б), видна простая одноэлектронная обратимая вольтамперограмма, соответствующая процессу



так как скорость химической реакции медленна по сравнению со скоростью изменения потенциала. Однако при ее ускорении обратный пик начинает уменьшаться (рис. с, d, и e), а прямой пик от восстановления А увеличивается в размере и в конце концов (рис. d, e) процесс становится двухэлектронным



На опыте, конечно, гомогенная кинетика остается фиксированной, но величина K_1 будет изменяться при изменении скорости изменения потенциала, что является причиной превращения одноэлектронного восстановления с полным обратным пиком при больших скоростях в двухэлектронное восстановление с отсутствующим обратным пиком при относительно медленных скоростях.

Рис. 7.16 (d) показывает, насколько сложна может быть вольтамперограмма в промежуточных случаях. Эта вольтамперограмма соответствует величине $K_1 = 0.1$. Странно, что она почти не показывает пика на обратной развертке, но ток на обратной развертке пересекает ток на прямой развертке при потенциалах положительнее $E_r^\circ(A/B)$. Это не артефакт. Пересечение происходит, так как имеется небольшое количество В, образованного около электрода при продолжающемся сканировании, и на реверсе при потенциалах отрицательнее $E_r^\circ(A/B)$ оно реагирует с образованием вещества С, которое затем восстанавливается с образованием Z. Это видно только при потенциалах положительнее $E_r^\circ(A/B)$, так как при этих потенциалах восстановление А до В невозможно, в то время как при потенциалах отрицательнее этой величины ток этого процесса включает небольшую часть, обусловленную восстановлением С.

Далее мы рассмотрим случай, когда С восстанавливается труднее, чем А, то есть

$$E_r^\circ(A/B) > E_r^\circ(C/Z).$$

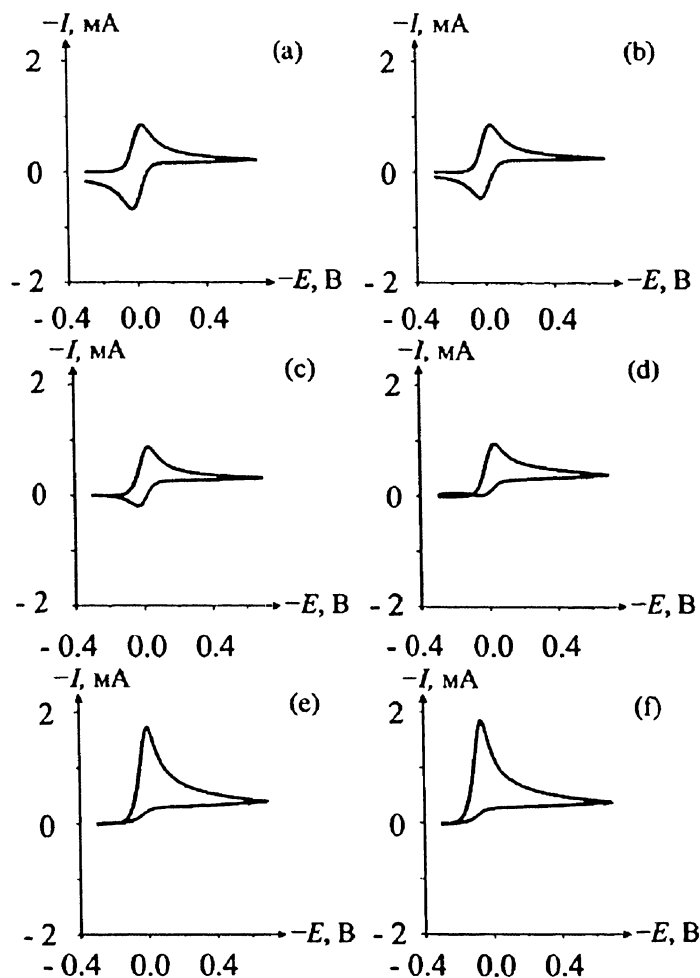


Рис. 7.16. Вольтамперограммы, моделированные при различных значениях k_1 для ЕСЕ процесса с $\Lambda_1 = \Lambda_2 = 100$. $E_1^0 = 0$ В; $E_2^0 = 0.4$ В; $\alpha = 0.5$; $k^0 = 1.973$ см $^{-1}$; $[\Lambda]_0 = 1$ мМ; $A = 1$ см 2 . $D_A = D_B = D_C = D_Z = 10^{-5}$ см 2 с $^{-1}$. Скорости развертки потенциала = 1 В с $^{-1}$. Значения k_1 , с $^{-1}$: (а) 0.0389; (b) 0.389; (с) 1.23; (d) 3.89; (е) 389; (f) 38930. Соответствующие величины K_1 : (а) 10^{-3} ; (b) 10^{-2} ; (с) $10^{-1.5}$; (d) 10^{-1} ; (е) 10; (f) 10^3

Рис. 7.17 показывает итоги моделирования этого случая, для которого

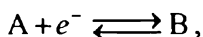
$$E_r^0(A/B) = 0 \text{ В}$$

$$E_r^0(C/Z) = -0.4 \text{ В},$$

причем обе окислительно-восстановительные пары принимаем как электрохимически обратимыми, а компоненты — имеющими обычный коэффициент диффузии порядка $10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$.

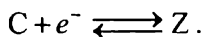
Электродная поверхность имеет площадь 1 см^2 , а скорость изменения потенциала для всех рассмотренных шести вольтамперограмм равна 1 В с^{-1} .

Для медленной реакции ($K_1 \ll 1$) наблюдается только один пик, относящийся к стадии



как показано на рис 7.17 (а).

Если константа скорости превращения В увеличивается (как показано на b, c и d), появляется вторая пара пиков при более отрицательных потенциалах, чем первая пара пиков, благодаря реакции



Величина второго пика увеличивается с ростом K_1 , что соответствует увеличению концентрации С вблизи электродной поверхности. Для самых больших K_1 (e и f) вторая волна достигает максимальной величины и ее пик тока сравним по величине с током восстановления вещества А. Отметим однако, что если некоторое количество А еще достигает поверхности при восстановлении при потенциалах, требуемых для восстановления С, то в этом случае ток второй волны будет выше, чем для первой. Важно заметить, однако, что появление на вольтамперограмме второй волны ассоциируется с уменьшением обратного пика первой волны. Этот обратный пик связан с окислением В до А, и так как С образуется прямо из В, то уменьшение обратного пика первой пары коррелирует с появлением C/Z пика.

Вольтамперограммы на рис. 7.17 по форме соответствуют различным величинам K_1 , меняющимся в пределах от 10^{-3} до 10^3 , и были получены путем изменения k_1 . На опыте, однако, величина k_1 , конечно, остается постоянной, а меняется только скорость изменения потенциала: от одного предельного случая, когда появляется одна волна, соответствующая редокс-паре А/В с обратным пиком, благодаря окислению В при быстрых скоростях, до другого предельного случая двумя прямыми пиками восстановления А/В и C/Z и без обратного пика В/А для невысоких скоростей изменения потенциала.

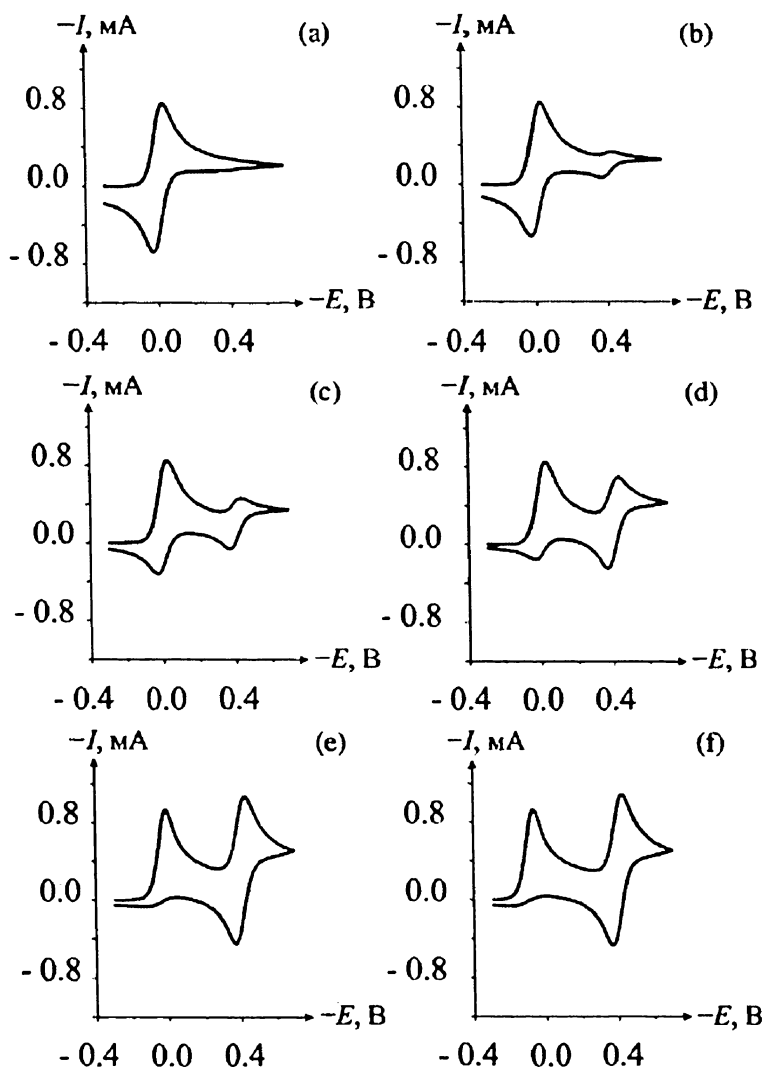
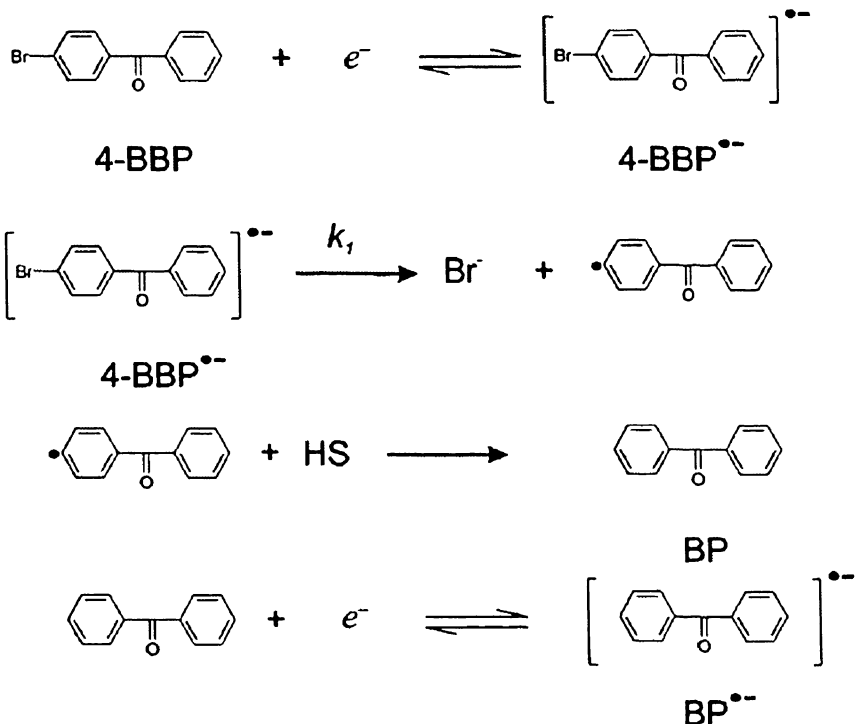


Рис. 7.17. Вольтамперограммы, моделированные при различных значениях k_1 для, ЕСЕ процесса с $\Lambda_1 = \Lambda_2 = 100$. $E_1^0 = 0$ В; $E_2^0 = -0.4$ В; $\alpha = 0.5$; $k^0 = 1.973$ см с^{-1} ; $[A]_0 = 1$ мМ; $A = 1$ см 2 . $D_A = D_B = D_C = D_Z = 10^{-5}$ см 2 с^{-1} . Скорости развертки потенциала = 1 В с^{-1} . Значения k_1 , с^{-1} : (а) 0.0389; (б) 0.389; (с) 1.23; (д) 3.89; (е) 389; (ф) 38930. Соответствующие величины K_1 : (а) 10^{-3} ; (б) 10^{-2} ; (с) $10^{-1.5}$; (д) 10^{-1} ; (е) 10; (ф) 10^3

Этот пример превращений показан на рис. 7.18 для случая восстановления 4-бромобензофенона в ацетонитриле, содержащем в качестве электролита 0.1 М перхлорат тетрабутиламмония [8], для которого предложен следующий ЕСЕ механизм:



где $E_r^\circ(4\text{-BBP}/4\text{-BPP}^{\bullet-}) \approx -1.21$ В и $E_r^\circ(\text{BP}/\text{BP}^{\bullet-}) \approx -1.75$ В. Экспериментальная величина k_1 равна примерно 2400 с^{-1} . На рис. 7.18 приведены формы рассчитанных вольтамперограмм при скоростях изменения потенциала в диапазоне от 10 до 10^5 В с^{-1} . При более высоких скоростях виден только пик, соответствующий редокс-паре 4-BBP/4-BPP^{•-}, так как реакция элиминирования не проявляется. В этих условиях при обратной развертке потенциала на кривых присутствует обратный пик благодаря окислению 4BPP^{•-}. Когда скорость изменения потенциала уменьшается, появляется пара пиков BP/BP^{•-} при потенциалах, близких к -1.75 В, и ее появление коррелирует с уменьшением обратного пика первой волны 4-BBP/4-BPP^{•-}. Полезно обратить внимание на результат исследования кривых для второго вольтамперного цикла. Рис. 7.19 показывает первый и второй циклы для 4-BBP системы.

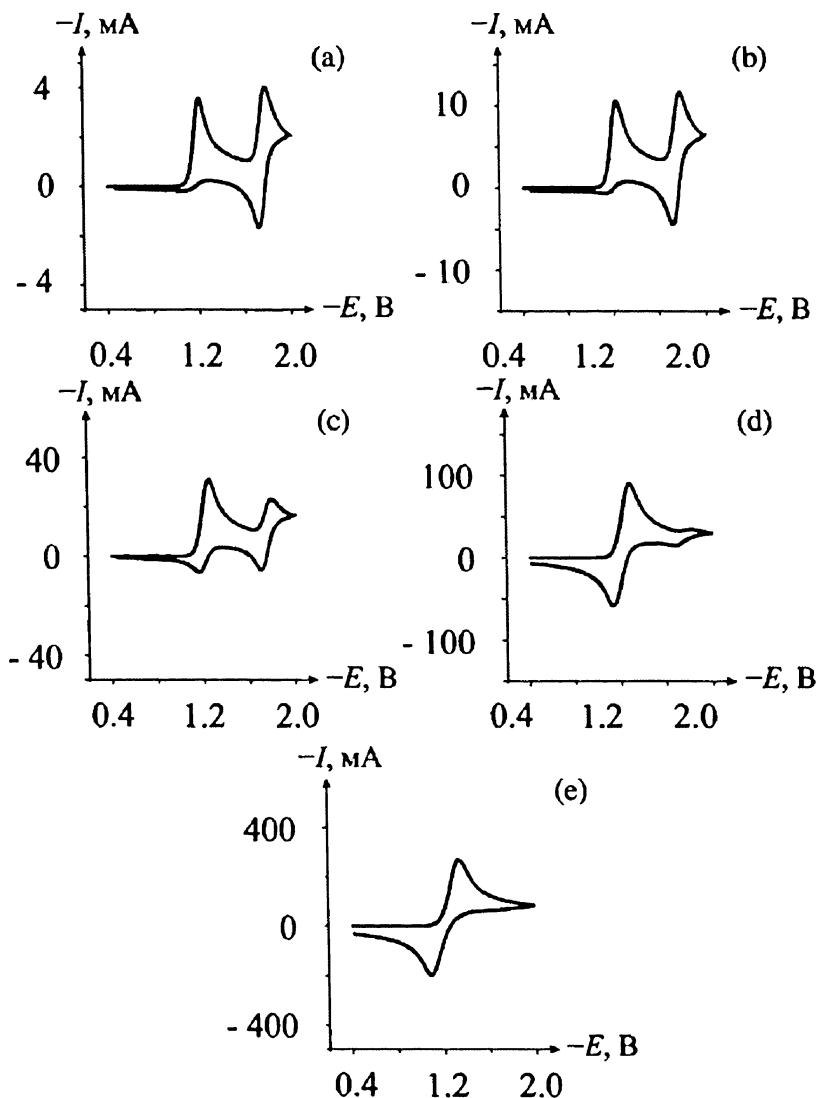


Рис. 7.18. Циклические вольтамперограммы при различных скоростях изменения потенциала для ECE процесса. $E_{4\text{-BBP}}^{\circ} = -1.21$ В; $E_{\text{BP}}^{\circ} = -1.75$ В; $\alpha = 0.5$; $k^{\circ} = 1$ см с^{-1} ; $[4\text{-BBP}]_0 = 1$ мМ; $A = 1$ см 2 . $D_{4\text{-BBP}} = D_{4\text{-BBP}^-} = 1.55 \times 10^{-5}$ см 2 с^{-1} ; $D_{\text{BP}} = D_{\text{BP}^-} = 1.65 \times 10^{-5}$ см 2 с^{-1} ; $k_f [4\text{-BBP}^{\bullet} \longrightarrow \text{BP}^{\bullet}] = 2400$ с^{-1} . Скорости развертки потенциала (В с^{-1}): (a) 10; (b) 100; (c) 1000; (d) 10^4 ; (e) 10^5

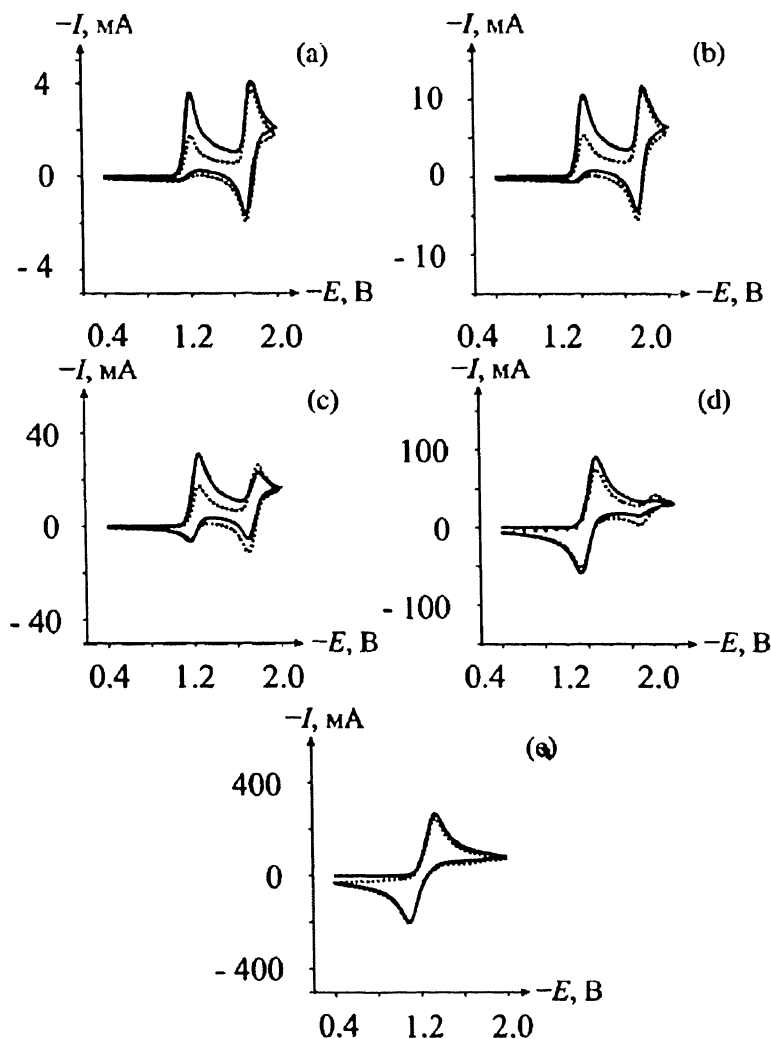


Рис. 7.19. Циклические вольтамперограммы с двумя циклами при различных скоростях изменения потенциала для ЕСЕ процесса. $E_{4\text{-ВВР}}^{\circ} = -1.21$ В; $E_{\text{ВР}}^{\circ} = -1.75$ В; $\alpha = 0.5$; $k^{\circ} = 1$ см с^{-1} ; $[4\text{-ВВР}]_0 = 1$ мМ; $A = 1$ см 2 . $D_{4\text{-ВВР}} = D_{4\text{-ВВР}^{\cdot-}} = 1.55 \times 10^{-5}$ см 2 с^{-1} ; $D_{\text{ВР}} = D_{\text{ВР}^{\cdot-}} = 1.65 \times 10^{-5}$ см 2 с^{-1} ; $k_f [4\text{-ВВР}^{\cdot-} \longrightarrow \text{ВР}^{\cdot-}] = 2400$ с^{-1} . Скорости развертки потенциала (В с^{-1}): (а) 10; (б) 100; (с) 1000; (д) 10^4 ; (е) 10^5 . Сплошная линия показывает первый цикл, а пунктирная линия — второй цикл

При больших скоростях развертки вид пика пары 4-BBP/4-BPP⁻ остается практически неизменным при втором проходе, что указывает на стабильность радикал-аниона 4-BPP⁻ в течение времени регистрации вольтамперограмм. Наоборот, при медленных скоростях изменения потенциала, для которых на кривых дополнительно присутствуют пики BP/BP⁻, ток пика восстановления 4-BBP значительно уменьшается при второй развертке. Это указывает на кинетическую замедленность реакции 4-BBP/4-BPP⁻, которая не дает возможность восполнить убыль концентрации BBP при втором цикле развертки за счет окисления BBP⁻ до BBP. С другой стороны, форма пика BP/BP⁻ относительно неизменна при переходе от первого ко второму циклу, что указывает на устойчивость частиц BP и BP⁻, по крайней мере, в течение времени регистрации кривых.

7.8. ECE процесс в сравнении с реакцией диспропорционирования (DISP)

До сих пор в этой главе мы рассматривали относительно простые механизмы реакций. Но даже и они требуют своей интерпретации вольтамперограмм, которая может быть сложной. Можно предположить, что при возрастании степени сложности будет все труднее определять различия между схемами реакций.

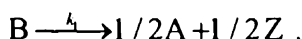
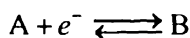
Эта дилемма хорошо иллюстрируется на примере трудности в различении ECE механизма и механизма, включающего диспропорционирование. Проблемы определения механизма возникают в ряде электродных реакций, в которых одновременно переносятся по крайней мере 2 (или более) электрона. Рассмотрим, например, реакции, в которых вслед за переносом первого электрона следует химическая реакция, продукт которой восстанавливается более легко, чем исходное вещество, показывая таким образом двух-электронный процесс (см. таблицу 7.1). Перенос второго электрона может происходить или на электроде (см. раздел 7.7) через реакцию (iii), или в объеме раствора через диспропорционирование (DISP-механизм) через реакцию (iv).

Для DISP механизма имеются далее две возможности. DISP1 и DISP2, в соответствии с которыми скоростьопределяющими являются или реакция (ii), или (iv). Как следует из табл. 7.1, могут возникнуть три предельных случая — ECE, DISP1 или DISP2. Точное определение механизма немаловажно при изучении кинетики и в практике синтеза, так как могут быть реакции, такие как перенос H-атома или димеризация, которые конкурируют с двухэлектронными процессами.

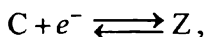
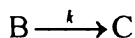
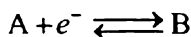
Таблица 7.1 Общие ECE — DISP механизмы

	$A + e^- \rightleftharpoons B$				$E_r^\circ(A/B)$	(i)
	$B \rightleftharpoons C$					(ii)
	$C + e^- \rightleftharpoons Z$				$E_r^\circ(C/Z)$	(iii)
	$B + C \rightleftharpoons A + Z$					(iv)
Механизм	Стадия				Изменение потенциала тока [мВ/декаду]	
	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	$\partial E_p / \partial \lg \nu$	$\partial E_p / \partial \lg [A]_{\text{раствор}}$
ECE		rds		—	30	0
DISP1		rds	—		30	0
DISP2			—	rds	20	20

DISP2 легко установить по зависимости потенциала прямого пика от скорости развертки потенциала и $[A]_{\text{раствор}}$, как показано в табл. 7.1. Однако ECE и DISP1 дают одинаковые зависимости. Двусмысленность полученной зависимости можно разрешить с помощью хроноамперометрии с двумя скачками потенциала [8]. В частности, особая форма развертки потенциала может дать искомое решение. Начнем процесс восстановления при потенциале, положительнее, чем величины $E_r^\circ(A/B)$ и $E_r^\circ(C/Z)$ (см. табл. 7.1). Затем проведем скачок потенциала до величины, отрицательнее обоих потенциалов процессов ECE и DISP1. Далее выполним второй скачок до потенциала между $E_r^\circ(A/B)$ и $E_r^\circ(C/Z)$ так, чтобы при этом потенциале восстанавливалось С до Z, но окислялось вещество В до А. Таким образом, при механизме DISP1



Во второй стадии обязательно будет протекать анодный ток, обусловленный превращением В. Вещество С присутствует в незначительном количестве. С другой стороны, при механизме ECE,



на второй стадии ток будет протекать не только из-за окисления В, но также от восстановления С. Таким образом, токи будут различны, так что принципиально возможно различить эти механизмы. Действительно, в благоприятных случаях, характеристический «горб» появится при втором скачке потенциала в случае механизма ECE, но не DISP, как показано на рис. 7.20 [8].

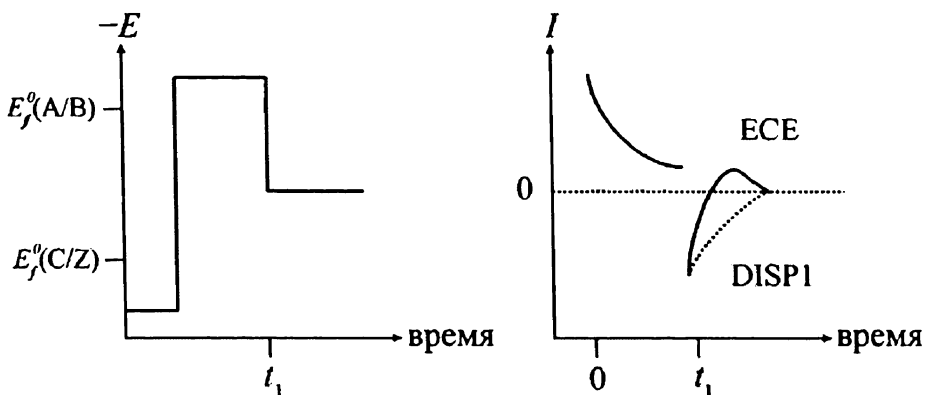
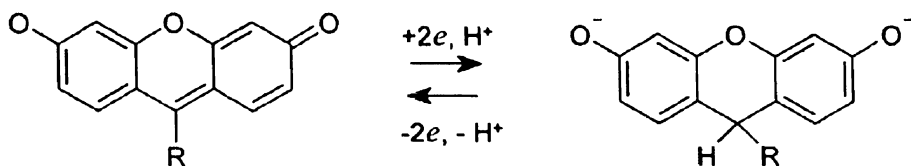
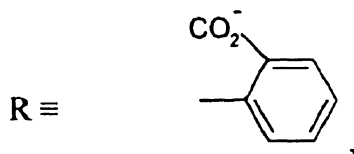


Рис. 7.20. Пример хроноамперометрии с двойным скачком потенциала. Данная форма двойного скачка потенциала дает возможность различить механизмы ECE и DISP1

Этот подход был использован для объяснения протекания реакции восстановления флуоресцеина



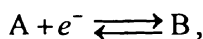
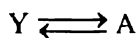
где



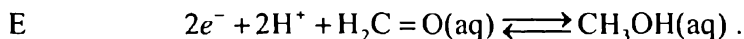
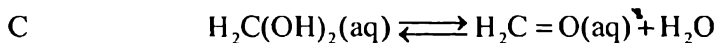
которое протекает в водном растворе с pH 10 по механизму DISP1.

7.9. SE механизм

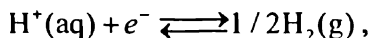
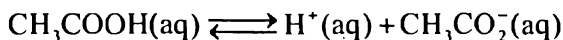
СЕ — важный класс электродных реакций, которые можно описать следующей общей схемой:



в которой химическая реакция (С) предшествует собственно электронному переносу (Е). Типичный пример — это восстановление формальдегида на ртутных электродах в водных растворах. Формальдегид преимущественно существует в гидратированной форме, которая электронеактивна; эта форма должна дегидратироваться перед восстановлением на электроде:



Вторым примером является восстановление карбоновых кислот, например уксусной:



также в водном растворе.

Третий и особенно интересный пример относится к одноэлектронному окислению 1,2,3-триметилгексагидропиридазина в бутиронитриле с 0.1 М перхлоратом тетрабутиламмония в качестве фонового электролита [9]. (Бутидонитрил — прекрасный низкотемпературный растворитель для электрохимии). Молекула этого гетероциклического соединения существует в виде двух конформеров: «е-» и более устой-

чивого «ае-» («е» — экваториальное, «а» — аксиальное расположение). На золотом электроде оба конформера окисляются до катион-радикала, причем ее-конформер окисляется примерно на 0.25 В легче, чем ае-. При комнатной температуре окисление происходит по СЕ-схеме (рис. 7.21).

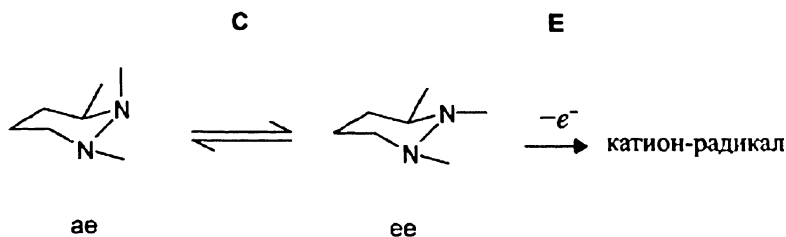


Рис. 7.21. Окисление 1,2,3-триметилгексагидропиридазина

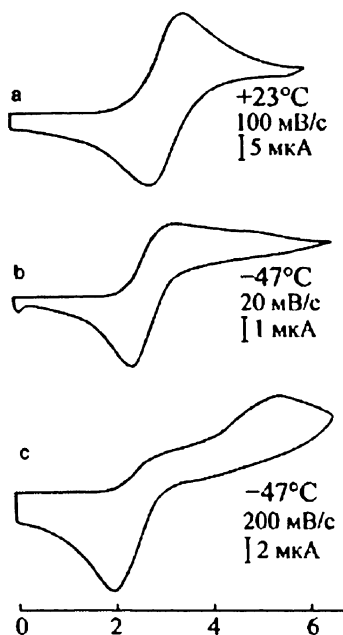


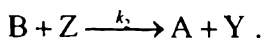
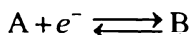
Рис. 7.22. Циклические вольтамперограммы 1,2,3-триметилгексагидропиридазина, показывающие появление нового пика при низкой температуре и его смещение в сторону более высоких потенциалов при увеличении скорости развертки [9]

На циклической вольтамперограмме наблюдается только один пик окисления примерно при 0.3 В. Но при снижении температуры до

-47 °С на вольтамперограмме видны два пика, относящиеся к каждому конформеру: один при +0.3 В для ее- и второй, больший по размеру, при 0.55 В ае-. Это происходит из-за того, что при низкой температуре замедлен переход ае- в ее-конформацию и не все вещество может реагировать по СЕ схеме. С ростом скорости развертки второй более положительный пик возрастает, как показано на рис. 7.22, так как остается меньше времени на переход ае-конформации в более легко окисляющуюся ее-конформацию за время съемки вольтамперограммы.

7.10. ЕС' (каталитический механизм)

ЕС'-механизм можно описать следующей общей схемой



Термин «каталитический» возникает от того, что при химической реакции из вещества В регенерируется А. По аналогии с предыдущим разделом можно ожидать, что форма вольтамперограммы будет определяться тремя параметрами: Λ , которая определяет электрохимическую обратимость; безразмерной константой скорости

$$K_2 = \frac{k_2[Z]}{v} \left(\frac{RT}{F} \right)$$

и отношением концентраций

$$\rho = \frac{[Z]_{\text{раствор}}}{[A]_{\text{раствор}}}.$$

Как видно, при очень большом избытке отношение Z к $\rho \rightarrow \infty$. Рис. 7.23 показывает влияние изменения константы скорости k_2 для электрохимически обратимого процесса от 0.1 до $10^5 \text{ дм}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ при скорости изменения потенциала 1 В с^{-1} и $\rho = 1000$; $[A]_{\text{раствор}} = 10^{-3} \text{ М}$; $[Z]_{\text{раствор}} = 1 \text{ М}$.

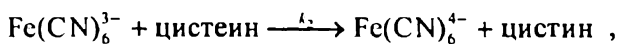
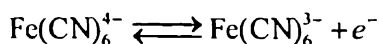
Очевидно, при низкой константе скорости циклическая вольтамперограмма представляет простой А/В окислительно-восстановительный процесс. Когда k_2 увеличивается, обратный пик реокисления вещества В исчезает, а прямой пик увеличивается и для очень больших k_2 устанавливается плато, а не пик тока. Все эти характерные черты согласуются с последующими реакциями превращения В

и регенерации А. Плато тока видно только для больших ρ ; это значит, что концентрация Z высока и поддерживается каталитический цикл. В случае, показанном на рис. 7.23 (g), константа скорости так велика, что истощение Z становится заметным, а именно, видно небольшое снижение плато тока на обратной развертке.

На рис. 7.24 приведены вольтамперометрические отклики для тех же условий, как на рис. 7.23, за исключением того, что $\rho = 1$; $[A]_{\text{раствор}} = 10^{-3}$ М; $[Z]_{\text{раствор}} = 10^{-3}$ М и диапазон изменения констант скорости 10^2 — 10^8 дм³ моль⁻¹ с⁻¹ с тем, чтобы можно получить более заметные изменения.

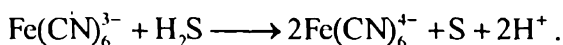
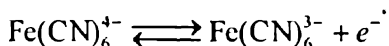
Увеличение k_2 приводит к увеличению тока при прямой развертке и уменьшению обратного пика. Однако, так как количество Z ограничено, то при высоких значениях k_2 видно не плато, а расщепление вольтамперограммы. Первый пик соответствует каталитическому процессу и почти полному поглощению Z вблизи электродной поверхности, а второй пик отражает обычное некаталитическое восстановление А до В.

Типичным примером ЕС' реакции является окисление цистеина (Z) с помощью $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (медиатор) в редокс-цикле:



где k_2 было найдено = 8000 дм³ моль⁻¹ с⁻¹ при pH 10. [10]

Похожая реакция была предложена и запатентована как лежащая в основе газового сенсора для амперометрического определения сероводорода [11]:



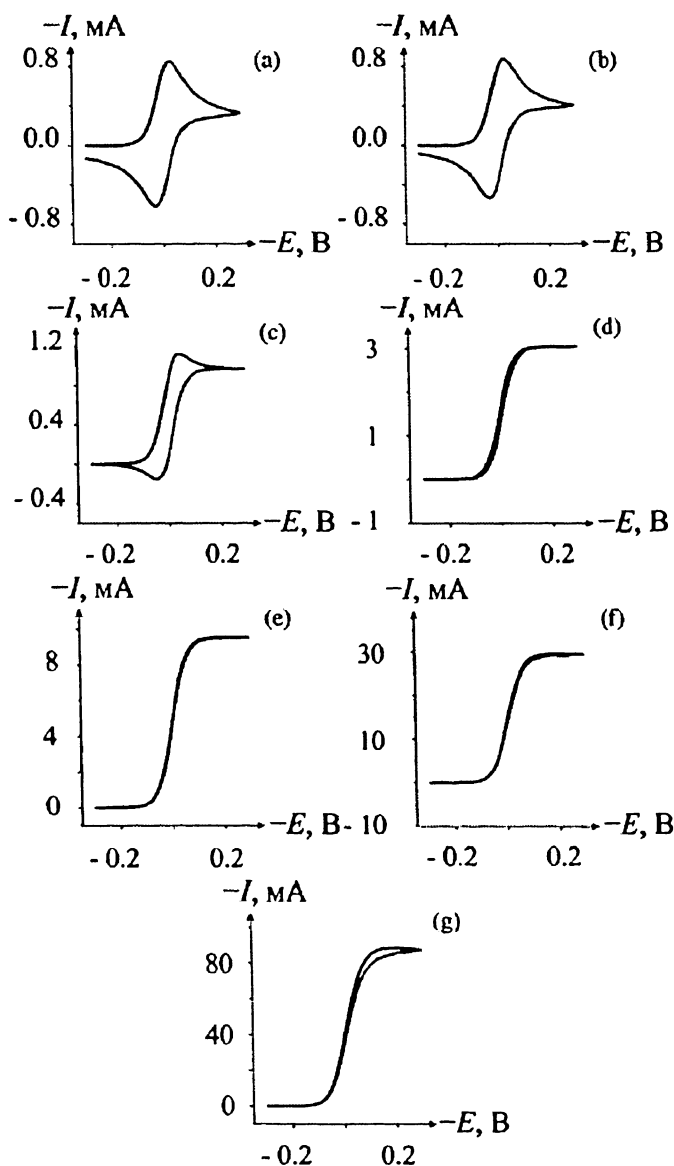


Рис. 7.23. Циклические вольтамперограммы при различных величинах k_2 для ЕС' процесса с большим избытком вещества Z по сравнению с A. $\Lambda = 1000$, $[Z]_0 = 1 \text{ M}$; $E_{\text{ан}}^0 = 0 \text{ В}$; процесс Z/Y пренебрежимо мал; $\alpha = 0.5$; $k^0 = 1.973 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$; $[\Lambda]_0 = 1 \text{ mM}$; $A = 1 \text{ см}^2$; $D_A = D_B = D_Z = D_Y = 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$; скорость развертки = $1 \text{ В} \text{ с}^{-1}$. Константы скорости $k_2 (\text{дм}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1})$ равны: (a) 0.1; (b) 1; (c) 10; (d) 100; (e) 1000; (f) 10^4 ; (g) 10^5 . Обратите внимание, что резко возрастает величина каталитического тока

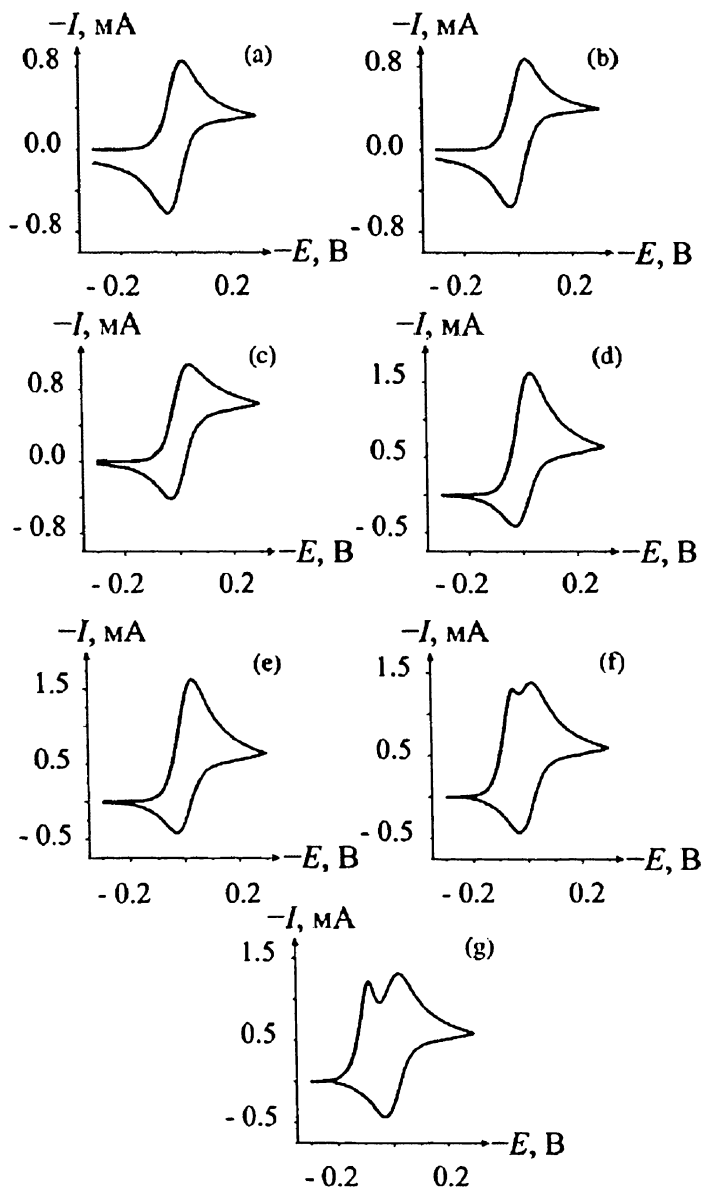
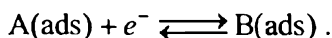


Рис. 7.24. Циклические вольтамперограммы при различных величинах k_2 для EC' процесса с сравнимыми концентрациями веществ A и Z . $\Lambda = 100$, $[Z]_0 = 1 \text{ mM}$; $E_{\text{AB}}^0 = 0 \text{ В}$; процесс Z/Y пренебрежимо мал; $\alpha = 0.5$; $k^0 = 1.973 \text{ см с}^{-1}$; $[A]_0 = 1 \text{ mM}$; $A = 1 \text{ см}^2$; $D_A = D_B = D_Z = D_Y = 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$; скорость развертки $= 1 \text{ В с}^{-1}$. Константы скорости $k_2 (\text{дм}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1})$ равны: (а) 100 ; (б) 1000 ; (с) 10^4 ; (д) 10^5 ; (е) 10^6 ; (ф) 10^7 ; (г) 10^8 . Обратите внимание, что величина каталитического тока меняется незначительно

7.11. Адсорбция

До сих пор в этой главе мы предполагали, что все вещества, принимающие участие в электродном процессе, присутствуют в растворенном виде. Однако возможно, и совсем нередко, что одно или несколько веществ адсорбируются на поверхности электрода. Это может очень значительно усложнить вид вольтамперограммы. Часто экспериментаторы, если только они не интересуются эффектами адсорбции специально (*per se*), изменяют («оптимизируют») электродный материал (Au, Pb, C,...) или растворители (H₂O, EtOH/H₂O, MeOH/H₂O,...), чтобы минимизировать эти эффекты.

Начнем с рассмотрения случая, когда оба химических вещества А и В в последующем электродном процессе остаются адсорбированными, т. е. все время связанными с электродной поверхностью:



Заметим, что количество А и В на электродной поверхности определяется поверхностным покрытием Γ , измеренным в моль см⁻². Если покрытие постоянно на всей поверхности,

$$\Gamma_A(t) + \Gamma_B(t) = \Gamma_{\text{полн}},$$

где $\Gamma_A(t)$ — покрытие частицей А и $\Gamma_{\text{полн}}$ — общее покрытие.

Предположим, что кинетика перехода пары А/В быстрая, так что устанавливается нернстовское равновесие соответственно приложенному потенциалу:

$$\frac{\Gamma_A(t)}{\Gamma_B(t)} = \exp\left(-\frac{F}{RT} [E - E_r^\circ(A/B)]\right)$$

$$\frac{\Gamma_A(t)}{\Gamma_B(t)} = \exp\left(-[\Theta - \Theta_r^\circ(A/B)]\right),$$

где $E_r^\circ(A/B)$ — формальный потенциал адсорбированной пары, который обычно довольно сильно отличается от потенциала пары А и В в фазе раствора. Для простоты примем

$$\Theta = \frac{FE}{RT} \quad \text{и} \quad \Theta_r^\circ = \frac{F}{RT} E_r^\circ(A/B).$$

Откуда следует, что

$$\Gamma_{\Lambda}(t) = \frac{\exp\left\{-\left[\Theta - \Theta_r^{\circ}(A/B)\right]\right\}}{1 + \exp\left\{-\left[\Theta - \Theta_r^{\circ}(A/B)\right]\right\}} \Gamma_{\text{полн}}$$

и

$$\Gamma_B(t) = \frac{1}{1 + \exp\left\{-\left[\Theta - \Theta_r^{\circ}(A/B)\right]\right\}} \Gamma_{\text{полн}}.$$

Ток определяется как

$$\frac{I}{FA} = \frac{\partial \Gamma_B(t)}{\partial t} = -\frac{\partial \Gamma_{\Lambda}(t)}{\partial t},$$

где A — электродная поверхность.

Для циклической вольтамперометрии

$$E = E_1 + vt \quad (0 < t < t_{\text{switch}})$$

$$E = E_1 + vt_{\text{switch}} - v(t - t_{\text{switch}}) \quad (t_{\text{switch}} \geq t),$$

где v отрицательна для стадии восстановления. Отсюда следует, что для прямой развертки

$$\frac{I}{FA} = \frac{vF}{RT} \Gamma^* \frac{\exp\left\{-\left[\Theta - \Theta_r^{\circ}(A/B)\right]\right\}}{\left[1 + \left\{\exp\left[-\left[\Theta - \Theta_r^{\circ}(A/B)\right]\right]\right\}^2\right]}.$$

Рис. 7.25 показывает предсказанную форму вольтамперограммы. Заметим, что отклик тока симметричен относительно $E_r^{\circ}(A/B)$ и что отсутствует «диффузионный хвост», характерный для случая вольтамперометрии с диффузией веществ в объеме раствора (вольтамперометрия растворенных веществ), для которой ток падает пропорционально $1/\sqrt{t}$ при потенциалах за пиком.

Отметим, что пик тока определяется выражением

$$I_p = \frac{F^2}{4RT} v A \Gamma_{\text{полн}}.$$

Более того, ток пика прямо пропорционален скорости изменения потенциала в отличие от случая вольтамперометрии растворенных веществ, для которых эта зависимость следует квадратному корню (\sqrt{v}).

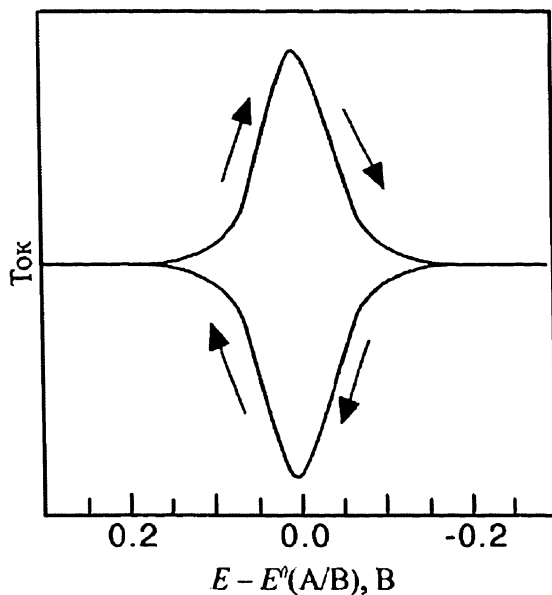


Рис. 7.25. Типичная циклическая вольтамперограмма для обратимой одноэлектронной пары А/В, где оба вещества А и В адсорбируются на электродной поверхности

Ширина пика на половине высоты задается выражением

$$3.53 \frac{RT}{F} = 90.6 \text{ мВ (при } 25^\circ\text{C)}.$$

На обратной развертке отклик тока симметричен относительно оси нулевого тока. Заметим, что потенциалы прямого и обратного пиков идентичны, так как отсутствует диффузионный гистерезис.

Наконец, общее покрытие может быть оценено простым подсчетом площади под вольтамперной кривой при интегрировании тока прямой развертки

$$\int_0^{t_{\text{switch}}} I dt = F A \Gamma_{\text{полн}},$$

при условии, что ток падает до нуля к моменту смены направления развертки t_{switch} .

Интересен вопрос, как связан формальный потенциал пары А/В обоих веществ в растворе с таковым для тех же веществ, адсорбированных на электроде. Чтобы его решить, предположим, что если элек-

тродная поверхность находится в равновесии только с одним веществом А или В в отсутствии протекающего тока, то

$$\Gamma_A = b_A[A]; \quad \Gamma_B = b_B[A],$$

где адсорбционный коэффициент b_A и b_B отражают стандартную энергию Гиббса адсорбции веществ А и В, соответственно:

$$b_A = (-\Delta G_A^\circ / RT)$$

$$b_B = (-\Delta G_B^\circ / RT).$$

Отсюда следует, что формальный потенциал адсорбированных веществ будет равен

$$E_r^\circ(A/B)(\text{ads}) = E_r^\circ(A/B)(\text{aq}) - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{b_A}{b_B} \right).$$

Из этого можно сделать вывод, что вольтамперограммы для адсорбированной пары веществ А/В могут быть расположены при потенциале положительнее или отрицательнее значений для тех же веществ, находящихся в водной фазе. Это иллюстрирует рис. 7.26.

Заметим, что если продукт В сильно адсорбируется, то перед основным пиком (для водной фазы) появляется «предпик» (рис. 7.26D), а если исходный реагент сильно адсорбируется, то адсорбционная волна видна после пика для той же пары в водной фазе. Примером предпика является вольтамперограмма красителя метиленового голубого в водном растворе на ртутном капаящем электроде. Электродный процесс является двухэлектронным восстановлением с образованием лейкоформы метиленового голубого:

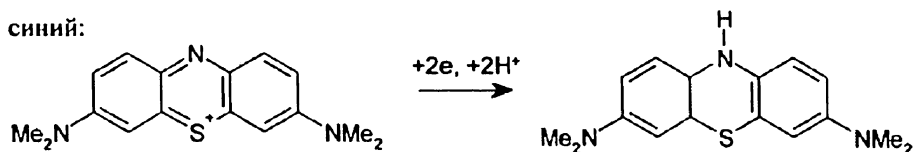


Рис. 7.27 показывает типичную вольтамперную кривую с предпиком, соответствующим образованию сильно адсорбирующейся лейкоформы. Невосстановленный метиленовый голубой относительно слабо адсорбируется.

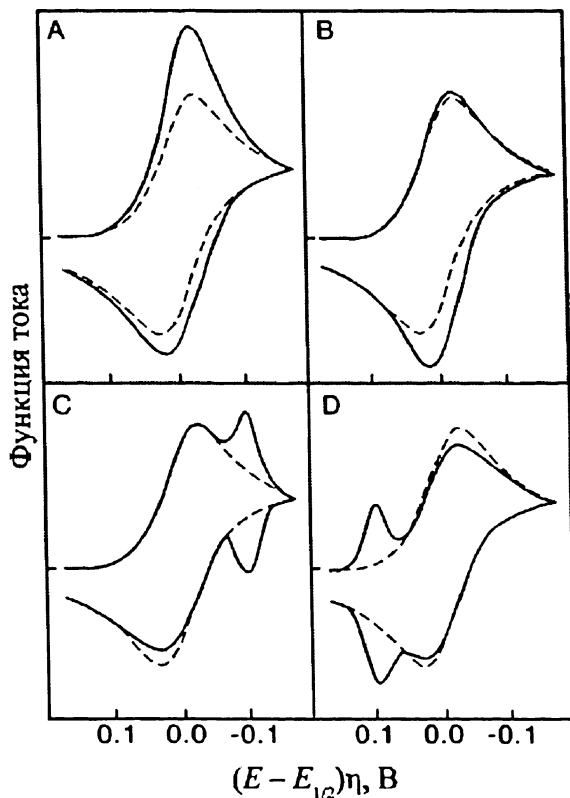


Рис. 7.26. Вольтамперограммы для случая адсорбции реагентов и продуктов. Случай А — реагент адсорбируется слабо; В — продукт адсорбируется слабо, С — реагент адсорбируется сильно и D — продукт адсорбируется сильно. Пунктирные линии показывают не осложненное адсорбцией нернстовское поведение окислительно-восстановительной пары, принимающей электрон, в водном растворе на электроде [1 2]

Примером вольтамперометрии сильно адсорбирующегося реагента является окисление гидрохинона на платиновом электроде в водном растворе. В этом случае окисление адсорбированного вещества протекает при потенциалах, менее положительных, чем требуется для окисления вещества из раствора.

Рис. 7.28 показывает типичную картину. Заметим, для того чтобы получить два пика, вольтамперные измерения проводили в «тонкослойной ячейке» объемом всего 4 мкл и при очень медленной скорости развертки потенциала, равной 2 мВ с^{-1} .

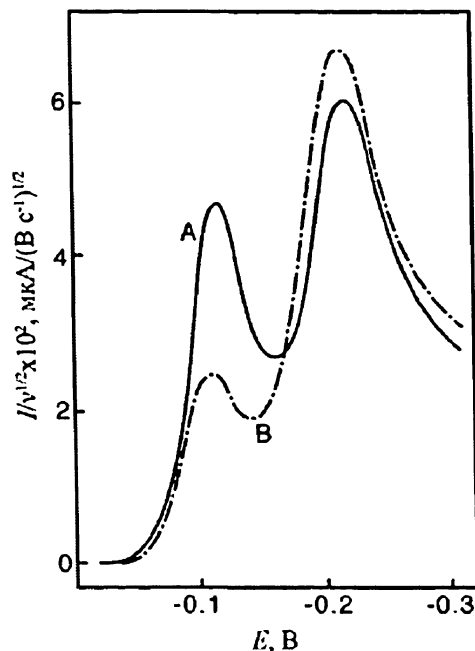


Рис. 7.27. Вольтамперограммы метиленового голубого при двух скоростях развертки потенциала. Концентрация 1 мМ, рН 6.5, 50 % этанола в воде, (А) 82.4 мВ с⁻¹ и (В) 22.4 мВ с⁻¹ [13]

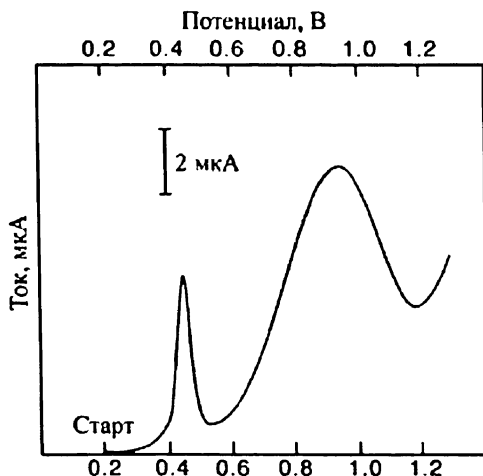


Рис. 7.28. Тонкослойная вольтамперометрическая кривая для гидрохинона на поликристаллическом платиновом электроде. Раствор содержит 0.15 мМ реагента в 1 М HClO_4 . Объем ячейки 4.08 мл. Электродная поверхность 1.18 см², скорость изменения потенциала 2 мВ с⁻¹ и температура 296 К [14]

При этих условиях наблюдаемые выше кривые ток—потенциал для «адсорбционного» слоя также применимы для вольтамперометрии с тонкослойной ячейкой в фазе раствора, так как толщина диффузионного слоя ($\approx \sqrt{\pi D t}$) велика по сравнению с толщиной ячейки. Соответственно вольтамперные кривые для водного раствора имеют симметричную форму, наблюдаемую при этих «тонкослойных» условиях.

Наконец, подчеркнем, что проведенные выше рассуждения были упрощены в отношении вольтамперометрии адсорбированных веществ в двух моментах. Во-первых, мы предполагали электрохимическую обратимость процесса с участием адсорбированных частиц, хотя могут быть и другие случаи. Рис. 7.29 показывает влияние изменения величины константы скорости электрохимической реакции на положение кривых: как и для вольтамперограмм растворов (в отсутствие адсорбции) видно увеличение расстояния между пиками. Во-вторых, мы пренебрегали силами отталкивания и притяжения между адсорбированными частицами; если они различаются для молекул А и В между собой или между А и В, то получается отклонение от приведенной выше идеальной вольтамперограммы для реакции

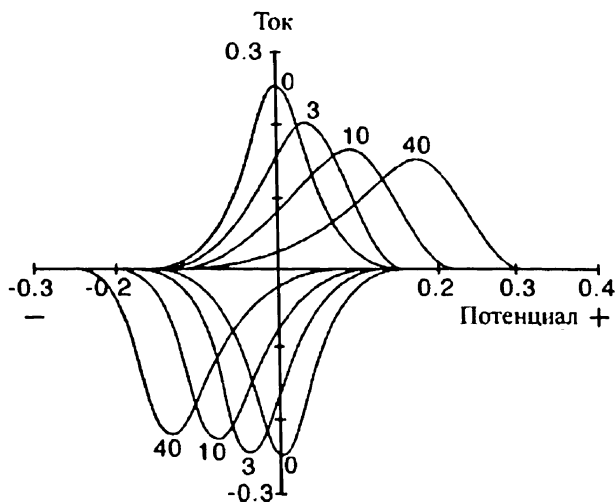
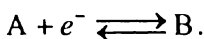


Рис. 7.29. Вольтамперометрические пики для различных скоростей собственно электрохимической стадии для поверхностно-катализируемой реакции при 25 °С и $\alpha = 0.6$ [15]

Так как относительные количества адсорбированных А и В меняются в процессе записи вольтамперограммы, эта неидеальность не может быть учтена просто путем включения в формальный потенциал, как мы это делали в главе 2 в отношении неидеальности водной фазы. Если силы между одинаковыми молекулами оценить параметрически терминами a_A и a_B и также между разными молекулами как a_{AB} (с $a > 0$ при притяжении и $a < 0$ при отталкивании), то при

$$a_A + a_B > 2a_{AB},$$

пик будет более острым по сравнению с идеальным случаем. При

$$a_A + a_B < 2a_{AB},$$

пик становится более плоским и широким. Очевидно, случай

$$a_A + a_B = 2a_{AB}$$

соответствует идеальному случаю, описанному выше.

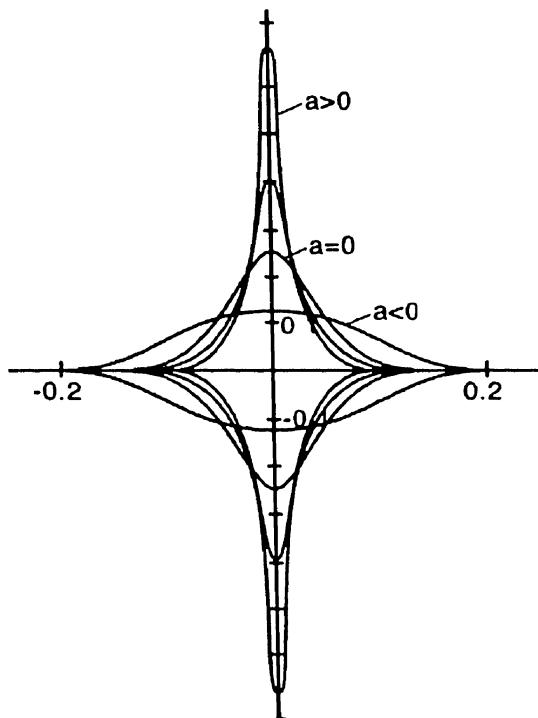


Рис. 7.30. Вольтамперометрические пики при 25 °С в случае изотермы Фрумкина [15]

Рис. 7.30 показывает, как форма пика меняется в зависимости от величины

$$a = a_A + a_B - 2a_{AB}.$$

Интересно, что для больших положительных величин a прямой и обратный пик уже не будут иметь один и тот же потенциал, как показано на рис. 7.31. Эти и другие эффекты были собраны и тщательно интерпретированы в серии замечательных статей Лавирона (см. например [15]).

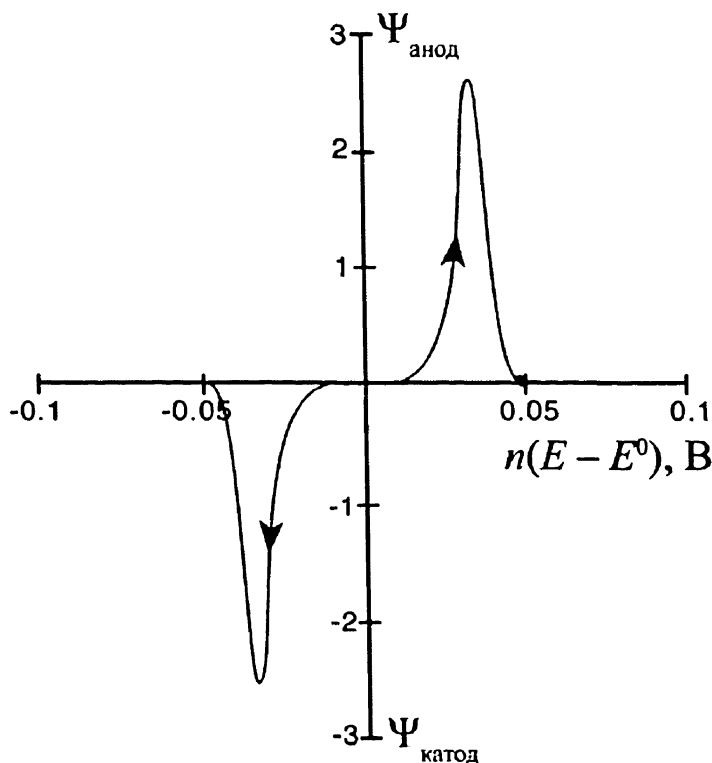


Рис. 7.31. Вольтамперометрические пики при 25 °С в случае изотермы Фрумкина [15]. Для $a \gg 0$ появляется гистерезис в случае поверхностно-зависимой вольтамперометрии, а прямой и обратный пики появляются при различных потенциалах [15]

7.12. Вольтамперометрическое изучение капель и твердых частиц

Большинство вольтамперометрических исследований проводится с растворами или молекулярно адсорбированными частицами, как рассмотрено выше в этой главе. Однако важно понимать, что вольтамперометрия не ограничивается этим набором изучаемых субстратов. Например, группами Шольца [16] или Маркена [17] впервые была показана возможность изучения иммобилизованных микрочастиц или капель. Обычно в этих экспериментах «массивы» микрочастиц были образованы путем «абразивного прилипания» в результате втирания твердых частиц в поверхность электрода, например, в базальную плоскость графитового электрода. Аналогично, ансамбль из капель может быть образован через напыление раствора не смешивающейся с водой среды (масла) на поверхность электрода с последующим испарением летучего растворителя (такого, как дихлорметан). Ансамбли таких микрочастиц или микрокапель затем помещают в подходящий электролит, обычно водный, вместе с вспомогательным и электродом сравнения. Заметим, что необязательно, чтобы твердые частицы или капли были электрически проводящими, так как электролиз может происходить на трехфазной границе, образованной электролитом, твердой или масляной фазой и электродом, как показано на рис. 7.32; далее мы дадим общие примеры для иллюстрации.



Рис. 7.32. Схема капли, нанесенной на поверхность электрода

Первый пример. Вэйн и др. [18] изучали вольтамперометрию микрокапель витамина K_1 на базальной плоскости пиролитического графитового электрода. Структура витамина K_1 , хинона, показана на рис. 7.33.

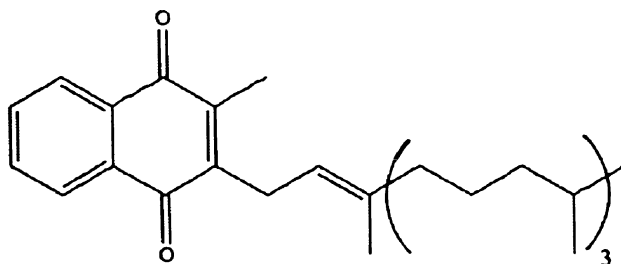


Рис. 7.33. Структура витамина K_1

Рис. 7.34 показывает, что от капель, погруженных в подкисленный водный раствор, могут быть получены четкие вольтамперограммы, которые отвечают двухэлектронному двухпротонному восстановлению хиноидной группы:

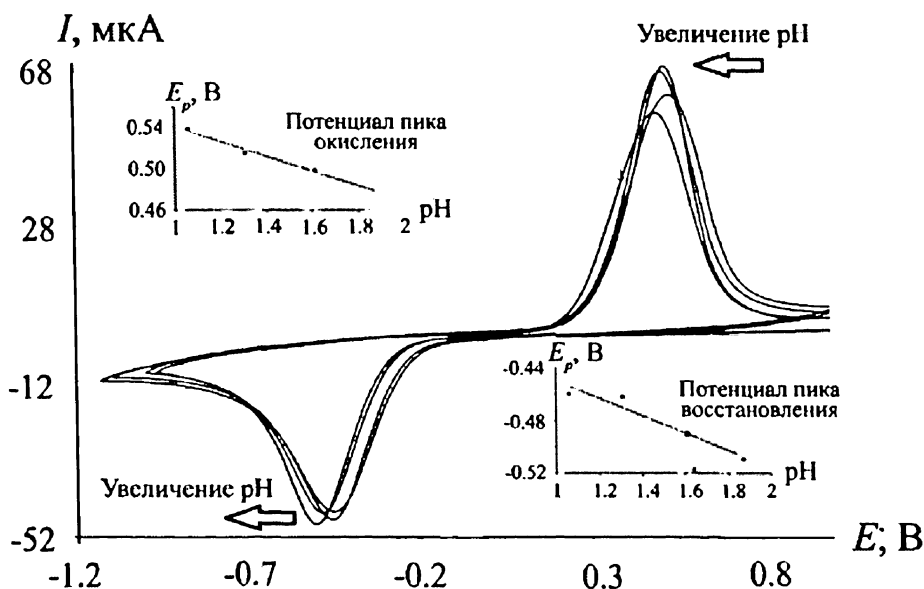
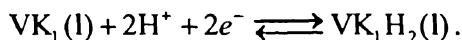


Рис. 7.34. Циклические вольтамперограммы (100 mV s^{-1}) 5.3 нМ витамина K_1 , иммобилизованного на базальной плоскости пиролитического графитового электрода (BPPG) диаметром 4.9 мм, погруженного в водный раствор HCl различной pH. Рис. внутри иллюстрирует изменение потенциала пиков окисления и восстановления от pH раствора [18]

Второй пример относится к вольтамперометрии α -токоферола (α -ТОН), который является ёбиологически активным компонентом витамина Е. Структура его показана на рис. 7.35.

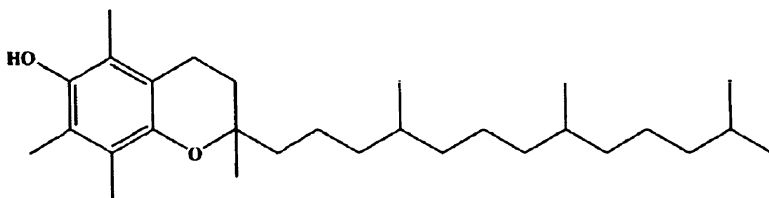
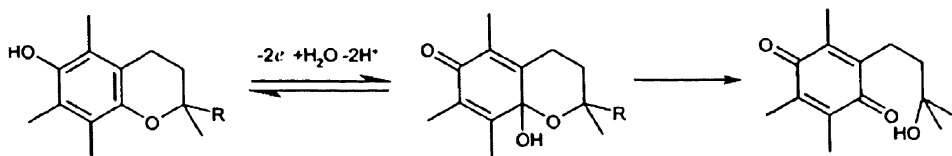


Рис. 7.35. Структура α -токоферола

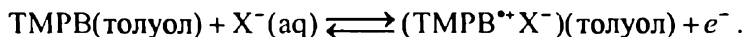
Рис. 7.36 показывает вольтамперограмму окисления токоферола из капель в водном буферном растворе, pH = 2 для первой и последующих разверток потенциала (до 10 циклов).

Наблюдается две пары пиков I/I' и II/II'. Первая пара пиков относится к реакции



а вторая, II/II' — к восстановлению и окислению хиноидной группы, генерированной в химической реакции, приведенной выше.

Третий пример касается исследования окисления, 1,3,5-трис[4-[(3-метилфенил)фениламино]фенил]бензола (ТМРВ), растворенного в микрокаплях толуола, находящихся в контакте с водными растворами фторида, перхлората, нитрата и сульфата натрия. Рис. 7.37 показывает типичную вольтамперограмму для случая перхлората и нитрата, где был сделан вывод, что окисление сопровождалось внедрением аниона в фазу толуола из водного раствора [20]:



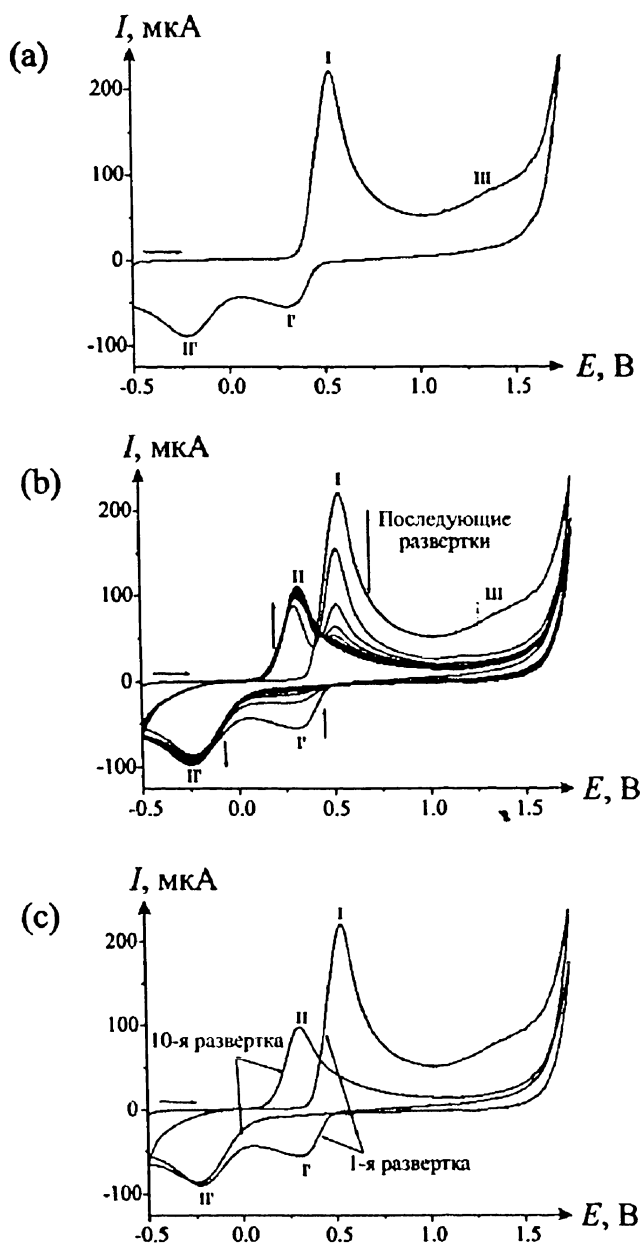


Рис. 7.36. Циклическая вольтамперометрия (скорость развертки 200 мВ с^{-1}) 5.5 нМ α -токоферола, иммобилизованного на ВРРГ электроде диаметром 4.9 мм , погруженного в 0.12 М водный буфер Бриттона — Робинсона с $\text{pH } 2$: а) первая развертка, б) влияние последующих разверток и с) сравнение первой и десятой разверток в повторных циклических вольтамперограммах [19]

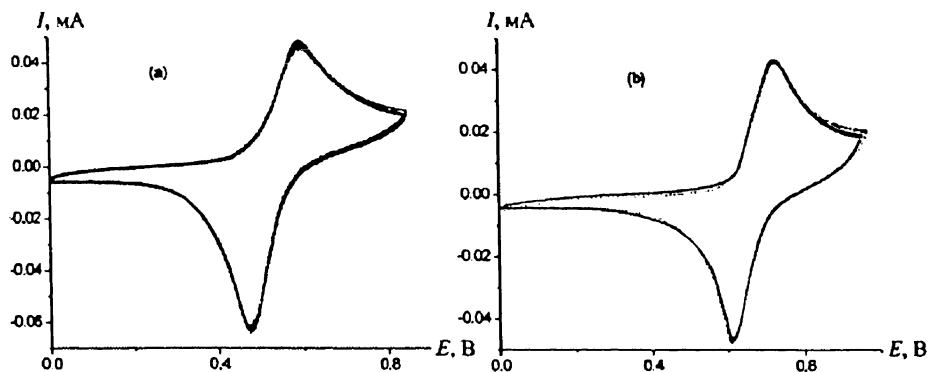


Рис. 7.37. Циклическая вольтамперограмма, полученная при 20 мВ с^{-1} TMPВ в толуоле, выделенном на BPPG электроде в растворе (а) $1 \text{ М NaClO}_4 \text{ (aq)}$ и (b) $1 \text{ М NaNO}_3 \text{ (aq)}$ [18]

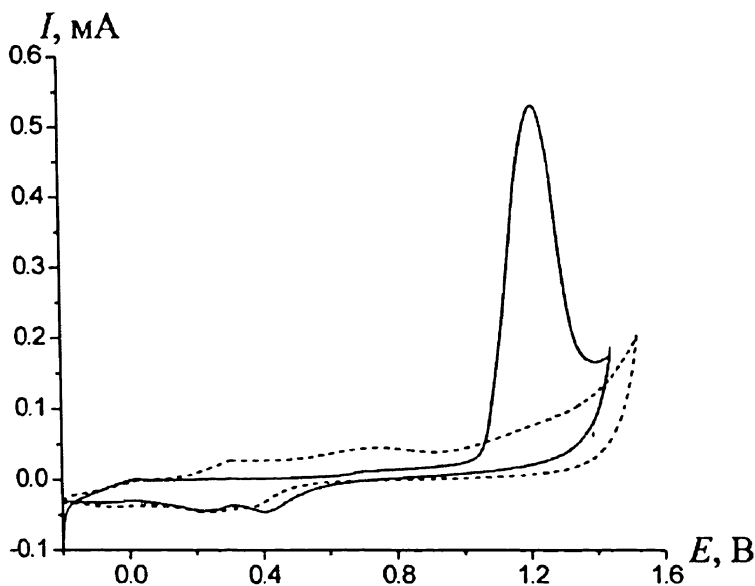
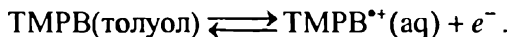


Рис. 7.38 Циклическая вольтамперограмма, полученная при 20 мВ с^{-1} TMPВ в толуоле, выделенном на BPPG электроде в растворе (а) $0.1 \text{ М NaClO}_4 \text{ (aq)}$ [20]

Найдено, что потенциал пика изменялся примерно на 60 мВ при изменении концентрации аниона X^- на порядок ($X = \text{NO}_3^-$ или ClO_4^-), что согласуется с процессом, предложенным выше. В случае сильно гидратированных анионов SO_4^{2-} и F^- не наблюдалось внедрения анионов; наоборот, катион TMPВ^{++} переходил в водную фазу:



В завершение рассмотрим окисление TMPD в форме микрочастиц абразивно прикрепленных к базальной плоскости графитового электрода. Рис. 7.38 показывает типичную вольтамперограмму в водном растворе перхлората натрия. Был сделан вывод, что окисление твердой фазы соответствует реакции



Литература

- [1] A.C. Testa, W.H. Reinmuth, *Anal. Chem.*, 33, (1961), 1320
- [2] M. Peover, *J. Chem. Soc.*, (1962), 4540
- [3] J.B. Conant, M.F. Pratt, *J. Am. Chem. Soc.*, 48, (1926), 3178
- [4] R.G. Compton, J.C. Eklund, L. Nei, A.M. Bond, R. Colton, Y.A. Mah, *J. Electroanal. Chem.*, 385, (1995), 249
- [5] R.G. Compton, R.G. Wellington, P.J. Dobson, P.A. Leigh, *J. Electroanal. Chem.*, 370, (1994), 129
- [6] C. Amatore, C. Lefrou, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 9, (1991), 311
- [7] A.J. Bard, V.J. Puglisi, J.V. Kenkel, A. Lormax, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 56, (1973), 353
- [8] L. Nadjo, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, 30, (1971), 41
- [9] S.F. Nelson, L. Echegoyen, D.H. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, (1975), 3530
- [10] O. Nekrassova, G.D. Allen, N.S. Lawrence, L. Jiang, T.G.J. Jones, R.G. Compton, *Electroanalysis*, 14, (2002), 1464
- [11] P. Jeroschemski, K. Haase, A. Trommer, P. Gründler, *Electroanalysis*, 6, (1994), 769
- [12] R.H. Wopschall, I. Shain, *Anal. Chem.*, 39, (1967), 1514
- [13] R.H. Wopschall, I. Shain, *Anal. Chem.*, 39, (1967), 1527
- [14] M.P. Soriaga, A.T. Hubbard, *J. Am. Chem. Soc.* 104, (1982), 2742
- [15] E. Laviron, *J. Electroanalytical Chem.*, 100, (1979), 263
- [16] T. Grygar, F. Marken, U. Schröder, F. Scholz, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 67, (2002), 163
- [17] F. Marken, R.D. Webster, S.D. Bull, S.G. Davies, *J. Electroanalytical Chem.*, 437, (1997), 209
- [18] A.J. Wain, J.D. Wadhawan, R.G. Compton, *ChemPhysChem*, 4, (2003), 974

- [19] A.J. Wain, J.D. Wadhawan, R.R. France, R.G. C
PhysChemChemPhys, 6, (2004), 836
- [20] N.V. Rees, J.D. Wadhawan, O.V. Klymenko, B.A.
R.G. Compton, *J. Electroanal. Chem.* 563, (2004), 191

ГЛАВА 8. ЭЛЕКТРОДЫ В ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

До сих пор в данной книге мы рассматривали вольтамперометрический отклик неподвижных электродов в неподвижном растворе, в котором транспорт к электродной поверхности происходит только путем диффузии в соответствии с законом Фика (глава 3). В этой главе мы рассмотрим вольтамперометрию, в которой к чистой диффузии добавляется конвекция. Есть две основные причины, почему стоит рассматривать конвекцию. Во-первых, дополнительный вид переноса обеспечивает повышение плотности тока, особенно в случае макроэлектродов. И действительно, как мы покажем ниже, под действием ультразвука макроэлектрод приобретает свойства микроэлектрода в отношении массопереноса к его поверхности, что дает преимущество при изучении быстрых электродных процессов, рассмотренных в главе 5 для микроэлектродов. Во-вторых, существенная конвекция изменяет вольтамперометрический отклик от формы в виде пика, характерной для условий линейной диффузии, к форме в виде волны (рис. 8.1), которая типична для гидродинамических электродов.

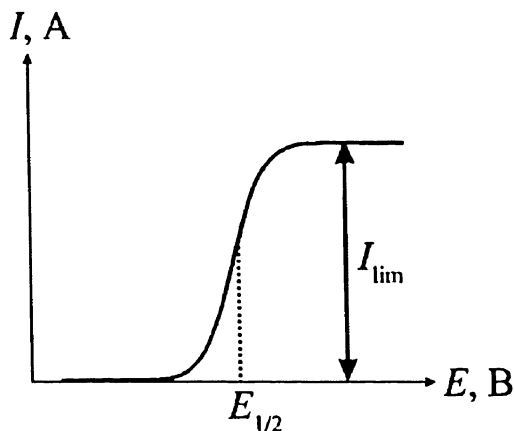


Рис. 8.1. Типичная гидродинамическая вольтамперограмма

Еще раз отметим что, ток достигает стационарного состояния, не проявляя пика. Причиной этого является то, что конвективный поток доставляет новые порции электроактивного вещества к электроду из

объема раствора. Вследствие этого в гидродинамических условиях характеристиками вольтамперограммы являются величина предельного тока, I_{lim} и потенциал полуволны, $E_{1/2}$, соответствующий потенциалу точки, в которой ток равен половине предельного тока

$$I = I_{\text{lim}} / 2.$$

8.1. Конвекция

Существует две формы конвекции: естественная и принудительная. Естественная конвекция возникает из-за градиента плотности в растворе, в результате чего возникает поток вещества из области более плотного раствора в область менее плотного. Такие эффекты могут происходить при электролизе, происходящем на рабочем или вспомогательном электродах, когда химические превращения неизбежно приводят к локальному изменению плотности. Градиенты плотности также возникают в результате локальных изменений температуры. Это может быть связано со сложным электродным процессом, например, в случае сильно экзотермической сопряженной гомогенной химической реакции. С другой стороны, недостаточно тщательное термостатирование может увеличивать градиенты плотности, особенно в больших ячейках. Естественная конвекция обычно невоспроизводима, а ее присутствие нежелательно для электрохимического эксперимента. Влияние естественной конвекции обычно может быть устранено путем сокращения времени электрохимических измерений до 10–20 секунд. Продолжительный электролиз в течение большего времени обычно приводит к заметному влиянию естественной конвекции. Отметим, что значение максимального времени «без естественной конвекции» задает для электрохимического эксперимента нижний предел скорости развертки потенциала в вольтамперометрических экспериментах.

Принудительная конвекция вызывается намеренным перемешиванием или механическим взбалтыванием раствора. Зачастую эксперимент планируется таким образом, чтобы конвекция доминировала в процессе переноса вещества — за исключением очень тонкого слоя вблизи поверхности электрода, где диффузионный вклад всегда наибольший — и при этом была легко интерпретируема. Гидродинамическая вольтамперометрия основана на контролируемом конвективном массопереносе. Это достигается за счет акустического возмущения раствора (как в соно-вольтамперометрии), вращением или вибрацией электрода (вращающийся дисковый электрод) или, как в случае про-

точного электрода, движением раствора относительно неподвижных электродов.

Контролируемое перемещение раствора относительно электрода приводит к доминированию принудительной конвекции над естественной, что позволяет количественно описывать протекающий электродный процесс, что будет показано ниже. Кроме того, скорости массопереноса не только контролируемы, но и легко изменяемы, что позволяет изучать реакции в широком временном диапазоне, а также предоставляет дополнительный параметр, с помощью которого может быть получена информация о кинетике и механизме реакции, например, путем изменения скорости потока в проточном электроде или скорости вращения дискового электрода. В добавление можно отметить тот факт, что ценные экспериментальные данные могут быть получены в стационарных условиях, предотвращающих искажение экспериментальных данных, которые часто наблюдаются, например, в быстрой циклической вольтамперометрии, за счет заряжения емкости двойного электрического слоя электрода.

8.2. Модифицирование закона Фика для учета конвекции

Предположим, что аналогично первому закону Фика для потока конвекции в направлении x можно записать

$$j_{\text{конв}} = [B]V(x), \quad (8.1)$$

где $j_{\text{конв}}$, моль $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ — это конвективный поток частиц вещества B , присутствующих в концентрации $[B]$ в точке x , где локальная скорость жидкости равна $V(x)$, см с^{-1} . Чтобы получить эквивалент второму закону, мы рассмотрим перенос вещества в одном измерении, как показано на рис. 8.2.

Изменение концентрации вещества B во времени в точке x получается из рассмотрения разницы потоков, входящих в точке x и выходящих в точке $x + dx$. Учитывая сохранение массы,

$$[B](x, t + dt) A dx - [B](x, t) A dx = j(x, t) A dt - j(x + dx, t) A dt, \quad (8.2)$$

где A — поверхность, показанная на рис. 8.2. Уравнение (8.2) преобразуется к виду

$$\frac{\partial [B]}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial x} = 0.$$

Подстановка уравнения (8.1) дает

$$\frac{\partial [B]}{\partial t} = -V(x) \frac{\partial [B]}{\partial x}. \quad (8.3).$$

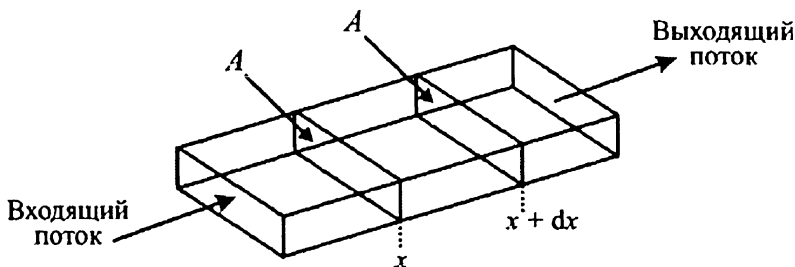


Рис. 8.2. Линейный перенос вещества в направлении x

Уравнение (8.3) является основой для уравнения конвективной диффузии в одном направлении

$$\frac{\partial [B]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [B]}{\partial x^2} - V(x) \frac{\partial [B]}{\partial x}. \quad (8.4)$$

Обобщенное уравнение для трехмерного пространства в векторных операторах

$$\bar{j} = -D \nabla [B] + [B] \bar{V} \quad (8.5)$$

и

$$\frac{\partial [B]}{\partial t} = D \nabla^2 [B] - \bar{V} \nabla [B]. \quad (8.6)$$

Уравнение в форме (8.4) достаточно для понимания вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде при условии, что функция $V(x)$ известна. Знание гидродинамики, имеющей первостепенное значение для изучения электродных процессов, очевидно, является необходимым условием для более глубокого понимания вольтамперометрии.

8.3. Вращающийся дисковый электрод: введение

Вращающийся дисковый электрод представляет собой диск из исследуемого материала (например, Pt, Au, стеклоуглерод и т.д.), вмонтированный в цилиндр из изолирующего материала (например, тефлона), как показано на рис. 8.3.

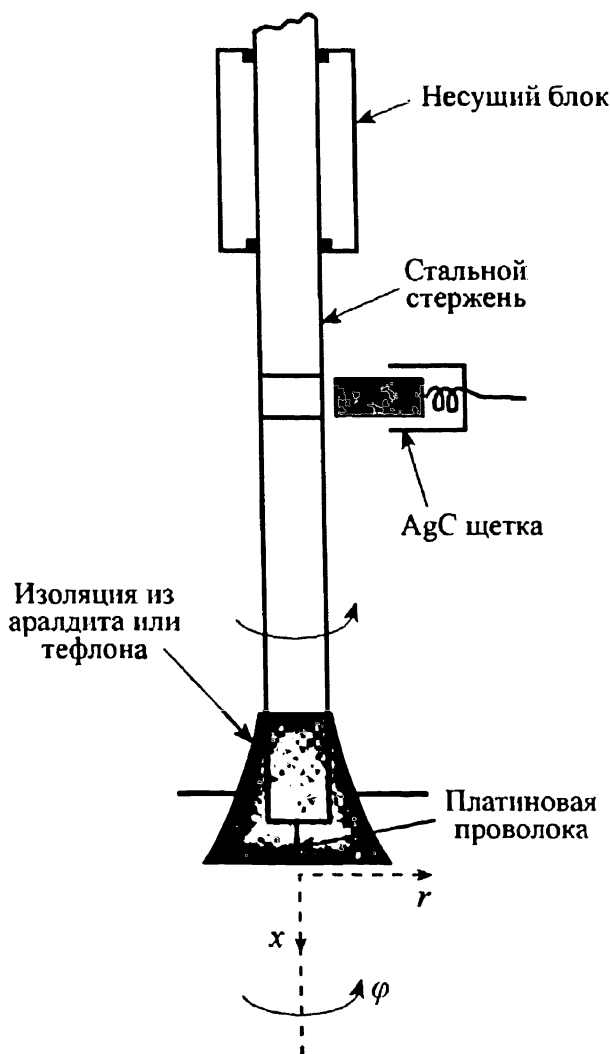


Рис. 8.3. Вращающийся дисковый электрод классической конструкции Ридифорда. Электрод представляет собой полированный конец платиновой проволоки диаметром от 1 до 3 мм. Также показана система координат

Электрод вращается в растворе; обычно скорость вращения составляет 0–50 Гц (оборотов в секунду), однако были предложены экспериментальные установки и для более быстрого вращения электрода [1]. На рис. 8.4 показано устройство высокоскоростного вращающегося дискового электрода (*high speed rotating disk*, HSRD), приводимого в движение давлением газа; скорость вращения в водном растворе достигает 650 Гц.

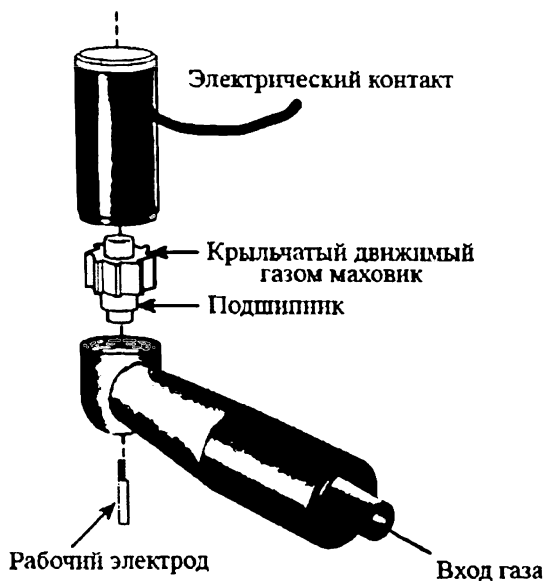


Рис. 8.4. Схематическое представление высокоскоростного вращающегося электрода, приводимого в движение давлением газа [1]

Улучшение характеристик массопереноса для такого типа электрода очевидно из рис. 8.5, который показывает вольтамперометрическое окисление ферроцианида в водном растворе 0.1 М KCl на золотом электроде в стационарном режиме и в режиме вращения, используя HSRD при скорости вращения примерно 650 Гц.

Другой пример — аналитическое определение 1 мкМ раствора мышьяка (III) в 0.1 М азотной кислоте методом анодной инверсионной вольтамперометрии (*stripping voltammetry*). Этот метод подробно обсуждается в главе 9 этой книги. В приведенном примере As(III) восстанавливается при -0.5 В и осаждается в виде As(0) на электроде в течение 60 секунд, после чего производится линейная развертка потенциала в положительном направлении, как показано на рис. 8.6. Сигнал

растворения накопленного поверхностного слоя, наблюдаемый при потенциале + 0.16 В, возникает в результате электродной реакции:

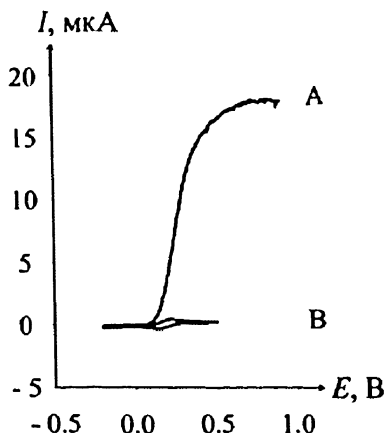
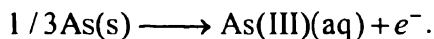


Рис. 8.5. Вольтамперометрическое окисление 1.47 мМ ферроцианида в 0.1 М KCl на золотом электроде в стационарном (В) и во вращающемся (А) режимах. Скорость развертки потенциала составляла 15 мВ с^{-1} [1]

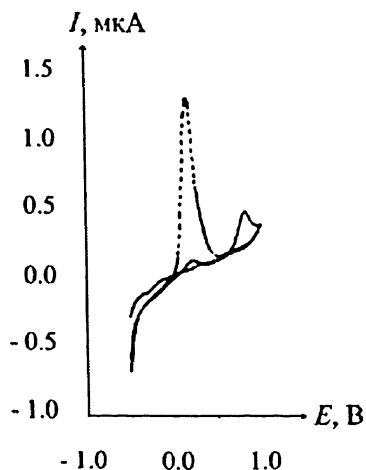


Рис. 8.6. Вольтамперограммы с линейным изменением потенциала в 1 мкМ растворе As(III) в 0.1 М азотной кислоте, полученные в условиях покоя (сплошная линия) и вращения (пунктирная) на HSRD во время стадии накопления. Параметры: накопление при -0.5 В в течение 60 секунд с последующей разверткой потенциала со скоростью 50 мВ с^{-1} (относительно нас. к.э.) [1]

Этот опыт проводился для сравнения результатов на высокоскоростном вращающемся дисковом электроде в условиях покоя (без включения вращения) и с включенным вращением во время стадии накопления. Интеграл тока по времени под пиком растворения (заряд) увеличивается примерно в 16 раз, и, благодаря вращению и ускоренному массопереносу, небольшой вольтамперометрический сигнал превращается в большой, легко поддающийся количественному измерению.

8.4. Вращающийся дисковый электрод — теория

Когда дисковый электрод вращается в большом объеме раствора, со временем устанавливается характерная структура потоков жидкости: электрод работает как насос, вытягивая раствор сначала вертикально вверх по направлению к диску, потом закручивает и отбрасывает жидкость за край диска, как показано на рис. 8.7.

Этот ламинарный поток поддерживается при условии, что число Рейнольдса, определяемое по формуле

$$Re = \frac{\omega r^2}{\nu}, \quad (8.7)$$

не превышает критического значения, равного примерно 2×10^3 . В уравнении (8.7) ω — скорость вращения, Гц; r — радиус электрода, м; ν — кинематическая вязкость ($\text{м}^2 \text{с}^{-1}$).

Заметим, что

$$\text{кинематическая вязкость, } \nu, (\text{м}^2 \text{с}^{-1}) = \frac{\text{вязкость} (\text{Н м}^{-2} \text{с})}{\text{плотность жидкости} (\text{кг м}^{-3})}.$$

Вода при 25 °C имеет кинематическую вязкость порядка $10^{-6} \text{ м}^2 \text{с}^{-1}$ (или $10^{-2} \text{ см}^2 \text{с}^{-1}$). Можно подсчитать, что критическое значение числа Рейнольдса, когда поток переходит в турбулентный, достигается при скорости вращения до 1000 Гц, однако на практике всегда применяют значительно меньшую частоту вращения в диапазоне 0–50 Гц за исключением экспериментов на HSRD, как описано в предыдущем разделе.

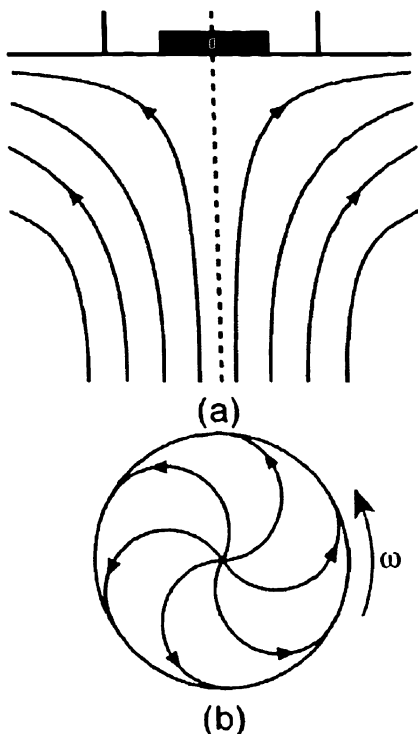


Рис. 8.7. Схема потоков раствора, возникающих при вращении дискового электрода. (а) Вид сбоку, показывающий, как раствор засасывается вращающимся диском, затем выбрасывается за его пределы. (б) Поток раствора вблизи поверхности электрода, вид снизу

Различие между ламинарным и турбулентным потоком было установлено в оригинальной работе, проведенной Рейнольдсом в Манчестере в 1883 году. Он проводил эксперименты, в которых тонкая струя краски вводилась в поток воды, движущийся в стеклянной трубке (рис. 8.8).

В ламинарном режиме течения, когда скорость потока мала, краска проходила по прямой линии с небольшим размыванием, возникающим из-за диффузии. При очень большой скорости краска размывалась и вскоре заполняла все сечение трубки; это так называемый режим турбулентного течения. Различие состоит в соотношении составляющих мгновенной скорости молекул красителя: в условиях ламинарного потока преобладает вектор в направлении движения жидкости, тогда как в турбулентном режиме компонента скорости по нормали к направлению потока становится значительной.

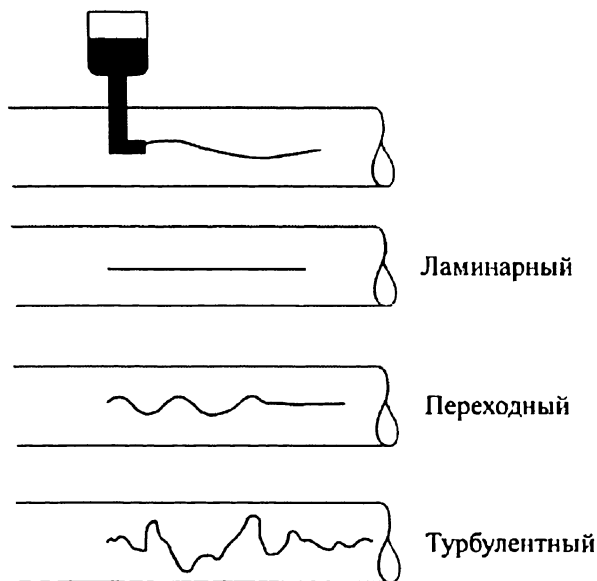


Рис. 8.8. Эксперимент Рейнольдса

8.5. Осборн Рейнольдс (1842–1912)



Рейнольдс (Osborne Reynolds) начал свое обучение в механической мастерской Эдварда Хайеса (Edward Hayes) в 1861 году, а затем он изучал математику в Кембриджском университете, окончив его в 1867 году. Рейнольдс получал стипендию в Кембриджском Queens' College, а по завершении университета год работал в должности инженера. В 1868 году Рейнольдс становится первым профессором в области технических наук (engineering professor) в Манчестерском университете и вторым таким профессором в Англии.

Рейнольдс занимал этот пост вплоть до ухода на пенсию в 1905 году. Его ранние работы посвящены магнетизму и электричеству, но вскоре он сконцентрировался на гидравлике и гидродинамике. Он также занимался электромагнитными свойствами солнца и комет, а также рассматривал приливные движения в реках. После 1873 года Рейнольдс сконцентрировался главным образом на

движении жидкостей. Это стало той областью, в которую он внес вклад мирового значения. После 1873 года Рейнольдс главным образом изучал движение жидкости, а именно, течение жидкости в трубе, когда режим течения изменяется от ламинарного к турбулентному (см. выше). Он прославился введением «числа Рейнольдса», величинной, часто используемой при моделировании потока жидкости. Рейнольдс был избран в члены Королевского общества (The Royal Society) в 1877 году, награжден королевской медалью в 1888 году. Рейнольдс вышел на пенсию в 1905 году. Многие биографы Рейнольдса считают, что он не был блестящим лектором; за его лекциями было трудно уследить, часто между отдельными частями не было логической связи. Общую информацию о жизни Рейнольдса можно найти в работе [2].

8.6. Вращающийся дисковый электрод — развитие теории

Гидродинамика вращающегося диска в ламинарных условиях была развита Фон Карманом [3] и Кохраном [4]. Уравнения удобнее записывать через значение толщины гидродинамического слоя

$$x_H = \sqrt{\nu / 2\pi\omega}, \quad (8.8)$$

где ν — кинематическая вязкость ($\text{м}^2 \text{с}^{-1}$); ω — скорость вращения, Гц. Следовательно $2\pi\omega$ — это скорость вращения в радианах в секунду.

Компоненты скорости в каждой из трех цилиндрических координат x , r и ϕ :

$$\begin{aligned} V_r &= 2\pi\omega r F(x/x_H) = \\ &= 2\pi\omega r \left[0.510 \left(\frac{x}{x_H} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{x}{x_H} \right)^2 + \frac{0.616}{3} \left(\frac{x}{x_H} \right)^3 + \dots \right] \end{aligned} \quad (8.9)$$

$$V_\phi = 2\pi\omega r G(x/x_H) = 2\pi\omega r \left[1 - 0.616 \left(\frac{x}{x_H} \right) + \frac{0.510}{3} \left(\frac{x}{x_H} \right)^3 + \dots \right] \quad (8.10)$$

$$V_x = \sqrt{2\pi\omega\nu} H(x/x_H) = -\sqrt{2\pi\omega\nu} \left[0.510 \left(\frac{x}{x_H} \right)^2 - \frac{1}{3} \left(\frac{x}{x_H} \right)^3 + \dots \right]. \quad (8.11)$$

График функций F , G и H показан на рис. 8.9. Из рисунка видно, что на поверхности диска, где $x = 0$,

$$G(0)=1; \quad F(0)=0; \quad H(0)=0.$$

Другими словами, раствор вращается около поверхности диска со скоростью

$$V_{\phi} = 2\pi\omega_r,$$

равной угловой скорости вращения диска радиуса r .

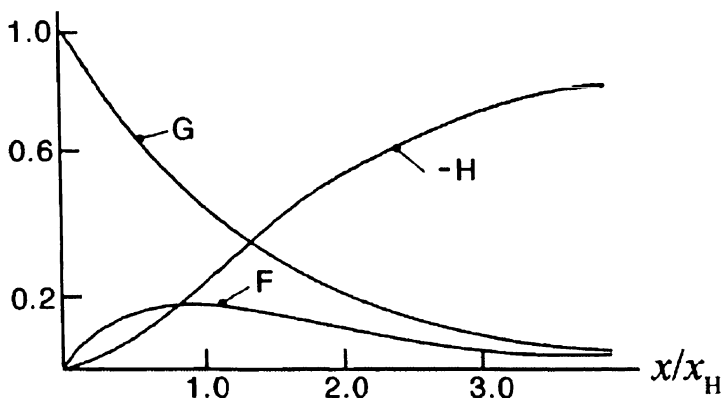


Рис. 8.9. Распределение скоростей потока около диска, вращающегося в покоящейся жидкости. F — радиальный, G — азимутальный и H — аксиальный компонент скорости

Угловая скорость падает по мере увеличения расстояния от диска. Центробежная скорость достигает максимума примерно на расстоянии

$$x \approx x_H.$$

Раствор, отбрасываемый в радиальном направлении, замещается потоком раствора, который движется к электроду снизу. На расстоянии примерно $3x_H$ от электрода угловые и радиальные скорости значительно уменьшаются и выходят на постоянное значение. Остается только составляющая скорости по направлению к поверхности диска, мало зависящая от расстояния x . Олбери [5] пишет, что вращающийся диск «... действует как насос, засасывающий раствор к себе, раскручивает его и разбрасывает по сторонам».

Два важных обстоятельства вытекают из сказанного выше. Во-первых, толщина гидродинамического слоя может быть оценена из уравнения (8.8), которое для скорости вращения в диапазоне 1–50 Гц дает диапазон изменения x_H от 0.1 до 1 мм. Обратите внимание, что

это значение более чем на порядок превышает значение толщины обычного диффузионного слоя.

Во-вторых, уравнение показывает что V_x компонента скорости по нормали к поверхности электрода не зависит от r и ϕ , а зависит только от x . Таким образом, это значит, что поток жидкости, который приносит свежий раствор к поверхности электрода, является однородным по всей поверхности электрода. Эта «равнодоступность» значительно облегчает теоретическое моделирование вращающегося диска по сравнению с другими гидродинамическими электродами.

Зная гидродинамику вращающегося диска, становится возможным решить уравнение массопереноса (конвективная диффузия), чтобы рассчитать ток на вращающемся дисковом электроде. Закон Фика для этого случая записывается в виде

$$\frac{\partial [B]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [B]}{\partial x^2} - V_x \frac{\partial [B]}{\partial x}, \quad (8.12)$$

где B — это частица, подвергающаяся электролизу в присутствии достаточного количества фонового электролита, которое предотвращает миграционные эффекты. В экспериментальной практике часто интересуются рассмотрением стационарных условий, когда

$$\frac{\partial [B]}{\partial t} = 0.$$

Экспериментально это соответствует такой медленной скорости изменения потенциала, которая бы обеспечивала время, большее, чем требуется для достижения постоянного профиля концентраций по толщине диффузионного слоя. Это означает что

$$D \frac{\partial^2 [B]}{\partial x^2} = V_x \frac{\partial [B]}{\partial x}, \quad (8.13)$$

где, следуя Левичу,

$$V_x = -0.510 \sqrt{2\pi\omega\nu} \left(\frac{x}{x_{11}} \right)^2 \quad (8.14)$$

$$V_x = -0.510 (2\pi\omega)^{3/2} \nu^{-1/2} x^2.$$

Подставляя

$$u = \left(\frac{0.510}{D} \right)^{1/3} (2\pi\omega)^{1/2} \nu^{-1/6} x, \quad (8.15)$$

получаем уравнение (8.13) в форме

$$\frac{d^2[B]}{du^2} = -u^2 \frac{d[B]}{du}. \quad (8.16)$$

Это уравнение может быть проинтегрировано, используя подстановку $p = \frac{d[B]}{du}$, в результате чего получаем

$$\frac{d[B]}{du} = \left(\frac{d[B]}{du} \right)_{u=0} \exp\left(\frac{-u^3}{3}\right). \quad (8.17)$$

Интегрирование опять дает

$$[B]_x - [B]_{x=0} = \left(\frac{d[B]}{du} \right)_{u=0} \int_0^{u(x)} \exp\left(\frac{-u^3}{3}\right) du. \quad (8.18)$$

Для случая $x \rightarrow \infty$

$$[B]_{\text{раствор}} - [B]_{x=0} = \left(\frac{d[B]}{du} \right)_{u=0} 3^{1/3} \Gamma\left(\frac{4}{3}\right). \quad (8.19)$$

Так как

$$\int_0^\infty \exp\left(-\frac{u^3}{3}\right) du = 3^{1/3} \Gamma\left(\frac{4}{3}\right) = 1.288, \quad (8.20)$$

где $\Gamma(x)$ — это гамма-функция и $\Gamma(4/3) = 0.893$. Отсюда следует, что

$$[B]_{\text{раствор}} - [B]_{x=0} = 1.288 \left(\frac{D}{0.510} \right)^{1/3} (2\pi\omega)^{-1/2} \nu^{1/6} \left(\frac{\partial[B]}{\partial x} \right)_{x=0}. \quad (8.21)$$

Таким образом,

$$\left. \frac{\partial[B]}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{[B]_{\text{раствор}} - [B]_{x=0}}{\delta_D}, \quad (8.22)$$

где δ_D это толщина диффузионного слоя,

$$\delta_D = 0.643 \omega^{-1/2} \nu^{1/6} D^{1/3}, \quad (8.23)$$

где $0.632 = 1.288 \times 0.510^{-1/3} \times (2\pi)^{-1/2}$. Обратите внимание, что отношение толщины диффузионного слоя к толщине гидродинамического слоя равно

$$\frac{\delta_D}{x_H} = 1.61 \left(\frac{D}{\nu} \right)^{1/3}. \quad (8.24)$$

Обычно для экспериментов, проводимых в водной среде,

$$D \approx 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}; \quad \nu = 0.01 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1},$$

так что

$$\frac{\delta_D}{x_H} \approx 0.16. \quad (8.25)$$

Это означает что диффузионный слой значительно тоньше, чем гидродинамический слой, подтверждая справедливость сокращения первого члена уравнения (8.11) с получением выражения (8.14).

Рис. 8.10 показывает, как раствор около вращающегося электрода условно может быть разделен на хорошо перемешанную часть в объеме раствора и установившийся диффузионный слой толщины δ_D , причем концентрация электроактивных частиц заметно отличается от объемной только в этом слое.

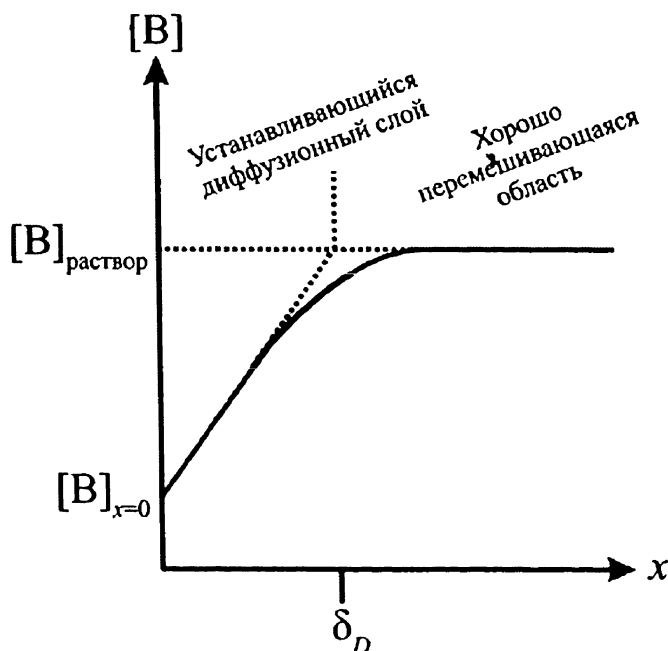


Рис. 8.10. Диффузионный слой на вращающемся дисковом электроде

Из рис. 8.10 следует, что максимальный ток (наибольший градиент концентрации на поверхности электрода) будет когда

$$[B]_{x=0} = 0,$$

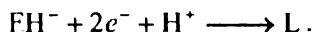
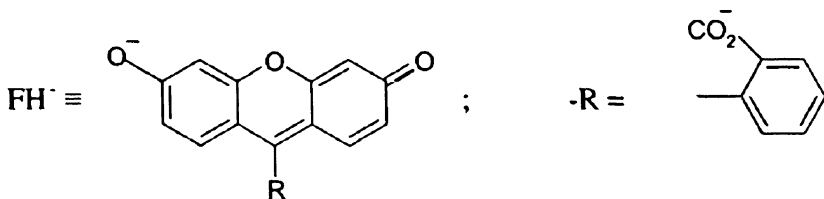
что соответствует такому высокому значению потенциала электрода, при котором всё вещество В, продиффундировавшее к поверхности, подвергается электролизу. Соответствующий ток является предельным током, который лимитируется доставкой В:

$$I_{\text{lim}} = nFAD \left(\frac{\partial [B]}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (8.26)$$

$$I_{\text{lim}} = 1.554nFAD^{2/3} \nu^{-1/6} [B]_{\text{раствор}} \omega^{1/2}, \quad (8.27)$$

где A — площадь поверхности электрода и n — число электронов, перенесенных на каждую молекулу В при электролизе. Важной особенностью уравнения (8.27) является зависимость тока от скорости вращения в степени $1/2$ ($I_{\text{lim}} \approx \omega^{1/2}$). Это позволяет экспериментатору управлять концентрационным профилем на электроде; чем быстрее вращение, тем более сжатым становится диффузионный слой и тем больше поток, лимитируемый переносом. Рис. 8.11 показывает, что четырехкратное увеличение скорости вращения уменьшает толщину диффузионного слоя в два раза, следовательно, удваивается концентрационный градиент на поверхности электрода. Уравнение (8.27) известно как уравнение Левича.

Следствия из уравнения Левича хорошо подтверждаются на практике. Для иллюстрации, рис. 8.12 показывает зависимость лимитирующего тока от скорости вращения для двухэлектронного восстановления красителя флуоресцеина, FH^- при pH близкой к 6:



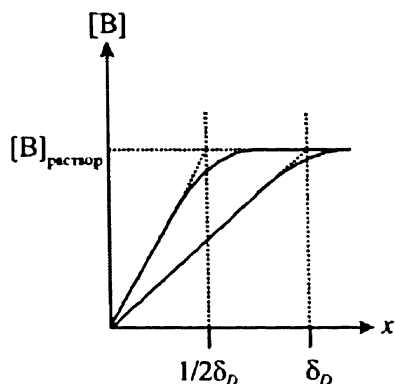


Рис. 8.11. Четырехкратное увеличение скорости вращения уменьшает вдвое толщину диффузионного слоя

Продуктом двухэлектронного восстановления является лейкофлуоресцеин [6]:

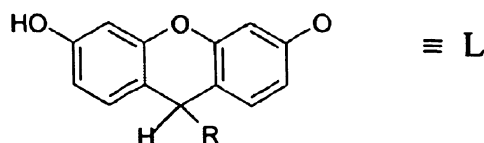


Рис. 8.12 показывает, что предельный ток пропорционален $\omega^{1/2}$ во всем диапазоне скоростей вращения 1–50 Гц. Из наклона графика получаем

$$n = 2 \quad \text{и} \quad D = 3.2 \times 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}.$$

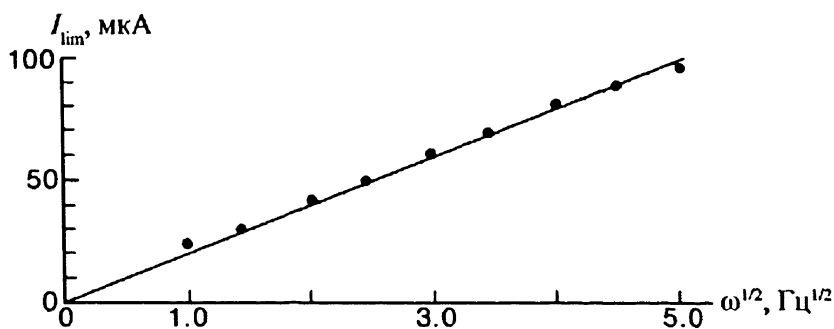


Рис. 8.12. Анализ вольтамперограммы восстановления флуоресцеина на вращающемся дисковом электроде при pH 5.88 показывает участие двух электронов (по Левичу) [7]

Наконец, заметим, что теория Левича для вращающегося диска была развита далее с учетом первого члена в уравнении (8.11). Ньюман [7] показал, что более точное выражение

$$\delta_D = 1.61 \left(\frac{D}{v} \right)^{1/3} \left(\frac{v}{2\pi\omega} \right)^{1/2} \left[1 + 0.2980 \left(\frac{D}{v} \right)^{1/3} + 0.14514 \left(\frac{D}{v} \right)^{2/3} \right] \quad (8.28)$$

предсказывает толщину диффузионного слоя в движущейся жидкости с точностью, лучше чем 0.1 % при

$$Sc = \frac{v}{D} > 100, \quad (8.29)$$

где Sc — число Шмидта.

8.7. Хроноамперометрия на вращающемся дисковом электроде: иллюстрация важности моделирования

Интересно рассмотреть, как численное моделирование может быть использовано для расчета вида нестационарного тока на вращающемся дисковом электроде, появляющегося в результате одноступенчатого скачка потенциала от значения, при котором нет тока, до значения, при котором достигается предельный ток. Последнее соответствует граничному условию, когда концентрация электроактивного вещества на поверхности электрода равна нулю.

Уравнение конвективной диффузии от времени записывается как

$$\frac{\partial [B]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [B]}{\partial x^2} + Cx^2 \frac{\partial [B]}{\partial x}, \quad (8.30)$$

где $C = 0.51 \times (2\pi)^{3/2} = 8,032$. Уравнение (8.30) может быть записано в безразмерной форме, используя переменные:

$$w = x \left(\frac{C}{D} \right)^{1/3} \quad (8.31)$$

$$t^* = (C^2 D) t \quad (8.32)$$

$$b = \frac{[B]}{[B]_{\text{раствор}}}, \quad (8.33)$$

так что

$$\frac{\partial b}{\partial t^*} = \frac{\partial^2 b}{\partial w^2} + w^2 \frac{\partial b}{\partial w}. \quad (8.34)$$

Теперь введем координату w^* вместо w , в соответствии с преобразованием Хале [8, 9]:

$$w^* = \frac{\int_0^w \exp(-1/3 w^3) dw}{\int_0^\infty \exp(-1/3 w^3) dw}. \quad (8.35)$$

Уравнение (8.34) теперь записывается как

$$\frac{\partial b}{\partial t^*} = \frac{\exp(-\frac{2}{3} w^2)}{1.65894} \frac{\partial^2 b}{\partial w^{*2}}, \quad (8.36)$$

где

$$1.65894 = \left[\int_0^\infty \exp\left(-\frac{1}{3} w^3\right) dw \right]^2. \quad (8.37)$$

Заметим, что преобразование Хале позволило получить вместо двух членов, соответствующих диффузии и конвекции в уравнении (8.34), только одно выражение. Более того, так как координата x изменяется от нуля (на поверхности диска) до бесконечности, то преобразованная координата w^* изменяется от 0 до 1. Таким образом, моделирование переходного отклика на возмущение некоторого распределения концентрации может осуществляться путем разделения этого единого интервала на N «ячеек», задаваемых $N+1$ узлами сетки $\{0, 1, 2, 3, \dots, N-1, N\}$. Подобным образом, если мгновенный отклик на интервале времени от $t^* = 0$ до l найден, то этот интервал разделяется на lM интервалов, таких что

$$dt^* = \frac{1.0}{M}; \quad (8.38)$$

Выбирая $b(m, n)$ для обозначения концентрации в точке при $w^* = \frac{n}{N}$ и

$t^* = \frac{m}{M}$, изменение концентрации, $db(m, n)$ вычисляется с помощью следующего уравнения:

$$b(m+1, n) = b(m, n) + db(m, n), \quad (8.39)$$

где

$$db(m, n) = \frac{db^* N^2 \exp\left(-\frac{2}{3} w^2\right)}{M1.65894} \times \\ \times [b(m, n-1) - 2b(m, n) + b(m, n+1)]. \quad (8.40)$$

Заметим, что член в квадратных скобках есть конечная разность второй производной,

$$\frac{\partial^2 b}{\partial w^{*2}} = \frac{\partial}{\partial w^*} \left\{ \frac{\partial b}{\partial w^*} \right\} \\ \frac{\partial^2 b}{\partial w^{*2}} = \frac{1}{(1/N)} \left\{ \left[\frac{b(m, n+1) - b(m, n)}{(1/N)} \right] - \left[\frac{b(m, n) - b(m, n-1)}{(1/N)} \right] \right\} \quad (8.41) \\ \frac{\partial^2 b}{\partial w^{*2}} = N^2 [b(m, n-1) - 2b(m, n) + b(m, n+1)],$$

где $dw^* = (1/N)$.

Уравнения (8.38) и (8.39) позволяют рассчитать изменение распределения концентрации при условии, что некоторое начальное распределение определяется согласно граничным условиям, заданным на поверхности электрода ($n=0$) и в объеме раствора ($n=N$). В частном случае, когда электродный потенциал резко меняется от величины, при которой ток не протекает к потенциалу предельного тока, граничные условия могут быть записаны в виде

$$m=0: \quad b(0, n)=1 \\ m>0: \quad b(m, 0)=0; \quad b(m, N)=1.$$

Ток, протекающий в момент времени t^* , может быть определен как

$$I(t^*) = nFAD^{2/3}C^{1/3}[B]_{\text{раствор}} \frac{\exp\left(-\frac{1}{3}N^3\right)}{(1.65894)^{1/2}} \left[\frac{b(m, 1)}{(1/N)} \right], \quad (8.42)$$

где A — площадь поверхности электрода и член в квадратных скобках равен

$$\frac{\partial b}{\partial w^*} = \frac{b(m, 1) - b(m, 0)}{(1/N)}$$

$$\frac{\partial b}{\partial w^*} = Nb(m,1),$$

так как

$$b(m,0) = 0.$$

Заметим что при среднем числе ящиков ($N \gg 10$) член $\exp(-1/3 N^{-3})$ в пространстве Хале может быть принят за эффективную единицу измерения. Рис. 8.13 показывает изменение тока, рассчитанное описанным выше способом при $M=1\,000$ и $N=20$ [9]. Заметим, что ток нормирован к его значению в стационарном состоянии I_{ss} .

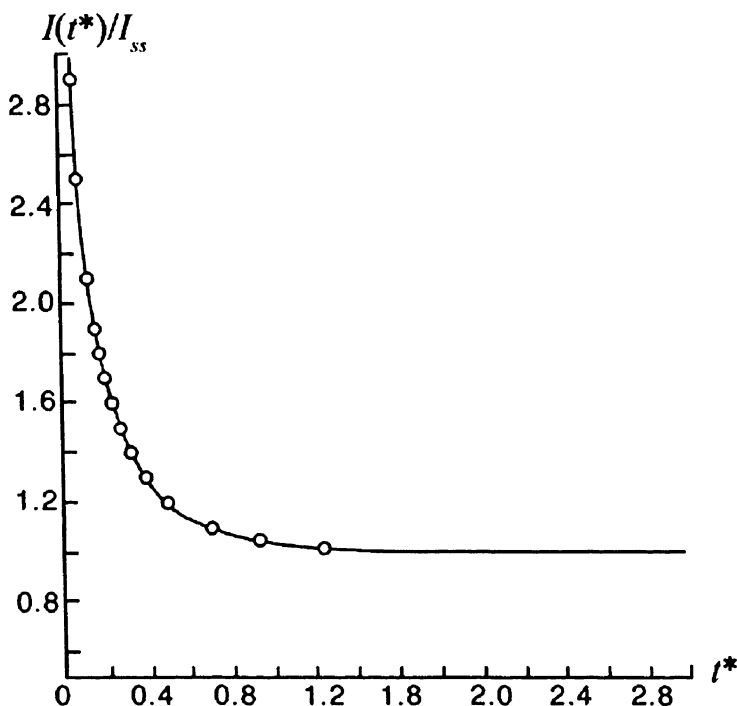


Рис. 8.13. Рассчитанный хроноамперометрический спад тока (transient) для одноступенчатого изменения потенциала на вращающемся дисковом электроде, когда электродная реакция включает простой перенос электрона, не осложненный какими-либо кинетическими затруднениями. Ток был отнесен к значению постоянного тока в конце эксперимента [10]

8.8. Вращающийся диск и сопутствующая гомогенная реакция

На вращающемся дисковом электроде скорость массопереноса меняется путем изменения скорости вращения диска (ω , Гц). Рассмотрим, как использовать контролируемый массоперенос в качестве переменной, которая дает возможность определить механизм электродной реакции, а также произвести количественные расчеты. В качестве примера мы рассмотрим СЕ и ЕС процессы (см. главу 7). Предположим, что в процессе восстановления одноэлектронная стадия переноса протекает быстро (т.е. электрохимически обратима) (быстрая кинетика). Рис. 8.14 показывает, как на измеряемой гидродинамической вольтамперограмме определить предельный ток I_{lim} и потенциал полуволны $E_{1/2}$. Именно зависимость этих двух величин от скорости вращения диска позволяет прояснить механизм процесса, как показано на рис. 8.14.

Для электродного процесса, не осложнённого сопряженной гомогенной химической реакцией, I_{lim} пропорционален $\omega^{1/2}$ (смотри предыдущий раздел) и $E_{1/2}$ не зависит от ω .

Для процесса СЕ при большой скорости вращения предельный ток ниже, чем ожидаемый для простой реакции Е, так как требуется время, чтобы исходное вещество (В) перешло в электроактивную форму (А) вблизи поверхности электрода. При меньшей скорости вращения, «переходное время» («transit time») к поверхности диска увеличивается настолько, что позволяет всему электроактивному веществу прореагировать, так что наблюдается «одноэлектронное» поведение по механизму Е. Количественный анализ всей зависимости ($I_{lim}-\omega^{1/2}$) может применяться для подтверждения механизма СЕ [11–13].

Рассмотрим процесс ЕС. Из рис. 8.14 очевидно, что химическая стадия не влияет на величину I_{lim} , так как она происходит после переноса электрона. Однако последующая химическая стадия выявляет себя по форме зависимости ($E_{1/2}-\omega^{1/2}$). В частности, для быстрой кинетики восстановления потенциал сдвигается в сторону положительных потенциалов примерно на 30 мВ/лг ω при 298 К, в случае, если порядок химической реакции равен единице, и сдвигается почти на 20 мВ/лг ω в случае необратимой реакции второго порядка [7]. И наоборот, как видно из рис. 8.14 в случае СЕ, когда химическая стадия предшествует переносу электрона, то для преодоления энергетического барьера в процессе восстановления требуется дополнительная энергия Гиббса, при этом потенциал полуволны сдвигается в отрицательную сторону.

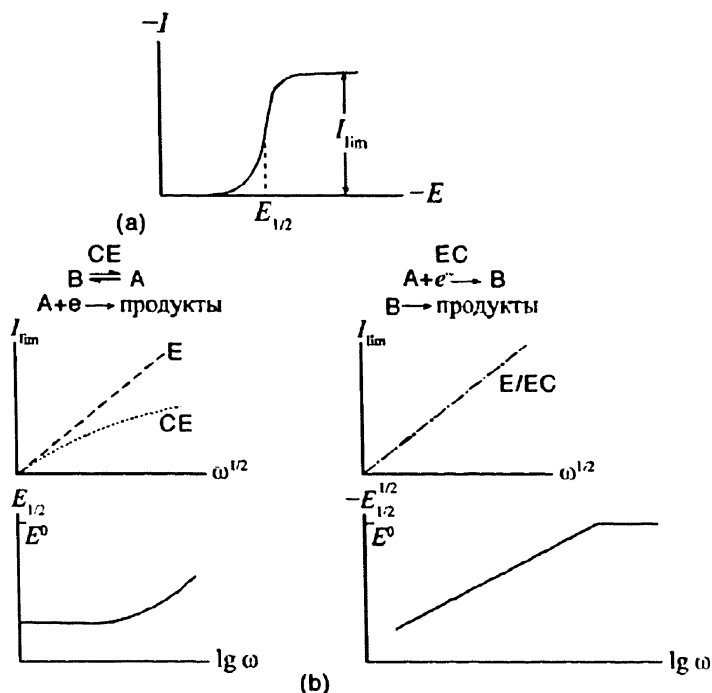
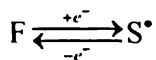


Рис. 8.14. Процессы СЕ и ЕС на вращающемся дисковом электроде. (а) Кривая ток–потенциал для обратимого переноса электрона, характеризуемого потенциалом полуволны $E_{1/2}$ и предельным током массопереноса I_{lim} . (б) Влияние кинетики сопряженной химической гомогенной реакции (в приближении реакционного слоя) на параметры $E_{1/2}$ и I_{lim} . Обратите внимание на смену знака у оси ординат на графике $(E_{1/2} - \lg \omega)$ у двух вариантов электродной кинетики

Наконец, рассмотрим процессы ECE и DISP (диспропорционирования), происходящие на вращающемся дисковом электроде. Это может быть проиллюстрировано на примере восстановления флуоресцеина при $pH = 9.5-9.7$, где процесс представлен как реакция DISP1:

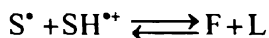
Электрод



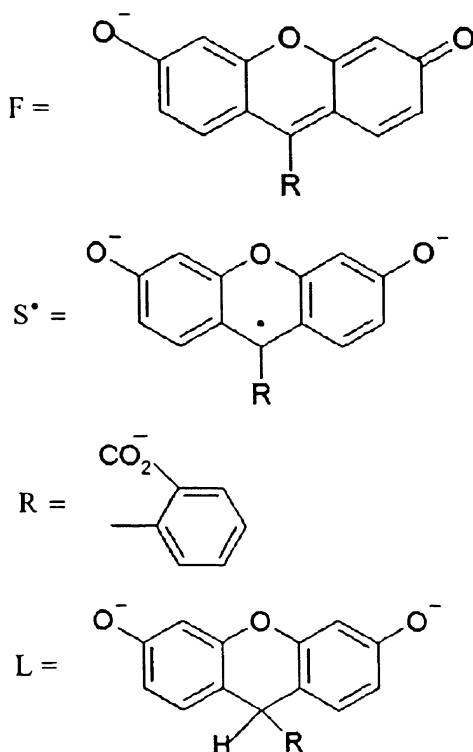
Раствор



Раствор



где



На рис. 8.15 приведены экспериментальные данные, полученные для этой реакции на вращающемся электроде [14].

Там же показаны неосложненные одноэлектронный и двухэлектронный переходы, подсчитанные по уравнению Левича при известном коэффициенте диффузии вещества F при высоком значении pH (0.1 M NaOH), когда реакция проходит без кинетических осложнений и наблюдается простое одноэлектронное восстановление F в S^{\bullet} . Рис. 8.15 показывает плавный переход от двухэлектронного к одноэлектронному восстановлению, когда скорость реакции увеличивается. Такой переход типичен для процессов DISP (и ECE). При очень высокой скорости вращения выявляется кинетика химической стадии C, так что электрогенерированный S^{\bullet} отводится от электрода до того, как произойдет химическая реакция его протонирования с получением SH^{++} . Следовательно, он проявляет себя как одноэлектронный процесс. Наоборот, при медленной скорости вращения электрогенерированный S^{\bullet} имеет достаточное время для вступления в химическую реакцию, за которой следует реакция диспропорционирования и дальнейшего восстановления вещества F, полученного в этом процессе. Следовательно, при низкой скорости вращения наблюдается поведение, характерное для

двухэлектронного процесса. Таким образом, детальный анализ позволяет выявить влияние скорости химической стадии. Заметим, что, как следует из рис. 8.15, метод вращающегося диска не позволяет различить механизмы ECE и DISPI, даже если константа скорости гомогенной химической реакции будет известна из независимого измерения, например, спектроскопическими методами (см. также обсуждение в главе 7).

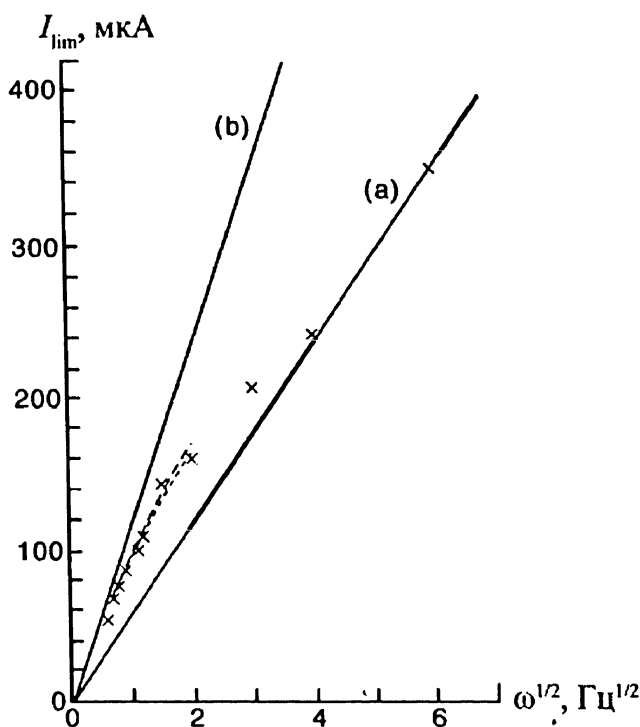


Рис. 8.15. Экспериментально определённая зависимость предельного тока от квадратного корня скорости вращения (крестики), в сравнении с теоретическими зависимостями для ECE (точки) и DISPI (пунктир) процессов. Сплошные прямые линии показывают рассчитанные зависимости для простого E процесса при (а) $n = 1$ или (б) $n = 2$ [14]

8.9. Канальный¹ электрод: введение

В проточной ячейке, содержащей прямоугольный электрод длины x_c и ширины w , раствор протекает через нее, как показано на рис. 8.16, вытекая через противоположную стенку.

Обычно проточная ячейка спроектирована таким образом, что поток через электрод является ламинарным, а значит, и хорошо описываемым во всем диапазоне скоростей потока. Ламинарная и турбулентная природа потока характеризуется числом Рейнольдса, определяемое выражением

$$Re = \frac{2hV_0}{\nu}, \quad (8.43)$$

где V_0 ($\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$) — скорость раствора в центре канала; h — половина высоты ячейки и ν ($\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) — кинематическая вязкость раствора. Если число Рейнольдса превышает ≈ 2000 , то поток становится турбулентным и его трудно моделировать. Когда $Re < 2000$, вокруг неровностей, около конструктивных соединений могут возникать местные завихрения ячейки, что можно устранить тщательным изготовлением ячейки.

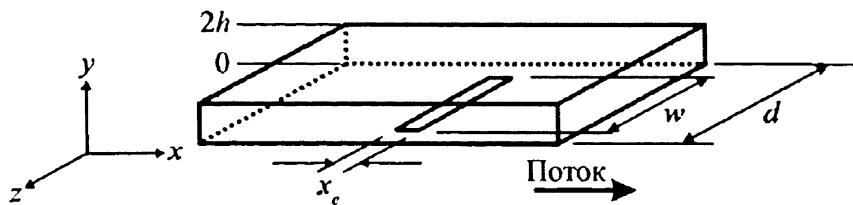


Рис. 8.16. Схема проточного электрода, с указанием системы координат и размеров

Для достаточно малых значений Re , при которых поток однозначен ламинарный, трение между стенками ячейки и раствором приводит к тому, что распределение скорости раствора по ширине и высоте ячейки переходит от вида идеального вытеснения (плоского) к виду параболы, полностью устанавливаясь на расстоянии длины начального участка (entry length) l_c

$$l_c = 0.1 h Re, \quad (8.44)$$

что проиллюстрировано на рис. 8.17.

¹ Прим. ред. Электрод в проточной канальной ячейке (channel electrode or channel flow electrochemical cell)

При установившемся ламинарном потоке компоненты скорости описываются как

$$V_x = V_0 \left(\frac{1 - (y-h)^2}{h^2} \right); \quad V_y = V_z = 0, \quad (8.45)$$

где координаты x, y, z определены так, как показано на рис. 8.16. Заметим, что скорость раствора в центре канала, V_0 , связана с объемной скоростью V_f ($\text{см}^3 \text{с}^{-1}$) выражением

$$V_f = V_0 \int_0^d \int_0^{2h} \left(\frac{1 - (y-h)^2}{h^2} \right) dy dz = \frac{4}{3} V_0 h d, \quad (8.46)$$

где d — ширина канала (рис. 8.16).

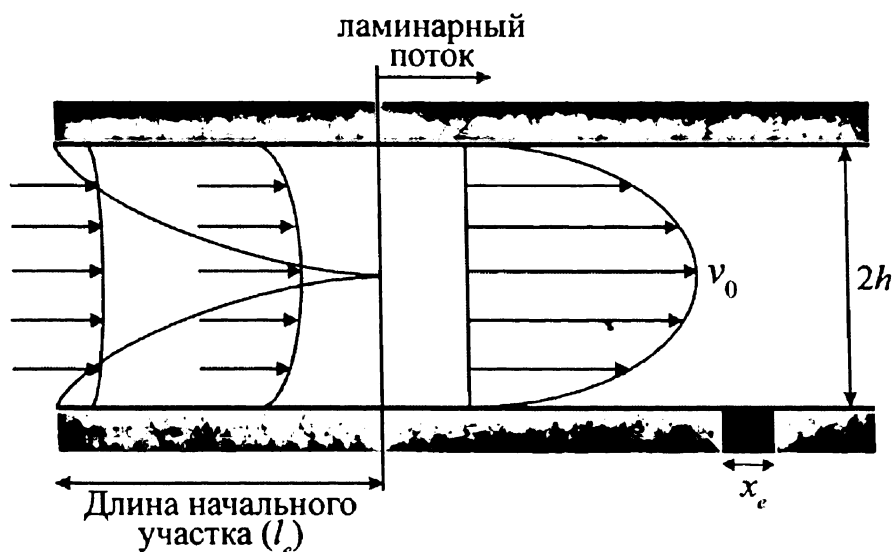


Рис. 8.17. Вид потока в канале, показывающий образование параболического профиля распределения скоростей. l_e (Entry Length) — длина гидродинамического начального участка до развития установившегося параболического профиля

Знание гидродинамики ячейки позволяет нам записать уравнение конвективной диффузии переноса вещества В:

$$\frac{\partial B}{\partial t} = D_B \nabla^2 [B] - \left(V_x \frac{\partial B}{\partial x} + V_y \frac{\partial B}{\partial y} + V_z \frac{\partial B}{\partial z} \right), \quad (8.47)$$

где ∇^2 — оператор Лапласа. Уравнение (8.47) может быть упрощено при следующих условиях:

- Геометрия ячейки определяет условие $V_y = V_z = 0$, как показано в уравнении (8.45).
- Если эксперимент выполняется в стационарных условиях, то производная $\frac{\partial [B]}{\partial t} = 0$.
- Для макроэлектродов (но не для микроэлектродов) и качественно изготовленной ячейки осевой и поперечной диффузией можно пренебречь при обычных скоростях потока,

$$V_x \frac{\partial [B]}{\partial x} \gg D_B \left(\frac{\partial^2 [B]}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 [B]}{\partial z^2} \right). \quad (8.48)$$

Таким образом, уравнение (8.47) имеет вид

$$0 = D_B \frac{\partial^2 [B]}{\partial y^2} - V_x \frac{\partial [B]}{\partial x}, \quad (8.49)$$

так что для макроэлектрода рассматривают только две формы массопереноса — осевая конвекция и диффузия по нормали к поверхности электрода.

Уравнение (8.49) может быть еще более упрощено, используя приближение Левека [15], которое изначально было применено в отношении соответствующего расчета теплопереноса:

$$V_x = V_0 \left(\frac{1 - (y-h)^2}{h^2} \right) = V_0 \left(1 - \frac{(h-y)}{h} \right) V_0 \left(1 + \frac{(h-y)}{h} \right) \quad (8.50).$$

$$V_x \approx \frac{2V_0 y}{h} \text{ при } y=0.$$

Физический смысл этого приближения состоит в том, что вблизи поверхности электрода ($y \approx 0$) профиль скорости можно считать линейным. Очевидно, приближение лучше соблюдается при высоких скоростях потока, так как при этих условиях уменьшение концентрации субстрата В в результате электролиза достаточно мало. Приближение Левека позволяет получить аналитическое выражение для предельного тока простой электродной реакции, не осложненной гомогенной химической стадией, в условиях лимитирующей доставки при известных параметрах экспериментальной ячейки. Это выражение называют уравнением Левича:

$$I_{\text{lim}} = 0.925 n F [B]_{\text{раствор}} w(x_e D_B)^{2/3} \left(\frac{V_t}{h d} \right)^{1/3}. \quad (8.51)$$

Вывод уравнения представлен в следующей главе.

8.10. Канальный электрод: вывод уравнения Левича

Начнем с комбинации уравнений (8.49) и (8.50):

$$D_B \frac{\partial^2 [B]}{\partial y^2} = \frac{2V_0 y}{h} \frac{\partial [B]}{\partial x}. \quad (8.52)$$

Далее делаем подстановку

$$\eta = \left(\frac{V_0}{x h D} \right)^{1/3} y. \quad (8.53)$$

Решение задачи предельного тока массопереноса на электроде в потоке раствора требует, чтобы уравнение было решено при следующих граничных условиях:

$$y \rightarrow \infty, \eta \rightarrow \infty: \quad [B] \rightarrow [B]_{\text{раствор}} \quad (8.54)$$

$$y = 0, \eta = 0: \quad [B] = 0. \quad (8.55)$$

Подстановка

$$p = \frac{d[B]}{d\eta} \quad (8.56)$$

в уравнение (8.53) приводит к

$$\frac{1}{p} = \frac{d p}{d \eta} + \frac{2}{3} \eta^2 = 0, \quad (8.57)$$

так, что

$$p = p_{\eta=0} \exp\left(-\frac{2}{9} \eta^3\right). \quad (8.58)$$

Следовательно,

$$\frac{[B]}{[B]_{\text{раствор}}} = \frac{\int_0^{\eta} \exp\left(-\frac{2}{9}\eta^3\right) d\eta}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{2}{9}\eta^3\right) d\eta}. \quad (8.59)$$

Интеграл в знаменателе уравнения (8.59) может быть преобразован через подстановку

$$s = \eta^3 \quad (8.60)$$

и переходит в выражение

$$\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{2}{9}\eta^3\right) d\eta = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} s^{-2/3} \exp\left(-\frac{2}{9}s\right) ds = \frac{\Gamma(1/3)}{3(2/9)^{1/3}}. \quad (8.61)$$

Средний диффузионный поток вещества к электроду задается выражением

$$J_{\text{ср}} = \frac{1}{x_c} \int_0^{x_c} D_B \left. \frac{\partial [B]}{\partial y} \right|_{y=0} dx. \quad (8.62)$$

Это значение можно оценить, разложив неопределенный интеграл в уравнении (8.59) в степенной ряд по η и интегрируя почленно. В результате получим:

$$J_{\text{ср}} = \frac{1}{x_c} \frac{3(2/9)^{1/3}}{\Gamma(1/3)} \int_0^{x_c} D_B [B]_{\text{раствор}} \left(\frac{V_0}{xhD} \right)^{1/3} dx \quad (8.63)$$

$$J_{\text{ср}} = \frac{(9/2)^{2/3}}{\Gamma(1/3)} D_B^{2/3} x_c^{-1/3} \left(\frac{V_0}{h} \right)^{1/3} [B]_{\text{раствор}}. \quad (8.64)$$

Откуда следует что

$$I_{\text{лим}} = nFx_c w J_{\text{ср}} \\ I_{\text{лим}} = \left(\frac{9}{2} \right)^{2/3} \frac{[B]_{\text{раствор}}}{\Gamma(1/3)} \left(\frac{V_0 D^2 x_c^2}{h} \right)^{1/3} nFw, \quad (8.65)$$

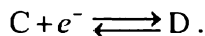
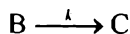
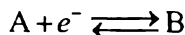
где $\Gamma(1/3) = 2.6789$. Подстановка в уравнение (8.46) дает уравнение Левича (8.51).

8.11. Канальный электрод и сопряженная гомогенная химическая реакция

Канальные электроды оказались привлекательными для использования при определении механизма электрохимических реакций. Одной из причин этого является возможность легкой доработки конструкции для реализации возможности проведения одновременных спектроскопических измерений, позволяющих проводить идентификацию предполагаемых интермедиатов реакции. Другими словами, такая конструкция более совместима с различного типа спектрометрами, чем, к примеру, вращающийся дисковый электрод. Так, была сконструирована проточная ячейка, совмещенная с in-situ ИК/видимой, ИК, флуоресцентной и ЭПР-спектроскопией (обзор см. в [16]). Рис. 8.18(а) показывает типичную ячейку для электрохимических измерений, тогда как 8.18(b) показывает кварцевую проточную ячейку, которая уже широко и успешно используется для спектроскопических экспериментов.

Рис. 8.19 показывает модифицированную проточную ячейку, пригодную для УФ/видимой спектроскопии электрогенерированных частиц.

Возможности проточной ячейки при установлении механизма реакции мы проиллюстрируем развитием теории вольтамперометрии на примере реакции ECE, записываемой в виде:



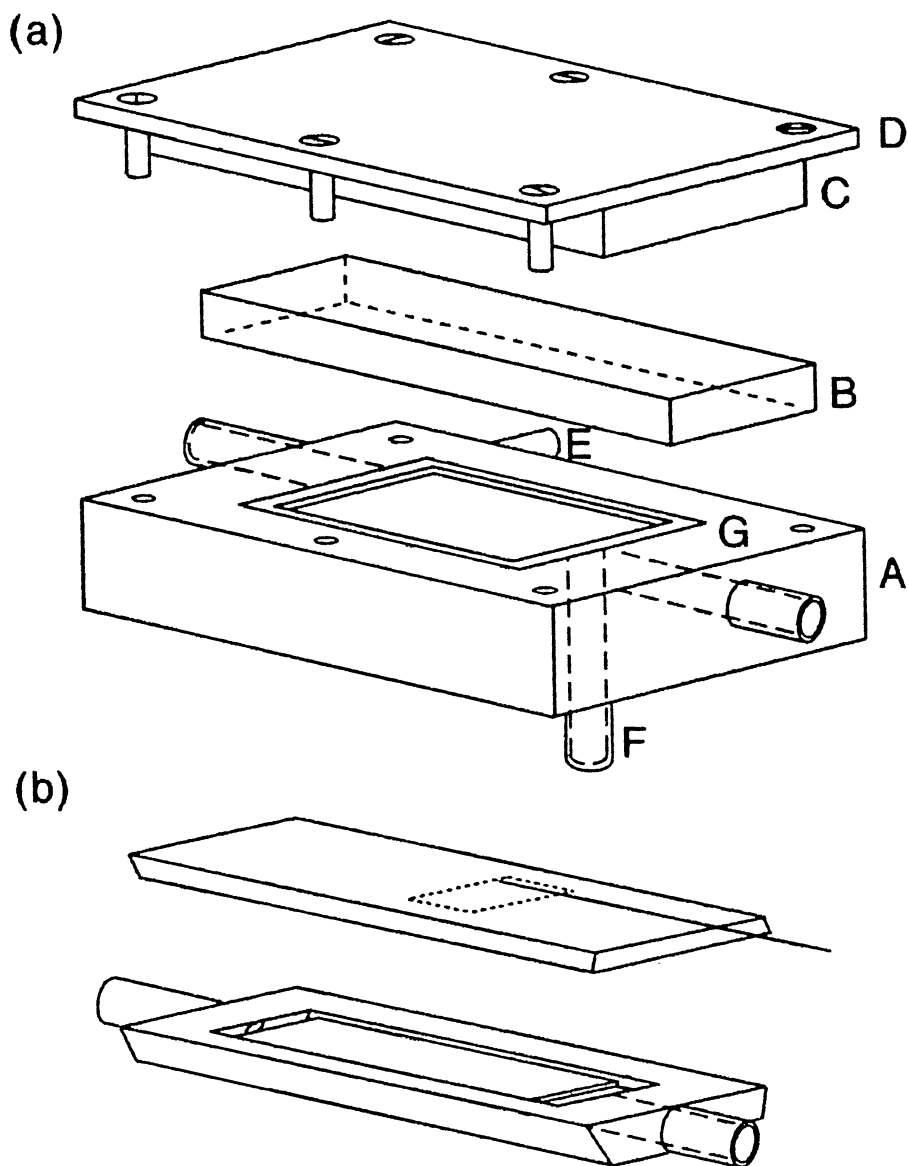


Рис. 8.18. а) Плексигласовая проточная ячейка. А: канал, В: крышка, С: резиновая прокладка, D: металлическая пластина, Е: рабочий электрод, F: место для установки электрода сравнения, G: уплотнение из силиконовой резины. б) Кварцевая проточная ячейка (разобранная) для электрохимических измерений; показана крышка с электродом и выводом проводящей проволоки, а также проточный канал [16]

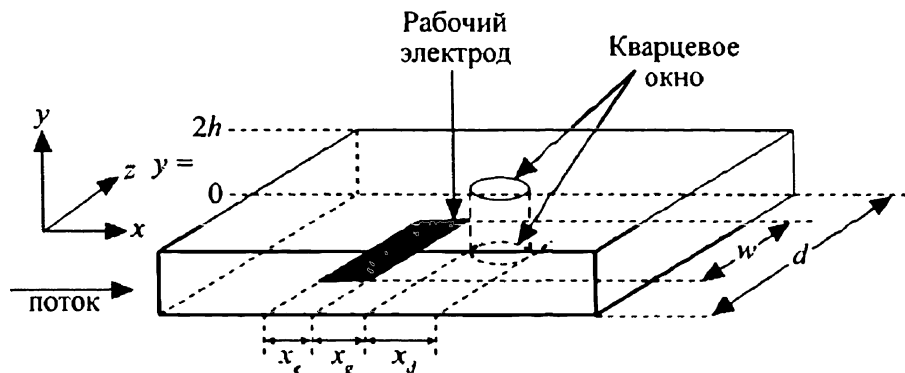


Рис. 8.19. Модифицированная проточная ячейка для *in situ* УФ/видимой спектроскопии. Отмечены размеры для длины электрода, расстояния между электродом и окном и диаметр окна [16]

Положим, что С восстанавливается легче, чем А, так что в зависимости от значения константы скорости k , скорости потока V_f и размеров ячейки и электрода, предельный ток этой ЕСЕ реакции может быть в пределе до 2 раз больше, чем предельный ток для простой одноэлектронной электрохимической реакции $I_{1\text{-электронный}}$ (сравни с разделом 8.6). При больших скоростях потока раствора и постоянстве других факторов веществу В остается меньше времени для перехода в С прежде чем раствор протечет до конца электрода, когда вещество С еще может восстановиться на электроде в D и тем самым относительно снизить ток I. Мы можем определить эффективное число электронов, $N_{\text{эф}}$, как

$$N_{\text{эф}} = \frac{I}{I_{1\text{-электронный}}} \quad 1 \leq N_{\text{эф}} \leq 2 \quad (8.66)$$

Уравнения массопереноса для установившегося потока для всех участников ЕСЕ процесса, если пренебречь осевой диффузией (см. раздел 8.7) и использовать приближение Левика, запишется в виде

$$D \frac{\partial^2 [A]}{\partial y^2} - \frac{2V_0 y}{h} \frac{\partial [A]}{\partial x} = 0 \quad (8.67)$$

$$D \frac{\partial^2 [B]}{\partial y^2} - \frac{2V_0 y}{h} \frac{\partial [B]}{\partial x} - k[B] = 0 \quad (8.68)$$

$$D \frac{\partial^2 [C]}{\partial y^2} - \frac{2V_0 y}{h} \frac{\partial [C]}{\partial x} + k[B] = 0, \quad (8.69)$$

где $V_0 = 3V_r/4hd$ и предположить, что $D_A = D_B = D_C = D$. Если мы введем следующие безразмерные переменные

$$\chi = \frac{x}{x_c}; \quad \xi = \left(\frac{2V_0}{hDx_c} \right)^{1/3} y; \quad K_{\text{норм}} = k \left(\frac{h^2 x_c^2}{4V_0^2 D} \right)^{1/3}, \quad (8.70)$$

то вышеприведенные уравнения упростятся до

$$\frac{\partial^2[A]}{\partial \xi^2} - \xi \frac{\partial[A]}{\partial \chi} = 0 \quad (8.71)$$

$$\frac{\partial^2[B]}{\partial \xi^2} - \xi \frac{\partial[B]}{\partial \chi} - K_{\text{норм}}[B] = 0 \quad (8.72)$$

$$\frac{\partial^2[C]}{\partial \xi^2} - \xi \frac{\partial[C]}{\partial \chi} + K_{\text{норм}}[B] = 0. \quad (8.73)$$

Следовательно, мы можем заключить, что концентрации $[B]$ и $[C]$ зависят только от ξ , χ , $K_{\text{норм}}$. Так что ток на электроде в потоке пропорционален

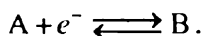
$$I \propto \int_0^{\chi=1} \left(D \frac{\partial[A]}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} + D \frac{\partial[C]}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} \right) d\chi, \quad (8.74)$$

из чего следует, что $N_{\text{эф}}$, будучи отношением токов, зависит только от $K_{\text{норм}}$. И поэтому возможно обобщить отклик макроэлектрода известной геометрии при любой скорости потока в виде «рабочей кривой», которая показывает теоретические значения $N_{\text{эф}}$ как функцию безразмерного параметра $K_{\text{норм}}$. Рис. 8.20(а) показывает рабочую кривую для процесса ECE.

Подобные рабочие кривые могут быть рассчитаны для других механизмов электродных реакций. В каждом случае они показывают $N_{\text{эф}}$ как функцию безразмерной константы скорости, точная форма которой может меняться от механизма к механизму. Например, в процессе DISP2 соответствующая константа скорости запишется как

$$k_{\text{DISP2}} = k_2 K_{\text{BC}}[A]_{\text{раствор}} \left(\frac{4x_c^2 d^2 h^4}{9D V_r^2} \right)^{1/3}, \quad (8.75)$$

где k_2 и K_{BC} определены в схеме превращений



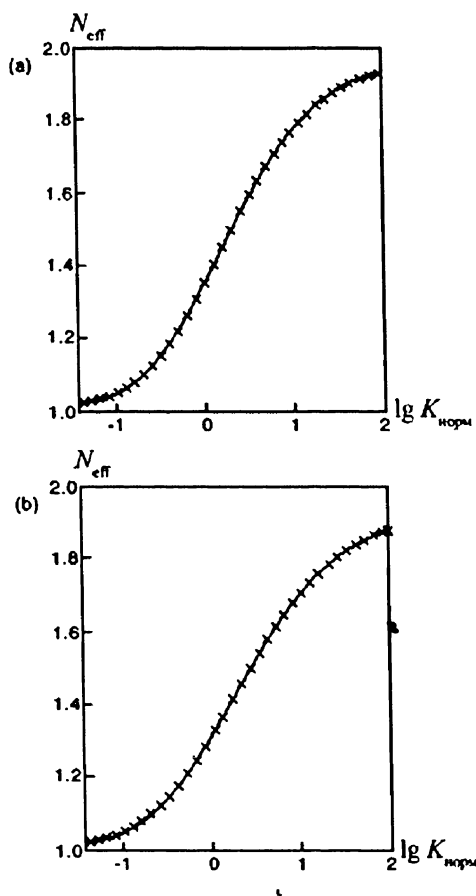
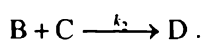
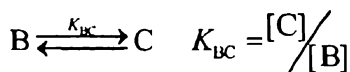
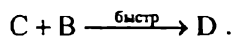
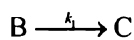
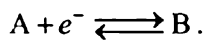


Рис. 8.20. Рабочая кривая N_{eff} от $K_{\text{норм}}$ для процессов а) ECE и б) DISP1 [16]

Для DISP1,



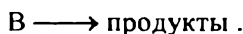
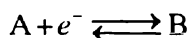
Безразмерная константа скорости определяется как

$$k_{\text{DISP1}} = k_1 \left(\frac{4x_e^2 d^2 h^4}{9 D V_f^2} \right)^{1/3}. \quad (8.76)$$

Это то же самое выражение, что и для механизма ECE, за исключением того, что оно записано через V_f , а не через V_0 (см. (8.46)). Рабочая кривая для процесса DISP1 показана на рис. 8.20(b).

Рабочая кривая, относящаяся N_{cfl} к соответствующему $K_{\text{норм}}$, позволяет анализировать эксперименты с канальным макроэлектродом. Величина $K_{\text{норм}}$ для каждой скорости потока определяется из измерений экспериментальных токов на рабочих кривых следующим образом. Сначала экспериментально измеряют предельный ток, и из него определяется N_{cfl} сравнением с током, ожидаемым для простого одноэлектронного процесса. Рабочие кривые затем дают соответствующие величины $K_{\text{норм}}$ для предполагаемого механизма, вероятность которого оценивается построением $K_{\text{норм}}$ как функции от скорости, взятой в соответствующей степени, вытекающей из определения $K_{\text{норм}}$. Например, для ECE процесса $K_{\text{норм}}$ откладывается относительно $V_f^{-2/3}$ (см. (8.70)). Прямая линейная зависимость соответствует предполагаемому механизму. Если график не является прямой линией, тогда нужно рассмотреть другой механизм. Эта процедура повторяется, пока не получится соответствие экспериментальных и смоделированных кривых, что говорит о установлении кинетики и механизма процесса.

Далее рассмотрим механизм EC



В этом случае предельный ток не зависит от сопряженной реакции. Тем не менее получить кинетические данные и понять механизм возможно, если рассмотреть зависимость массопереноса от потенциала полуволны, E_v . Запишем соответствующие уравнения для конвективной диффузии:

$$\frac{\partial^2 [A]}{\partial \xi^2} - \xi \frac{\partial [A]}{\partial \chi} = 0 \quad (8.77)$$

$$\frac{\partial^2 [B]}{\partial \xi^2} - \xi \frac{\partial [B]}{\partial \chi} - K_{\text{норм}} [B] = 0, \quad (8.78)$$

где ξ , χ , $K_{\text{норм}}$ определены в уравнении (8.70). Положим, что редокс-пара А/В имеет достаточно быструю кинетику перехода электрона и является электрохимически обратимой. При этих условиях протекание гомогенной реакции может быть выявлено через анодный сдвиг потенциала $E_{1/2}$; восстановление А до В происходит при менее отрицательных потенциалах, чем наблюдалось бы в отсутствии химической стадии. Этот сдвиг можно определить как

$$\Delta E_{1/2} = \left| E_{1/2} - E_r^\circ(A/B) \right|, \quad (8.79)$$

где $E_r^\circ(A/B)$ — это формальный потенциал пары А/В. Применяя аппроксимацию Левека и полагая равенство коэффициентов диффузии, $\Delta E_{1/2}$ может быть выражена через $K_{\text{норм}}$. Эта зависимость, полученная численным моделированием, представлена рабочей кривой на рис. 8.21.

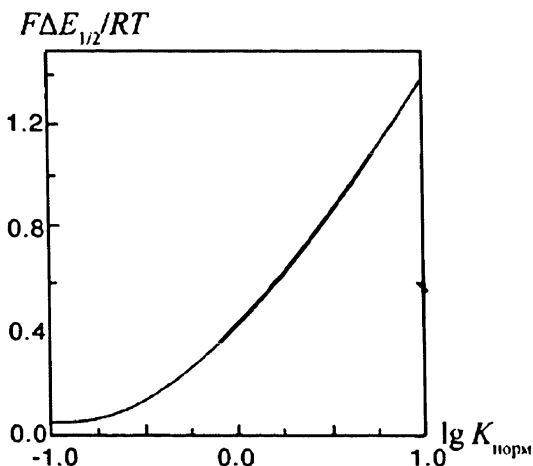


Рис. 8.21. Расчетная кривая для ЕС реакции, показывающая сдвиг потенциала полуволны в безразмерных координатах как функция $K_{\text{норм}}$ при условиях приближения Левека [16]

Рабочие кривые, подобные рис. 8.21, позволяют анализировать экспериментальные данные на макроэлектродах в потоке при условиях приближения Левека при протекании реакции по ЕС механизму. Обычно измеренные значения $\Delta E_{1/2}$ используются в сочетании с рабочей кривой, чтобы получить соответствующие значения $K_{\text{норм}}$ как функцию величины скорости. Прямая зависимость полученных величин $K_{\text{норм}}$ от $V_0^{-2/3}$ подтверждают предложенный механизм. Заметим,

что рис. 8.21 показывает что при очень быстрых скоростях потока значение $\Delta E_{1/2}$ стремится к нулю, соответствующее экспериментальным условиям, при которых последующая химическая стадия «опаздывает», что позволяет экспериментально определить $E_t^\circ(A/B)$, значение которого требуется для вычисления $\Delta E_{1/2}$ при меньших скоростях потока.

8.12. Хроноамперометрия канального электрода

Мы кратко рассмотрим основы моделирования спада тока при скачке потенциала на канальном электроде и рассмотрим, в частности, случай, когда электродный потенциал ступенчато меняется от потенциала, когда ток не протекает к потенциалу предельного тока, когда ток лимитируется переносом вещества к электроду.

Основа теоретического описания заключается в следующем. Способом, аналогичным получению нормализованной константы скорости $K_{\text{норм}}$ в предыдущем разделе, введем безразмерную переменную для времени, τ . Таким образом уравнение массопереноса

$$\frac{\partial [A]}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 [A]}{\partial y^2} - \frac{2V_0 y}{h} \frac{\partial [A]}{\partial x} \quad (8.80)$$

при следующих переменных

$$\chi = \frac{x}{x_c}; \quad \xi = \left(\frac{2V_0}{hD_A x_c} \right)^{1/3} y; \quad \tau = \left(\frac{4DV_0^2}{h^2 x_c^2} \right)^{1/3} t \quad (8.81)$$

сведется к

$$\frac{\partial [A]}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 [A]}{\partial \xi^2} - \xi \frac{\partial [A]}{\partial \chi}. \quad (8.82)$$

Это уравнение может быть решено для ячейки любых размеров при любой скорости потока. Ток в любой момент времени, нормализованный по отношению к стационарному состоянию,

$$\frac{I(\tau)}{I(\tau \rightarrow \infty)}, \quad (8.83)$$

является функцией только параметра τ , когда происходит бросок потенциала, как описано выше. Рис. 8.22 показывает результаты моделирования [17].

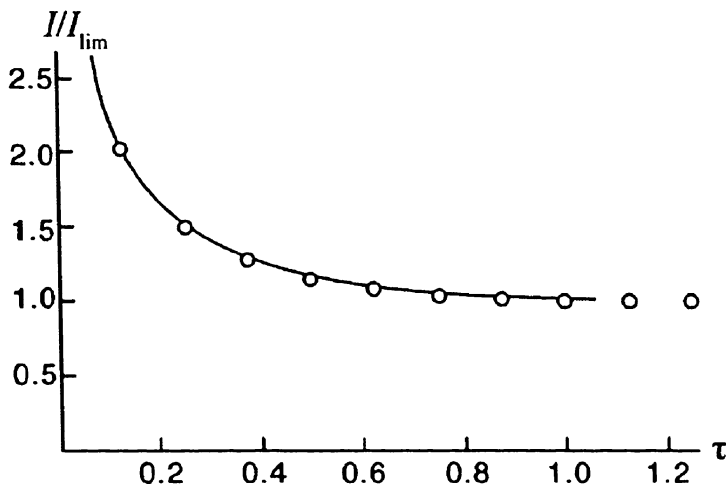


Рис. 8.22. Зависимость безразмерных величин ток–время для простого одногоэлектронного процесса на электроде в потоке, при условиях приближения Левека, рассчитанные с использованием обратного способа конечных разностей [17]

8.13. Канальный электрод неравномерно омывается

В разделе 8.4 мы показали, что толщина диффузионного слоя на вращающемся дисковом электроде задается уравнением (8.23) и является постоянной, зависящей только от коэффициента диффузии D , кинематической вязкости ν и скорости вращения диска ω . Так как эти величины постоянны, плотность тока (А м^{-2}) на всех частях поверхности диска одна и та же. Говорят, что электрод «равнодоступен».

Рассмотрим уравнение (8.58) с электроактивной частицей, обозначенной A .

$$\frac{\partial [A]}{\partial \eta} = \left(\frac{\partial [A]}{\partial \eta} \right)_{\eta=0} \exp\left(-\frac{2}{3}\eta^3\right). \quad (8.84)$$

Интегрируя

$$[A]_{\eta=\infty} - [A]_0 = \left(\frac{\partial [A]}{\partial \eta} \right)_{\eta=0} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{2}{3}\eta^3\right) d\eta \quad (8.85)$$

$$[A]_{\eta=\infty} - [A]_0 = \frac{\Gamma(1/3)}{3(2/9)^{1/3}} \left(\frac{\partial A}{\partial \eta} \right)_{\eta=0}, \quad (8.86)$$

получим

$$\left. \frac{\partial A}{\partial y} \right|_{y=0} = \frac{3(2/9)^{1/3} ([B]_{\text{раствор}} - [B]_{y=0})}{\left(\frac{xhD}{V_0} \right)^{1/3}}, \quad (8.87)$$

и толщину диффузионного слоя

$$\delta_D = \frac{1}{\sqrt[3]{6}} \left(\frac{xhD}{v_0} \right)^{1/3}. \quad (8.88)$$

Это интересный результат: толщина диффузионного слоя зависит от $\sqrt[3]{x}$. На стороне электрода ближе к входу потока толщина исчезающе мала, но утолщается по мере продвижения потока в сторону выхода. Это означает, что плотность тока по электроду неоднородна, но больше на стороне входа потока и меньше ближе к выходу. В условиях лимитированного массопереноса поток вещества зависит от $x^{-1/3}$, хотя на практике конечная величина скорости электродной реакции не позволит плотности тока возрасти до бесконечности на краю электрода со стороны входа потока. Соответственно, каналный электрод не является «равнодоступным» электродом.

Рассматривая уравнение (8.88) также можно заметить, что увеличение скорости потока уменьшает толщину диффузионного слоя пропорционально $V_0^{-1/3}$. Следовательно, значение тока, ограниченного доставкой вещества,

$$I_{\text{lim}} \propto (\text{скорость потока})^{1/3}. \quad (8.89)$$

Также уравнение (8.88) интересно с той точки зрения, что, в отличие от соответствующего выражения для вращающегося дискового электрода, толщина диффузионного слоя каналного электрода не зависит от кинематической вязкости раствора. Это вызвано тем, что скорость потока жидкости в канале над электродом имеет параболическую форму (рис. 8.17), причем каждый слой раствора движется с постоянной скоростью. В противоположность этому, поток, приближающийся к вращающемуся диску, изменяет свое направление и скорость при закручивании и отбрасывании в радиальном направлении. Следовательно, в отличие от каналного электрода, ток на вращаю-

щемся дисковом электроде зависит от кинематической вязкости раствора.

8.14. Канальные микроэлектроды

Если размер электродов достаточно мал, так что аксиальная диффузия, то есть диффузия в направлении потока, становится значительной, то такие электроды относят к микроэлектродам. Это как упрощает, так и усложняет моделирование! Упрощение состоит в том что приближение Левека весьма вероятно будет справедливо, так как изменение концентрации заканчивается на меньшем расстоянии в глубину раствора. С другой стороны, членом $\frac{\partial^2[B]}{\partial x^2}$ в уравнении (8.47) более нельзя пренебречь.

Чтобы учесть аксиальную диффузию, мы перепишем уравнение (8.47), используя переменные

$$\chi = \frac{x}{x_c}; \quad \Psi = \frac{y}{x_c}; \quad \text{и} \quad P_s = \frac{3x_c^2 V_f}{2h^2 dD}, \quad (8.90)$$

где P_s — число Пекле для пристеночного сдвига, которое описывает равновесие между конвекцией и диффузией с учетом приближения Левека. При этом уравнение стационарного массопереноса

$$\frac{\partial A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 A}{\partial y^2} + D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + \frac{2V_f y}{h} \frac{\partial A}{\partial x} = 0 \quad (8.91)$$

превращается в

$$\frac{\partial^2 A}{\partial \chi^2} + \frac{\partial^2 A}{\partial \Psi^2} - 3P_s \Psi \frac{\partial A}{\partial \chi} = 0. \quad (8.92)$$

Если электродный потенциал достаточен, чтобы концентрация вещества A на поверхности электрода равнялась нулю, и ток описывается уравнением

$$I = nFwD_A[A]_{\text{раствор}} \frac{1}{x_c} \int_0^1 \left. \frac{\partial \left(\frac{[A]}{[A]_{\text{раствор}}} \right)}{\partial \Psi} \right|_{\Psi=0} d\chi, \quad (8.93)$$

то в связи с тем, что Ψ появляется в уравнении (8.93) как константа и χ исчезает при интегрировании, получим

$$I = nFwD[A]_{\text{раствор}} f(P_s). \quad (8.94)$$

Таким образом, предельный ток массопереноса является функцией только P_s и, следовательно, может быть представлен рабочей кривой I_{lim} от P_s .

В пределе, когда аксиальной диффузией можно пренебречь (для макроэлектрода), действует уравнение Левича (8.51), которое может быть переписано в виде

$$I_{\text{Левича}} = 0.925nFwD[A]_{\text{раствор}} \left(\frac{2}{3}\right)^{1/3} P_s^{1/3}. \quad (8.95)$$

Наоборот, для другого предельного случая, когда аксиальная диффузия преобладает, Акерберг и др. [18] вывели аналитическое выражение предельного тока массопереноса. Это выражение справедливо при низких числах Пекле, $P_s \ll 1$:

$$I_{\text{Акерберг}} = nFwD[A]_{\text{раствор}} \pi g(P_s) [1 - 0.04632 P_s g(P_s)], \quad (8.96)$$

где

$$g(P_s) = \left\{ \ln [4(P_s)^{-1/2}] + 1.0559 \right\}^{-1}. \quad (8.97)$$

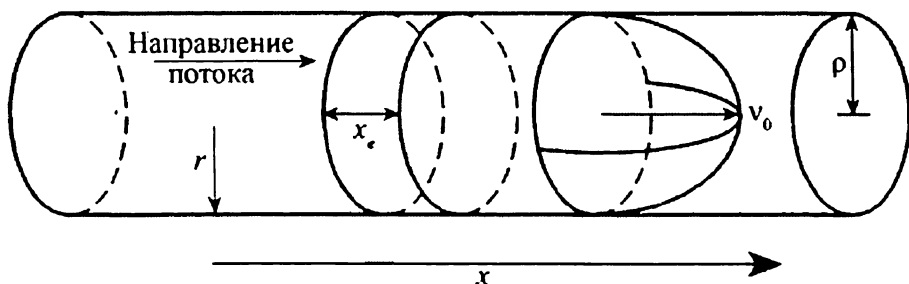


Рис. 8.23. Трубчатый электрод, показывающий ламинарный режим потока

Для других величин P_s необходимо применять численное моделирование [19]. Были сделаны многочисленные расчеты для различных условий для стационарных и нестационарных условий, были рассчитаны характеристики вольтамперных кривых в форме волны (см. обзор [16]). Вероятно, проточный электрод и его ближайший аналог, трубчатый электрод, показанный на рис. 8.23, на сегодняшний день являются наиболее изученными гидродинамическими электродами, что отчасти отражает их важность в набирающей популярность области микропо-

токов, с практическими применениями, в том числе вне рамок аналитической химии. Следующие два раздела иллюстрируют эффективность применения проточных электродов.

8.15. Канальный микроленточный электродный ансамбль для изучения механизмов в электрохимии

В этой главе ранее было показано, как механизмы (ECE, DISP, EC' и т.д.) реакции в электролитах могут быть выяснены, используя изменяемые скорости массопереноса. В начале главы мы видели, что одним из путей является изменение конвекции, например, с помощью изменения скорости потока в проточном электроде или скорости вращения дискового электрода. Альтернативным подходом является использование микроэлектродов (глава 5) при условиях только диффузии (без конвекции), т.к., меняя размер электрода, можно изменить характер диффузии. Используя ансамбль канальных электродов, состоящий из полосок с длиной (см. пояснение к рис. 8.25), меняющейся от миллиметровой до микронной шкалы, можно получать изменение как конвекции, так и размера электрода в одном и том же эксперименте, повышая тем самым возможности для выяснения механизма [20] через «двухмерный» вольтамперометрический эксперимент. Этот эксперимент был выполнен с использованием ансамбля микроленточных канальных электродов, показанного на рис. 8.24 и 8.25. Этот ансамбль состоит из 13 полосок электродов различной длины (x_c) от 2 мм до 0.5 мкм.

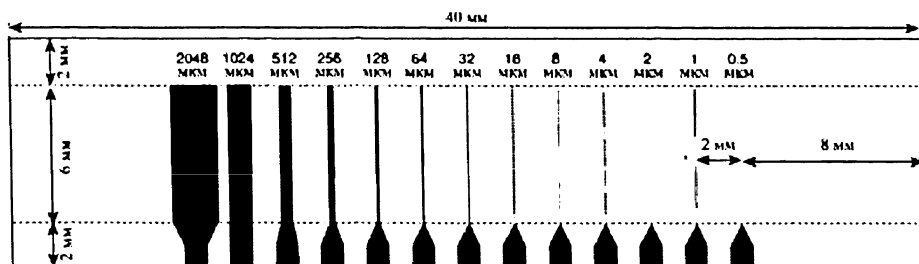


Рис. 8.24. 13-электродный массив. Пунктирными линиями обозначены границы ячейки. Длина электрода (значения x_c) удваивается от 0.5 мкм до 2 мм [20]

Двухмерный вольтамперометрический эксперимент проводился следующим образом. Во-первых, измерялись стационарные гидродинамические вольтамперограммы по очереди на каждом электроде как

функции скорости потока раствора, давая трехмерный график подъема предельного тока (а следовательно и $N_{\text{сг}}$) как функции скорости потока (V_f) и длины электрода (x_e). Наибольший массоперенос будет при высоких скоростях потока и малой длине электрода, так что любые чувствительные к массопереносу величины должны систематически изменяться в направлении диагонали, показанной на рис. 8.26.

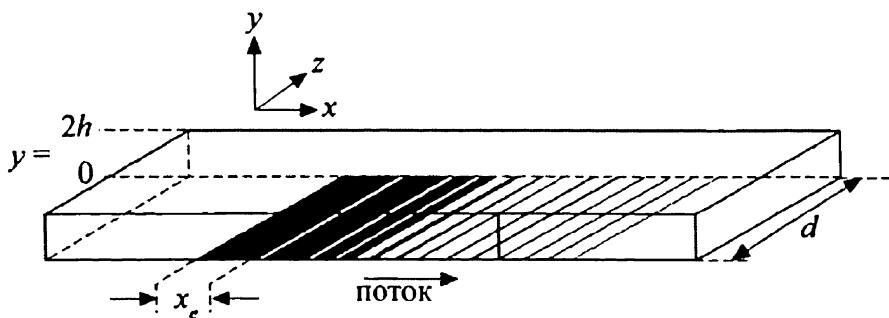


Рис. 8.25. Схема массива проточных электродов, показывающая систему координат, используемую для характеристики проточной ячейки. Заметьте, что некоторые авторы, в особенности в работах по чистой диффузии, используют слово «ширина» в отношении меньшего размера. Здесь мы, следуя принятым в гидродинамике обозначениям, используем слово «длина» для расстояния в направлении потока x_e , а слово «ширина» — в направлении координаты z [20]

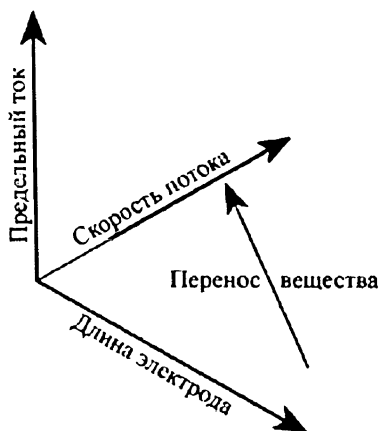


Рис. 8.26. Поверхность, используемая для двумерного отображения вольтамперометрических результатов. Диагональная линия показывает увеличение массопереноса при большей скорости и меньшем размере электрода

Во-вторых, расчеты (см. предыдущий раздел) могут дать теоретическое предсказание ожидаемого тока как функции V_f и x_c для любого выбранного механизма. В-третьих, чтобы определить степень совпадения эксперимента и теории, на графике откладывается отношение экспериментальных результатов к предсказанным в виде поверхности в координатах V_f и x_c : если они совпадают, то наблюдается плоская поверхность без тренда, а в противном случае результирующая поверхность будет показывать монотонное возрастание или убывание вдоль диагонали графика (рис. 8.26). Плоская поверхность является сильным доказательством в пользу правильности выбора конкретного механизма, а значительный систематический наклон является сильным аргументом против конкретного механизма.

Рис. 8.27 показывает результаты двухмерного вольтамперометрического эксперимента по восстановлению 4-хлорбензофенона в ацетонитриле на фоне перхлората тетра-*n*-бутиламония.

Таблица 8.1 показывает результаты аппроксимации экспериментальных токов, лимитируемых диффузией для различных рабочих поверхностей. Степень соответствия определялась через оценку среднего абсолютного отклонения (mean-scaled absolute derivation, MSAD).

$$\text{MSAD} = \left(\frac{1}{N} \right) \sum_N \left| \frac{I_{\text{lim}}(\text{эксп.}) - I_{\text{lim}}(\text{теор.})}{I_{\text{lim}}(\text{теор.})} \right|, \quad (8.98)$$

где N — число экспериментальных точек. По определению, лучшему соответствию теории и эксперимента отвечает минимальное значение MSAD.

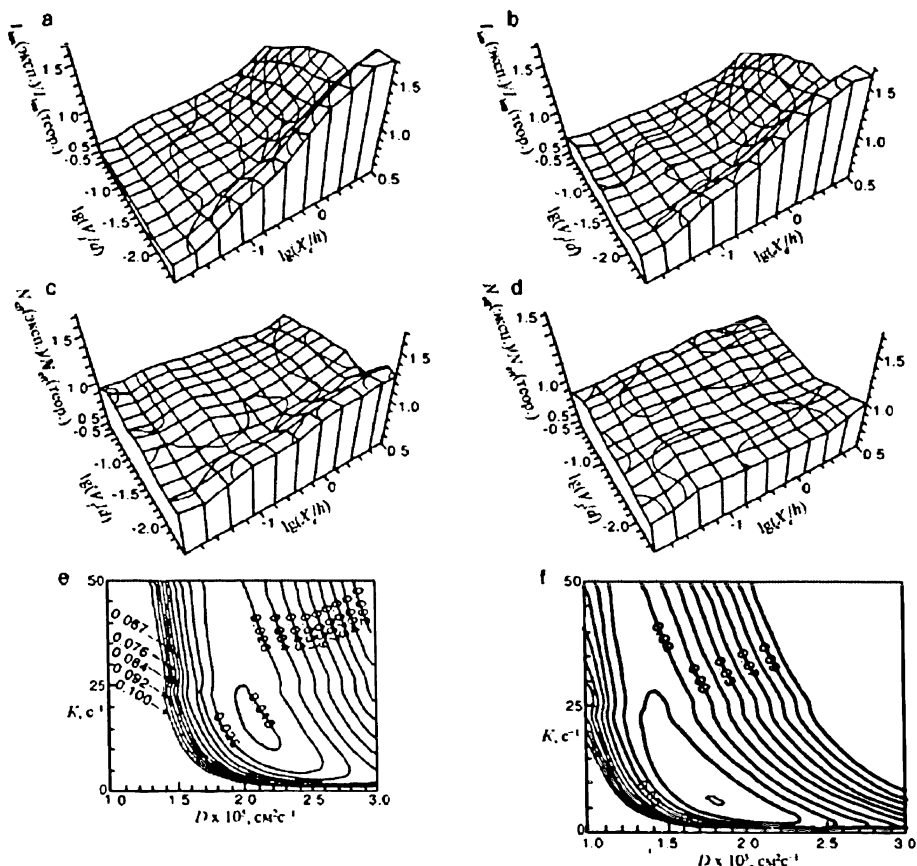
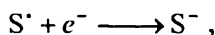
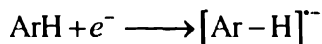
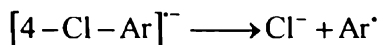
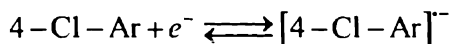


Рис. 8.27. Анализ данных, полученных для реакции восстановления 4-хлорбензофенона. Поверхности показывают (а) $I_{\text{lim}}(\text{эксп})/I_{\text{lim}}(\text{теор.})$ в предположении E механизма, интервал между контурами = 0.04; (б) $I_{\text{lim}}(\text{эксп})/I_{\text{lim}}(\text{теор.})$ в предположении EE механизма, контурный интервал = 0.02; (с) $N_{\text{сн}}(\text{эксп})/N_{\text{сн}}(\text{теор.})$ в предположении ECE механизма, контурный интервал = 0.03; (д) $N_{\text{сн}}(\text{эксп})/N_{\text{сн}}(\text{теор.})$ в предположении ECEE механизма, контурный интервал = 0.025; (е) минимум MSAD, соответствующий оптимизированному коэффициенту диффузии и константе скорости для предполагаемого механизма ECE; (ф) минимум MSAD, соответствующий оптимизированному коэффициенту диффузии и константе скорости для предполагаемого механизма ECEE, контурный интервал = 0.01 [20]

Таблица 8.1. Анализ данных для восстановления 4-хлорбензофенона (4-Cl-Ar) для определения возможного механизма реакции

Механизм	$D / \text{см}^2 \text{с}^{-1}$	$k / \text{с}^{-1}$	MSAD
E	3.578×10^{-5}		1.06×10^{-1}
EE	1.308×10^{-5}		8.39×10^{-2}
ECE	2.096×10^{-5}	15.7	1.66×10^{-2}
ECEE	1.827×10^{-5}	7.45	3.95×10^{-3}

Таблица 8.1 показывает рассчитанные данные для восстановления 4-хлорбензофенона (4-Cl-Ar) для E, EC, ECE, ECEE механизмов; указанные коэффициенты диффузии D для 4-Cl-Ar были приняты равными другим частицам, принимающим участие в механизме; для последних двух механизмов был принят первый порядок реакции с указанной константой скорости k . Значения MSAD в таблице 8.1 указывают на то, что справедлив механизм ECEE. Это подтверждается сравнительным анализом поверхностей на рис. 8.27. Трехмерные графики показывают что только для ECEE поверхность плоская, без наклона, а остальные имеют систематическое наклон поверхности в направлении диагонали, соответствующей увеличению массопереноса. Возможный ECEE механизм представлен схемой:



где Ar-H обозначает бензофенон и S^\bullet обозначает либо радикал $^\bullet\text{CH}_2\text{CN}$, либо частицы, полученные из фонового электролита.

Поверхности, показывающие оптимум значений коэффициента диффузии и константы скорости (25 °C) для механизмов ECE и ECEE показаны на рис. 8.27(е) и (ф). Значения этих параметров для ECEE механизма равны $1.8 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{с}^{-1}$ и 7.5 с^{-1} .

8.16. Канальные электроды с очень высокой скоростью потока

Высокоскоростные канальные проточные ячейки применяются для исследования очень быстрых электродных реакций, когда стандартная константа скорости электрохимической реакции составляет 1 см с^{-1} или более. Для этого применяют очень высокие скорости потока, достигаемые пропусканием раствора электролита над электродами под давлением до 500 атмосфер. Это позволяет поднять скорость потока (V_0) в центре ячейки до 270 км в час! Используемые ячейки конечно же отличаются от обычных проточных ячеек, имея значительно меньшую высоту над электродом ($2h$). Они имеют более толстые стенки и в целом более прочны; устройство показано на рис. 8.28.

Используемые электроды сделаны из микрополосок, и ячейка состоит из двух частей, сплавленных между собой с тонким электродом, заключенным между ними.

Для того чтобы корректно моделировать вольтамперометрический эксперимент, необходимо поддерживать ламинарный режим потока во всем интервале изучаемых скоростей, как обсуждалось выше в этой главе. Число Рейнольдса Re определяется параметрами

$$Re = \frac{3V_r}{2hd\nu}, \quad (8.99)$$

где ν — кинематическая вязкость, которая может достигать огромных величин вплоть до 9000 при тех скоростях, которые обычно применяются в данном типе экспериментов. При установившихся условиях это привело бы к турбулентности. Однако проточная ячейка конструируется таким образом, чтобы условия течения жидкости изменяли число Re от ламинарного к турбулентному очень быстро. Так как требуется определенное время для смены режима потока, то при высокой скорости раствор успевает пройти над электродом до того, как установится турбулентный режим. «Вводная» длина x_c , требуемая для развития турбулентности, может быть оценена как

$$x_c = \frac{4h(3.04 \times 10^5)}{Re(1 + \eta_1)}, \quad (8.100)$$

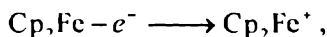
где $\eta_1 = (V_0 - \bar{V})/\bar{V}$, а V_0 — аксиальная центральная линейная скорость и \bar{V} — средняя скорость [21, 22].

При максимальных известных на сегодняшний день скоростях потока требуется «вводная» длина x_c , равная примерно 4 мм. Следова-

тельно, турбулентность будет развиваться, по крайней мере, за пределами электрода ближе к выходу из ячейки. Таким образом, поток над электродом будет ламинарным, и предельный ток зависит от $V_r^{1/3}$ в соответствии с уравнением Левича.

Основными результатами применения высокоскоростных проточных электродов является точное измерение стандартной электрохимической константы скорости k^0 (например, [22]) вплоть до примерно 3 см с^{-1} . В этом отношении метод может иметь преимущество над высокоскоростной циклической вольтамперометрией, которая широко используется для этой цели, но циклическая вольтамперометрия имеет недостаток из-за омического падения напряжения (IR) и особенно от тока зарядки двойного слоя. Эти эффекты могут быть частично компенсированы высокими концентрациями фона и применением потенциостата, который имеет цепь обратной связи для компенсации любых значений падения напряжения в процессе измерения тока. При скоростях, требуемых для измерения быстрых электродных реакций, фарадеевские токи часто в значительной степени перекрываются емкостными токами заряжения, и компенсация падения напряжения IR должна быть проведена на достаточно высоком уровне, чтобы корректно оценить кинетические параметры. Требуется большой экспериментальный опыт для получения корректных и воспроизводимых данных. Привлекательность высокоскоростных канальных электродов состоит в том, что выполняются только стационарные измерения, при которых ёмкостная составляющая полностью устранена.

Одним из примеров использования высокоскоростных канальных электродов является определение стандартной константы скорости электрохимической реакции окисления ферроцена и соответствующих продуктов [23]



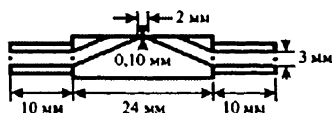
где Cp — цикlopentadiенил. Интересно, что значения стандартных электрохимических констант скорости, найденных с использованием циклической вольтамперометрии, лежат в диапазоне от 0.02 см с^{-1} до 12 см с^{-1} , что отражает проблемы, обсуждаемые выше. Рис. 8.29 показывает типичные данные, полученные на высокоскоростном канальном электроде, из которого была получена величина $k^0 = 1.0 \pm 0.2 \text{ см с}^{-1}$.

А

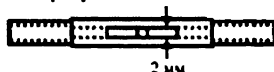
Наблюдение в перспективу



Секция



Вид на открытую сторону



В

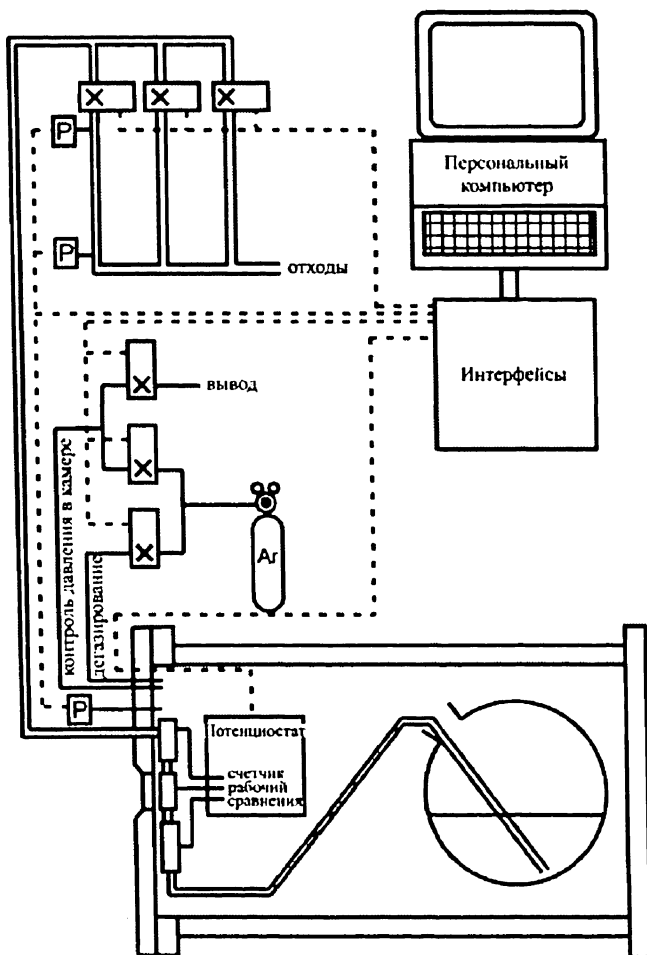


Рис. 8.28. А) Модифицированный высокоскоростной каналный микроэлектрод для измерения высоких констант скоростей. В) оборудование, применяемое для контроля и подачи высокого давления к раствору электролита [21]

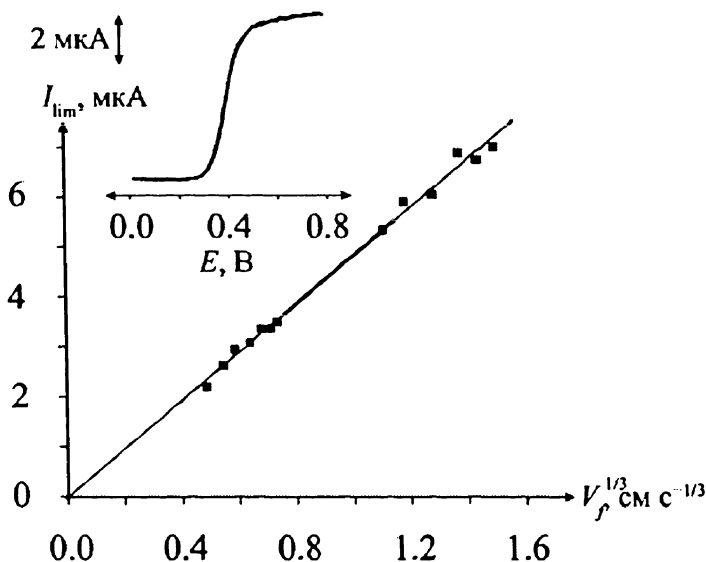


Рис. 8.29. Зависимость Левича для одноэлектронного окисления 1.14 мМ ферроцена в ацетонитриле MeCN , содержащем 0.1 М перхлората тетрабутиламмония (ТВАР). На вставке показана стационарная вольтамперограмма при линейном изменении потенциала и $V_f = 2.101 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. I_{lim} — стационарный предельный ток и V_f — объемная скорость потока [23]

8.17. Гидродинамические электроды, основанные на ударяющихся потоках

Электроды типа wall-jet (отражающая стенка) имеют форму диска. В отличие от вращающегося дискового электрода, здесь диск остается неподвижным, а поток раствора направлен на диск, погруженный в покоящийся раствор того же состава, что и поток. В результате получается цилиндрически симметричный поток в форме «зонта», как показано на рис. 8.30. В отношении скорости массопереноса электрод wall-jet значительно превосходит вращающийся дисковый электрод; более высокие скорости конвекции достигаются, однако ценой потери равнодоступности, что не позволяет упростить расчеты. При условии, что размер потока (диаметр сопла, прим. пер.) мал по сравнению с радиусом электрода, толщина диффузионного слоя зависит от $r^{5/4}$, где r — радиальная цилиндрическая координата от центра диска.

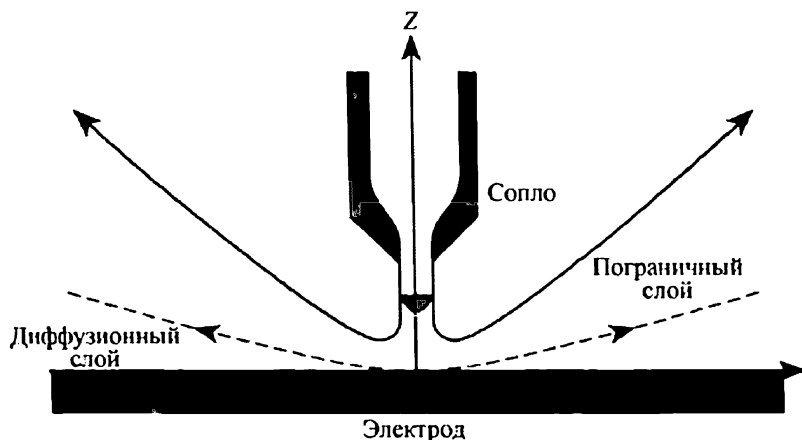


Рис. 8.30. Профиль потока на wall-jet-электроде

Соответствующий предельный ток массопереноса

$$I_{\text{lim}} = 1.35 n F D^{2/3} v^{-5/12} a^{-1/2} R^{3/4} V_f^{3/4} [\text{A}]_{\text{раствор}}, \quad (8.101)$$

где R — радиус диска, a — диаметр сопла потока и V_f — объемная скорость потока. Большинство применений электрода wall-jet были посвящены электроаналитике, хотя моделирование метода было проведено и для исследования механизмов реакции, таких как ЕСЕ.

Макферсон и Унвин [24] разработали «микропотоковый электрод» (micro-jet electrode), в котором поток направлялся на микродисковый электрод. Радиус этого потока был в несколько раз больше, чем радиус диска, так что конвекция была одинаковой для всей поверхности диска и имела одномерный профиль. Таким образом, электрод превращался в равнодоступный. Такое устройство давало высокий коэффициент массопереноса, даже больший, чем у высокоскоростного вращающегося дискового электрода, хотя и были отмечены трудности при использовании растворителей, подобных ацетонитрилу, менее вязких, чем вода [25].

8.18. Соновольтамперометрия

Как недавно было показано, сочетание ультразвука и электрохимических процессов дает существенные преимущества. В следующей главе будет рассмотрено применение ультразвука в электроанализе, а в этой главе будут рассмотрены физические эффекты от облучения

ультразвуком и показано, что макроэлектрод может по своим свойствам массопереноса превратиться в микроэлектрод.

Эффективный ультразвук расположен в диапазоне частот колебаний от 20 кГц до 100 кГц; звуковой спектр показан на рис. 8.31.

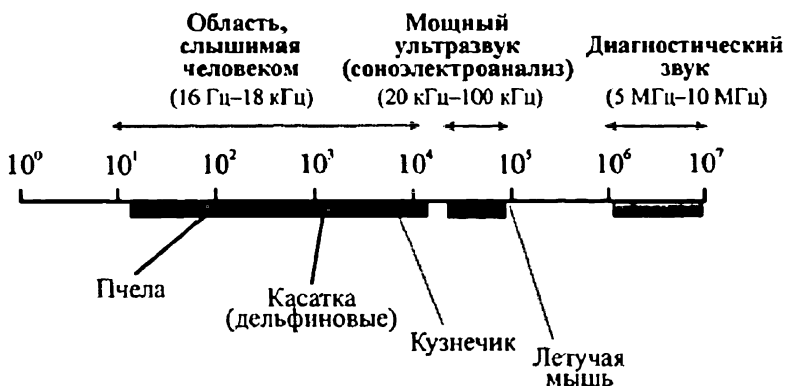


Рис. 8.31. Звуковой спектр с указанием диапазона ультразвуковых частот

Спектр показывает что человек слышит звук с частотой от 16 Гц до примерно 18 кГц (в зависимости от возраста). Высокочастотный ультразвук широко применяется в медицине, однако в вольтамперометрии используется относительно редко. Наоборот, электрохимические исследования главным образом используют мощный ультразвук. Он вводится в жидкость с использованием звукового излучателя, такого, как показан на рис. 8.32.

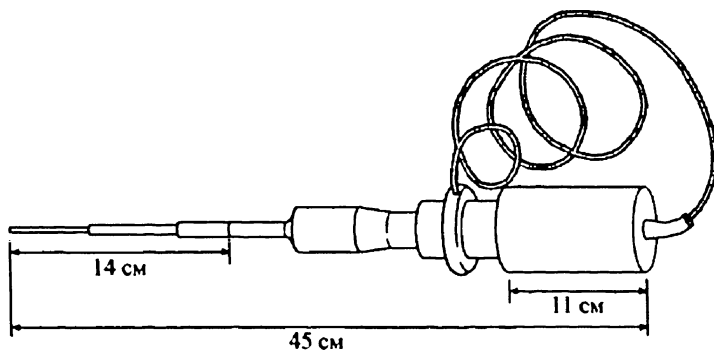


Рис. 8.32. Промышленно выпускаемый источник ультразвука, выпускаемый в компаниях Sonics and Materials, Inc. Newton, CT 06470, USA или Jencons-PLS, Bedfordshire, England

Погружение излучателя в жидкость приводит к эффективной передаче ультразвука. В случае соновольтамперометрии эффективны две конфигурации расположения излучателя относительно электрода, как показано на рис. 8.33.

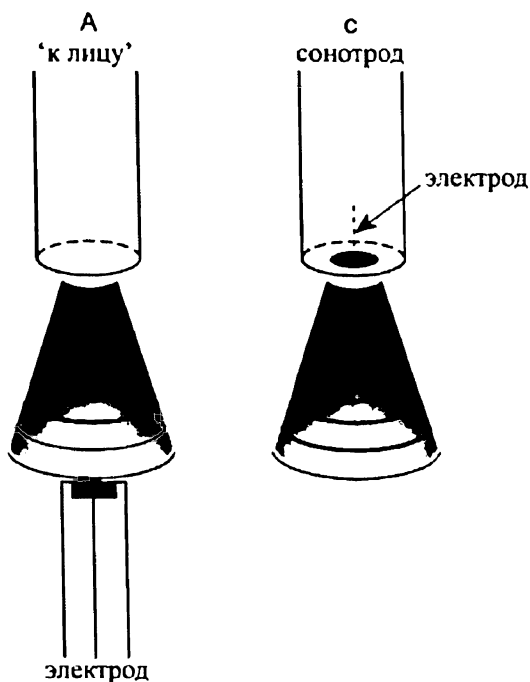


Рис. 8.33. Расположение электрода относительно источника ультразвука

В первой экспериментальной установке ультразвуковой излучатель помещается напротив электрода [26], так что без излучателя это была бы обычная ячейка. В данном случае важным параметром является расстояние между электродом и излучателем, а также интенсивность ультразвука. Во втором типе установки используется так называемый соноотрод [27]. Он совмещает в одном устройстве проводник звуковых колебаний и рабочий электрод, как показано на рис. 8.34; оптимизированные версии соноотрода есть в продаже.

Рис. 8.35 показывает типичную соновольтамперограмму рядом с традиционной циклической при одинаковых условиях, различающуюся лишь отсутствием ультразвука. В обоих случаях показано окисление ферроцена на платиновом дисковом электроде диаметром 2 мм в растворе ацетонитрила, содержащем фоновый электролит.

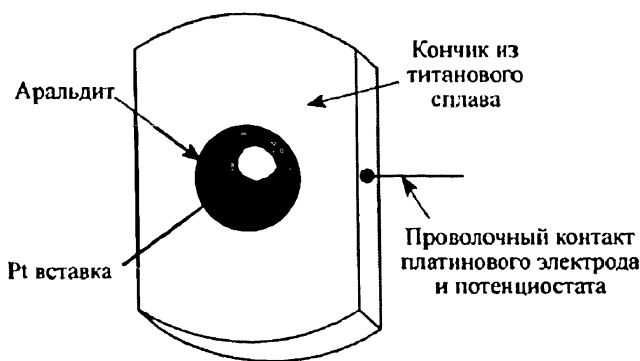


Рис. 8.34. Схема устройства сонотрода

Данные под облучением были получены на установке с электродом первого типа, расположенным на расстоянии 4 мм от излучателя достаточно низкой мощности 50 Вт см^{-2} . Сравнение двух вольтамперограмм на рисунке 8.35 показывает, что электрохимически обратимая циклическая вольтамперограмма в стационарном растворе превращается в гидродинамическую вольтамперограмму без гистерезиса при развертке. Более того, максимальный ток при ультразвуковом облучении значительно выше, чем при отсутствии такового. Заметим, что предельный ток не является абсолютно ровным, как было бы в случае гидродинамических вольтамперограмм, полученных на проточном или вращающемся дисковом электроде. Наблюдаемые случайные всплески тока зависят от мощности применяемого ультразвука.

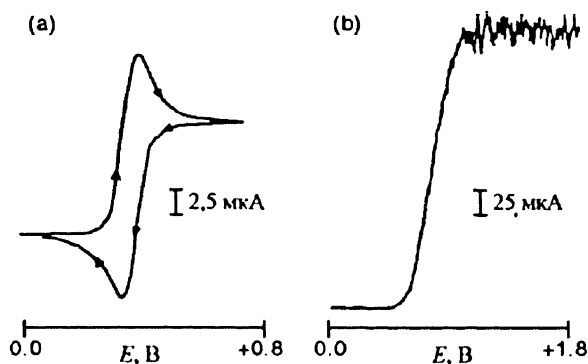


Рис. 8.35. Окисление 2 мМ ферроцена в ацетонитриле ($0.1 \text{ M NBu}_4\text{ClO}_4$) на платиновом электроде диаметром 2 мм (а) без звука и (б) под действием ультразвука мощностью 50 Вт см^{-2} при скорости изменения потенциала 20 мВ с^{-1} и расстоянии излучателя от электрода 40 мм [27]

Форма соновольтамперограммы может быть объяснена рассмотрением режима массопереноса у электрода (рис. 8.36). Без ультразвука массоперенос ограничен диффузией, тогда как с ультразвуком появляются еще два режима переноса вещества. Первым является сильный турбулентный конвективный поток, называемый акустическим потоком, вызванный введенным в жидкость ультразвуковым излучателем. Средняя скорость в таком потоке может обычно составлять десятки сантиметров в секунду. Соответственно, электрод, будь то сонотрод или расположенный лицом к лицу с излучателем обычный электрод, омывается существенным по интенсивности конвективным потоком, что приводит к гидродинамической природе наблюдаемых вольтамперограмм.

Бэнкс и др. [28] показали что предельный ток, возникающий от этого потока на электроде типа «лицом-к-лицу», равен

$$I_{\text{lim}} = C(h, \nu) D^{2/3} A C_{\text{раствор}} P_w^{1/2}, \quad (8.102)$$

где A — поверхность электрода, $C_{\text{раствор}}$ — концентрация электроактивных частиц в объеме раствора, D — коэффициент диффузии, P_w — мощность ультразвука, C — функция кинематической вязкости ν и расстояния от электрода до излучателя h , которая резко уменьшается при увеличении h .

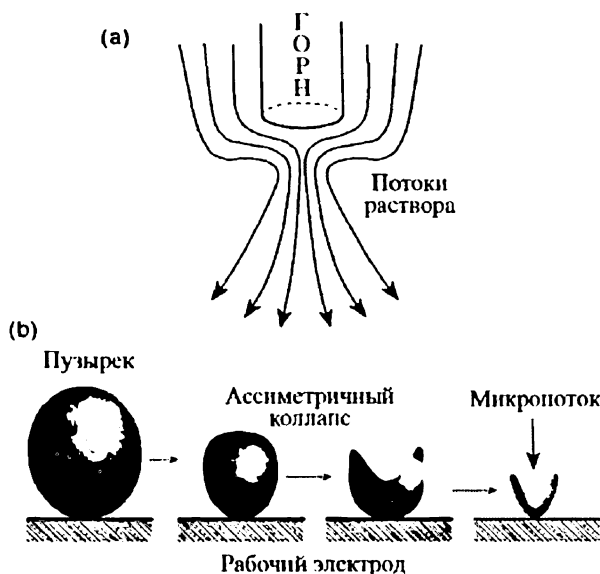


Рис. 8.36. Схема акустических потоков и схлопывание пузырьков на поверхности электрода

Вдобавок к вкладу акустических потоков, начиная с некоторого минимального значения мощности ультразвука, может происходить кавитация (образование пузырьков) [29], которая будет происходить в основном на поверхности электрода, обращенной к излучателю. Отметим, что порог возникновения кавитации зависит от внешнего давления.

Применение микроэлектродов позволило в значительной степени понять природу кавитации и динамики пузырьков [30–34]. Например, рис. 8.37 показывает зависимость ток–время на платиновом микродисковом электроде диаметром 30 мкм для системы ферри-/ферроцианид в водном растворе при облучении ультразвуком частотой 20 кГц

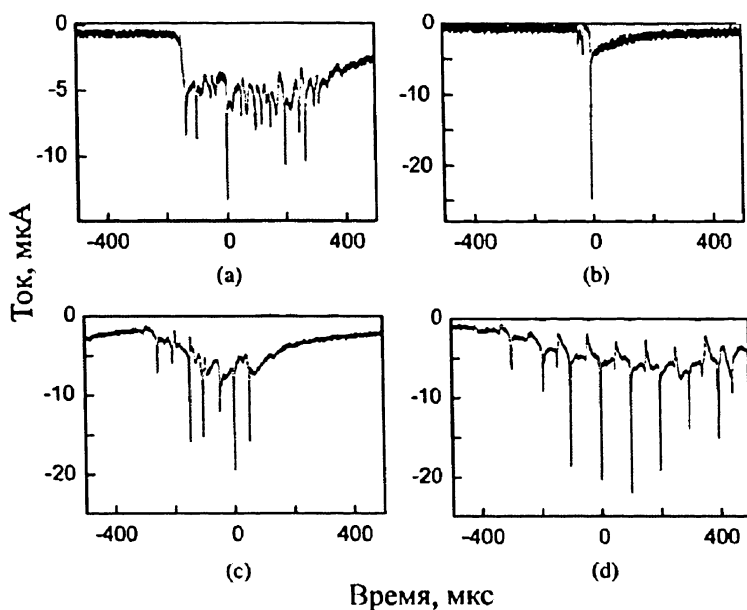


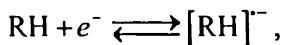
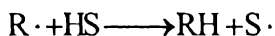
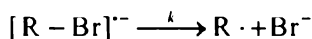
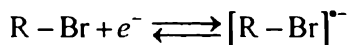
Рис. 8.37. Хроноамперометрические кривые для восстановления 50 мМ $K_3(Fe(CN)_6)$ в 0.1 М KNO_3 на платиновом электроде диаметром 29 мкм под ультразвуком (8.9 Вт см^{-2}). Расстояние излучателя от электрода 1 см (а,с,д) или 1.5 мм (b). Рисунки (с), (а) и (d) — различные всплески тока, полученные при тех же условиях [30]

Электрод был потенциостатирован при потенциале предельного тока массопереноса. Использовался потенциостат с разрешением порядка наносекунд (описан в главе 5). Обратите внимание, что ось времени на рис. 8.35 показана в микросекундах. Рисунок показывает всплески, наложенные на постоянный фон, что можно отнести к образованию пузырька на поверхности электрода. Всплески могут быть

достаточно большими, до 200 раз больше, чем стационарные значения токов без ультразвука. Рис. 8.37 иллюстрирует присутствие различных типов сигналов. Всплески характеризуются временным интервалом от 50 микросекунд до нескольких миллисекунд, охватывая диапазон от переходной кавитации (один акустический цикл) до стабильной кавитации (много акустических циклов). Можно отметить периодичность некоторых всплесков; наблюдаются как частоты от 10 до 20 кГц, так и высшие гармоники частоты 20 кГц, используемой в облучателе.

Как указывалось выше, постоянная составляющая тока, на которую накладываются всплески, достаточно велика по сравнению с диффузионным током на микродисковом электроде без ультразвука. Что интересно, эксперименты на микроэлектродах диаметром от 25 до 400 мкм дают прямую зависимость тока от площади поверхности, нежели от радиуса, что указывает на смену режима массопереноса от сферической диффузии к линейной при ультразвуковом облучении, как показано в формуле (8.102). Это можно объяснить сильным конвективным потоком к электроду, который вызван акустическими потоками. Применение простой нернстовской модели диффузионного слоя показывает, что даже относительно слабый ультразвук с мощностью порядка 10 Вт см⁻² на микроэлектроде диаметром 30 мкм имеет толщину диффузионного слоя всего 8 мкм. Более того, при использовании ультразвука большей мощности толщина диффузионного слоя уменьшается до 0.7 мкм [26].

Из вышесказанного следует, что ультразвуковое облучение макроэлектрода может перевести режим массопереноса к таковому для микроэлектрода [34]. Это может быть проиллюстрировано на примере реакции восстановления 3-бром-бензофенона, RBr в ДМФА с использованием стеклоуглеродного электрода диаметром 3 мм. Предполагают, что процесс протекает по ECE механизму.



где HS обозначает систему растворитель/электролит, а RH — бензофенон.

Циклические вольтамперограммы, показанные на рис. 8.38, сравниваются с тремя соответствующими соновольтамперограммами,

измеренными при одинаковой мощности излучения, но при различном расстоянии между излучателем и электродом.

Возвращаясь к механизму реакции, за первым химически необратимым процессом восстановления следует второй процесс восстановления, в котором восстанавливается бензофенон. В то время как без облучения получаются пики на циклических вольтамперограммах, при ультразвуке получаются сигмоидные кривые с более высокими значениями тока. Варьируя расстояние между электродом и излучателем, можно изменять толщину диффузионного слоя. Соотношение предельных токов для второго и первого процесса восстановления соответствует эффективному числу перенесенных электронов (см. раздел 8.6) N_{eff} для ECE процесса. В случае простой модели Нернста для диффузионного слоя толщиной δ_d [35]

$$N_{\text{eff}} = 2 - \frac{\tanh\left(\delta_d^2 k / D\right)^{1/2}}{\left(\delta_d^2 k / D\right)^{1/2}}, \quad (8.103)$$

где k — константа скорости реакции первого порядка отщепления бромид-иона Br^- от $[\text{R}-\text{Br}]^+$. Рис. 8.39 показывает зависимость измеренных диффузионных токов восстановления 3-бромбензофенона от δ^{-1} при заданном $k = 600 \text{ с}^{-1}$ (ECE) для простого одно- и двух-электронного процессов.

Данные подходят к процессу ECE, приближаясь к $N_{\text{eff}} = 1$ при малой толщине диффузионного слоя и $N_{\text{eff}} = 2$ при более толстом слое (по мере отдаления излучателя от поверхности электрода). Константа скорости 600 с^{-1} близка к значению, полученному независимыми методами. Отсюда делается вывод что соновольтамперометрия может использоваться для определения быстрых процессов на макроэлектродах, помещенных в ультразвуковое поле.

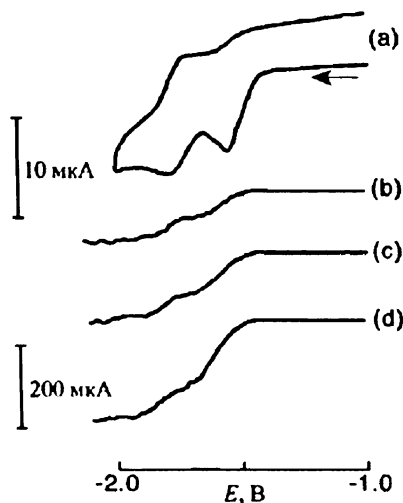


Рис. 8.38. (а) Циклическая вольтамперограмма восстановления 0.5 мМ 3-бромбензофенона в диметилформамиде (0.1 М NBu_4ClO_4) на стеклоглеродном электроде диаметром 3 мм. (b)–(d) соновольтамперограммы, полученные при мощности ультразвука 25 Вт см^{-2} и при расстоянии от излучателя до электрода, равном (b) 27, (c) 15, (d) 8 мм. Скорость развертки потенциала 50 мВ с^{-1} [34]

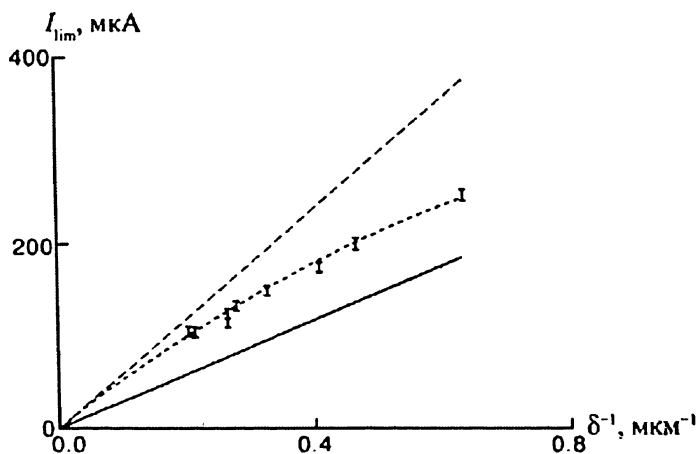


Рис. 8.39. Зависимость соновольтамперометрического предельного тока от толщины диффузионного слоя для восстановления 0.5 мМ 3-бромбензофенона в ДМФА на стеклоглеродном электроде диаметром 3 мм. Также показаны теоретически предсказанные кривые для $k \rightarrow \infty$ (пунктирная) и для $k = 6 \times 10^2 \text{ с}^{-1}$ (точечная линия) [34]

Массив микроэлектродов может быть использован для определения размера кавитационных пузырьков. Рис. 8.40 показывает ансамбль из 5 электродов, каждый из которых мог быть присоединён независимо и одновременно к 5-канальному «наносекундному» потенциостату (см. [36]) Таким образом было сопоставлять сигналы, полученные на различных электродах.

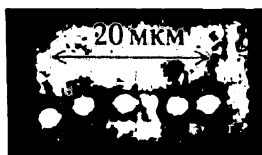


Рис. 8.40. Массив из пяти микроэлектродов диаметром 29 мкм каждый, вплавленные в эпоксидную смолу [30]

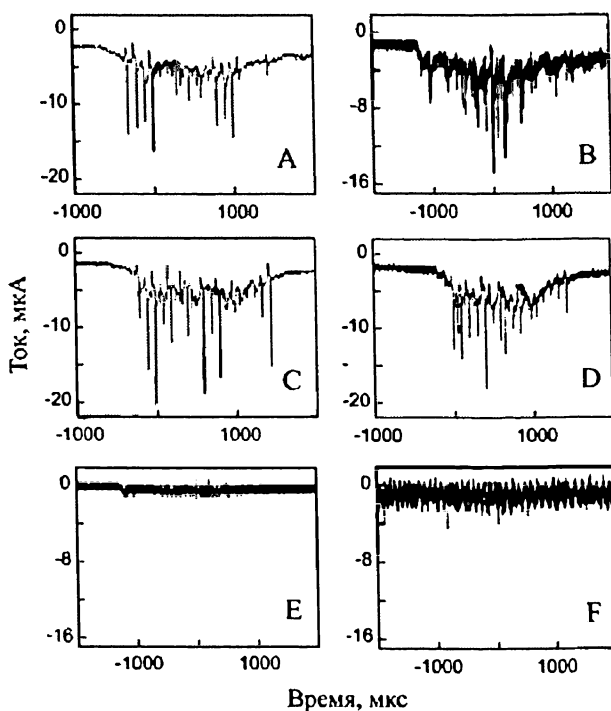


Рис. 8.41. Хроноамперометрия одновременно на трех электродах (a,b и c или d, e и f) диаметром 29 мкм при мощности 8.9 Вт см^{-2} в 50 мМ растворе феррицианида в 0.1 М растворе азотной кислоты. Расстояние от излучателя до электрода 1 см. Межэлектродное расстояние 104 мкм (a,b,c) или менее 5 мкм (d,e,f)

Рис. 8.4I показывает данные хроноамперометрии, записанные одновременно на трех электродах диаметром 29 мкм под действием ультразвука мощностью 9 Вт см^{-2} с расстоянием $h = 1 \text{ см}$ для процесса восстановления 50 мМ феррицианида калия до ферроцианида в 0.1 М KCl при потенциалах, соответствующих предельному току восстановления. В случае рис 8.4I (a)–(c) межэлектродное расстояние составляло 104 мкм, тогда как для (d)–(f) расстояние было менее 5 мкм.

Первая группа сигналов (a)–(c) показывала сильную корреляцию кавитационной активности между электродами, тогда как во второй группе (d)–(f) сигналы, видимые на центральном электроде (d), видны на двух электродах (e)–(f), находящихся на расстоянии всего 5 мкм. Следовательно, на электродной поверхности одновременно должны присутствовать пузырьки разного размера в диапазоне от 1 до 400 мкм. Кроме того, [30, 31], кавитационные всплески тока на всем времени хроноамперограммы имеют примерно одинаковую величину. Если бы микропотоки от коллапса доминировали, то можно было бы ожидать очень различные сигналы в зависимости от того, расположен ли электрод внутри микропотока и пузырька, вне потока, но внутри пузырька или вне пузырька.

Независимо от механизма возникновения кавитационного всплеска, эффективность ультразвука для очистки и даже «сдирания» поверхности широко известна. Ультразвук находит применение в электроанализе. Мы вернемся к этому вопросу в следующей главе.

Литература

- [1] C.E. Banks, A.O. Simm, R. Bowler, K. Dawes, R.G. Compton, *Anal. Chem.* 77, (2005), 1928
- [2] www-history.mcs.st-andrews.ac.uk/Mathematicians/Reynolds.html (accessed Jan 2007)
- [3] T. von Karman, *Z. Angew. Math. Mech.* 1, (1921), 233
- [4] W.G. Cochran, *Proc. Camb. Phil. Soc. Math. Phys. Soc.* 30, (1934), 365
- [5] W.J. Albery, *Electrode Kinetics*, Oxford University Press, 1975
- [6] R.G. Compton, D. Mason, P.R. Unwin, *J. Chem. Soc., Faraday. Trans.*, 84, (1988), 483
- [7] J. Newman, *J. Phys. Chem.* 70, (1966), 1327
- [8] J. M. Hale, *J. Electroanal. Chem.* 6, 1963, 187
- [9] J. M. Hale, *J. Electroanal. Chem.* 8, 1964, 332
- [10] R.G. Compton, M.E. Laing, D. Mason, R.J. Northing, P.R. Unwin, *Proc. R. Soc. Lond.*, A418, (1988), 113

- [11] J. Koutecky, V.G. Levich, *Dokl. Akad. Navkssr*, 117, (1957), 441
- [12] J. Koutecky, V.G. Levich, *Zh. Fiz. Khim*, 32, (1958), 1565
- [13] W. Vielstich, D. Jahn, *Z. Electrochem.*, 64, (1960), 43
- [14] R.G. Compton, R.G. Harland, P.R. Unwin, A.M. Waller, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 83, (1987), 1261
- [15] M.A. Lévêque, *Ann Mines Mem. Ser.* 12, (1928), 201
- [16] J.A. Cooper, R.G. Compton, *Electroanalysis*, 10, (1998), 141
- [17] A.C. Fisher, R.G. Compton, *J. Phys. Chem.*, 95, (1991), 7538
- [18] R.C. Akerberg, R.D. Patel, S.K. Gupta, *J. Fluid Mech*, 86, (1978), 49
- [19] J. A. Alden, R.G. Compton, *J. Electroanal. Chem.* 404, 1996, 27
- [20] J. A. Alden, M.A. Feldman, E. Hill, F. Prieto, M. Oyama, B.A. Coles, R.G. Compton, *Anal. Chem.* 70, (1998), 1707
- [21] N.V. Rees, R.A.W. Dryfe, J.A. Cooper, B.A. Coles, R.G. Compton *J. Phys. Chem.* 99, (1995), 7096
- [22] A.D. Clegg, N.V. Rees, O.V. Klymenko, B.A. Coles, R.G. Compton, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, (2004), 6185
- [23] A.D. Clegg, N.V. Rees, O.V. Klymenko, B.A. Coles, R.G. Compton, *J. Electroanal. Chem.*, 580, (2005), 78
- [24] J. V. Macpherson, S. Marcar, P.R. Unwin, *Anal. Chem.* 66, (1994), 2175
- [25] N.V. Rees, O.V. Klymenko, B.A. Coles, R.G. Compton, *J. Phys. Chem. B*, 107, (2003), 13649
- [26] F. Marken, R.P. Akkermans, R.G. Compton, *J. Electroanal. Chem.* 415, (1996), 55
- [27] R.G. Compton, J.C. Eklund, F. Marken, T.O. Rebbitt, R.P. Akkermans, D.N. Waller, *Electrochimica Acta*, 42, (1997), 2919
- [28] C.E. Banks, R.G. Compton, A.C. Fisher, I.E. Henley, *PhysChemChemPhys*, 6, 2004, 3147
- [29] C.E. Banks, R.G. Compton, *ChemPhysChem*, 4, (2003), 169
- [30] E. Maisonhaute, P.C. White, R.G. Compton, *J. Phys. Chem. B*, 105, (2001), 12087
- [31] E. Maisonhaute, B.A. Brookes, R.G. Compton, *J. Phys. Chem. B*, 106, (2002), 3166
- [32] E. Maisonhautte, F. Javier Del Campo, R.G. Compton, *Ultrasonics Sonochem.* 9, (2002), 275
- [33] E. Maisonhautte, C. Prado, P.C. White, R.G. Compton, *Ultrasonics Sonochem.* 9, (2002), 297
- [34] R.G. Compton, F. Marken, T.O. Rebbitt, *Chem. Commun.*, (1996), 1017
- [35] S. Karp, *J. Phys. Chem.*, 7, (1968), 1082
- [36] C. E. Banks, R.G. Compton, *Chem. Anal. (Warsaw)* 48, 2003, 159

ГЛАВА 9. ПРИМЕНЕНИЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В ЭЛЕКТРОАНАЛИЗЕ

В этой главе мы кратко остановимся на применении вольтамперометрических методов в анализе, а именно, на вариантах существующих вольтамперометрических методов в целях определения малых концентраций электроактивных частиц. Эта глава написана в русле общей идеи книги для понимания сути вопроса. Читателя, заинтересованного в детальном изучении аналитической электрохимии, мы отсылаем к вдохновенно и изящно написанной фундаментальной книге Джозефа Ванга [1] и авторитетной работе Х.З. Брайниной и Е. Неймана [2].

9.1. Методы вольтамперометрии со ступенчатым изменением потенциала

Методы вольтамперометрического анализа со ступенчатым изменением потенциала находят широкое применение в аналитической электрохимии и легко реализуются на цифровых потенциостатах. Разработаны многочисленные методы, включающие дифференциально импульсную и квадратно-волновую вольтамперометрию, которые будут описаны в следующих разделах. В основе улучшения чувствительности этих методов лежит увеличение величины отклика фарадеевой составляющей тока по отношению к емкостному току.

На рис. 9.1. показан фарадеевский отклик к ступенчатому изменению потенциала как импульс тока, который уменьшается со временем, так как электроактивные частицы потребляются вблизи электрода.

На этот отклик накладывается емкостная составляющая вследствие заряжения двойного электрического слоя (движение ионов к электроду и от него, см. главу 2). Емкостный ток спадает гораздо быстрее, чем фарадеевский отклик, часто в течение 1 или 2 миллисекунд. После того как емкостная составляющая тока (I_c , см. рис. 9.1) уменьшается, фарадеевская составляющая тока, лимитируемого линейной диффузией, описывается уравнением Коттрелла (глава 3), так что ток $I_f \propto t^{-1/2}$, а заряд $Q \propto t^{1/2}$. Параметры импульсных или ступенчатых методов могут быть подобраны таким образом, чтобы измерять ток в момент, когда емкостной ток уже исчез, но время еще недостаточно

велико, чтобы развилась естественная конвекция (глава 8), которая может нарушать ожидаемый диффузный отклик.

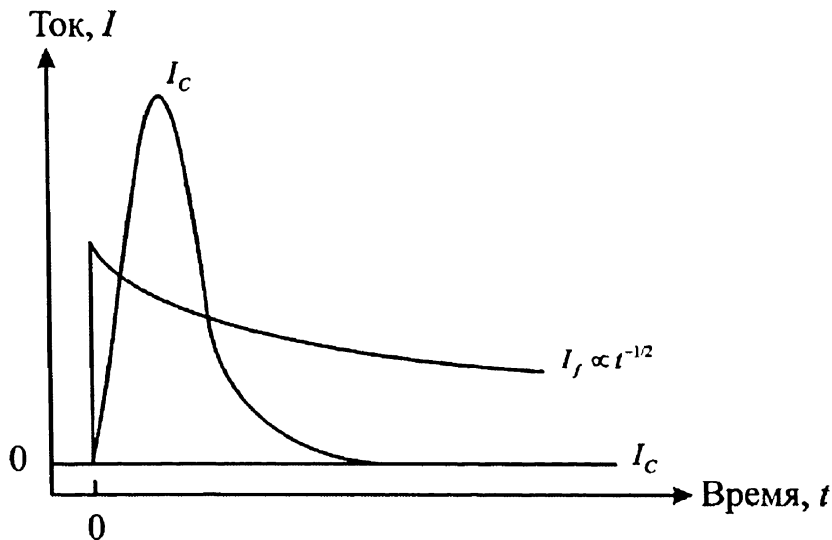


Рис. 9.1. Изменение емкостного I_C и фарадеевского I_f тока сразу после скачка потенциала

Дифференциально-импульсные и квадратно-волновые методы находят широкое применение в анализе следовых количеств веществ и относятся к наиболее чувствительным методам прямого измерения концентрации. Они могут также дать информацию о степени окисления и выявить эффекты комплексообразования.

9.2. Дифференциально-импульсная вольтамперометрия

Дифференциально-импульсная вольтамперометрия (ДИВ, Differential Pulse Voltammetry, DPV) — это метод, как правило, способный достигать предела обнаружения вещества порядка 10^{-7} М. Используемая форма задаваемого потенциала в случае эксперимента с ДИВ схематически показана на рис. 9.2 как последовательность квадратных импульсов, наложенных на ступенчатое изменение потенциала.

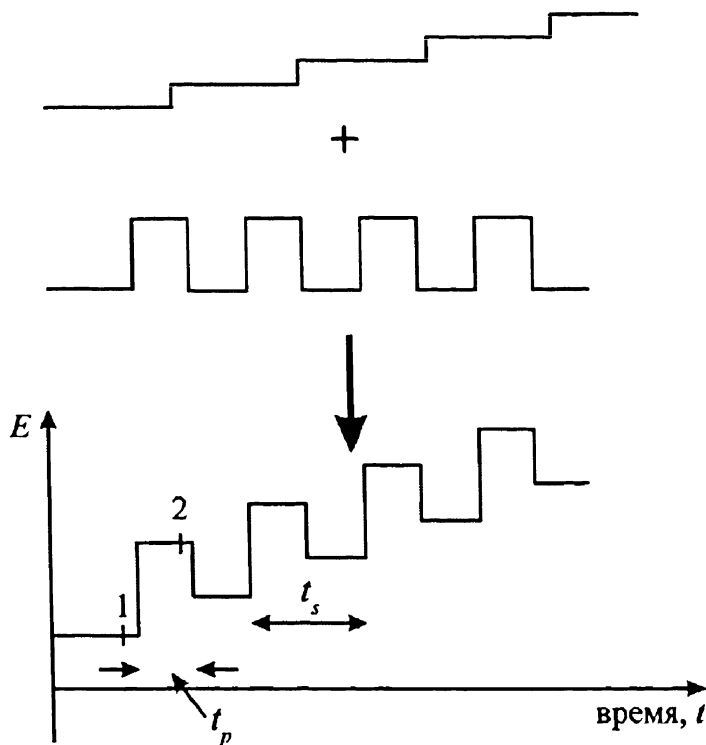


Рис. 9.2. Схематическое изображение формы квадратных импульсов, наложенных на ступенчатую развертку, где $t_s = 0.5 - 5$ с и $t_p = 5 - 100$ мс. Высота импульса обычно составляет ≈ 50 мВ, а высота ступеньки ≈ 10 мВ или меньше

В эксперименте измеряется ток I_2 непосредственно перед концом каждого импульса (например, точка 2 на рис. 9.2) и ток I_1 перед началом импульса (точка 1), и на графике откладывается их разница:

$$\Delta I = I_2 - I_1, \quad (9.1)$$

в зависимости от ступенчатого потенциала. В результате получается сигнал в виде пика, как схематически показано на рис. 9.3.

Заметим, что длительность импульса t_p как минимум в 10 раз короче, чем период одной ступени t_s . Применение ДИВ значительно уменьшает вклад нефарадеевых процессов, преимущественно емкостных, в регистрируемый сигнал, почти полностью устраняемых при вычитании I_1 из I_2 . Это успешный прием, поскольку нежелательные токи различаются относительно мало между первой и второй точкой измерения.

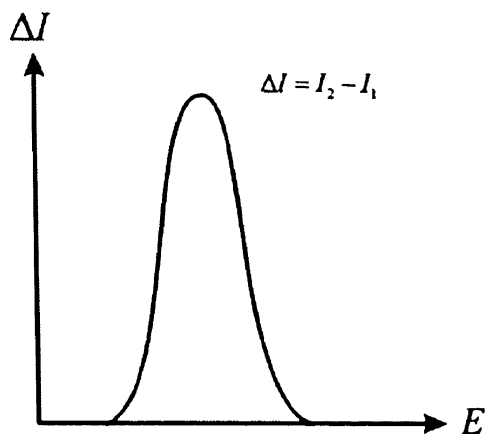


Рис. 9.3. Схематический вид вольтамперометрического сигнала, получаемого в ДИВ

9.3. Квадратно-волновая вольтамперометрия

Квадратно-волновая вольтамперометрия (КВВ) была изобретена в 1952 г. Баркером и Дженкинсом [3], но в то время ее распространение было ограничено возможностями оборудования. В настоящее время доступны электронные потенциостаты, так что теперь КВВ стал предпочтительным методом для многих аналитических исследований по причине его высокой чувствительности.

Форма задаваемого потенциала в КВВ, как это следует из названия, получается наложением квадратных импульсов на ступенчатую развертку, что показано на рис. 9.4.

Квадратная волна характеризуется высотой импульса или амплитудой квадратной волны ΔE_p , высотой ступеньки ΔE_s , временем импульса t_p и периодом цикла t_s . С другой стороны, время импульса может быть выражено с помощью частоты квадратной волны $f = 1/2t_p$. Ступенька смещается на величину ΔE_s в начале каждого цикла и, таким образом, скорость развертки равна:

$$\frac{\Delta E_s}{2t_p} = f\Delta E_s, \quad (9.2)$$

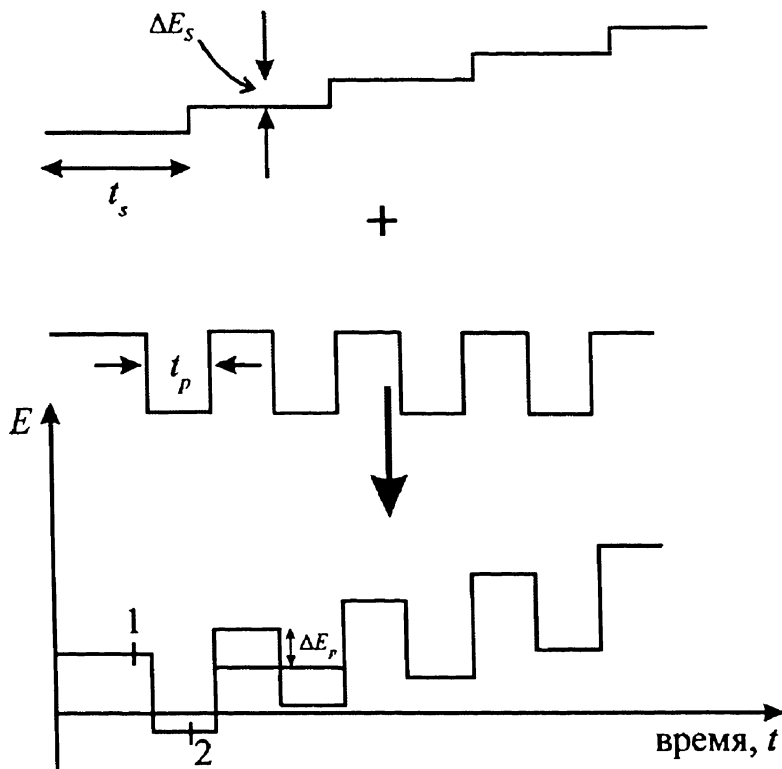


Рис. 9.4. Форма потенциала и схема измерения тока для КВВ. Показано схематически наложение ступеней и квадратной волны

Обычно на практике [4] ΔE_s намного меньше, чем ΔE_p , поэтому последний параметр определяет разрешающую способность. Как и в ДИВ, ток измеряется в двух точках каждого цикла, например, в точках 1 и 2 на рис. 9.4, соответствующих концу прямого и обратного пика соответственно. Основным результатом эксперимента является зависимость разности

$$\Delta I = I_1 - I_2 \quad (9.3)$$

от ступенчатого изменения потенциала.

На самом деле одна развертка потенциала в режиме КВВ генерирует три вольтамперограммы, записывающие ΔI , I_1 , I_2 как функции ступенчатой развертки потенциала, что схематически изображено на рис. 9.5.

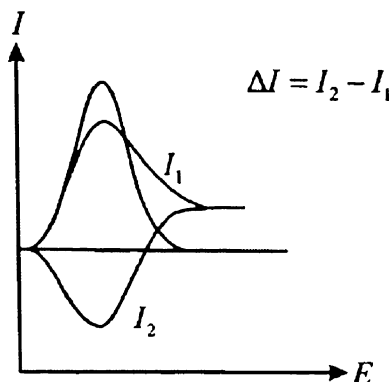


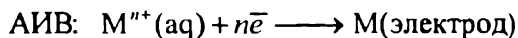
Рис. 9.5. Схематические вольтамперометрические формы сигнала тока, измеренного во время прямого и обратного импульса, и результирующая разность ΔI , построенная в зависимости от ступенчатого изменения потенциала E

Основное преимущество КВВ состоит в существенном уменьшении вклада емкостного тока. Это следует из того, что, вычитая I_1 из I_2 получаем ΔI , а также факта, что в условиях малого изменения потенциала между прямыми и обратными импульсами емкость на границе раздела фаз примерно постоянна. Это обстоятельство позволяет использовать более короткие импульсы и более быструю развертку потенциала, чем обычно возможно в других импульсных методах, таких как ДИВ. В оптимальных условиях может быть получен предел обнаружения порядка 10^{-8} М, что на порядок ниже, чем в методе ДИВ. Неудивительно, что квадратно-волновая развертка потенциала включается в современные распространенные потенциостаты, например Eco-Chimic (Нидерланды). В заключение заметим, что интерпретация в КВВ не всегда очевидна, особенно в случае необратимой электродной кинетики, когда откликом ΔI могут быть два пика, что приводит к ошибочному выводу о присутствии двух химических веществ!

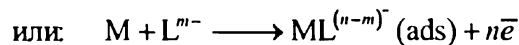
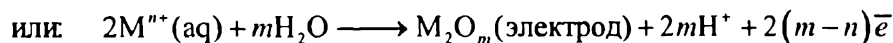
9.4. Инверсионная вольтамперометрия

Инверсионная вольтамперометрия (ИВ) — это высокочувствительный метод для электроаналитического определения широкого ряда металлов и органических веществ, достигающий низких пределов обнаружения порядка 10^{-10} М в особых случаях. Метод делится на три категории: анодную, катодную и адсорбционную инверсионную воль-

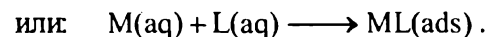
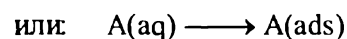
амперометрию (которые соответственно обозначаются АИВ, КИВ, АдИВ или ASV, CSV, AdSV). В каждом случае первая стадия называется стадией предварительного концентрирования (накопления):



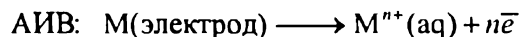
КИВ:



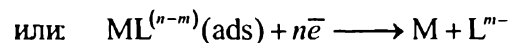
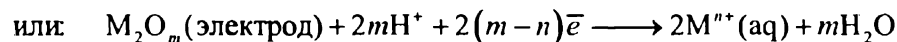
АдИВ:



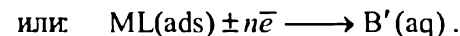
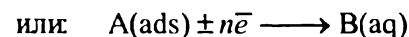
Следующая за соответствующей стадией накопления стадия растворения, в которой потенциал рабочего электрода изменяется таким образом, чтобы накопленное вещество растворилось с электрода:



КИВ:



АдИВ:



В АИВ стадия растворения, вызванная разверткой потенциала рабочего электрода в сторону положительных значений потенциала относительно потенциала осаждения, дает характеристический пик, позволяющий количественно измерить следовые количества определяемого иона. Пример типичного анодного инверсионного пика показан на рис. 9.6 для метода инверсионной анодной вольтамперометрии кадмия на алмазном электроде, модифицированном (допированном) бором. Заметим, что использование КВВ развертки в инверсионной вольтамперометрии позволяет повысить чувствительность (см. предыдущий раздел) и потенциал, при котором появляется инверсионный пик, является характерным для кадмия, другие же металлы растворяются при других потенциалах.

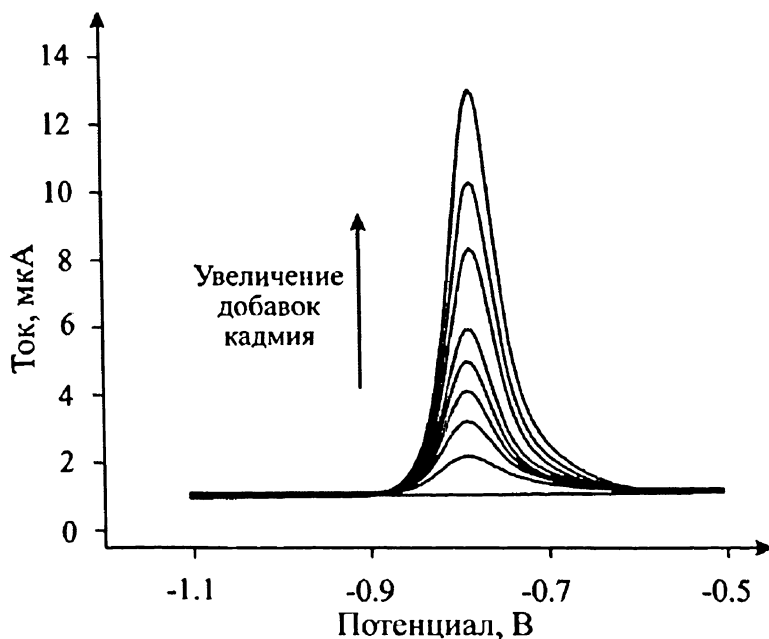


Рис. 9.6. Квадратно-волновая инверсионная вольтамперометрия в присутствии 0.5 М ацетатного буфера при увеличении концентрации кадмия (II). Параметры эксперимента: время накопления 60 с при потенциале -1.8 В отн. нас.КЭ. Развертка потенциала проводится в интервале от -1.1 В до -0.5 В [5]

Как видно из примера, добавление кадмия (II) к 0.5 М ацетатному буферу при периоде накопления в течение 60 с приводит к осаждению металлического кадмия на электроде [5], что показано на рис. 9.7.

Рис. 9.6 показывает хорошо разрешаемые пики анодного растворения кадмия при квадратно-волновой развертке, которые легко позволяют достигнуть предела обнаружения 2.5×10^{-8} М. Важно, что более низкие пределы обнаружения для металлов просто и без труда достигаются при использовании (жидкого) ртутного электрода вместо твердого электрода. Это происходит потому, что металл растворяется в ртути с образованием амальгамы более легко, чем осаждается в виде атомов и растет на электродной поверхности в виде частиц. Кинетический барьер в последнем случае более высок, чем в процессе образования амальгамы. Однако, использование ртути нежелательно из-за законодательных требований по защите окружающей среды.

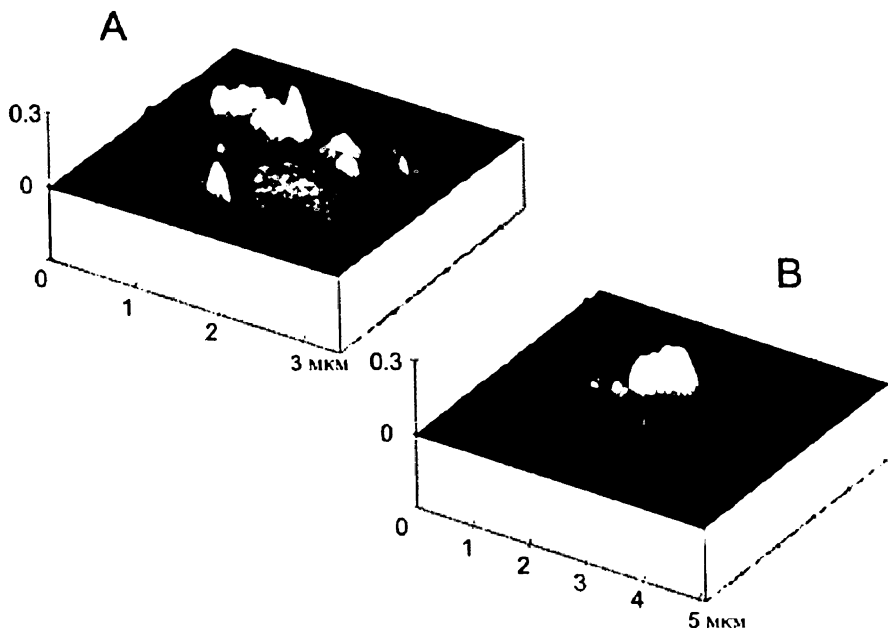


Рис. 9.7. Снимки полученные атомно-силовым микроскопом (AFM) кадмия при его осаждении из раствора, содержащего 2.1 мМ CdNO_3 в 0.5 М ацетатном буфере при времени осаждения 60 с и потенциале -1.8 В. (А) в отсутствие поверхностно-активных веществ, (В) в присутствии 3 мкМ раствора нейтрального ПАВ Triton X-100 [5]

Примеры применения инверсионной вольтамперометрии.

(А) Определение As(III) в питьевой воде с использованием золотого электрода и АИВ:

Электроосаждение: $\text{As(III)(aq)} + 3e^- \longrightarrow \text{As(электрод)}.$

Растворение: $\text{As(электрод)} \longrightarrow \text{As(III)(aq)} + 3e^-.$

В этом случае после стадии преконцентрирования при соответствующем потенциале восстановления на рабочем электроде происходит развертка к положительным потенциалам, и получаемый в результате пик используется для количественного определения следовых количеств As(III).

(В) Анализ свинца в речных отложениях с использованием КИВ на допированном бором алмазном электроде. Свинец осаждается на электроде в виде диоксида свинца PbO_2 :

Осаждение: $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \longrightarrow \text{PbO}_2(\text{электрод}) + 4\text{H}^+ + 2e^-.$

Растворение: $\text{PbO}_2(\text{электрод}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$.

(С) Анализ ТНТ (тринитротолуола) важен для обнаружения взрывчатых веществ и оружия террористов в целях надзора за безопасностью. Его можно определять используя адсорбционную инверсионную вольтамперометрию на стеклоуглеродном электроде, модифицированном многостенными углеродными нанотрубками.

Осаждение: $\text{TNT}(\text{aq}) \longrightarrow \text{TNT}(\text{ads})$.

Растворение: $\text{TNT}(\text{ads}) + n\text{e}^- \longrightarrow \text{восст. форма} - \text{TNT}(\text{aq})$.

A)



B)

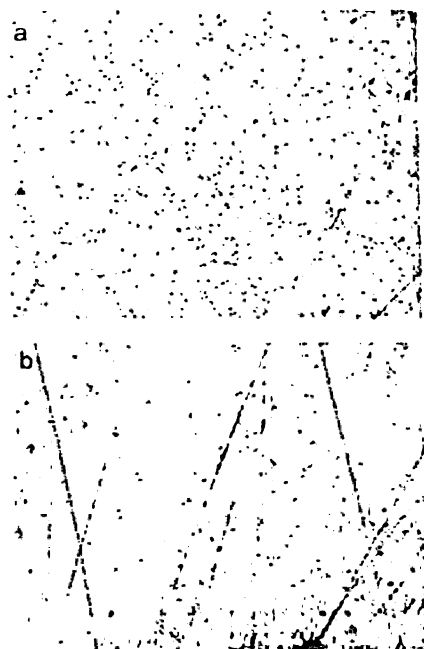


Рис. 9.8. Микроскопические снимки осадка свинца из раствора, содержащего 5мМ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/0.1 \text{ M HNO}_3$ на (А) допированном бором алмазном электроде и (В) стеклоуглеродном электроде, показывающие в каждом случае (а) область наибольшей плотности осаждения и (b) область наименьшей плотности осаждения (см. текст). Условия осаждения: -0.48 В (отн. нас. КЭ) за 60 с. Общая площадь изображения $540 \times 400 \text{ мкм}$ [5]

В то время как привлекательность ртутных электродов для АИВ была указана выше, следует также отметить, что использование твердых электродов в АИВ для количественных определений может иметь некоторые ограничения, о которых должен знать будущий электроаналитик, даже если эти эффекты могут быть учтены на стадии калибровки.

Во-первых, существуют проблемы гомогенности и морфологии электрода, так как осадок металла может быть неравномерно распределен по поверхности рабочего электрода. Рис. 9.8 иллюстрирует это: показаны фотографии, сделанные под микроскопом при осаждении свинца на бором допированном алмазном электроде и на стеклоуглеродном электроде, из которых видно, что плотность осаждения может сильно варьироваться на площади порядка сотен микрон.

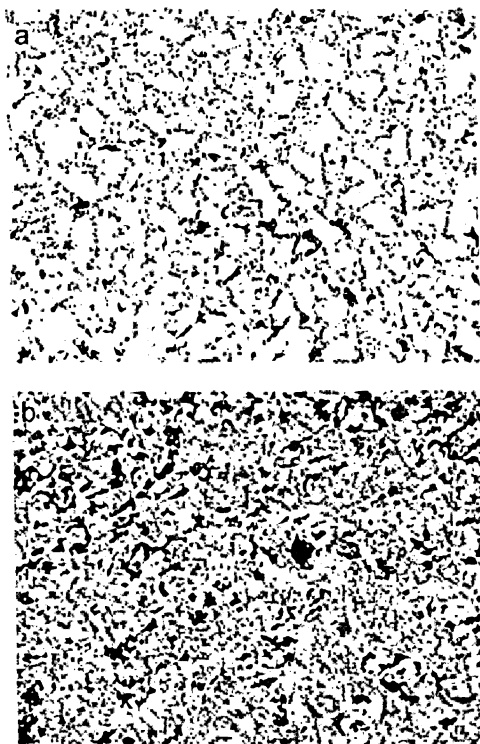


Рис. 9.9. Фотографии под микроскопом (а) серебра, осажденного из раствора, содержащего 5 мМ AgNO_3 /0.1 М HNO_3 при -0.3 В (отн. Ag) за 5 с и (б) свинца, осажденного из раствора 5 мМ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ /0.1 М HNO_3 при -0.6 В за 5 с на допированном бором алмазном электроде. Площадь изображения 540×400 мкм [5]

Аналогично, рисунок 9.9. показывает осаждение серебра и свинца в различных местах на одном и том же допированном бором алмазном электроде. В этом случае также очевидна существенная гетерогенность.

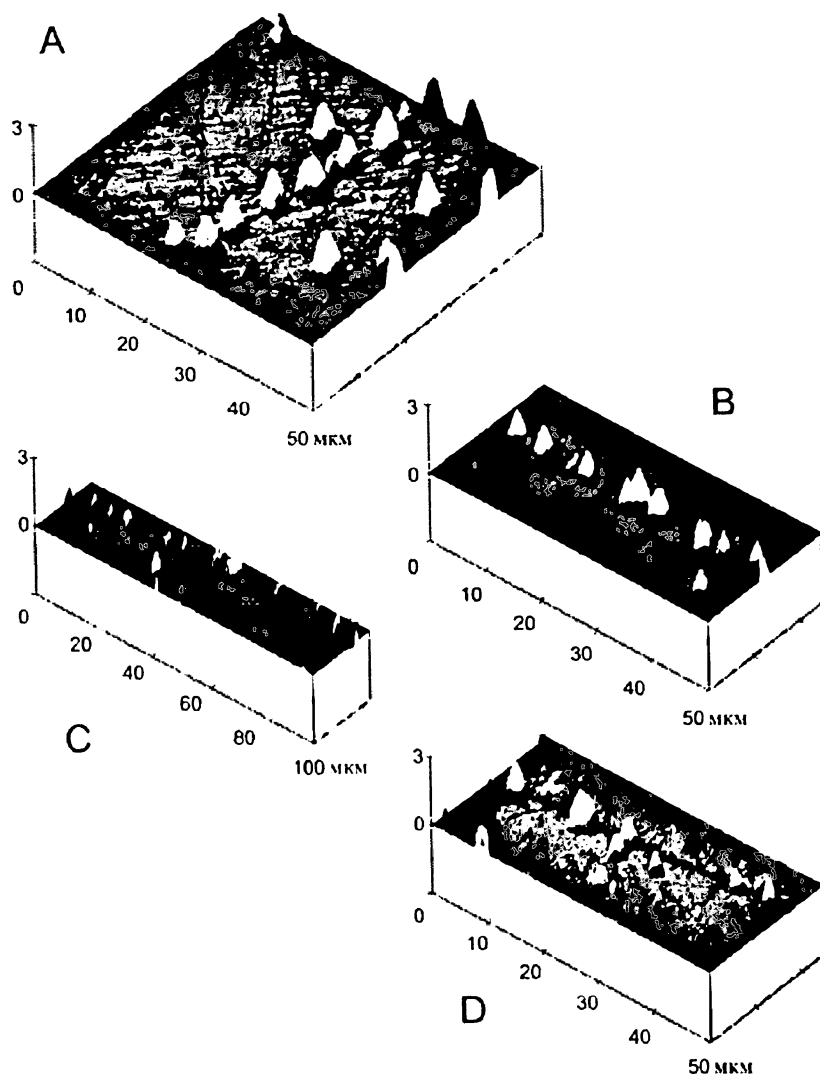


Рис. 9.10. Изображения, полученные на сканирующем атомно-силовом микроскопе, показывающие преимущественное осаждение металла вдоль «царапин» на стеклоуглеродном электроде. (А–С) осаждение из 5 мМ раствора $\text{AgNO}_3/0.1 \text{ М HNO}_3$ при -0.05 В (отн. Ag) за 120 с; (D) 5 мМ раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/0.1 \text{ М HNO}_3$ при -0.5 В (отн. нас. КЭ) за 120 с [5]

Что касается стеклоуглеродного электрода, следует отметить тенденцию образования «царапин» при электронакоплении на вручную отполированных образцах: рис. 9.10 ясно демонстрирует доказательства, полученные методом атомно-силовой микроскопии.

Во-вторых, существует явление «неполного растворения» в АИВ. Проводя эксперимент методом АИВ, необходимо убедиться, что ток растворения прямо пропорционален количеству вещества, накапливаемого на электродной поверхности во время стадии накопления. На самом деле это не всегда так.

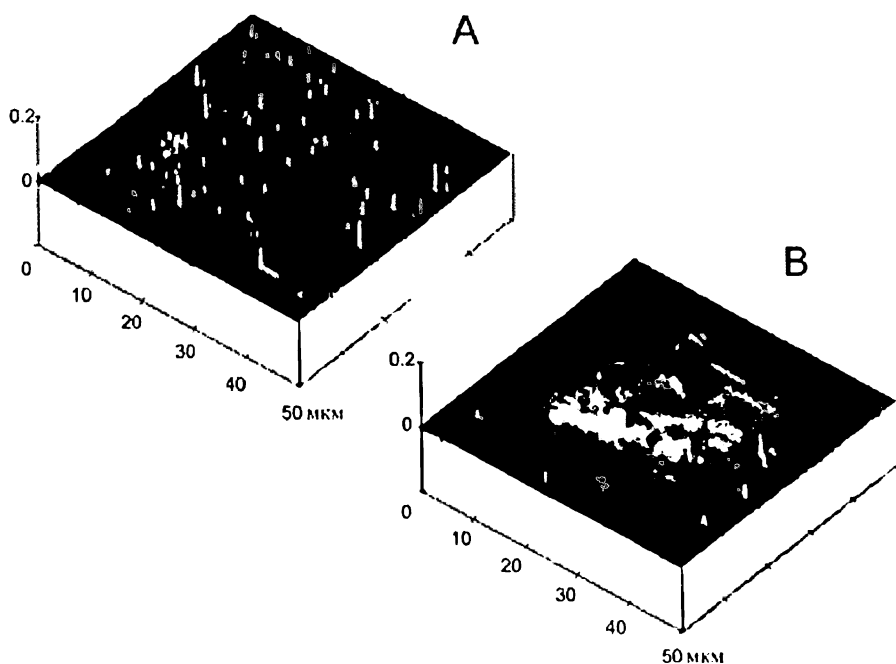


Рис. 9.11. Последовательные АФМ снимки одной области на бором допированном алмазном электроде (А) после осаждения из раствора 50 мкМ $\text{AgNO}_3/0.1 \text{ M HNO}_3$ при потенциале накопления -0.5 В (отн. Ag) за 10 минут; (В) после линейной развертки от -0.15 В до $+0.2 \text{ В}$ при скорости 20 мВ с^{-1} [5]

Неполное растворение особенно заметно при высоких концентрациях. Однако такой эффект может проявляться даже в условиях, близких к применяемым в аналитической практике метода АИВ. К примеру, на рис. 9.11 показаны фотографии бором допированного алмазного электрода, полученные на сканирующем атомно-силовом микроскопе, (а) после 10 минут накопления серебра из 50 мкМ раствора AgNO_3 в

0.1 М растворе HNO_3 , (б) после растворения при подходящем анодном потенциале: примерно 20 % серебра остается на поверхности.

Анодная инверсионная вольтамперометрия свинца низкой концентрации 50 мкМ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ показывает похожий эффект, как это следует из рис. 9.12.

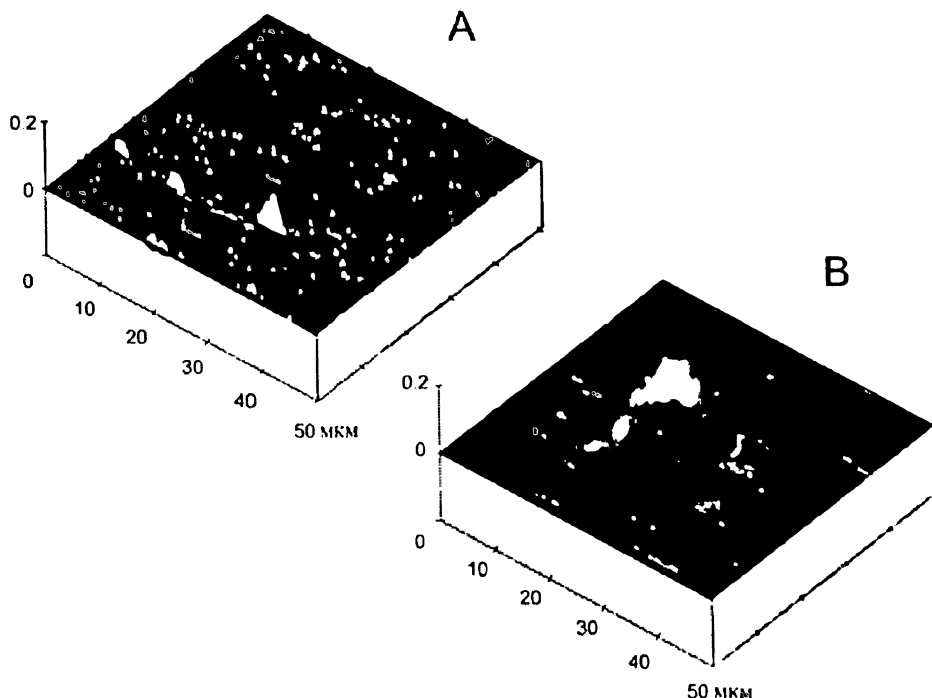


Рис. 9.12. Последовательные AFM снимки одной области на бором допированном алмазном электроде (А) после осаждения из раствора 50 мкМ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/0.1$ М HNO_3 при потенциале накопления -0.8 В (отн. нас. КЭ) за 10 минут; (В) после линейной развертки от 0 В до $+0.4$ В при скорости 20 мВ/с [5]

В-третьих, только в случае равнодоступной электродной поверхности или полностью необратимой электронной кинетики можно принять, что осажденный металл равномерно растворяется с электродной поверхности на стадии анодного растворения, используемой для количественного определения концентрации. Моделирование показывает, что на неравнодоступных электродах, например, канальных электродах и электродах с отражающей стенкой (см. главу 8), а также для электрохимически обратимых и почти обратимых окислительно-

восстановительных пар M^{n+}/M растворение проходит неравномерно по поверхности электрода. Так, растворение начинается со стороны входного потока в случае канального электрода или в центре дискового электрода в случае электрода с отражающей стенкой; осадок на этих частях электрода растворяется раньше и при менее положительных потенциалах, чем на выходной части канального электрода или радиальных оконечностей электрода с отражающей стенкой. Например, в случае электрода с отражающей стенкой [6] при скорости потока и развертки потенциала, близким к используемым в анализе, вещество окисляется сначала из центра электрода и часть его может осаждаться заново на поверхности электрода ближе к краю, где диффузный слой толще. Впоследствии это доосажденное (re-deposited) вещество окислится при более положительных потенциалах.

9.5. Соно-электроанализ

Методы инверсионной вольтамперометрии, как обсуждалось в предыдущем разделе, могут при корректном применении давать хорошую точность и воспроизводимость на дешевом и простом оборудовании по сравнению с другими методами. Тем не менее, несмотря на многочисленные исследования, основанные на модельных системах, возможности применения инверсионной вольтамперометрии еще не раскрыты в полной мере. Ограничения имеют двойную природу. Во-первых, в реальных системах чаще, чем в модельных образцах, присутствует широкий набор веществ, некоторые из которых могут быть поверхностно-активными. К примеру, многие биологические образцы содержат протеины и поверхностно-активные вещества из окружающей среды. Это может приводить к значительному мешающему влиянию и к пассивации электрода. Большинство этих проблем может быть устранено проведением подходящей стадии пробоподготовки, однако это усложнит и удлинит анализ. Во-вторых, как уже упоминалось ранее, инверсионная вольтамперометрия на ртутных электродах позволяла достигнуть наилучшие пределы обнаружения, но законодательство по охране окружающей среды сильно ограничивает использование этого материала. Таблица 9.1 показывает усиление этих запретов, а рис. 9.13 показывает соответствующее сокращение использования ртути в США в 90-х годах.

Таблица 9.1. Гражданское законодательство, постановления и соглашения, относящиеся к ртути, в США

Год	Событие
1971	Ртуть определена как опасный загрязнитель
1972	Акт о пестицидах, фунгицидах и родентицидах запретил многие пестициды, содержащие ртуть. Акт о контроле загрязнения вод легализован Агентством по охране окружающей среды (EPA — Environmental Protection Agency) для регулирования сброса ртути в водоемы
1973	Ртуть определена как токсичный загрязнитель. Введены в действие стандарты для переработки ртутной руды и заводов по производству хлора и щелочей. Запрещен сброс ртути и ртутных соединений в океан
1978	Акт о сохранении и возобновлении ресурсов (RCRA) учреждает правила захоронения ртутных отходов
1992	EPA запрещает захоронение в земле отходов с высоким содержанием ртути заводами по производству хлора и щелочей
1993	EPA отменяет постановления для двух последних ртуть-содержащих фунгицидов по просьбе производителей
1994	Конгресс приостанавливает продажу Национального Защитного Резервного запаса ртути ввиду постановлений EPA и проблем окружающей среды, вызванных этим токсином
1995	Издано новое постановление EPA о городских мусоросжигательных заводах. Новые правила направлены на снижения выбросов ртути из этих предприятий на 90 % по отношению к уровню выброса в 1990 г.
1996	Акт об обороте ртутьсодержащих и перезаряжаемых батарей: запрещена продажа батарей без этикеток о необходимости вторичной переработки и о снятии с производства батарей, содержащих ртуть
1997	EPA вводит новые нормы применения мусоросжигательных печей для медицинских отходов, что должно уменьшить выделение ртути из этих установок на 94 % от уровня 1990 г. к 2002 году, когда планируется закончить переход на новые нормы. Выработана совместная американско-канадская стратегия о

	сокращении токсичного загрязнения Великих Озер. Это соглашение ставит цель значительного уменьшения использования и сброса ртути в бассейне Великих Озер к 2006 г. Институт хлора и производители хлора и щелочей в США добровольно взяли на себя обязательства снизить количество используемой ртути на 50 % к 2005 г. и предоставлять ЕРА ежегодный доклад о результатах
1998	Протокол 1998 года по тяжелым металлам, принятый на Съезде по межгосударственному загрязнению воздуха, в котором участвовали США, Канада и все европейские нации
1999	Созданы новые стандарты ЕРА для сжигания опасных отходов в целях сокращения выделения ртути из этих мусоросжигательных заводов на 50 % по отношению к уровню выбросов в 1990 г.
2000	ЕРА уменьшает минимально допустимый уровень выброса ртути, выше которого необходимо сообщать данные в организацию по учету токсических выбросов. Начат второй этап «Североамериканского регионального плана по ртути» под эгидой «Североамериканского соглашения по кооперации в защиту окружающей среды», включающего США, Канаду и Мексику
2002	Институт хлора докладывает, что заводы по производству хлора и щелочей достигли целевого уровня сокращения на 50 % на три года раньше планируемого срока и заверяет, что продолжит усилия по уменьшению количества применяемой ртути
2003	ЕРА издает финальное правило по ограничению выбросов от ртутных электролизеров на заводах по производству хлора и щелочей в рамках «Акта о чистом воздухе». Это новое правило требует дополнительного уменьшения допустимого предела выброса относительно уже существующих требований
2004	ЕРА разрабатывает стандарты о выбросах для малых источников воздушных токсинов, включая ртуть. Институт хлора сообщает об общем уменьшении использования ртути за восьмилетний период на 76 %
2005	ЕРА запланировало публикацию окончательных правил по регулированию выбросов ртути на теплоэлектростанциях

Изложено в сокращенном виде на основе доклада правительства США «Ртуть в перспективе».

Мы предложили совместное использование ультразвуковой обработки и инверсионной вольтамперометрии для того, чтобы устранить эффект пассивации электрода и сделать возможным применение твердых электродов как альтернативных материалов по отношению к ртути для значительного повышения чувствительности. Как правило, ультразвуковая обработка применяется на стадии накопления, а затем прекращается, когда начинается стадия развертки потенциала для растворения определяемого вещества. Практическая значимость метода может быть показана на примере использования соно-АИВ для определения меди неочищенных промышленных сточных водах, разбавленных кислотой, содержащей 1 М KCl. Это позволяет устранить проблему, связанную с различными содержаниями хлоридов в образцах, которые в противном случае могут влиять на аналитический сигнал вследствие комплексообразования Cu(I) , образующейся как промежуточное соединение.

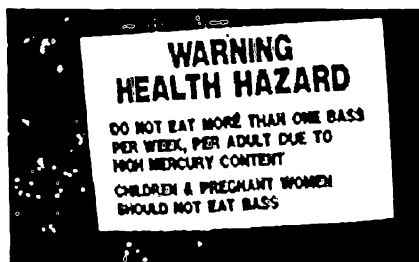
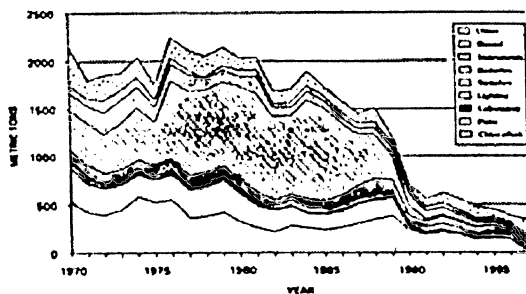


Рис. 9.13. (Слева) Опубликованные данные о потреблении ртути в США в промышленном производстве (1970–1977). (Справа) Объявление о локальном загрязнении ртутью: «Внимание. Опасно для здоровья. Взрослому не есть более одного окуня в неделю из-за высокого содержания ртути. Детям и беременным женщинам есть окуней запрещено». Из доклада правительства США «Ртуть в перспективе»

Таблица 9.2. Сравнение анализа меди в промышленных сточных водах методами ультразвуковой электрохимии с атомно-абсорбционной спектроскопией

	Содержание меди, ppm в пробах	
	1	2
Ультразвуковая анодная инверсионная вольтамперометрия	2.3	8.6
Существующий метод, используемый на месте	3.0	9.0
Независимый анализ (ААС)	2.5	8.1

Рис. 9.14 показывает, что сигнал меди, полученный в АИВ на стеклоуглеродном электроде при обычных условиях без ультразвука дает крошечный, невоспроизводимый пик анодного растворения, в то время как применение ультразвука во время осаждения меди преобразует этот отклик в большой и воспроизводимый пик, идеально подходящий для количественного анализа [7]. В таблице 9.2 показаны результаты анализов двух проб сточных вод, содержащих высокие концентрации разнообразных органических веществ, включая пестициды, гербициды, метанол, ксилол и ацетон. Как видно из данных, достигнута отличная сходимост с независимым анализом, подтверждающим применимость ультразвуковой инверсионной вольтамперометрии в количественном анализе.

Опубликованы подобные результаты, в которых ультразвуковая АИВ использовалась для определения меди в пиве [8]. Использовался стеклоуглеродный электрод (без содержания ртути) без какой-либо пробоподготовки, кроме простого разбавления кислотой. На рис. 9.15 показаны вольтамперограммы, полученные при ультразвуковой квадратно-волновой АИВ. В этом случае также видно, что применение ультразвука на стадии накопления позволяет прекрасно преобразовать незначительный и бесполезный в аналитическом смысле сигнал в основу для количественного анализа. Этот метод был успешно проверен «слепым» анализом независимым методом.

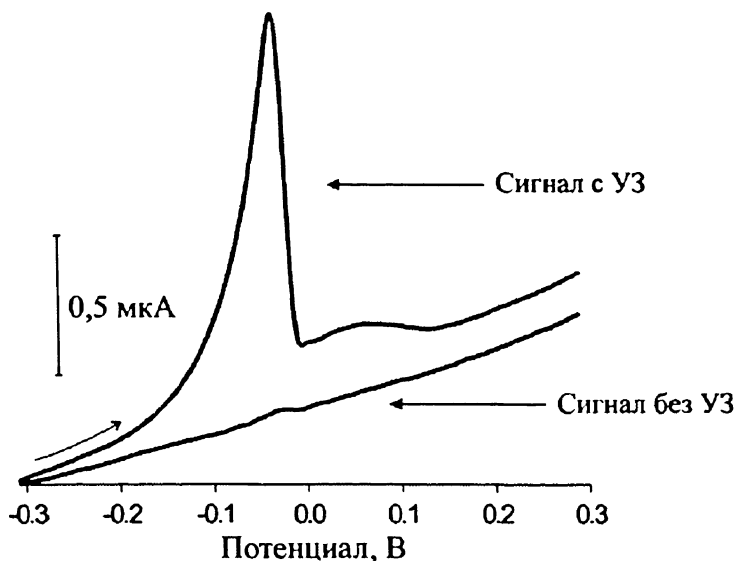


Рис. 9.14. Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала для сравнения отклика, полученного с использованием и без ультразвуковой обработки при анализе меди в неочищенных разбавленных промышленных сточных водах, на стеклоуглеродном электроде при времени накопления 30 с [7]

Из вышеизложенного очевидно, что ультразвуковое облучение на стадии накопления может быть чрезвычайно полезно в АИВ. Почему же это так? Мы увидели в предыдущей главе, что ультразвуковое облучение электрода приводит к сильному конвективному потоку, возникающему вследствие акустического потока. При мощности ультразвукового облучения выше порога возникновения кавитации происходит образование пузырьков на электродной поверхности. Первый эффект приводит к тому, что большее количество вещества выделяется на стадии накопления, что увеличивает чувствительность АИВ. Второй эффект обеспечивает механизм для очистки поверхности электрода *in situ* от возможных пассивирующих веществ, что позволяет осадку металла расти без торможения. Механизмами такой очистки поверхности могут быть микропотоки, как показано на рис. 9.16, и/или вибрация пузырьков, создающая сильный срезающий поток вдоль электродной поверхности, как видно на рис. 9.17.

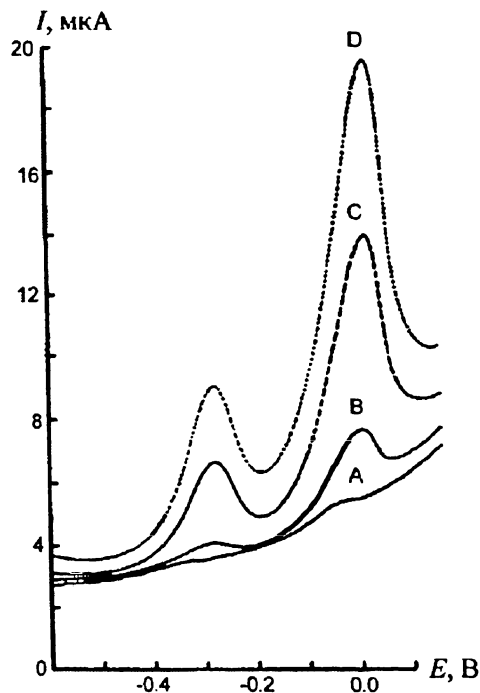


Рис. 9.15. Квадратно-волновая анодная инверсионная вольтамперометрия водного раствора пива при времени накопления 240 с и потенциале -1.5 В: (А) проба и стандартные добавки меди (В) 48 мкг л^{-1} ; (С) 143 мкг л^{-1} ; (D) 191 мкг л^{-1} . Накопление (А) без облучения и (В–D) с использованием ультразвука мощностью 200 Вт см^{-2} при расстоянии ультразвукового излучателя 5 мм от электрода [8]

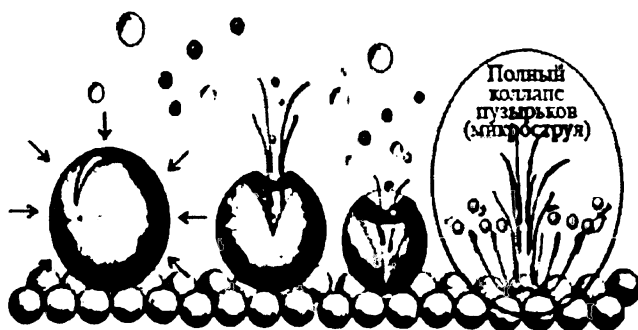


Рис. 9.16. Схематическое изображение коллапса пузырька на электродной поверхности, из-за которого, согласно классическим представлениям, происходит активация *in situ* вследствие микроразбрызгивания [9]

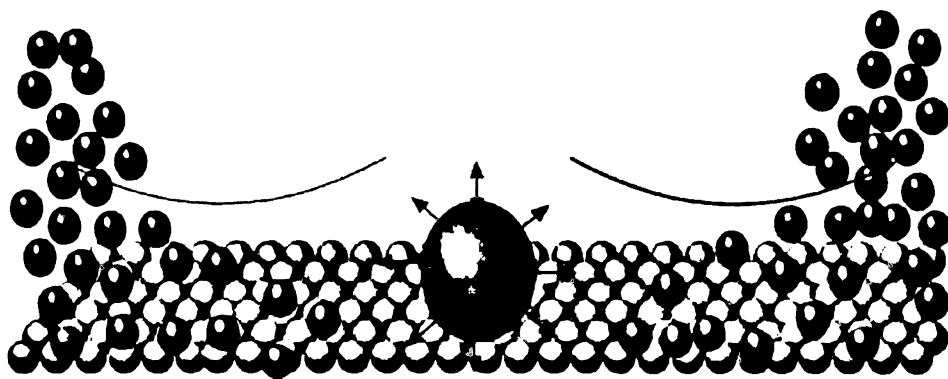


Рис. 9.17. Очистка посредством вибрации пузырьков (20 кГц), создающих мощный срезающий поток вдоль поверхности электрода [10]

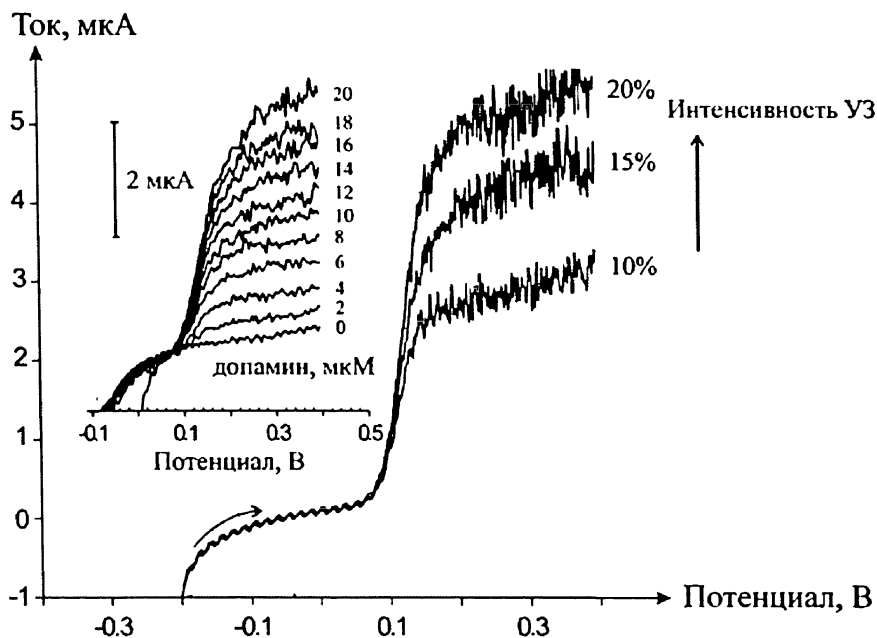


Рис. 9.18. Вольтамперограммы при использовании ультразвука с линейной разверткой потенциала для окисления допамина (для аликвоты 2 мкМ) на графитовом электроде. Скорость развертки 50 мВ/с [12]

Возможности ультразвукового облучения для активации (очистки) рабочих электродов *in situ* можно проиллюстрировать с помощью эксперимента [11, 12], в котором яйцо (!) гомогенизировано с помощью ультразвука после смешивания с равным объемом водного электролита. В присутствии ультразвукового облучения может быть

успешно осуществлена прямая вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала при условии, что ультразвуковое облучение продолжается в течение всей развертки. Рис. 9.18 показывает результаты вольтамперометрического анализа допамина на стеклоглеродном электроде в среде яйцо/электролит; при этом методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала могут быть определены концентрации ниже 20 мкМ.

Излишне говорить, что традиционная («тихая», silent) вольтамперометрия «ультразвуковой яичницы-болтуньи» бессмысленна без применения ультразвука на стадии развертки. Этот прием был использован для количественного определения нитритов в яйце: молекула 1,3,5-тригидроксibenзола, добавленная к смеси, обработанной ультразвуком, в присутствии кислоты реагирует с нитритом с образованием нитрозо-соединения, которое электроактивно и позволяет определить содержание нитритов в яйце (рис. 9.19)

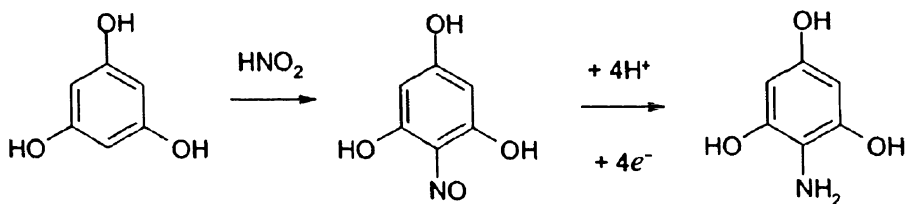
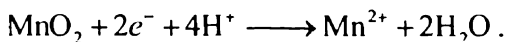


Рис. 9.19. Электрохимическая схема для определения нитрита

Наконец, использование новых твердых электродов в ультразвуковой ИВ хорошо иллюстрируется определением марганца(II) методом КИВ на допированном бором алмазном электроде. Широкая область рабочих потенциалов в водных растворах на этом электроде позволяет проводить накопление металла в виде MnO_2 . Таким образом, была доказана возможность определения марганца(II) с пределом обнаружения 10^{-11} М методом КИВ с ультразвуковым облучением. Стадия растворения описывается уравнением:



Этот метод был использован для анализа объектов окружающей среды [13].

Литература

- [1] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, Wiley-VCH, 2nd ed., 2000.
- [2] K.H. Brainina, E. Neyman, *Electrochemical Stripping Methods*, Wiley, 1993.
- [3] G.C. Barker, I.L. Jenkins, *Analyst* **77** (1952) 685
- [4] J.L. Hardcastle, DPhil.Thesis, University of Oxford, 2002.
- [5] M.E. Hyde, C.E. Banks, R.G. Compton, *Electroanalysis* **16** (2004) 345.
- [6] J.C. Ball, R.G. Compton, C.M.A. Brett, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 162
- [7] J. Davis, M.F. Cardosi, I. Brown, M.J. Hertheridge, R.G. Compton *Anal. Letters* **34** (2001) 2375.
- [8] C. Agra-Gutierrez, J.L. Hardcastle, J.C. Ball, R.G. Compton *Analyst* **124** (1999) 1053.
- [9] Reproduced with permission from J. Davis, Nottingham Trent University.
- [10] C.E. Banks, R.G. Compton, *Analyst* **129** (2004) 678.
- [11] J. Davis, R.G. Compton, *Anal. Chim. Acta.* **404** (2000) 241.
- [12] E.L. Beckett, N.S. Lawrence, Y.C. Tsai, J. Davis, R.G. Compton, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **26** (2001) 995.
- [13] A. Goodwin, A.L. Lawrence, C.E. Banks, F. Wantz, D. Omanovic, S. Komorsky-Lovric, R.G. Compton, *Anal. Chim. Acta* **533** (2005) 141.

ГЛАВА 10. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ В РАСТВОРАХ С НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ФОНОВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА: МИГРАЦИЯ И ДРУГИЕ ЭФФЕКТЫ

Ранее мы рассматривали массоперенос в растворах в результате или диффузии (глава 3), или/и конвекции (глава 8). В этой главе мы рассмотрим движение ионов под действием неоднородного электрического поля ϕ . Это происходит, когда в электрическом поле присутствует градиент электрического потенциала, где

$$\text{электрическое поле} = -\nabla\phi, \quad (10.1)$$

или в одном направлении, x

$$\text{электрическое поле} = -\frac{\partial\phi}{\partial x}. \quad (10.2)$$

Существование полей вызывает движение ионов в направлении поля или против него в зависимости от заряда иона.

10.1. Потенциалы и поля в вольтамперометрии с высокой концентрацией электролита

В разделе 2.5 мы отмечали, что вольтамперометрия обычно проводится в присутствии большой концентрации так называемого фонового электролита, значительно превышающей изучаемые электроактивные вещества. Так, например, в типичном неводном растворителе, таком как ацетонитрил, ВА изучает концентраций вещества порядка миллимолярного уровня, а фоновой электролит, например тетрафтороборат тетра-*n*-бутиламмония, должен присутствовать по крайней мере в концентрации 0.1 М, выше на 2 порядка. При этих условиях ионы фонового электролита притягиваются или отталкиваются от рабочего электрода в соответствии с их зарядом и электрический потенциал падает от величины, характеризующей металлический электрод ϕ_m до величины ϕ_s в объеме раствора на очень малом расстоянии, не более 10 — 20 Å. В результате возникает очень большое падение потенциала в очень узком интервале от поверхности, но далее, где потенциал имеет

постоянную величину ϕ_s , электрическое поле равно нулю. Рис. 10.1 показывает эту ситуацию. Заметим, что градиент поля в этом интервале может достигать огромной величины — порядка 10^{-8} – 10^{-9} В м $^{-1}$.

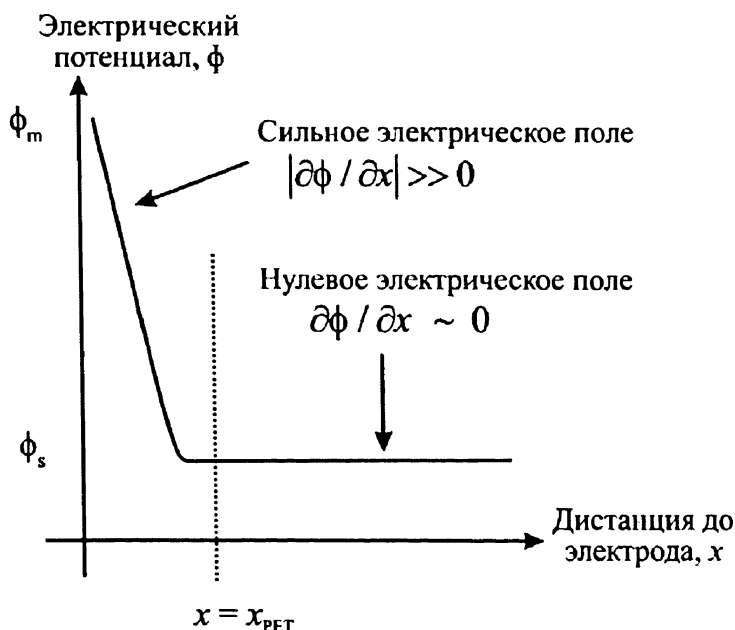
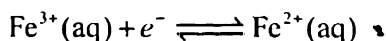


Рис. 10.1. Распределение потенциала для вольтамперометрии «с фоном», где расстояние для перехода электрона $x_{\text{PET}} \approx 10$ – 20 Å

При условиях, указанных на рис. 10.1, молекула, которая подвергается электролизу на электроде, ($x = 0$) может диффундировать до расстояния $x = x_{\text{PET}}$, не испытывая влияния электрического поля. Соответственно, единственным способом передвижения из объема раствора, ($x \approx \infty$) к $x = x_{\text{PET}}$ является диффузия. Если предположить, что x_{PET} соответствует плоскости электронного переноса (РЕТ), т.е. положению, достаточного близкому к электроду, чтобы произошел перенос электрона к электроду или от него посредством квантовомеханического туннелирования, то этот электронный перенос должен осуществляться под влиянием полного падения потенциала ($\phi_m - \phi_s$) на расстоянии x_{PET} .

Заметим, что так как туннелирование эффективно только на очень коротком расстоянии от электрода $x_{\text{PET}} \approx 10$ – 20 Å (см. главу 2), то если используют низкие концентрации фона, меньшие количества ионов в

этом растворе притягиваются или отталкиваются от электродной поверхности. В результате потенциал изменится на границе электрод–раствор от ϕ_m до ϕ_s на гораздо большем расстоянии, чем в случае полностью проводящего электролита, как показано на рис. 10.2. Последствия этого двояки. Во-первых, на расстоянии, достаточном для эффективного туннелирования электрона, $x \leq x_{\text{РЕТ}}$, только часть максимально возможного падения потенциала, $\phi_m - \phi_s$, будет влиять на скорость электродной реакции. Во-вторых, когда электроактивные частицы будут переноситься из объема раствора к месту электронного переноса, они встретят некоторое электрическое поле, и поэтому если частицы несут электрический заряд, они будут притягиваться или отталкиваться от электрода силой электрического поля, которое они испытают. Для начинающих электрохимиков может показаться парадоксальным, что только в разбавленном электролите подвергающиеся электролизу частицы будут испытывать действие заряда электрода; при обычных условиях концентрированного электролита частицы, подвергающиеся электролизу, будут диффундировать к границе $x_{\text{РЕТ}}$ и подвергаться электронному переносу без какого-нибудь притяжения или отталкивания от электрода. И именно по этой причине, скажем, положительно заряженные частицы подвергаются окислению или восстановлению на электроде при абсолютном положительном заряде (потенциале), если это термодинамически возможно. Так, реакция



протекает при положительных потенциалах. Стандартный электродный потенциал пары в водном растворе $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.77$ В. Вольтамперограмма для восстановления Fe^{3+} показана на рис. 10.3. Заметим, что шкала потенциалов показана относительно насыщенного каломельного электрода (нас. к э.) (Saturated Calomel Electrode, SCE). Последний имеет потенциал 0.242 В по водородной шкале¹.

¹ Стандартный электродный потенциал, конечно, измеряется *относительно* стандартного водородного электрода. *Абсолютные* потенциалы не могут быть измерены (см. главу 1), они могут быть оценены в термодинамическом цикле. Трасатти от имени IUPAC рекомендует величину 4.44 ± 0.02 В для абсолютного потенциала стандартного водородного электрода при 298 К.

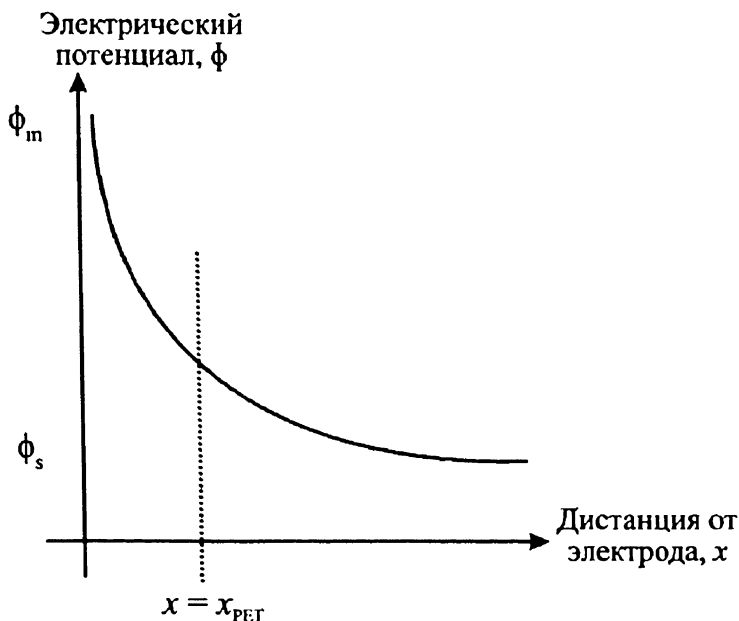


Рис. 10.2. Распределение потенциала у электрода для более разбавленного электролита

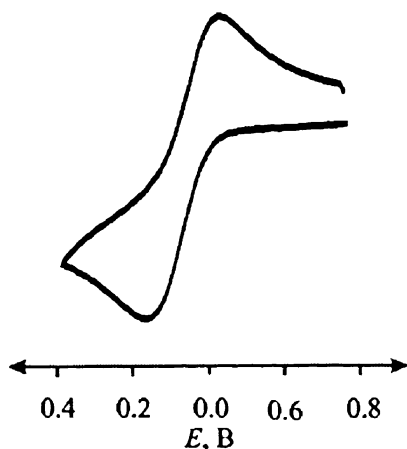


Рис. 10.3. Циклическая вольтамперограмма для восстановления 10^{-3} М Fe(III) в 1.0 М H_2SO_4 на платиновом электроде

В следующем разделе мы обратимся сначала к распределению ионов вокруг электрода и затем к переносу (заряда) ионов в растворе под влиянием электрического поля.

10.2. Распределение ионов вокруг заряженного электрода

Если мы приложим потенциал к электроду, погруженному в раствор, содержащий ионы, которые не подвергаются электролизу, то ионы будут отталкиваться или притягиваться к электроду, в зависимости от их заряда. Рис. 10.4 показывает, что приложение отрицательного потенциала к электроду вызовет притяжение катионов и отталкивание анионов от границы раздела, так что вблизи поверхности будет избыток первых по сравнению со вторыми.

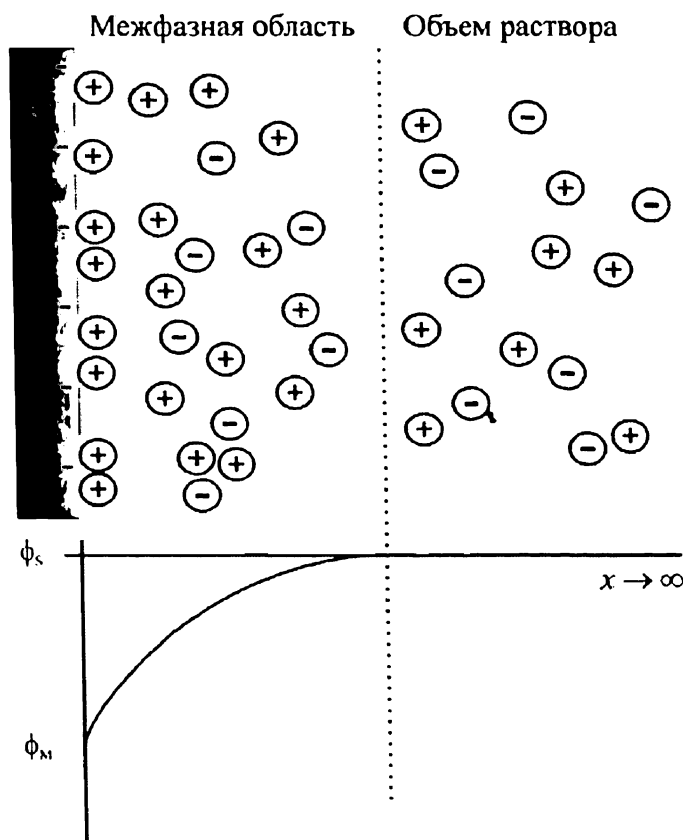


Рис. 10.4. Распределение ионов у отрицательно заряженного электрода

Электрический потенциал, определяемый как работа при гипотетическом перенесении единицы положительного заряда из бесконечно-

сти в данную точку пространства, как видно из рис. 10.4, будет плавно меняться от ϕ_m в объеме раствора до ϕ_s на электроде, где $\phi_m < \phi_s$, что соответствует отрицательному заряду электрода. Рис. 10.5 показывает соответствующую картину, когда положительный потенциал приложен к электроду, что вызовет притяжение анионов и отталкивание катионов. В этом случае раствор вблизи электрода несет избыточный отрицательный заряд.

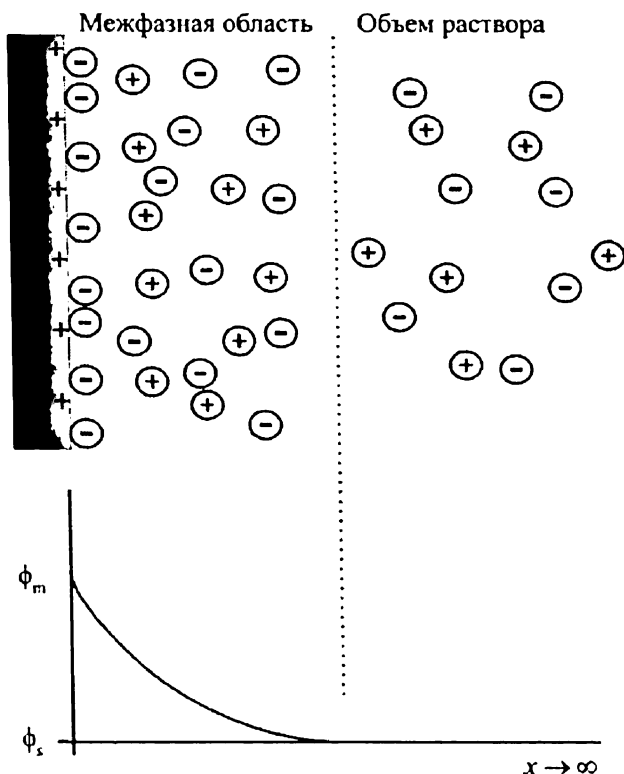


Рис. 10.5. Распределение ионов у положительно заряженного электрода

В общем, плотность заряда (заряд на единицу объема) в растворе $\rho(x)$ может быть определена выражением

$$\rho(x) = \sum_i Z_i F c_i(x), \quad (10.3)$$

где знак суммы распространяется на все ионы в растворе, а $Z_i F$ (кулон на моль) — это заряд одного моля ионов i концентрации c_i (моль на единицу объема). Рис. 10.6 показывает, как плотность $\rho(x)$ меняется с расстоянием x от плоскости электрода в каждом случае, описанном для

рис. 10.4 и 10.5. Заметим, что общий избыток заряда вблизи электрода будет уравновешен равным зарядом противоположного знака на поверхности электрода.

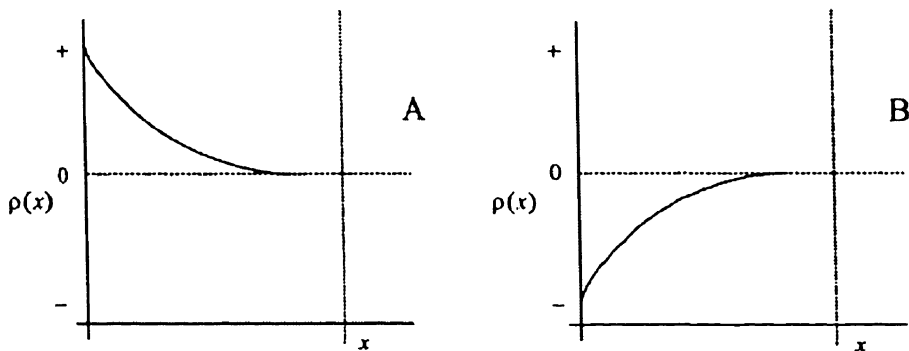


Рис. 10.6. Распределение плотности заряда в растворе вблизи электрода, соответствующее распределениям потенциала и концентрации ионов, показанным на рис. 10.4(А) и 10.5(В). Заметим, что электрод ($x < 0$) будет нести равный заряд и противоположный по знаку общему избытку зарядов в растворе. Этот заряд будет находиться на поверхности электрода или очень близко от нее

Распределение ионов, показанное на рис. 10.4 и 10.5, конечно не статично; наоборот, ионы будут перемещаться в растворе, так как обычно (см. ниже), по крайней мере вдалеке от электрода, можно принять, что приложенный потенциал значительно меньше по сравнению с энергией теплового движения иона. Следовательно, схемы распределения ионов на рис. 10.4 и 10.5 представляют средние во времени картины. Предполагая, что среднее во времени распределение подчиняется закону распределения Больцмана, мы можем написать:

$$c_i(x) = c_i(x \rightarrow \infty) \exp[-Z_i F(\phi_x - \phi_s) / RT], \quad (10.4)$$

где $c_i(x \rightarrow \infty)$ и ϕ_s — это концентрации i -го иона и потенциал в объеме раствора соответственно. Откуда следует, что

$$\rho(x) = \sum_i Z_i F c_i(x \rightarrow \infty) \exp[-Z_i F(\phi_x - \phi_s) / RT]. \quad (10.5)$$

Физически связь плотности заряда и потенциала подчиняется уравнению Пуассона

$$\frac{\partial^2 \phi_r}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r}, \quad (10.6)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума (8.854×10^{-12} Кл² Дж⁻¹ м⁻¹) и ϵ_r — диэлектрическая постоянная (относительная проницаемость, см. раздел 2.15). Подстановка уравнения (10.5) в (10.6) дает

$$\frac{\partial^2 \phi_r}{\partial x^2} = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i Z_i F c_i(x \rightarrow \infty) \exp[-Z_i F(\phi_x - \phi_s) / RT]. \quad (10.7)$$

Упростим задачу без потери физического смысла, положив электролит состава 1:1, $M^{Z+} X^{Z-}$. Уравнение 10.7 перейдет в безразмерную форму:

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial \chi^2} = \sinh(\Theta), \quad (10.8)$$

где

$$\Theta = \frac{ZF}{RT}(\phi_x - \phi_s) \quad (10.9)$$

$$\chi = \frac{x}{\kappa^{-1}}$$

$$\sinh \Theta = \frac{1}{2}[\exp(\Theta) - \exp(-\Theta)] \quad (10.10)$$

и параметр

$$\kappa^{-1} = \frac{1}{ZF} \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r RT}{2c(x \rightarrow \infty)} \right)^{1/2} \quad (10.11)$$

известен как дебаевская длина и

$$c(x \rightarrow \infty) = c_M(x \rightarrow \infty) = c_X(x \rightarrow \infty). \quad (10.12)$$

Для воды при 25 °C,

$$\kappa \approx 10^{-8} [c(x \rightarrow \infty)]^{1/2}, \quad (10.13)$$

если c измерено в моль м⁻³ (или 10⁻³ моль л⁻¹). Поэтому когда c изменяется от 1 мМ до 1 М, κ меняется от 100 Å до ≈ 3 Å.

Решение уравнения (10.8) дает:

$$\tanh(\Theta) = \tanh(\Theta_0) \exp(-\chi), \quad (10.14)$$

где

$$\tanh \Theta = \frac{\sinh \Theta}{\cosh \Theta} = \frac{\exp(\Theta) - \exp(-\Theta)}{\exp(\Theta) + \exp(-\Theta)}$$

и

$$\Theta_0 = \frac{ZF}{RT}(\phi_m - \phi_s). \quad (10.15)$$

Переписывая уравнение (10.14) в безразмерной форме и полагая, что $F(\phi_m - \phi_s)$ не слишком велика по сравнению с RT , мы получим приближенное соотношение

$$\phi = (\phi_m - \phi_s) \exp(-\kappa x), \quad (10.16)$$

которое показывает, что потенциал падает от ϕ_m до ϕ_s когда κ увеличивается от нуля за расстояние порядка κ^{-1} , как видно из рис. 10.7. Рисунок показывает, как меняется ϕ с расстоянием x для трех различных концентраций электролита, предполагая водный раствор.

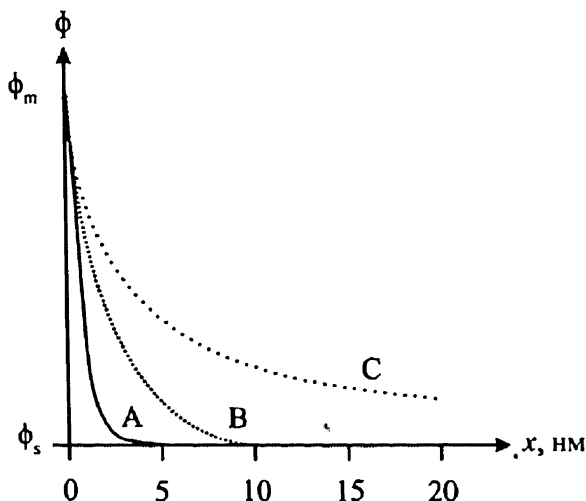


Рис.10.7. Изменение потенциала с расстоянием от электрода для трех различных концентраций для случая водного раствора электролита (А) 0.1 М; (В) 0.01 М и (С) 0.001 М. $\phi_m - \phi_s = 100$ мВ

Приближенно экспоненциальная природа спада потенциала очевидна. Рис. 10.8 показывает распределение катионов и анионов для случая, когда объемная концентрация электролита равна 10^{-2} М.

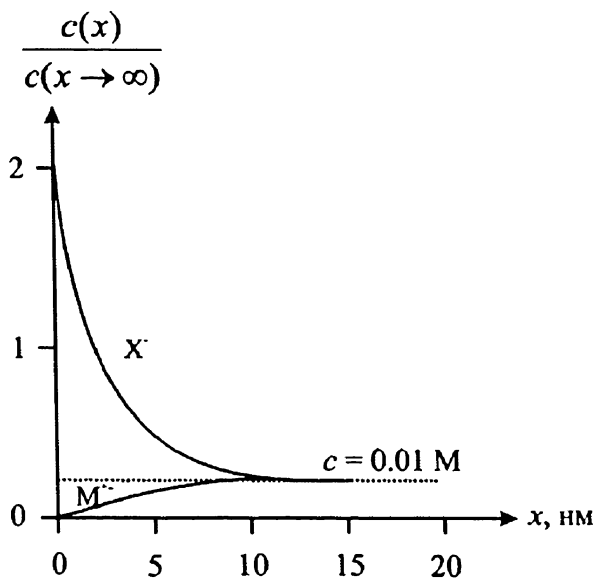


Рис. 10.8. Концентрационный профиль для катиона M^+ и аниона X^- при объемной концентрации электролита 10^{-2} M и $\phi_m - \phi_s = 100 \text{ мВ}$ в водном растворе

Рассмотренная выше теория базируется на независимых работах Гуи [2,3] и Чапмена [4]. Она позволяет объяснить, почему при добавлении фонового электролита в изучаемый раствор интерпретация вольтамперометрических результатов значительно облегчается. Во-первых, при большой концентрации электролита ($>0.1 \text{ M}$) падение потенциала между электродом и объемом раствора, $\phi_m - \phi_s$, происходит на расстоянии всего лишь нескольких \AA , так что эта полная термодинамическая движущая сила способна давать движущую силу электродной реакции для частиц, расположенных на этом расстоянии от электрода. Как известно, туннелирование электрона к электроду или от него эффективно только на расстоянии нескольких Ангстрем. Наоборот, если присутствует очень разбавленный электролит, полное падение между $\phi_m - \phi_s$ происходит на большем расстоянии, так что когда частицы подходят на расстояние к электроду, достаточное для эффекта туннелирования и протекания электродного процесса, только часть разницы $\phi_m - \phi_s$ способна «двигать» реакцию.

Во-вторых, в концентрированном электролите частицы, подвергающиеся электролизу, переносятся к месту переноса электрона только путем диффузии. Это происходит потому, что электрическое поле на расстоянии, большем, чем необходимо для туннелирования, равно

нулю, так что движения частицы, даже если она заряжена, под действием поля не происходит.

Мы рассмотрим каждый из этих эффектов более детально в следующих частях этой главы. Сначала мы изучим более детально структуру межфазной границы между электродом и раствором.

10.3. Граница электрод-раствор: развитие теории Гуи — Чапмена

Картина межфазной границы, представленная на рис. 10.4 и 10.5 не полна. Теория Гуи — Чапмена предполагает, что электрод просто притягивает или отталкивает ионы из раствора, так что или катионы, или анионы накапливаются, а ионы противоположного знака будут уходить из приэлектродного пространства при всех потенциалах, когда электрод несет заряд. Потенциал электрода, при котором его заряд равен нулю, называется «потенциалом нулевого заряда». В действительности теория нуждается в модификации. Во-первых, нужно понимать, что притянутые ионы имеют определенный размер, который зависит от уровня их сольватации. Во-вторых, во многих случаях ионы могут «специфически» взаимодействовать с электродом посредством химических связей обычно после частичной или полной десольватации. Заметим, что анионы склонны легко терять гидратную оболочку, так как они слабее, чем катионы, взаимодействуют с молекулами воды. В-третьих, электрическое поле межфазной границы может вызывать значительную ориентацию сольватирующих молекул, которые имеют дипольный момент, так что вместо относительно свободного вращения они будут ориентированы относительно поверхности. Рис. 10.9 показывает различные возможные случаи. На рис. 10.9 (А) анионы приближены к электроду так близко, насколько им позволяет (только) электростатическое притяжение и сольватная оболочка. Эту плоскость наибольшего приближения называют «внешней плоскостью Гельмгольца» ('Outer Helmholtz Plane', ОНП). За этой плоскостью располагается «диффузный слой», описываемый теорией Гуи — Чапмена. На рис. 10.9 (В) представлен случай специфической адсорбции; некоторые анионы десольватированы и химически связаны прямо с электродной поверхностью. Плоскость ближайшего приближения этих десольватированных анионов называют «внутренней плоскостью Гельмгольца» ('Inner Helmholtz Plane', ИНП). Дальше от электрода располагаются ОНП и диффузный слой.

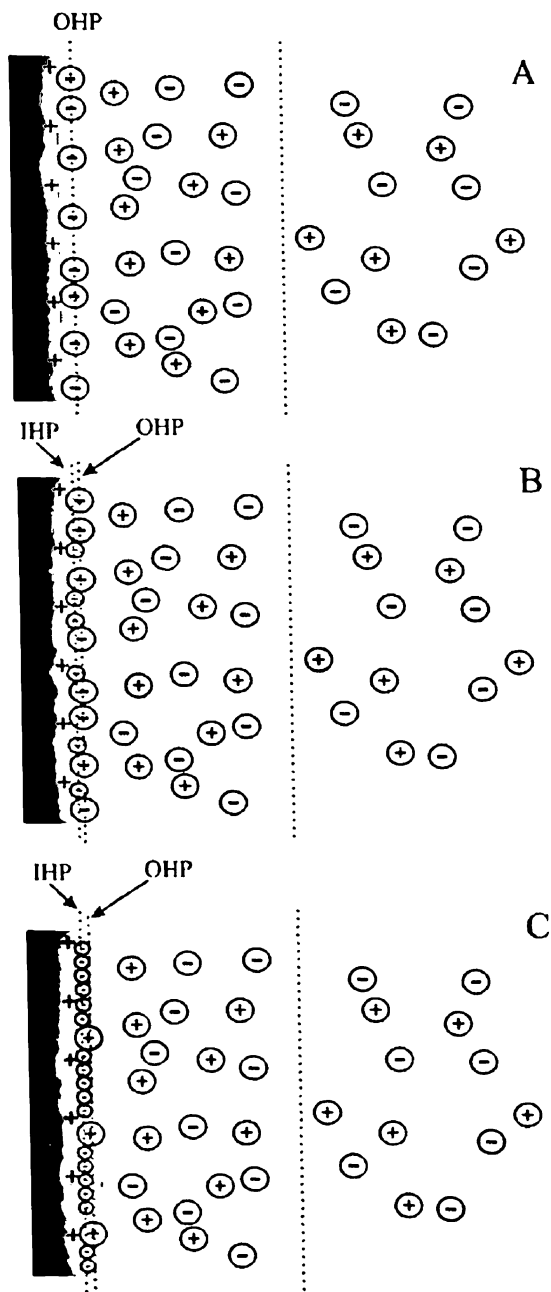


Рис. 10.9. Три различных типа поведения межфазной границы электрод-раствор: (А) неспецифическая адсорбция, (В) слабая специфическая адсорбция; (С) сильная специфическая адсорбция. Молекулы растворителя не показаны

Рис. 10.9 (С) относится к случаю сильной специфической адсорбции; снова отметим плоскости ИНР и ОНР. В последнем случае иногда возможно, что на электроде может адсорбироваться больше анионов, чем требуется для баланса зарядов на нем, так что ионы в слое ОНР и в диффузном слое будут нести тот же знак заряда, что и на электроде. Происходит так называемая «перезарядка» поверхности! По всей видимости, именно такой эффект наблюдается для ртутных электродов в таких электролитах, как KCl или KBr. Действительно, бромид ионы так сильно взаимодействуют с ртутью, что они специфически адсорбируются даже при потенциалах, где электрод заряжен отрицательно!

Следует подчеркнуть, что схема на рис. 10.9 не изображает сольватированные молекулы ни в объеме, ни в межфазной границе. Молекулы воды могут быть ориентированы в зависимости от электродного потенциала, как показано на рис. 10.10 (а). Рис. 10.10 (b) показывает общую и более сложную картину межфазной границы. Видны различные типы частиц на границе металл–водный раствор электролита, включая молекулы воды в различной ориентации в первом и втором слое растворителя.

Наконец, заметим, что за исключением жидких электродов (ртуть или другие расплавленные металлы), маловероятно, что поверхность металла будет атомарно плоской, скорее это будет шероховатая поверхность. Более того, в случае поликристаллических металлов гетерогенность может появиться и в результате того, что различные кристаллические плоскости выходят на поверхность в различных ее частях.

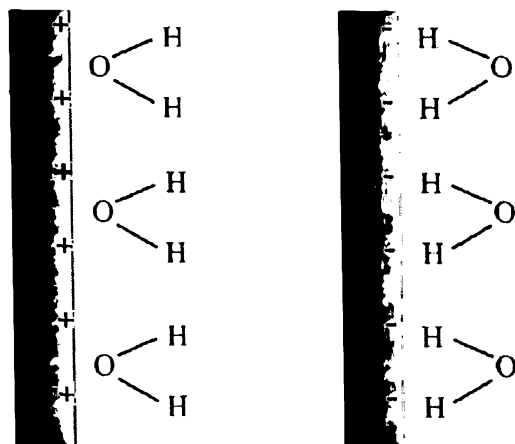


Рис. 10.10(а). Ориентация слоя воды вблизи электрода в зависимости от заряда электрода

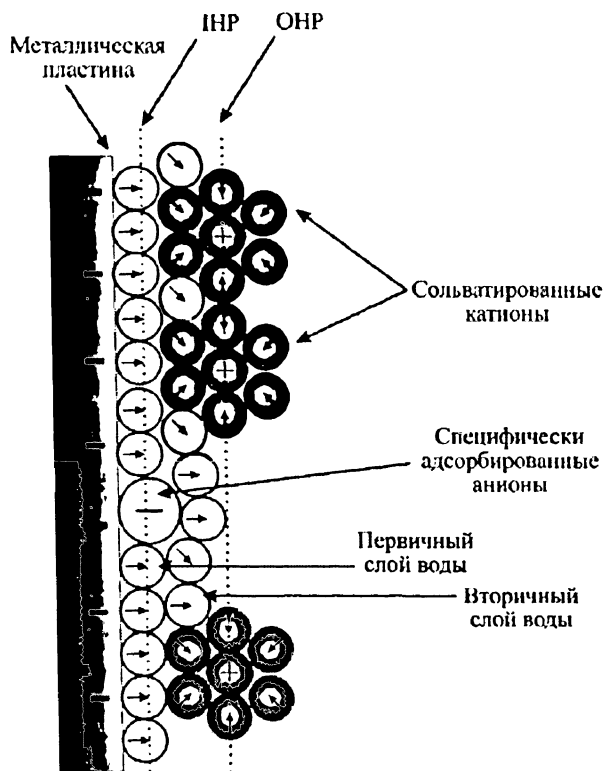


Рис. 10.10(b). Возможная структура границы металл — электролит (водный раствор)

10.4. Влияние двойного слоя на электродную кинетику. Эффекты Фрумкина

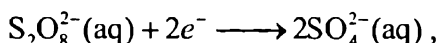
В разделе 10.2 мы видели, что если раствор электролита достаточно разбавлен, то на вольтамперограмме будут видны эффекты двойного слоя. Рассмотрим необратимую реакцию, $A + e^- \longrightarrow B$ и, используя обозначения из раздела 2.3, вспомним, что в растворе концентрированного электролита

$$j \propto [A]_0 \exp\left(-\frac{\alpha F}{RT}(\phi_m - \phi_s)\right). \quad (10.17)$$

Когда раствор электролита разбавлен, можно ожидать два эффекта, влияющих на электродную кинетику. Во-первых, движущая сила потенциала для частицы A на расстоянии, сравнимом с тем, где может

переноситься электрон, гораздо меньше, чем полное падение $\phi_m - \phi_s$ в концентрированном растворе электролита, как обсуждено в разделе 10.2. Во-вторых, в случае если А заряжена (то есть А — не электрически нейтральная молекула), концентрация $[A]_0$ будет отличаться для случая разбавленного электролита, так как А будет притягиваться или отталкиваться электродом. Это происходит из-за того, что концентрация электролита недостаточна, чтобы полностью «экранировать» заряд электрода от приближающихся молекул А. Эти эффекты составляют так называемую «поправку Фрумкина» на кинетику электродного процесса. Если адсорбционное поведение электрода известно, то можно сделать попытку количественно оценить это на основании двух физических явлений. Олбери [5] приводит расчеты, позволяющие оценить этот эффект.

Можно проиллюстрировать две поправки на примере реакции восстановления



которая была детально изучена Фрумкиным и др. [6,7]. Рис. 10.11(А) показывает восстановление 10^{-3} М персульфата в присутствии различных концентраций K_2SO_4 на ртутном амальгамном вращающемся дисковом электроде.

Можно видеть, что для концентрированного раствора электролита, 1 М K_2SO_4 , стационарный предельный ток устанавливается при сравнительно отрицательном потенциале, где происходит восстановление персульфата. Однако когда концентрация электролита постепенно уменьшается, форма волны все более и более искажается. Заметим, что нарушение формы происходит при потенциалах отрицательнее потенциала нулевого заряда (ПНЗ). Рис. 10.11(В) показывает те же эксперименты на фоне 10^{-3} М K_2SO_4 , но используя вращающиеся дисковые электроды из различных металлов, следовательно, имеющих различные ПНЗ. Заметим, что в каждом случае спад предельного тока происходит при потенциалах отрицательнее ПНЗ. Таким образом, когда потенциал становится отрицательным, начальный спад тока можно связать с отталкиванием отрицательно заряженного аниона $S_2O_8^{2-}$ от электрода. Подъем тока при еще более отрицательном потенциале отражает сжатие диффузного слоя, когда электрод становится все более отрицательно заряжен.

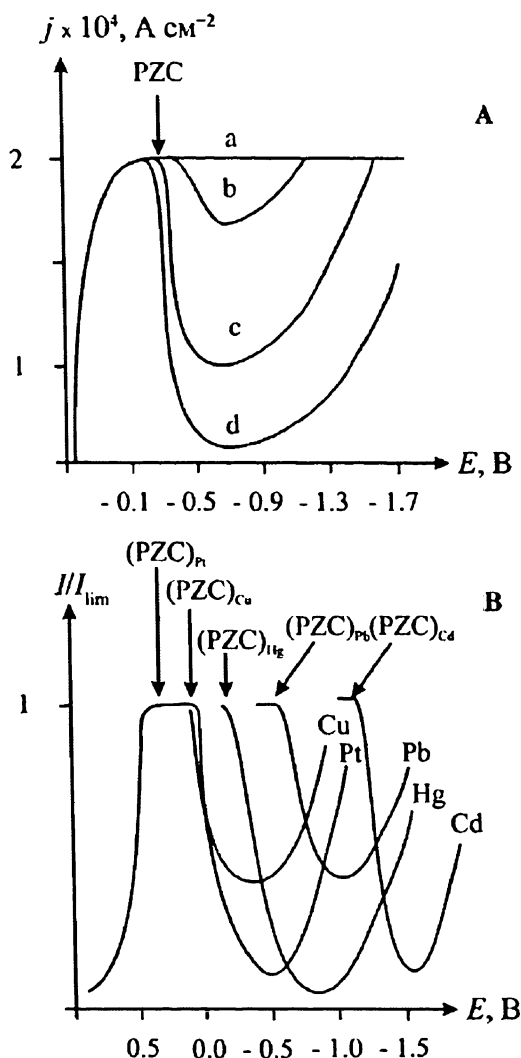


Рис. 10.11. Опыты с вращающимся дисковым электродом для восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (A) на ртутном амальгамном электроде при следующих концентрациях K_2SO_4 , М: (A) 1, (B) 0.1, (C) 0.08, (D) 0; (B) в присутствии 10^{-3} М K_2SO_4 для различных металлов, указанных на рисунке

Сложность кривых ток–потенциал, показанных на рис. 10.11, должна побудить всех экспериментаторов всегда работать на достаточно концентрированных фонах. Если возникает сомнение, всегда можно добавить еще фоновый электролит и убедиться, что не последовало изменений. С другой стороны, вольтамперометрия в разбавленных электролитах иногда необходима и может дать значительное

понимание строения поверхности электрод–раствор. Мы вернемся к этому вопросу позже в этой главе после необходимых объяснений теории.

10.5. А.Н. Фрумкин

Александр Наумович Фрумкин был, без сомнения, одним из ведущих электрохимиков двадцатого века. Он родился 24 октября 1895 г. в Кишиневе (сейчас Молдова, а тогда часть Российской империи), был сыном страхового агента. Учился в школе он, однако, в Одессе и далее получил образование в Страсбурге и Берне, а затем вернулся в Одессу, где получил свою первую степень в 1915 г. на факультете математики и физики Новороссийского университета (ныне Одесский университет). Там он работал у профессора А.Н. Саханова, выполнив в 1919 г. свою основополагающую работу «Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы», которая учит и вдохновляет поколения электрохимиков. Среди выдвинутых впервые были идеи потенциала нулевого заряда (ПНЗ) и использования уравнения Гиббса для расчета поверхностного избытка из электрокапиллярных кривых. Часть тезисов Фрумкина была опубликована на английском (*Philosophical Magazine*, 1920) и на немецком (*Z. für Physikalische Chemie*, 1923), но так как докторские и кандидатские степени в России были отменены после революции 1917 года, он не получил академической степени за эти работы.



(A)



(B)

Рис. 10.12 А.Н. Фрумкин (A) в молодости и (B) в пожилом возрасте

В 1920 г. Фрумкин работал в Институте народного образования в Одессе, а затем с 1922 г. в Институте имени Карпова в Москве. Последний был связан с научным исследованием прикладных проблем и был организован в 1918 г. В Москве Фрумкин продолжал работу по границе раздела металл–электролит, но также начал исследования по границе раствор–воздух и измерению Вольта потенциала между двумя электролитами. В это же время он вывел изотерму адсорбции, которая носит его имя.

В 1930 г. Фрумкин перешел в Московский университет и в 1933 г. организовал кафедру электрохимии. Он возглавлял эту кафедру до своей смерти 27 мая 1976 г.

10.6. Перенос вещества диффузией и миграцией

В главе 1 мы ввели электрохимический потенциал $\bar{\mu}_i$ частиц i

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + Z_i F \phi, \quad (10.18)$$

где Z_i — заряд частиц i и ϕ — электрический потенциал. Член μ_i описывает химический потенциал частицы i , а $Z_i F \phi$ представляет ее электрохимическую энергию. Обе величины энергии относятся к 1 моллю.

Частицы имеют тенденцию двигаться от высокого к низкому электрохимическому потенциалу; градиент электрохимического потенциала, таким образом — движущая сила, которая вызывает перемещение частиц

$$\text{Сила} = -\frac{1}{N_A} \frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial x}, \quad (10.19)$$

где N_A — число Авогадро. Эта постоянно действующая сила, в отсутствии других, вынуждает частицу ускоряться. На практике для случая ионов и молекул в растворе, силы трения препятствуют движению. Полагаем, что силы трения пропорциональны скорости движения v иона или молекулы:

$$\text{сила трения} = -f v, \quad (10.20)$$

где f — коэффициент трения. Существование этой силы, тормозящей ускорение движения частиц, приводит к тому, что частица i достигает постоянной скорости, когда движущая сила от градиента электрохимического потенциала будет равна тормозящей силе трения. При этих условиях

$$v_i = -\frac{1}{fN_A} \frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial x}. \quad (10.21)$$

Мы можем развернуть

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i [i] + Z_i F \phi$$

с учетом обозначений раздела 1.8, где коэффициент активности γ_i частицы i . Следовательно,

$$v_i = -\frac{1}{fN_A} \left[RT \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x} [i] + Z_i F \frac{\partial \phi}{\partial x} \right], \quad (10.22)$$

которая представляет форму уравнения Нернста — Планка, из которой можно вывести два предельных случая. Для первого предела предположим, что электрический потенциал ϕ — величина постоянная, так что последний член уравнения (10.22) исчезает. Тогда поток частиц i равен произведению скорости v_i на концентрацию:

$$j_i = v_i [i] = -\frac{[i] RT}{f_i N_A} \frac{\partial \ln \gamma_i [i]}{\partial x}. \quad (10.23)$$

Если коэффициент активности постоянен, например, если обеспечен избыток фонового электролита (раздел 2.5), тогда

$$j_i = -\frac{RT}{f_i N_A} \frac{\partial [i]}{\partial x}. \quad (10.24)$$

Это первый закон диффузии Фика (раздел 3.1)

$$D_i = \frac{RT}{f_i N_A}. \quad (10.25)$$

Видно, что уравнение (10.19) обобщает законы диффузии Фика.

Во втором предельном случае мы предположим, что концентрация (точнее активность) вещества i однородна и не зависит от расстояния x . В этом случае

$$v_i = \frac{Z_i F}{f_i N_A} \frac{\partial \phi}{\partial x}, \quad (10.26)$$

которая представляет скорость движения иона i как результат *электрической миграции*, вызванной электрическим полем (формула). Величина

$$u_i = \frac{|Z_i| F}{f N_A} \quad (10.27)$$

известна как подвижность иона i .

Коэффициент трения f появляется как в (10.26), так и в (10.27). Его исключение дает

$$D_i = \frac{RT u_i}{|Z_i| F}, \quad (10.28),$$

известное как уравнение Эйнштейна. Оно позволяет переписать уравнение Нернста — Планка в виде

$$j_i = -D_i \left(\frac{\partial i}{\partial x} + \frac{Z_i F [i] \partial \phi}{RT \partial x} \right), \quad (10.29)$$

где снова примем коэффициент активности постоянным.

10.7. Измерение подвижности ионов

В предыдущих главах мы видели, что вольтамперометрические измерения позволяют определять коэффициенты диффузии. Уравнение Эйнштейна (10.28) показывает, что таким же образом можно измерить и подвижности ионов. Последние традиционно определяются кондуктометрически.

Кондуктометрия основана на измерении сопротивления раствора R_r , который принимается подчиняющимся закону Ома:

$$R_r = \frac{\Delta \phi}{I}, \quad (10.30)$$

где $\Delta \phi$ — падение напряжения, а I — протекающий ток. Сопротивление проводника зависит от геометрических размеров и является экстенсивной величиной. Для однородного раствора с поперечным сечением A и длиной L удельное сопротивление определяется как

$$\rho = \frac{R_r A}{L}. \quad (10.31)$$

Удельное сопротивление, измеряемое в $\Omega \text{ м}$ — интенсивное свойство. Так как мы сосредоточим основное внимание на подвижности ионов, то будет полезно ввести величину, обратную удельному сопротивлению:

$$K = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{R_r A}, \quad (10.32)$$

где K — «удельная проводимость» раствора электролита.

Экспериментальное измерение R_r и, следовательно, K (например, с помощью моста Уитстона (Wheatstone bridge circuit) обычно рассматривается в обычных учебниках по физической химии [8]. Полученные величины для случая полностью диссоциированных электролитов с хорошей точностью коррелируют с концентрацией c . Поэтому полезно ввести величину удельной молярной проводимости (в русскоязычной литературе называемую «эквивалентной электропроводностью»)

$$\Lambda = K / c, \quad (10.33)$$

где $\Lambda = K / c$ имеет единицы $\Omega^{-1} \text{ м}^2 \text{ моль}^{-1}$.

Точные измерения проводимости показывают, что Λ имеет слабую зависимость от концентрации:

$$\Lambda = \Lambda^0 - A\sqrt{c}, \quad (10.34)$$

где A — небольшая постоянная. Величина Λ^0 есть молярная проводимость, экстраполированная к бесконечному разбавлению. Для любого электролита Λ^0 есть сумма двух независимых слагаемых, одно характерно для катиона, другое — для аниона:

$$\Lambda^0 = \Lambda_+ + \Lambda_-. \quad (10.35)$$

Величины Λ_+ и Λ_- могут быть найдены в таблице 1.1 (глава 1). Подразумевается, что ионы движутся независимо друг от друга.

Уравнение (10.35) есть подтверждение закона Кольрауша о независимой миграции ионов, которое лежит в основе почти всех идей о переносе в этой главе (и в книге в целом). Соотношение Эйнштейна подразумевает независимость диффузии ионов:

$$D_i = \frac{RT \Lambda_i N_A}{Z_i F^2}. \quad (10.36)$$

Заметим, однако, что ион-ионное взаимодействие отражается введением слагаемого \sqrt{c} в (10.34). В отношении к вольтамперометрии величины D_i всегда приводятся с указанием определённого фонового электролита, и также предполагается слабая концентрационная зависимость.

Наконец, заметим, что из закона Кольрауша подразумевается, что ток, протекающий через объем электролита, в различной степени

переносится катионами и анионами. Например, в водном растворе LiCl как катионы лития, так и анионы хлорида вносят вклад в перенос тока. Величины молярной проводимости

$$\text{Li}^+ : \Lambda_+ = 38.7 \, \Omega^{-1} \text{см}^2 \text{моль}^{-1}$$

$$\text{Cl}^- : \Lambda_- = 76.3 \, \Omega^{-1} \text{см}^2 \text{моль}^{-1}.$$

Очевидно, что большая часть тока переносится хлорид-анионами.

Полезно ввести величину чисел переноса t_+ и t_- , которые показывают долю тока, переносимую катионом и анионом, соответственно

$$t_+ = \frac{\Lambda_+}{\Lambda_+ + \Lambda_-} \qquad t_- = \frac{\Lambda_-}{\Lambda_+ + \Lambda_-}.$$

Для случая LiCl очевидно, что $t_+ = 0.34$ и $t_- = 0.66$. И наоборот, для раствора KCl, где

$$\text{K}^+ : \Lambda_+ = 73.5 \, \Omega^{-1} \text{см}^2 \text{моль}^{-1},$$

очевидно, что $t_+ = 0.49$ и $t_- = 0.51$, так что оба иона переносят ток почти одинаково.

Неравенство передвижения ионов в растворе лежит в основе возникновения диффузионного потенциала (liquid junction potential) на границе двух жидкостей, как показано количественно в разделе 1.6. В следующем разделе мы дадим более строгое и глубокое рассмотрение этих потенциалов.

10.8. Диффузионные потенциалы [9]

На границе между двумя растворами электролитов, где ионы имеют разные числа переноса, возникает заряд из-за того, что разные ионы диффундируют с разными скоростями. Разделение зарядов, как показано в разделе 1.6, создает электрическое поле в растворе, и в результате возникает миграция ионов, которая ускоряет перенос более медленных частиц, но замедляет таковой для более быстрых ионов.

Лингейн разделил эти граничные явления на три типа [10]. Тип 1 — граница между двумя растворами электролитов, которые идентичны за исключением различных концентраций ионов. Тип 2 — граница между двумя растворами, содержащими различные ионы, но в одинаковых концентрациях. Тип 3 — объединяет оба типа границ. Рис. 10.13 иллюстрирует типы 1 и 2.

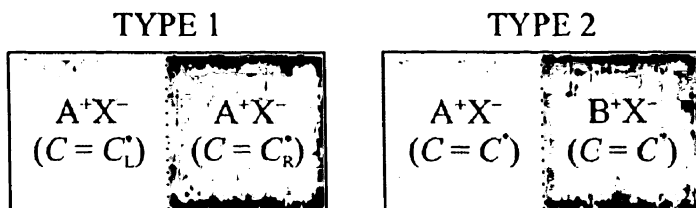


Рис. 10.13. Тип 1 и 2 границы жидкость–жидкость по Лингейну

Традиционный взгляд на границу жидкостей иллюстрируется схемой на рис. 10.14 и были сформулированы Нернстом и Планком [11–13], которые предположили, что электрическое поле будет существовать во времени, пока, на примере типа 1, потоки двух различных ионов не станут равны, при разных им присущих диффузионных скоростях (отражаемых их коэффициентами диффузии), точно уравновесив их миграционное притяжение и отталкивание. Когда установится стационарное состояние, разделения зарядов больше не будет, и разность потенциалов на границе будет постоянна.

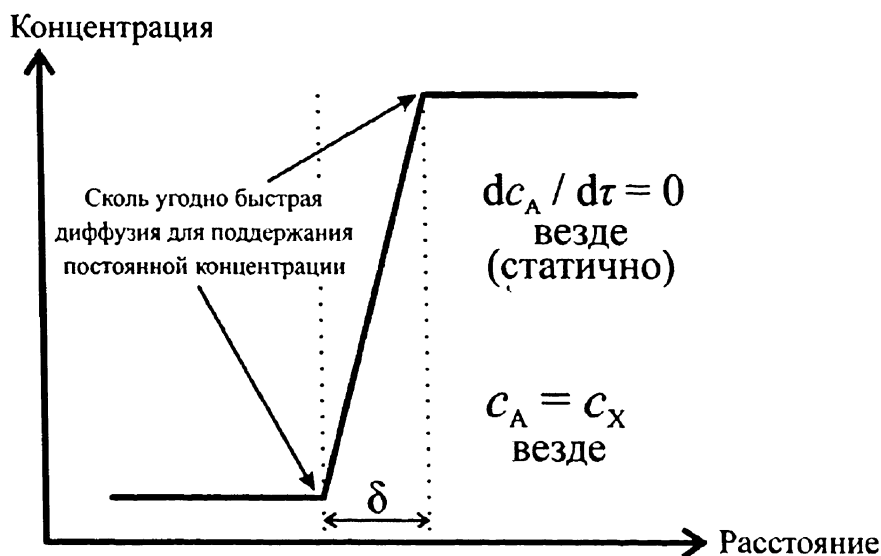


Рис. 10.14. Схема, показывающая упрощенный «статичный» взгляд на границу жидкость–жидкость [9]

В классической работе предполагается, что стационарное состояние устанавливается в узком слое конечной толщины с постоянными границами концентраций, как показано на рис. 10.14. В пределах этого граничного слоя концентрация и потенциал меняются по линейному закону, раствор электронейтрален, и уравнение Нернста — Планка решается для стационарного состояния. При этих условиях для одновалентного электролита A^+X^- , диффузионный потенциал задается

$$\Delta E_{LJP} = (t_A - t_x) \frac{RT}{F} \ln \frac{C_L^x}{C_R^x}, \quad (10.37)$$

где C_L^x и C_R^x определены на рис. 10.13. В типе 2 для одновалентных электролитов A^+X^- и B^+X^- потенциал определяется как

$$\Delta E_{LJP} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{D_A + D_X}{D_B + D_X} \right). \quad (10.38)$$

Чтобы развить динамическую теорию диффузионного потенциала рассмотрим плоскую границу, нормальную координате x между двумя растворами бинарного одновалентного электролита (рис. 10.13) [9]. Поток любого иона i ($= A, B, X$) задается уравнением Нернста — Планка

$$j_i = -D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{Z_i F}{RT} c_i \frac{\partial \phi}{\partial x} \right), \quad (10.39)$$

где c_i — концентрация. Применяя рассуждения из раздела 3.2, закон сохранения масс дает

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial y_i}{\partial x}, \quad (10.40)$$

так что

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \left[\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \frac{Z_i F}{RT} \frac{\partial}{\partial x} \left(c_i \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \right]. \quad (10.41)$$

Как показано в разделе 10.2, потенциал должен подчиняться уравнению Пуассона

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_r \epsilon_0} = -\frac{\rho}{\epsilon_r \epsilon_0}, \quad (10.42)$$

где

$$\rho = F \sum_i Z_i c_i . \quad (10.43)$$

Уравнения (10.41) и (10.43) могут быть решены численно [9]. Результаты наиболее просто представить, используя безразмерные переменные

$$\Theta = \frac{F}{RT} \phi \quad (10.44)$$

$$\chi = \frac{x}{\kappa^{-1}} \quad (10.45)$$

$$D_i^* = D_i / D_x \quad (10.46)$$

$$\tau = \frac{D_x t}{2(\kappa^{-1})^2} , \quad (10.47)$$

где κ^{-1} — дебаевская длина, определяемая в уравнении (10.11).

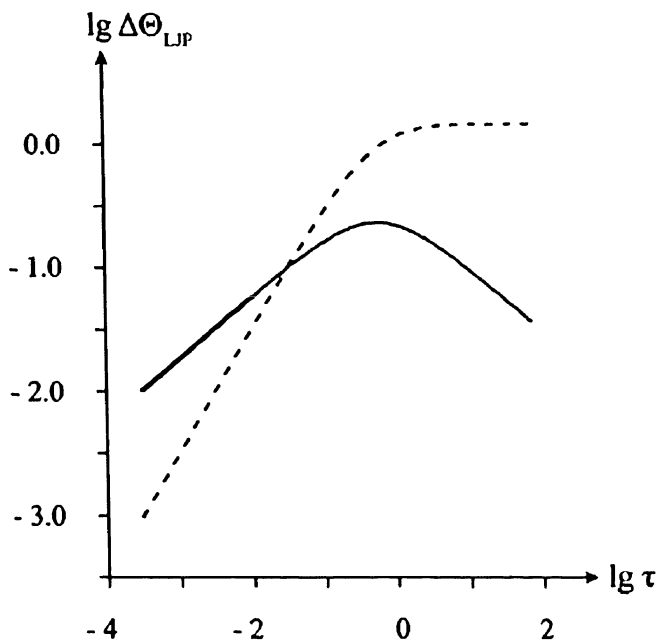


Рис. 10.15. Динамическое изменение диффузионного потенциала типа I для границы растворов 1 мМ и 10 мМ HCl [9]

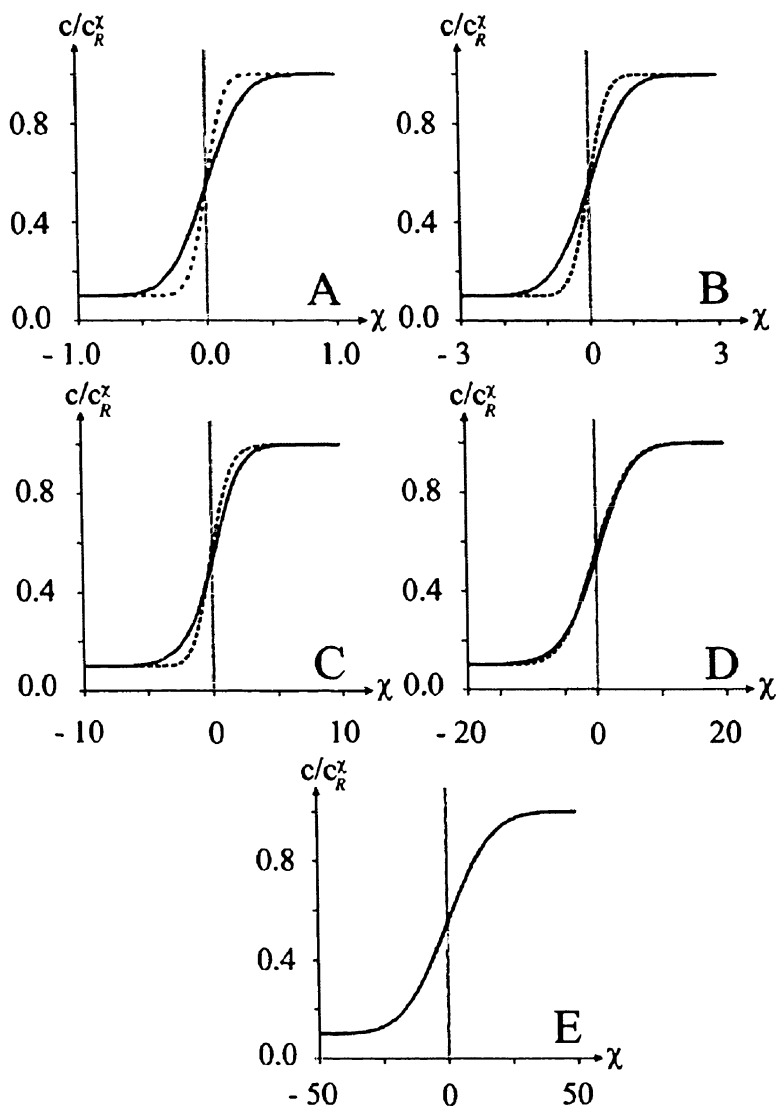


Рис.10.16. Концентрационные профили для водных растворов HCl при времени (A) $0.01 \tau_{IRS}$; (B) $0.1 \tau_{IRS}$; (C) τ_{IRS} ; (D) $10 \tau_{IRS}$; (E) $100 \tau_{IRS}$. Заметим увеличение асимметрии профиля со временем вплоть до τ_{IRS} . После этого времени симметрия начинает возвращаться до *кажущегося* возврата к электронейтральности. Фактически существует небольшое разделение зарядов, которое поддерживает стационарную разность потенциалов во время продолжающегося расширения переходной зоны. Точка изо-концентраций постепенно перемещается от $\chi = 0$ [9]

Результаты численных расчетов подтверждают результаты уравнения (10.36) и (10.37) для растворов типа 1 и типа 2, соответственно. Далее они, однако, позволяют глубже рассмотреть временное и пространственное изменение диффузионного потенциала. Например, динамика образования диффузионного потенциала была изучена для концентрационного профиля в водном растворе HCl от 1 мМ до 10 мМ. Рис. 10.15 показывает (безразмерный) диффузионный потенциал $\Delta\Phi_{LP}$

как функцию безразмерного времени $\tau = \frac{D_1 t}{2(\kappa^{-1})^2}$ в логарифмических координатах. На рис. 10.15 также показано максимальное электрическое поле $\left(-\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)_{\max}$. Заметим, что поле находится не в области $x = 0$,

соответствующей начальному положению границы, но, как было найдено, движется вместе с самими диффундирующими частицами.

Преобразование уравнения (10.15) в размерную форму показывает, что электрическое поле, возникающее от неравного массопереноса ионов Li^+ и Cl^- , достигает максимума при $\tau \approx 0.5$, соответствующего полю примерно 1.3 MB м^{-1} при времени $\approx 5 \text{ нс}$ после контакта между растворами. До этого времени разница потенциалов увеличивается пропорционально τ , а максимальное поле пропорционально $\tau^{1/2}$. Различие потенциалов достигает предельной величины, предсказанной (10.36) при больших временах, но электрическое поле после прохождения через максимум падает пропорционально $\tau^{1/2}$. Максимум электрического поля обратно пропорционален κ^{-1} .

Рис. 10.16 (А–Е) показывает концентрационные профили H^+ и Cl^- в различное время, относительно времени создания максимального поля, τ_{irs} .

Концентрационные профили показаны на логарифмической шкале времени от $10^{-2} \tau_{\text{irs}}$ до $10^2 \tau_{\text{irs}}$. Рис. 10.17 показывает соответствующее изменение электрического поля. Очевидно, что положение максимума мобильно и меняется по сравнению с начальным положением при соединении. В то же время концентрационные профили становятся все более асимметричными.

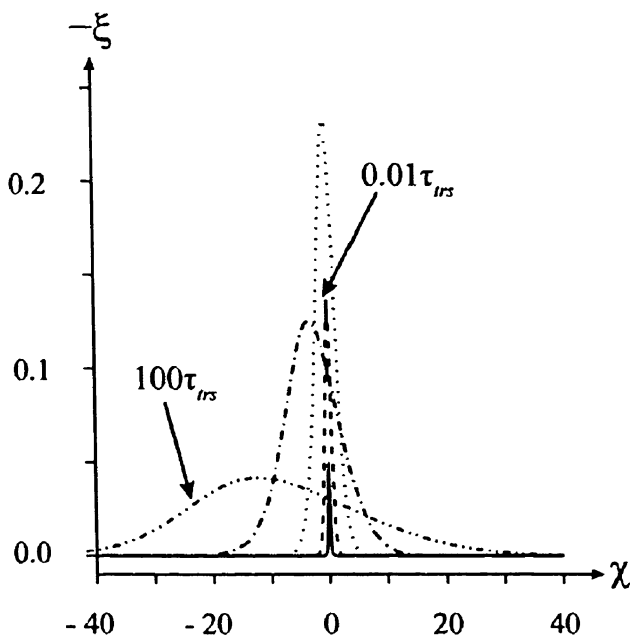


Рис. 10.17. Развитие электрического поля для систем HCl(aq) , рассмотренное на рис. 10.16 [9]

Результаты моделирования, такие как на рис. 10.17, дают динамическую картину, поддерживающую концепцию модели жидкостного соединения. Стационарный диффузионный потенциал возникает от разделения зарядов в результате неравных скоростей диффузии ионов. Разделение зарядов создает электрическое поле, которое изменяет скорости переноса и позволяет диффузионному потенциалу изменяться в направлении достижения состояния электронейтральности в системе.

Однако последняя достигается за бесконечное время; продолжающаяся диффузия (от более высокой концентрации к низкой) вызывает расширение переходной зоны с постоянной скоростью, противоположной по направлению скорости разряда, так что возникает постоянная разница потенциалов. Стационарный потенциал возникает при времени 10–1000 нс после образования границы двух жидкостей для обычных водных растворов. В этот момент зона соединения жидкостей расширяется до 10–1000 нм и продолжает расширяться со скоростью, пропорциональной $\tau^{1/2}$. Рис 10.18 поясняет физическую картину.

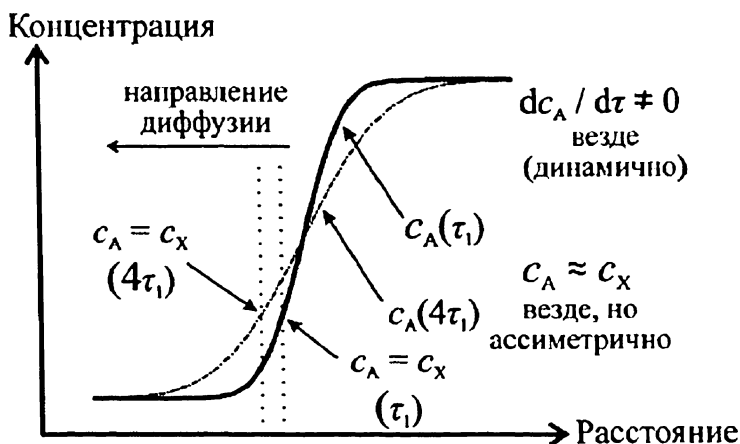


Рис. 10.18. Динамическая модель границы двух жидкостей [9]

10.9. Хроноамперометрия и циклическая вольтамперометрия в разбавленных растворах электролитов

В разделе 3.5 мы видели, что если приложить скачок потенциала к макроэлектроду от потенциала, где ток не протекает, к значению, где ток соответствует диффузионно контролируруемому, то для случая простого окисления или восстановления (без сопутствующей гомогенной химической реакции) ток будет постепенно падать, обратно-пропорционально корню из времени (уравнение Коттрелла). С другой стороны, для микроэлектрода начальное уменьшение будет продолжаться не до нуля, но до стационарного состояния тока (раздел 5.1), отражая переход от плоской к конвергентной диффузии. Такие зависимости были получены при допущении, что перенос был только диффузионный, и, следовательно, подразумевалось, что раствор содержал достаточно высокий уровень концентрации электролита.

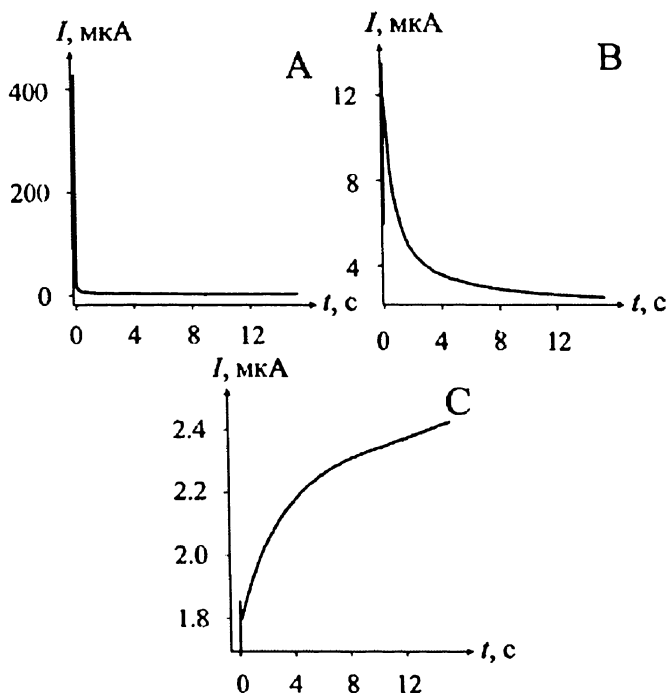
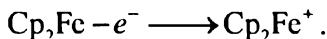


Рис. 10.19. Хроноамперограммы для скачка потенциала от открытой цепи до потенциала +500 мВ (отн. Ag/Ag^+) для окисления ферроцена (3 мМ) в ацетонитриле с различными относительными концентрациями фонового электролита относительно ферроцена (SR — supporting ratios): (A) SR = 33.3 (B) SR = 0.33, (C) SR = 0.033 [14]

Интересно рассмотреть влияние недостаточного уровня концентрации электролита на хроноамперометрию [14,15]. Рис.10.19 показывает три хроноамперограммы, записанные на золотом полусферическом микроэлектроде (300 мкм) для окисления ферроцена в ацетонитриле:



Использовались различные концентрации перхлората тетра-*n*-бутиламмония и фонового электролита, и при высокой концентрации фона был измерен формальный потенциал 98 мВ (отн. Ag/Ag^+). Хроноамперограммы были записаны при изменении потенциала скачком от открытой цепи (без тока) до потенциала 500 мВ (Ag/Ag^+) с использованием различных соотношений концентрации фонового электролита к концентрации ферроцена (SR): 33.3, 0.333, 0.033 соответственно.

Рис. 10.19 (А) показывает ожидаемое поведение для высокого отношения SR . Ток обратно пропорционален корню квадратному от времени и при большом времени устанавливается стационарное состояние предельного тока. Однако для других хроноамперограмм, измеренных при меньшем отношении SR , видны значительные миграционные эффекты и, следовательно, отклонения от ожидаемого чисто диффузионного поведения. Рис. 10.20 показывает, что модель, основанная на уравнении Нернста — Планка, подтверждается количественно [14,15].

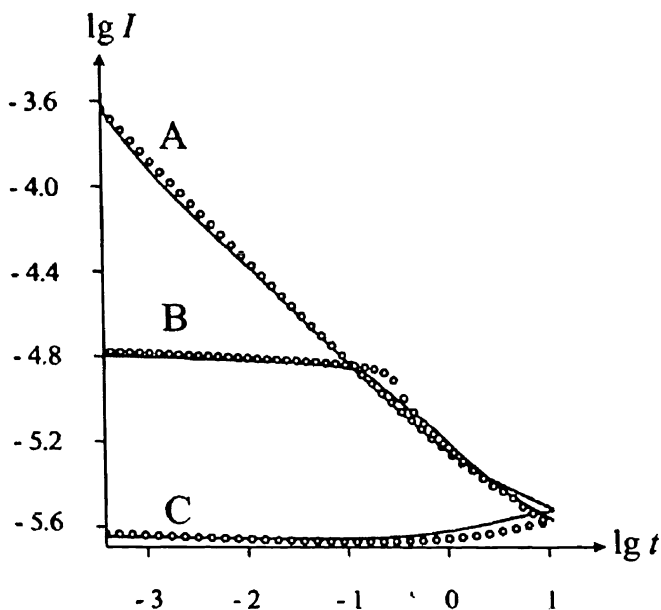


Рис. 10.20. Сравнение между расчетными (кружками) и экспериментальными (линии) хроноамперограммами для скачков потенциала, показанных на рис. 10.19: (А) $SR = 33$, (В) $SR = 0.33$ и (С) $SR = 0.033$. Заметим, что кривые отложены в логарифмической системе координат [14]

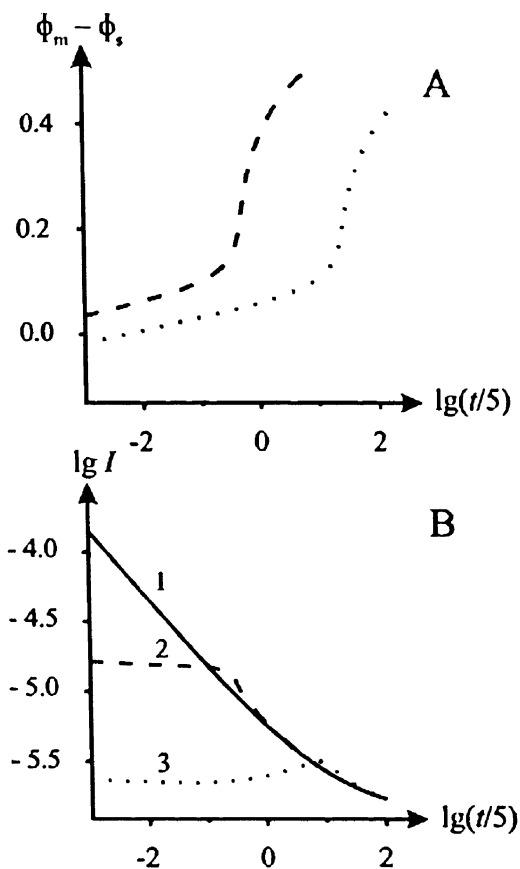


Рис. 10.21. Результаты моделирования, показывающие (А) движущую силу ($\phi_m - \phi_s$) для переноса электрона как функцию времени, а также (В) транзиенты токов в условиях, указанных на рисунках рис. 10.19 и 10.20 ($SR = 33, 0.33$ и 0.033) [14]

Моделирование позволяет понять причины спада («транзиента») тока. В частности, рис. 10.21 показывает, как ток связан с движущей силой ($\phi_m - \phi_s$) в точке вблизи электрода. Только кривая (А) показывает диффузионное поведение при $SR = 33.3$. Для меньших значений SR движущая сила вначале слишком мала, чтобы вызвать электролиз, так как диффузный слой не может немедленно создаться. После некоторого времени (примерно 0.1 с и 3 с для $SR = 0.33$ и 0.033 соответственно) перенос заряженных частиц приводит к избытку ClO_4^- и истощению катиона тетра-н-бутиламмония вблизи электрода. Одновременно с этим процессом возникает движущая сила для переноса электрона, и рано или поздно начинается транзист, подобный диффузионному.

Так, для кривой (B) ($SR = 0.33$) имеется короткий период времени (< 0.15 с), когда отклик контролируется «омическим падением напряжения». Для кривой (C) ($SR = 0.033$) этот период дольше, так как больше времени требуется, чтобы накопить межфазный избыток и истощение ионов.

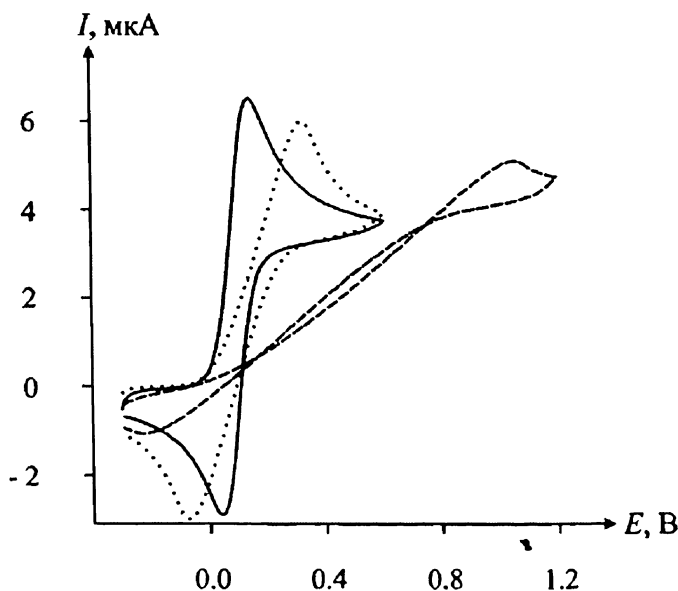


Рис. 10.22. Циклические вольтамперограммы для окисления ферроцена в ацетонитриле при различных отношениях концентраций фонового электролита и электроактивных частиц, $SR = 33$ (сплошная линия), 0.33 (точечная) и 0.033 (пунктирная) [14]

Рис. 10.22 показывает циклические вольтамперограммы для трех систем, которые ранее рассмотрены хроноамперометрически. Эффект «омического падения» очевиден и значителен. Аналогично «отсроченному» диффузионному поведению в хроноамперометрии, вольтамперометрический пик появляется при более положительных потенциалах для низкой величины SR , соответствующей увеличению времени, требуемого для развития подходящей движущей силы у поверхности раздела электрод–раствор. Для оценки требуемого отношения SR , при котором получают корректные вольтамперограммы, было выполнено моделирование для раствора с высоким уровнем концентрации электролита для обратимого процесса (быстрая электродная кинетика) [16]. Сделан вывод, что для хроно-амперограммы и циклической вольтам-

перометрии на макроэлектродах требуется отношение $SR > 100$, чтобы устранить расширение фиксируемого пика из-за омического падения напряжения. Гораздо более низкие токи, получаемые на микроэлектродах, делают их менее чувствительными к омическому падению напряжения.

Литература

- [1] S. Trasatti, *Pure and Appl. Chem*, 58, 1986, 955
- [2] L.-G. Gouy, *Compt. Rend*, 149, 1909, 654
- [3] L.-G. Gouy, *J. Phys.* 9. 1910, 457
- [4] D.L. Chapman, *Phil. Mag.*, 25, 1913, 475
- [5] W.J. Albery, '*Electrode Kinetics*', Clarendon Press, Oxford, 1975
- [6] A.N. Frumkin, *Z. Phys. Chem.* 1933, 164A, 121
- [7] N.V. Nikolmeua-Federouch, B.N. Rybakou, K.A. Rudyushkiun, *Soviet Electrochemistry*, 1967, 3, 967
- [8] P.W. Atkins, '*Physical Chemistry*', 3rd Edition, Oxford University Press, 1986; W.J. Moore, '*Physical Chemistry*', 5th Edition, Longman, 1972.
- [9] E.J.F. Dickinson, R.G. Compton, *J. Phys. Chem. B*, 114, 2010, 187
- [10] J.J. Lingane, '*Electroanalytical Chemistry*', 2nd Edition, Wiley, New York, 1958
- [11] W.H. Nernst, *Z. Phys. Chem*, 1889, 4, 165
- [12] M. Planck, *Wied. Ann.* 1890, 39, 161
- [13] M. Planck, *Wied. Ann.* 1890, 40, 561
- [14] J.G. Limon-Petersen, I. Streeter, N.V. Rees, R.G. Compton, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 333
- [15] I. Streeter, R.G. Compton, *J. Phys. Chem.* 2008, 112, 13716
- [16] E.J. F. Dickinson, J.G. Limon-Peterson, N.V. Rees, R.G. Compton, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 11157

ГЛАВА 11. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

В разделе 5.10 мы рассмотрели изготовление «нанодов» — электродов с характеристическими размерами в нанометровом диапазоне. Полный обзор методов изготовления таких электродов дан Аррианом [1]. Кроме того, могут быть изготовлены «нанoeлектродные массивы» путем фиксирования предварительно полученных наночастиц на поверхности электрода [2]. Такие структуры в настоящее время широко используются в электроанализе. Причем электрод (часто называющийся «подложка») служит лишь для обеспечения электрического контакта с наночастицами, а электролиз при интересующем потенциале происходит в основном на поверхности наночастиц.

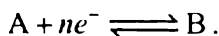
Рассмотрим сначала случай достаточно далеко отстоящих друг от друга (диффузионно независимых) наночастиц.

11.1. Перенос вещества к частицам, нанесенным на электрод

Рис. 11.1 показывает хорошо закрепленные сферические или полусферические частицы, расположенные на подложке, а также систему координат, используемую для их описания.

Положим, что плоский электрод — проводник и осуществляет электрический контакт с частицами, но электрод электрохимически неактивен при изучаемых потенциалах, так что перенос электронов кинетически осуществим только на поверхности нанесенных частиц.

Предположим, что частицы расположены достаточно далеко друг от друга, чтобы быть диффузионно независимыми. Для случая простой электродной реакции



Предельный ток на полусферической частице равен

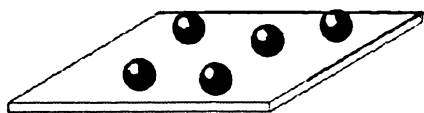
$$I = 2\pi nFDr[A]_{\text{раствор}}, \quad (11.1)$$

где r — радиус полусферической частицы и D — коэффициент диффузии частицы A . Уравнение (11.1) должно быть решено в предположении только диффузионного переноса (по Фику, однако см. рассужде-

ния ниже). Соответствующий результат для сферической частицы равен [3]

$$I = 8.71 n F D r [A]_{\text{раствор}}. \quad (11.2)$$

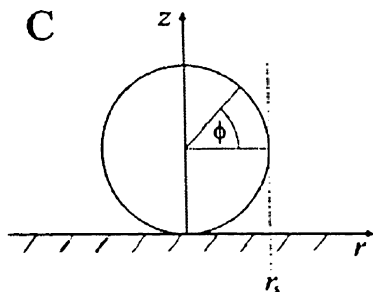
A



B



C



D

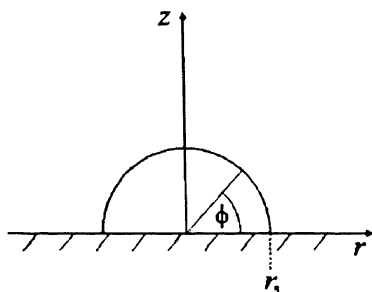


Рис. 11.1. Хорошо разделенные частицы на электроде: (A) сферические, (B) полусферические и схематический рисунок (C) сферических и (D) полусферических частиц, «сидящих» на плоской поверхности подложки [3]

Для изолированного сферического электрода (см. раздел 5.1) ток

$$I = 4\pi n F D r [A]_{\text{раствор}} \quad (11.3)$$

соответствует удвоенной величине для полусферы того же радиуса. Заметим, что

$$8.71 < 4\pi,$$

так как нижележащая подложка «экранирует» сферу от полного диффузионного потока, который бы был в случае ее отсутствия (см. рис. 11.2).

Предельные токи, рассчитанные выше, видны только при достаточно медленной скорости изменения потенциала. Для более быстрых скоростей, по аналогии с поведением микродискового электрода (раздел 5.6), мы должны ожидать вольтамперограмму с пиком. Переход от стационарной к нестационарной (почти линейной) диффузии контролируется безразмерной скоростью развертки потенциала

$$\sigma = \left(\frac{F}{RT} \right) \left(\frac{vr^2}{D} \right), \quad (11.4)$$

где v — скорость развертки (В с^{-1}). Рис. 11.3 показывает вольтамперограмму, рассчитанную для трех различных величин σ : 10^{-3} , 1 и 10^3 . Переход между двумя ожидаемыми пределами очевиден.

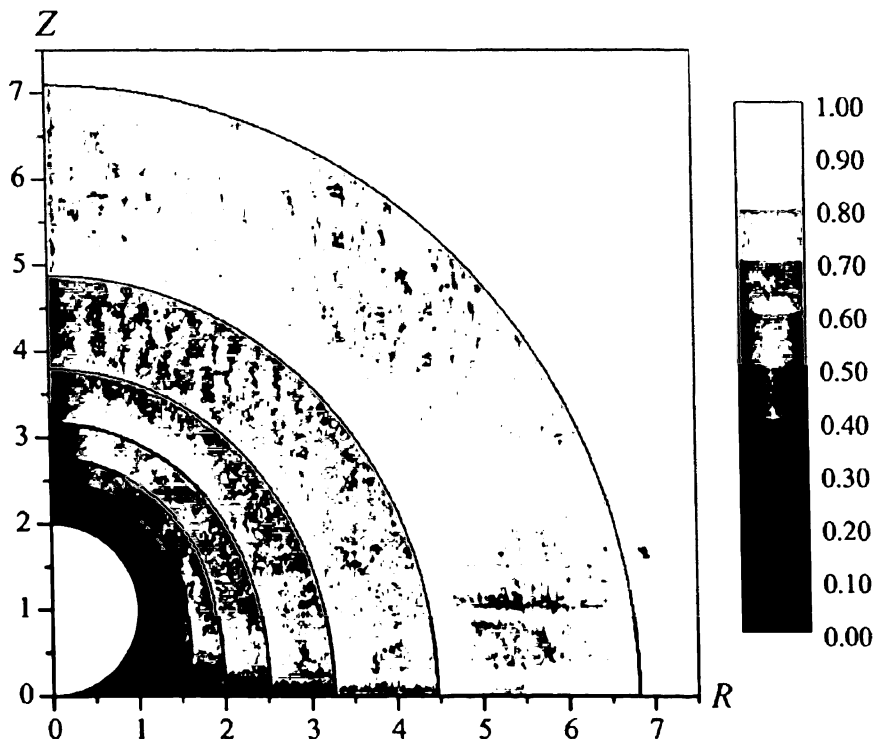


Рис. 11.2. Рассчитанный концентрационный профиль у сферической частицы на электроде в условиях лимитирующей диффузии [3]. Z и R — безразмерные (отнесенные к радиусу сферы) расстояния в цилиндрических координатах z и r .

Рис. 11.4 показывает концентрационные профили при потенциале пиков на вольтамперограмме в двух случаях. Различие на этих рисунках объясняется переходом от конвергентной к линейной диффузии.

В работе [3] также были выведены выражения для тока, контролируемого только диффузией, к частицам других форм, заметно отличающихся от сферы и полусферы.

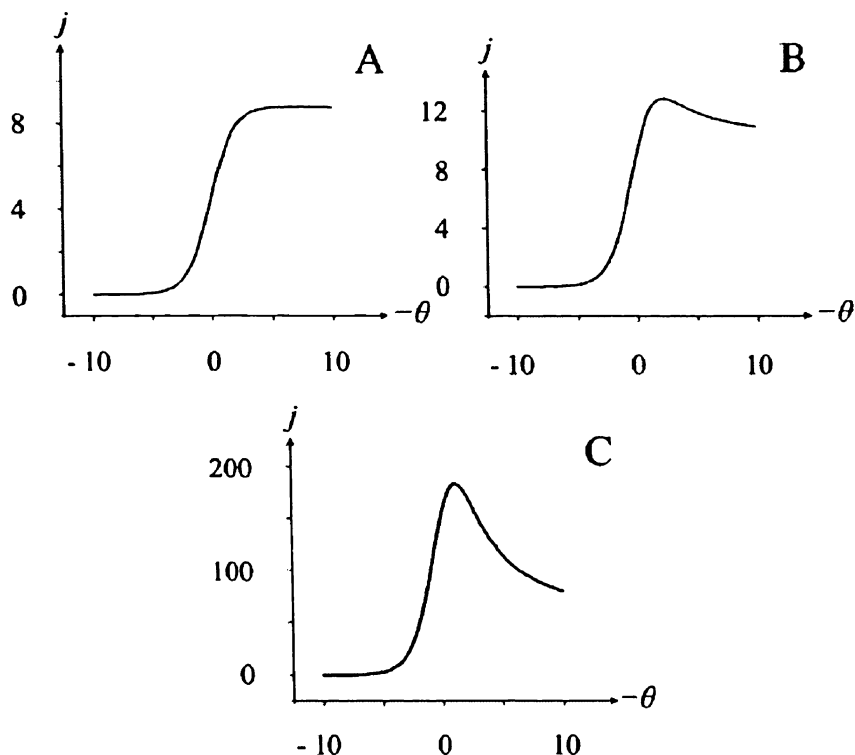
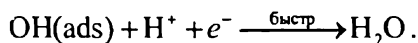


Рис. 11.3. Расчетные вольтамперограммы для обратимого электронного переноса на сферической частице на плоской подложке. j и θ — безразмерные ток и потенциал, соответственно. Использованы следующие скорости: (А) $\sigma = 10^{-3}$; (В) $\sigma = 1$; (С) $\sigma = 10^3$ [3]

С учетом выше сказанного, следует полагать, что радиус частицы будет иметь качественно подобный эффект на вольтамперометрический отклик изолированной частицы, какой был ранее показан для радиуса микродискового электрода (глава 5). Поэтому следует ожидать, что зависящие от размера эффекты, влияющие на профиль диффузии, будут наблюдаться и в вольтамперометрии наночастиц.

В качестве примера влияния размера частиц на вольтамперометрический отклик приведем восстановление перекиси водорода в кислой среде на наночастицах серебра [4]:



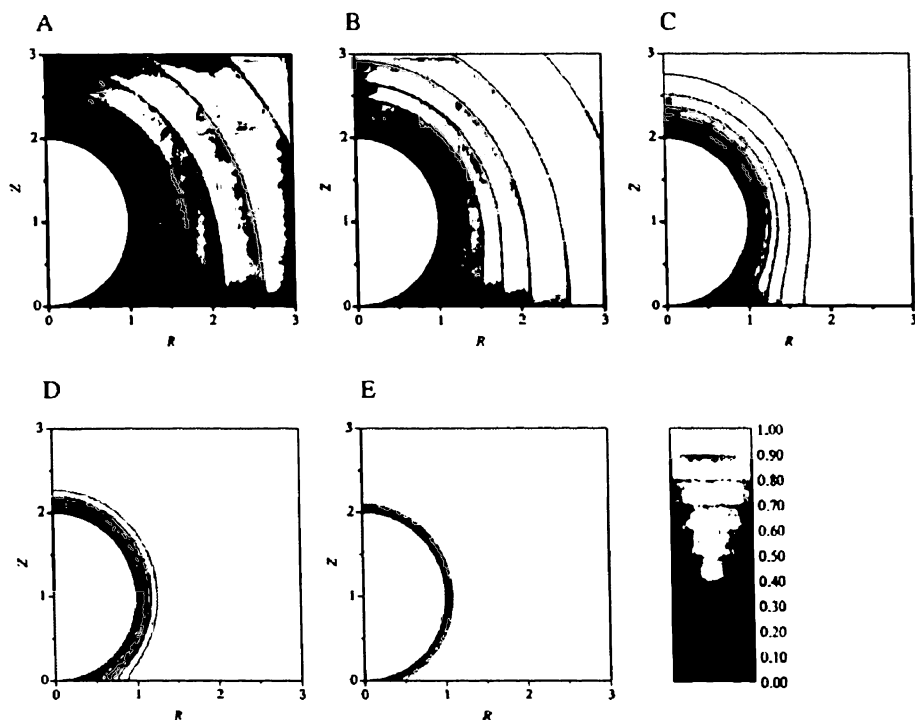


Рис. 11.4. Расчетные концентрационные профили на плоскости у сферической частицы: (А) $\sigma = 0.1$; (В) $\sigma = 1$; (С) $\sigma = 10$; (D) $\sigma = \infty$; (Е) $\sigma = 1000$; R и Z разъяснены в подписи к рис. 11.2 [3]

Эта реакция была изучена с использованием как макросеребряного электрода, так и электрода с наночастицами размером 25–40 нм, 55–75 нм и 80–120 нм. На макроэлектроде коэффициент переноса $\alpha = 0.25$. Рис. 11.5 показывает, как измеренный потенциал пика менялся с радиусом наночастиц серебра.

Видно, что

$$\frac{\partial E_p}{\partial \lg r} = 233 \text{ мВ}. \quad (11.5)$$

Полагая, что наночастицы ведут себя как изолированные полусферы, можно предсказать, что

$$\frac{\partial E_p}{\partial \ln r} = \frac{RT}{\alpha F}; \quad \frac{\partial E_p}{\partial \lg r} = \frac{2.3 RT}{\alpha F}, \quad (11.6)$$

что дает величину α , сопоставимую с величиной для макроэлектрода, откуда можно сделать вывод, что для наночастиц (по крайней мере

такого размера) механизм электродной реакции не меняется от макро- к наношкале.

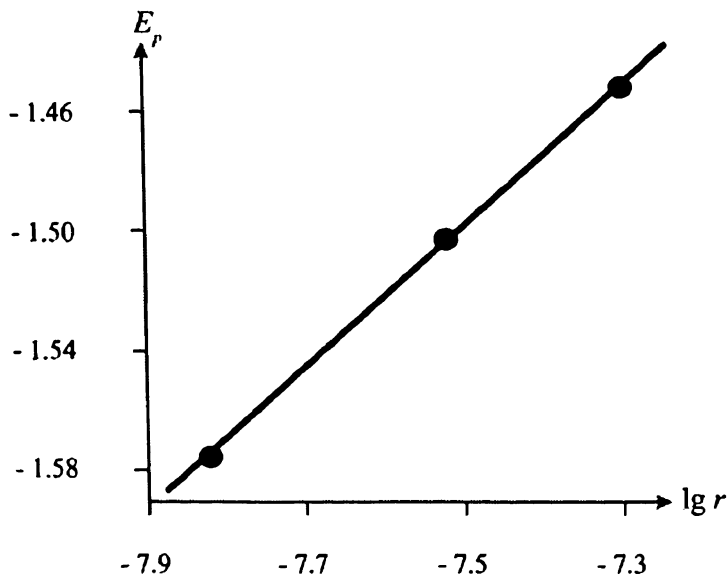


Рис. 11.5. Восстановление перекиси водорода на электроде, модифицированном серебряными наночастицами: E_p от $\lg r_{\text{ср}}$ для изолированных наночастиц; $\alpha = 0.253$ [4]

Теоретически также можно предсказать зависимость потенциала пика от размера частиц. Это наблюдалось экспериментально для случая инверсионной вольтамперометрии диффузионно изолированных наночастиц [5], например, в случае серебряных наночастиц



Влияние размера частиц ожидалось как для электрохимически обратимых, так и необратимых процессов. При постоянной скорости изменения потенциала для больших частиц потенциал пика будет более положительным. Это связано с тем, что большее количество вещества в одиночной частице потребует большего времени для его полного растворения.

Когда покрытие частицами достаточно плотное, так что диффузионные поля перекрываются, то в зависимости от скорости изменения потенциала наблюдаются различные варианты поведения, подобные тем, что рассмотрены для массива микроэлектродов (см. раздел 6.2).

Рис. 11.6 иллюстрирует эти различные ситуации [6]; безразмерные скорости развёртки определены уравнением (11.4).

Можно заметить, что если расстояние между центрами прилегающих частиц в 4 раза больше их радиуса, то для $\sigma = 10^3$ вольтамперометрический отклик будет почти таким же, как при линейной диффузии к изолированным микроэлектродам и получатся вольтамперограммы с пиком (случай 1). Если скорость уменьшится до $\sigma = 10$, то будет наблюдаться приблизительно конвергентная диффузия к изолированным частицам и получится вольтамперограмма почти сигмоидной формы с хорошо выраженным предельным током (случай 2). При уменьшении скорости дальше до $\sigma = 1$ (случай 3) или 0.01 (случай 4) произойдет перекрывание профилей диффузии. В пределе (случай 4) будет устанавливаться линейная диффузия к электроду как к ансамблю электродов, а на вольтамперограмме будет наблюдаться отклик, характерный для линейной диффузии в виде пика, такой же, как для макроэлектрода. Форма волны для случая 3 является промежуточной между сигмоидной волной со стационарным током изолированных частиц с одной стороны, и с другой — поведением, характерным для линейной диффузии (случай 4), а именно — уменьшенный пик и более слабый спад тока после прохождения тока пика по сравнению с линейной диффузией.

Конечно, переходы между случаями 1, 2, 3 и 4 зависят от среднего расстояния между частицами относительно их радиуса, а также от безразмерной скорости развёртки потенциала. Степень покрытия электрода сферическими частицами можно определить как

$$\Theta = \frac{N\pi r^2}{A}, \quad (11.7)$$

где N — число частиц радиуса r на электродной подложке площадью A . Рис. 11.7 показывает как для фиксированной скорости $\sigma = 10^{-2}$ меняются I_p на вольтамперограмме от Θ . Видно, что с увеличением σ наблюдается переход от категорий 2 к 3 и к 4.

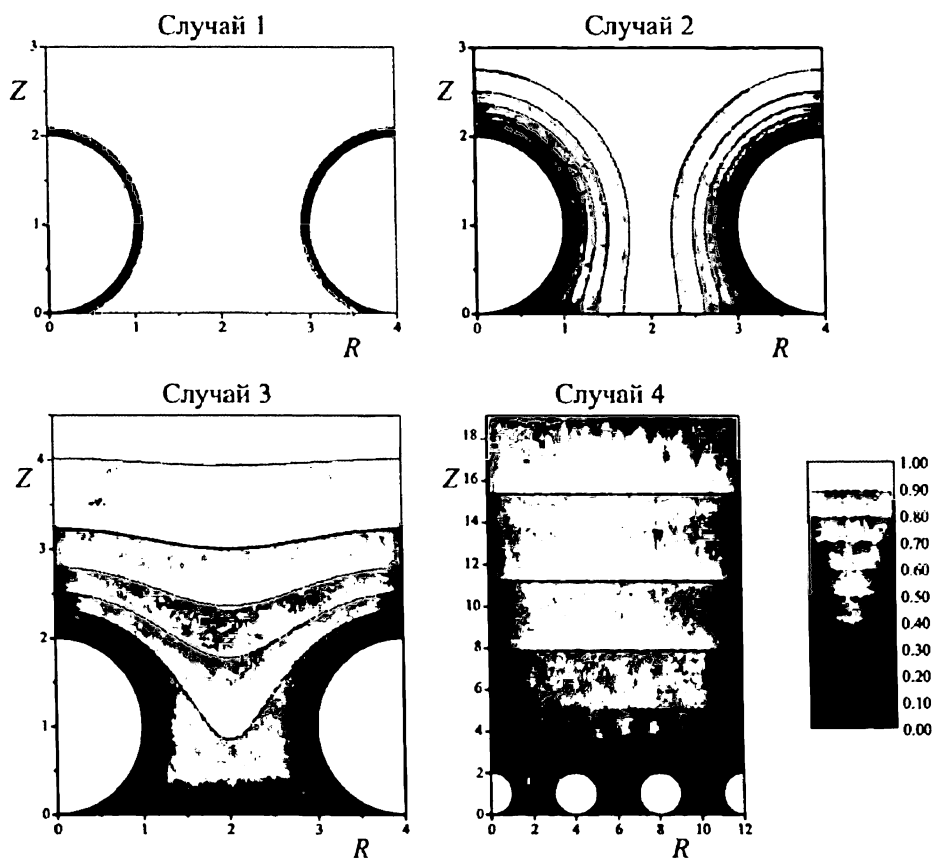


Рис. 11.6. Расчётные концентрационные профили в диффузионном домене, содержащем сферическую частицу. Случай 1: $\sigma=1000$. Случай 2: $\sigma=10$. Случай 3: $\sigma=1$. Случай 4: $\sigma=0.01$. Для всех вариантов радиус домена $R_0 = 2$. Концентрационные профили получены при потенциале пика и линейно меняющемся потенциале [6]

Однако в электроаналитической практике, включая электроанализ, покрытие электрода наночастицами часто является достаточно плотным, так что можно ожидать отклик, близкий к вольтамперограмме электрохимически активного электрода-подложки. То есть если для модифицирования используют мультислой, в противоположность монослою и еще меньшему заполнению наночастицами, то эффекты пористости могут изменять отклик, как показано в разделе 6.5.

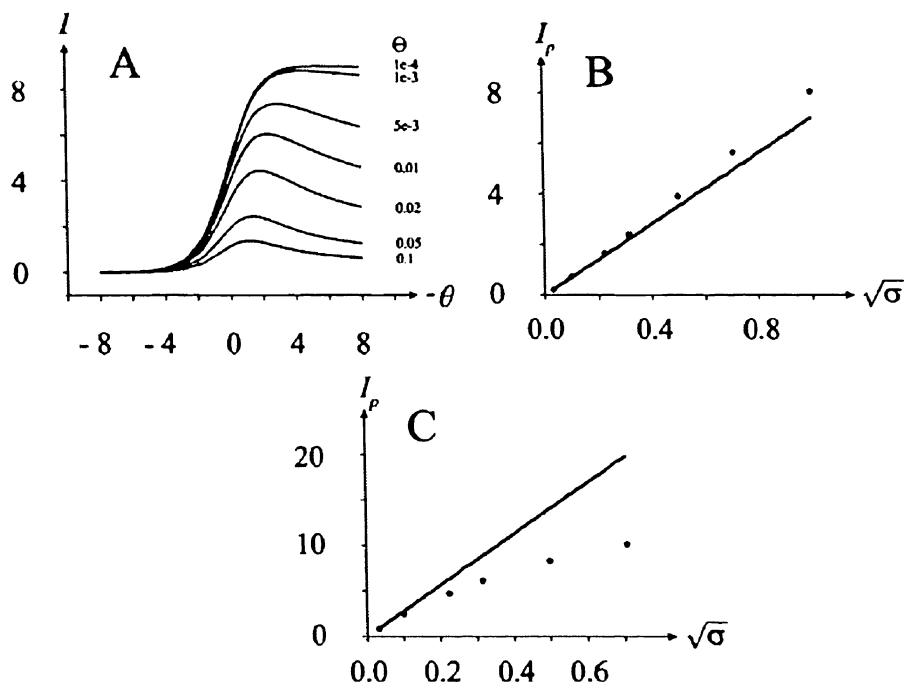


Рис. 11.7. (А) моделированные вольтамперограммы при линейном изменении потенциала для обратимого электронного переноса на электроде, модифицированном сферическими частицами. Скорость развертки $\sigma = 0.01$; Θ меняется от 10^{-4} до 0.1. (В,С) зависимости тока пика I_p от корня квадратного из скорости изменения потенциала $\sigma^{1/2}$. Расчетные данные показаны точками, а прямая линия показывает зависимость Рэндлса — Шевчика для линейной диффузии. (В) $\Theta = 0.2$ и (С) $\Theta = 0.05$ [6]

11.2. Вольтамперометрия наночастиц: характер диффузии меняется при уменьшении размера электрода

Уравнения и результаты, представленные в предыдущем разделе, были выведены в предположении справедливости уравнения диффузии Фика при постоянных прочих условиях. Если это так, то выводы будут справедливы для частиц любых радиусов r . Выше были представлены результаты для наночастиц размером несколько десятков нанометров или более, и для них это предположение является справедливым. Однако если рассмотреть наночастицы меньших размеров, то модель не работает.

Это вызвано рядом причин. Во-первых, применение подхода непрерывной среды, в неявном виде заложенное в законах диффузии Фика, предполагает, что число молекул достаточно большое, чтобы не учитывать статистические флуктуации, а также что рассматриваемые расстояния значительно больше размеров молекул. Когда электрод и соответствующий диффузионный слой становятся меньше 5–10 нм, эти предположения не оправдываются, и описание непрерывной среды заменяется другим, рассматривающим поведение индивидуальных молекул. В основополагающей работе Барда и сотрудников [7, 8] сообщается об измерении тока электролиза, полученного в результате реакции единственной электроактивной молекулы, заключенной между двумя электродами. В эксперименте использовался сканирующий электрохимический микроскоп (раздел 6.7) с маленьким зондовым электродом нанометрового размера. Кончик зонда был изолирован, как показано на рис. 11.8, так что когда зонд подводился к поверхности второго электрода, например сделанного из индий-олово оксида (ITO), геометрия кончика и изолятора обеспечивали ограниченный объем под зондом примерно 10^{-18} см^3 . Если изучать раствор с концентрацией примерно 10^{-3} М , то это означает, что в среднем одна электроактивная молекула будет присутствовать в этом ограниченном объеме.

Уравнение Эйнштейна можно использовать, чтобы рассчитать, что при расстоянии кончика зонда от поверхности, скажем, 10 нм, для одной молекулы с коэффициентом диффузии $5 \times 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ потребуется примерно 100 нс, чтобы продиффундировать между двумя электродами. Это соответствует 10^7 скачкам в секунду. Так как заряд электрона равен $1.6 \times 10^{-19} \text{ Кл}$ и если редокс-процесс происходит при каждом столкновении с кончиком зонда, то будет протекать ток порядка 10^{-12} А (пикоА, пА).

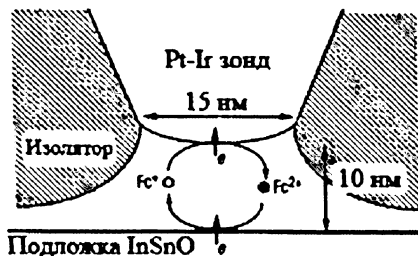


Рис. 11.8. Идеализированное схематичное изображение геометрии кончика зонда и конфигурации образованного им пространства вблизи второго электрода-субстрата [7]

В эксперименте Бард использовал водорастворимый ферроцен [(триметиламмоний)метил] ферроцен, $\text{Cr}_2\text{FeTMA}^+$ с концентрацией 2 мМ, который подвергался 1-электронному окислению на кончике зонда. Рис. 11.9 показывает ток, протекающий при потенциале кончика +0.55 В (отн. нас.к.э.), соответствующий диффузионно-контролируемому окислению частиц ферроцена, и потенциалу субстрата -0.3 В (отн. нас.к.э.).

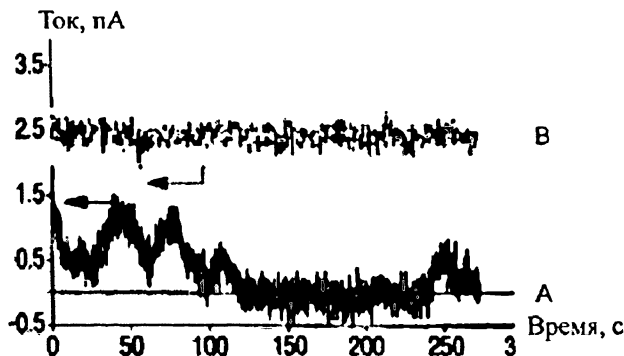


Рис. 11.9. График зависимости тока через зонд от времени. Потенциал зонда 0.55 В и потенциал подложки -0.3 В отн. нас.к.э. Нижний график: зонд приближен на расстояние ≈ 10 нм в растворе, содержащем 2 мМ $\text{Cr}_2\text{FeTMA}^+$ и 2.0 М NaNO_3 . Верхний график: зонд находится на гораздо большем расстоянии в том же растворе [7]

На фоне шума видны 2 пика величиной 0.7 пА и 1.4 пА относительно периода нулевого тока. По словам авторов [7]: «Мы верим, что эти токи — отклики когда одна или две молекулы $\text{Cr}_2\text{FeTMA}^+$ преодолевали барьер в 10 нм между кончиком зонда и подложкой и попадали в область зонда или покидали ее.» На рис. 11.9 верхняя кривая соответствует расположению зонда далеко от поверхности и показывает постоянный средний ток в течение 300 с. Рис. 11.10 показывает эффект изменения потенциала зонда между величинами, соответствующими окислению ферроцена (0.55 В, 0.70 В) и величиной, где молекула не окисляется (0.00 В, 0.15 В). Явления, приписываемые окислению единичной молекулы, видны только при потенциалах окисления.

Наконец, эксперименты показывают переход от окисления одной молекулы до почти поведения континуума. Рис. 11.11 показывает кривые ток — напряжение, измеренные на различном расстоянии зонд — подложка. Кривая 1 фактически соответствует измерению в объеме раствора; кривая 3 соответствует расстоянию, используемому для записи электрохимии одной молекулы (как на рис. 11.9 и 11.10); кри-

вая 2 записана на расстоянии примерно на 15 нм выше, чем на кривой 3. Переход от вольтамперометрии одиночной молекулы к множеству молекул хорошо виден.

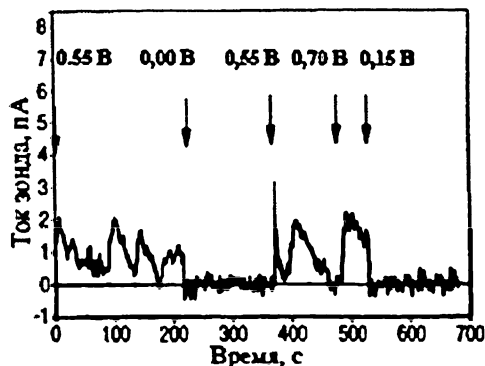


Рис. 11.10. График зависимости тока через зонд от времени. Потенциал подложки -0.3 В отн. нас.к.э. Потенциал зонда указан над стрелками, обозначающими момент времени установления соответствующего потенциала. Раствор содержал $2 \text{ мМ } \text{Cr}_2\text{FeTMA}^+$ и $2.0 \text{ М } \text{NaNO}_3$. Ток измерялся с частотой 1 точка в секунду [7]

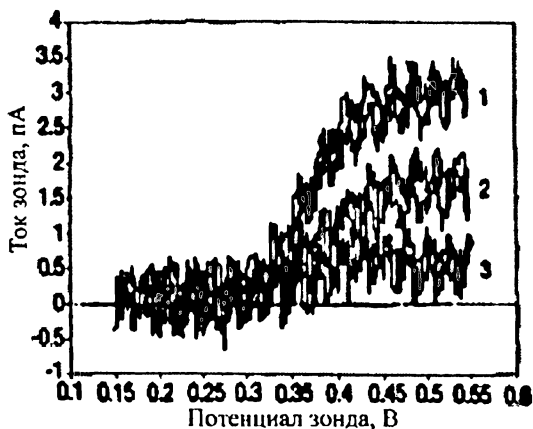


Рис. 11.11. Серия циклических вольтамперограмм, снятых при различном расстоянии зонд-подложка в растворе, содержащем $2 \text{ мМ } \text{Cr}_2\text{FeTMA}^+$ и $2.0 \text{ М } \text{NaNO}_3$. Потенциал подложки был -0.3 (отн. нас.к.э) и скорость изменения потенциала зонда 10 мВ с^{-1} [7]

Переход от диффузионного отклика нескольких молекул к отклику, предсказанному моделью Фика в сплошной среде, был также рассмотрен Аматором и др. [9,10]. Они синтезировали электроактивный

дендимер РАММ четвертого поколения, оканчивающийся 64 окислительно-восстановительными группами рутения(II) бис-терпиридина, показан на рис. 11.12.

Они адсорбировали примерно 10^6 таких молекул на ультрамикро-электрод и сначала изучили циклические вольтамперограммы при скорости сканирования потенциала более 1 МВ с^{-1} (мегавольт, см. раздел 5.9). Результирующие вольтамперограммы показаны на рис. 11.13.

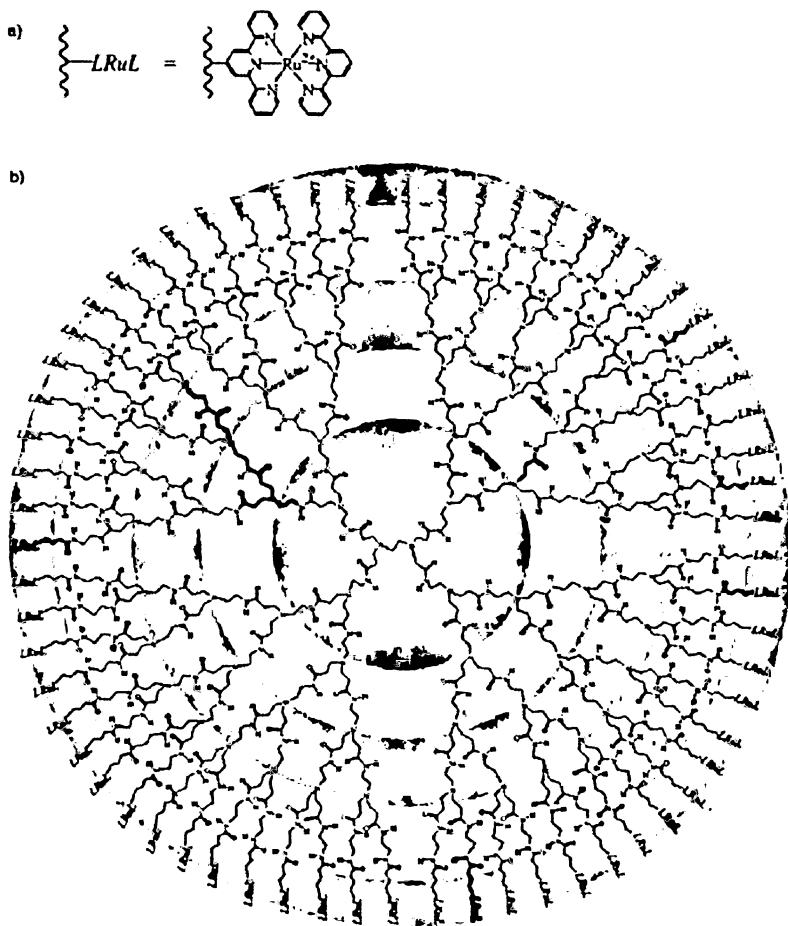


Рис. 11.12. а) частица рутения (II) бис-терпиридина $[\text{Ru}(\text{tpy})_2](\text{Ru})$. б) Структура дендимера РАММ четвертого поколения с 64 группами рутения бис-терпиридила (Dcnd-Ru_{64}). Четыре внутренних concentрических закрытых поверхности соответствуют каждому дендритическому поколению; внешняя поверхность состоит из 64 рутениевых редокс-центров [9]

При низких скоростях развертки вольтамперограммы ток пика адсорбированного слоя пропорционален скорости развертки

$$I_p \propto \nu,$$

и прямой и обратный пик отстоят на небольшую величину по шкале потенциалов.

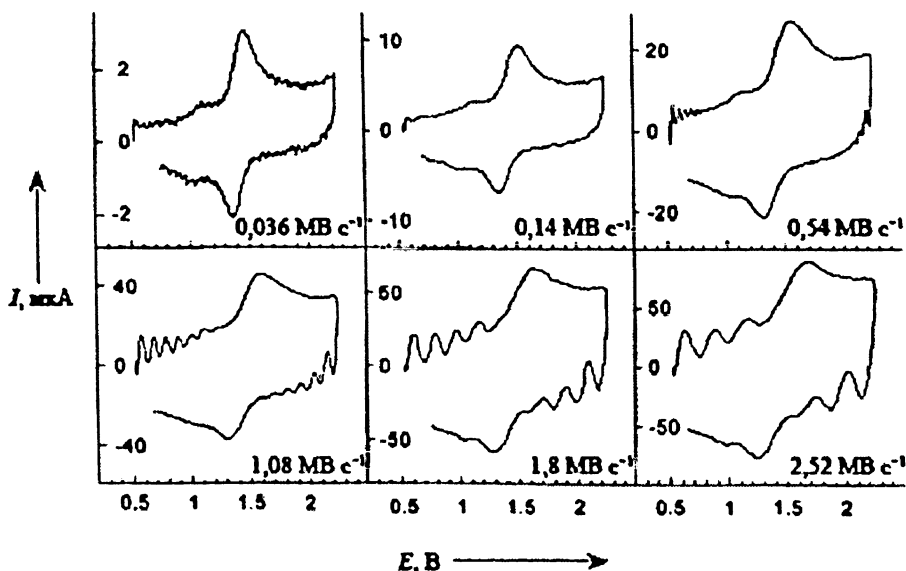


Рис. 11.13. Серия циклических вольтамперограмм насыщенного раствора Dend-Ru₆₄. Скорости изменения потенциала даны над осью абсцисс. Эксперименты проводили при 20° С в 0.6 М Et₄NBF₄ в ацетонитриле на платиновом дисковом электроде радиуса 5.0±0.5 мкм. Все потенциалы отнесены к Pt псевдоэлектроду сравнения [9]

При больших скоростях происходит переход к диффузионному режиму, когда

$$I_p \propto \nu^{1/2}$$

и наблюдается значительное расхождение потенциала прямого и обратного пика. На рис. 11:14 показан график ($I_p \propto \nu^{1/2}$) от $\nu^{1/2}$, показывающий такой переход.

Смена режима связана с изменением времени, достаточном для того, чтобы все электроактивные группы дендримера были полностью окислены (что происходит при низких скоростях), или временем съемки вольтамперограммы столь коротким, что заряд «диффундирует»

(перепрыгивая от одного редокс-центра к другому) по поверхности дендримеров. Второй случай характерен для самых быстрых скоростей сканирования, когда наблюдается «диффузионная» вольтамперограмма. Количества дендримеров порядка 10^6 штук на электроде было более чем достаточно, чтобы описать законом Фика диффузию заряда по поверхности дендримера. Затем авторы рассмотрели как меняется хроноамперометрический отклик в зависимости от числа молекул, адсорбированных на поверхности электрода. Теоретические расчеты, базирующиеся на модели случайного (стохастического) перескока электрона и сравнение с (статистическим) пределом закона Фика, дают результаты, приведенные на рис. 11.15 для различного числа дендримеров на поверхности электрода, меняющегося от 1 до 7800 шт. и, соответственно, для различных электродных размеров от 5.5 до 510 нм. Различие между стохастическими и статистическими расчетами быстро уменьшается по мере увеличения числа дендримеров на электроде.

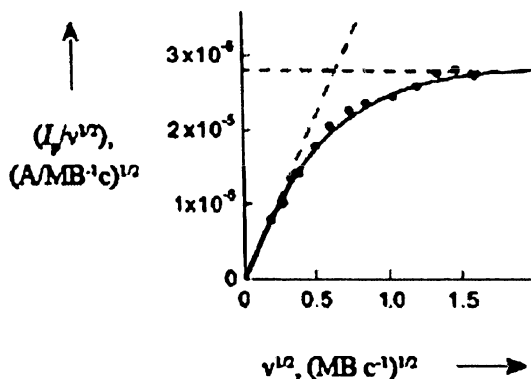


Рис. 11.14. Изменение отношения тока пика к корню из скорости изменения потенциала $I_p/v^{1/2}$ в зависимости от корня из скорости изменения потенциала $v^{1/2}$. Точки — экспериментальные данные, а линия — предсказанная зависимость [9]

Вернемся к рассмотрению причин, почему диффузия по Фику не описывает точно скорость переноса вещества к малым наночастицам или нанодам.

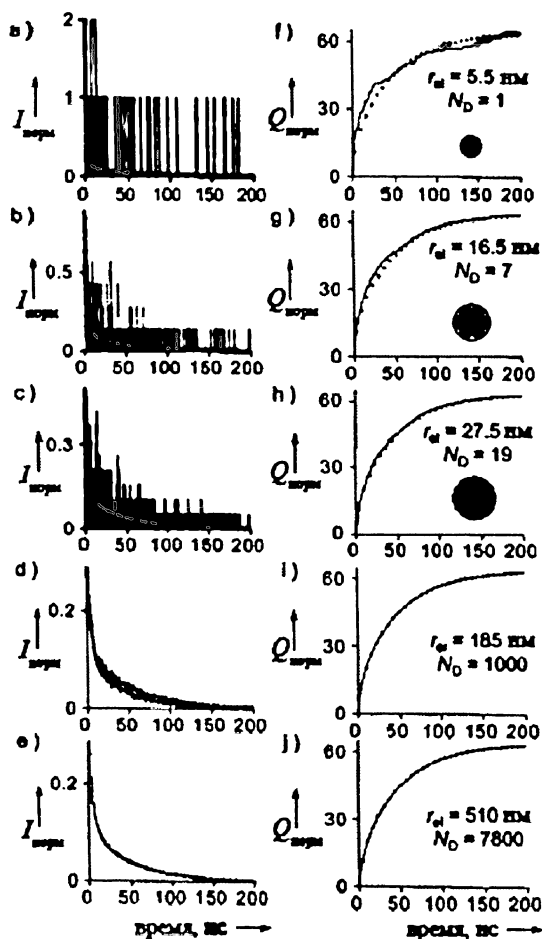


Рис. 11.15. (а–е) Вертикальные тонкие линии — предсказанные вариации нормализованного стохастического тока ($I_{\text{норм}}$) от времени как функции числа молекул дендримеров, адсорбированных на поверхности электрода без учета инструментальных искажений. На каждой оси $I_{\text{норм}} = I/N_D$ представляет ток, отнесенный к числу дендримеров N . Вертикальный масштаб выбран так, чтобы перенос одного электрона во временном интервале при моделировании давал $I_{\text{норм}} = 1$ для $N_D = 1$, так что $I_{\text{норм}}$ отражает количество прошедших электронов в пересчете на одну молекулу (в среднем) в течение 0.1 нс. Эти зависимости наложены на график статистической модели нормализованного электрохимического тока, предсказанный для бесконечного числа адсорбированных дендримеров (пустые кружки; одна и та же кривая на всех графиках а–е). На рисунках (f–j) представлены зависимости электрохимического фарадеевского заряда, поделенные на число дендримеров ($Q_{\text{норм}} = ne/N_D$) в тех же условиях, где n_e — реальное число электронов, перенесенное с начала эксперимента. $N_D = 1$ (а, f), 7 (b, g), 19 (c, h), 1000 (d, i), 7800 (e, j) [10]

Самые значительные изменения происходят, когда электрод сжимается до размеров менее 5–10 нм, когда размер *диффузионного* слоя, который обычно имеет толщину порядка размера радиуса электрода, становится сравнимым по размеру с *диффузным* слоем, окружающим электрод. Их размеры становятся сравнимы даже в присутствии достаточного количества фонового электролита, который должен обеспечить толщину диффузного слоя гораздо меньше, чем толщина диффузионного слоя (см. главу 10). В результате физическая картина, связанная с электролизом, изменяется. В то время как на макроэлектроде при достаточной концентрации электролита перенос электроактивного вещества на расстояние, близкое к электроду и сравнимое с переносом электрона путем туннелирования происходит исключительно через диффузию, всё меняется в случае малых (порядка дебаевской длины) размеров диффузионного и диффузного слоев. На макроэлектроде в присутствии достаточного количества электролита частицы электроактивного вещества переносятся к электроду через диффузионный слой без влияния электрического поля или потенциала, так как поле экранируется от диффундирующей молекулы до тех пор, пока она не достигнет электрода. Однако для нанoeлектрода транспорт вещества происходит как путем диффузии, так и через миграцию, если частица заряжена. Удаление продуктов от электрода подчиняется такой же закономерности. Конечно, в любой электродной реакции хотя бы один из участников — реагент или продукт — должен быть электрически заряжен, так что наблюдаемая вольтамперограмма будет обязательно отражать перенос с участием как миграции, так и диффузии.

Следующий эффект ассоциируется с тем фактом, что молекулы, переносясь к маленькому нанoeлектроду, будут испытывать влияние электродного потенциала, и, следовательно, если они заряжены, концентрация вещества около электрода, даже без электролиза, будет отличаться от таковой в объеме раствора. Другими словами, экранирование заряда электрода введением электролита для случая макроэлектрода приведет к тому, что молекула в растворе «не почувствует» заряд электрода, в отличие от нанoeлектрода, где отталкивание или притяжение заряженной частицы может быть значительным. Важно осознать, что описанные эффекты могут привести к большим отличиям концентрации у поверхности от объемной даже для электродных потенциалов, мало отличающихся от потенциала нулевого заряда (ПНЗ).

Наконец, заметим, что для очень маленьких электродов или наночастиц может проявляться эффект квантования заряда, называемый кулоновской лестницей [11–14]. Эти эффекты можно проиллюстрировать двумя пионерскими экспериментами. Muttay с сотр. изучили перенос электрона к частицам массой 28 кДа, являющихся золотыми

кластерами, защищенными гексантиолатом [11]. Зонд сканирующего туннельного микроскопа (STM) использовали, чтобы измерять ток через индивидуальные кластеры, адсорбированные на субстрате золото-на-слюде при ультраглубоком вакууме и температуре 83 К. Рис. 11.6 показывает результирующую кривую ток-потенциал для единичного кластера; наблюдается кулоновская лестница с шестью ступенями переноса заряда, расположенными равномерно в области изученных потенциалов.

Заметим, что в STM-экспериментах между кончиком зонда и субстратом протекает ток туннелирования, который записывается как функция напряжения, приложенного между зондом и субстратом. Как описано в их статье, каждая ступенька на лестнице появляется при определенном сдвиге напряжения, который соответствует энергетической возможности размещения дополнительного электрона на кластере, и получается, что ток очень чувствителен к заряду этого «промежуточного электрода».

Для сравнения были записаны циклическая (ЦВА) и дифференциальная импульсная (ДИВ, DPV, см. раздел 9.2) вольтамперограммы 0.1 мМ раствора этого кластера в толуоле и ацетонитриле с добавлением 0.05 М фонового электролита (рис. 11.16(В)). ЦВА показывает пики, которые лучше разрешены на ДИВ, где можно увидеть до 9 пиков, причем ДИВ-вольтамперограмма на качественном уровне соответствует данным из эксперимента по туннелированию на рис. 11.16(А). Заметим, что в вольтамперометрическом эксперименте регистрируется суммарный сигнал от большого количества кластеров, способных принимать электрон с электрода: напряжение показывает «кулоновскую лестницу ансамбля».

Второй пионерский эксперимент в этой области выполнили Фэн и Бард [14], которые получили «электрохимическую кулоновскую лестницу», с использованием электродов нанометрового размера. Схема экспериментальной установки показана на рис. 11.17, где R и O соответствуют $(\text{Cp}_2\text{Fe})\text{TMA}^+$ и $(\text{Cp}_2\text{Fe})\text{TMA}^{2+}$.

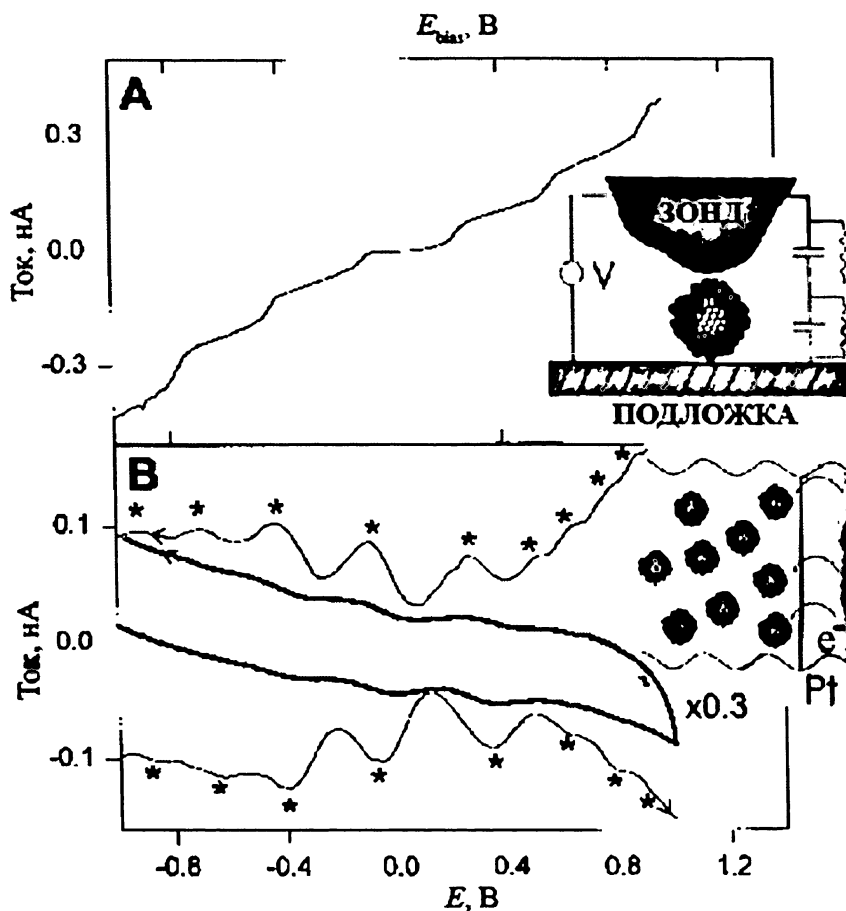


Рис. 11.16. (А) Золотой STM зонд, находящийся над одиночным кластером, адсорбированным на подложке из слюды, покрытой золотом; наблюдается кулоновская лестница ток-напряжение при 83 К. Напряжение приложено между зондом и подложкой. Эквивалентная цепь пары зазоров туннелирования имеет емкости $C_{\text{верхний}} = 0.59$ аФ и $C_{\text{нижний}} = 0.48$ аФ. (В) Вольтамперометрия (жирная линия ЦВА, 100 мВ/с; линия с пиками ДИВ, 20 мВс, импульс 25 мВ, верхняя и нижняя кривые — сканирование в отрицательном и положительном направлении соответственно) 0.1 мМ раствора 28 кДа кластеров в растворителе толуол:ацетонитрил=2:1 с добавлением 0.05 М Hx_4NClO_4 на платиновом электроде площадью $7.9 \times 10^{-3} \text{ см}^2$, 298 К, серебряный проволочный псевдоэлектрод сравнения [11]

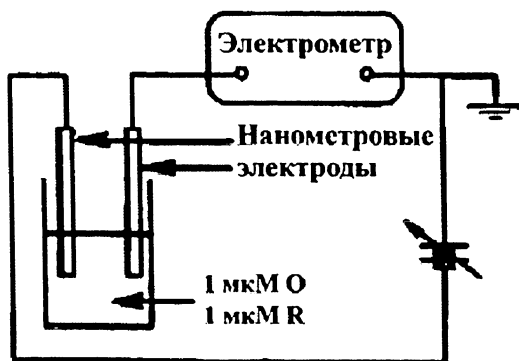


Рис. 11.17. Экспериментальная установка для регистрации электрохимической кулоновской лестницы [14]

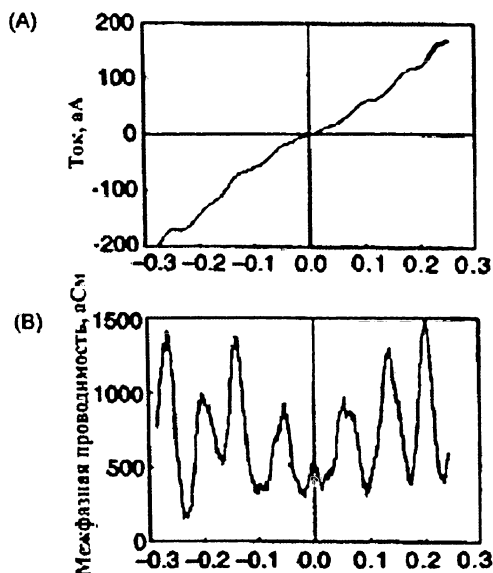


Рис. 11.18. (А) Экспериментальная характеристика $I - V$ двух-интерфейсной системы, состоящей из пары электродов радиусов 2.5 нм и 3.2 нм, погруженных в деаэрированный раствор, содержащий 1 мкМ каждого из ионов $(\text{Cp}_2\text{Fc})\text{TMA}^+$ и $(\text{Cp}_2\text{Fc})\text{TMA}^{2+}$, некоторое количество NH_4^+ , SO_4^{2-} и 2 мкМ PF_6^- . (В) Соответствующая зависимость дифференциальной проводимости (dI/dV) от напряжения [14]

Показанные на рис. 11.18 экспериментальные данные получены на системе Ir–Pt ультрамикроразмерных электродов примерных радиусов 2.5 нм и 3.2 нм, находящихся на расстоянии около 2.5 см в 1 мкМ растворе

катионов O и R (см. выше), а также ионов NH_4^+ , SO_4^{2-} и 2 мкМ PF_6^- . Заметим, что редокс молекулы служат донорами и акцепторами электронов, а также наряду с другими ионами переносят заряд между двумя электродами. Рис. 11.18(A) показывает форму лестницы, которая особенно видна, если данные построены в дифференциальной форме (dI/dV) (рис. 11.18(B)). Разность пиков V_{pp} составляет 65 мВ; полуклассическая модель кулоновской лестницы дает

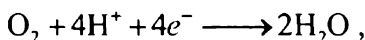
$$\Delta V_{pp} = \frac{e}{C},$$

где e — заряд электрона, C — емкость поверхности. Данные на рис. 11.18 дают соответствующую величину C около 10 мкФ см^{-2} .

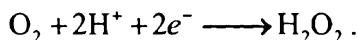
11.3. Другая химия на наноуровне

В предыдущем разделе проиллюстрирована проблема интерпретации вольтамперограмм на наноразмерных электродах: одновременная диффузия и миграция, нарушение законов Фика при диффузии на молекулярном уровне, возможные квантовые эффекты — все это необходимо учитывать при использовании нанодов или массивов наночастиц. Вдобавок, конечно, при переходе к нано-размерам может появиться другое химическое поведение. Исследования в области нано-электрохимии в основном связаны с поиском эффективных катализаторов и электрокатализаторов, например для топливных элементов. Такое изменение химических свойств наночастиц может происходить из-за изменения электронной структуры наноматериалов по сравнению с их аналогами большого размера, а также из-за изменения поверхности малых частиц по сравнению с теми же материалами большого объема. Интерпретация этих химических эффектов требует понимания физических эффектов, описанных в предыдущих двух разделах.

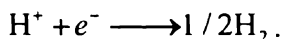
Вероятно, наилучшим примером изменения между макро- и наноразмерами является каталитическое поведение золота [15, 16]. Макрочастицы золота относительно инертны, с ограниченной химической активностью. Однако нанокристаллы, например частицы размером в несколько сотен атомов, становятся на удивление активными в качестве гетерогенных катализаторов, например, по отношению к реакциям селективного окисления, таким как эпоксидирование алкенов, окисление спиртов и образование перекиси из молекулярного кислорода [15,16]. При электрохимическом восстановлении кислорода до воды атомные кластеры золота [17] поставляют четыре электрона



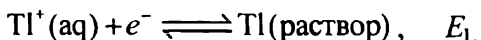
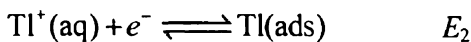
в то время как на объемном золотом электроде преобладающим путем является двухэлектронное восстановление до пероксида водорода



Как было показано в [17–20], серебро показывает различное электрохимическое поведение на нано- и макро-размерных электродах в отношении скорости выделения водорода



Одновременно на поликристаллическом серебре и на его больших наночастицах наблюдается явление недонапряжения электровыделения (underpotential deposition, UPD) таких металлов, как Tl, Pb, Cd, но этот эффект полностью отсутствует на наночастицах менее 50 нм. Недонапряжение — это образование монослойного или домонослойного покрытия электрода металлом при потенциале менее отрицательном, чем равновесный, требуемый для выделения соответствующего объемного металла.



где $E_2 > E_1$. Различие, вероятно, отражает изменение поверхностной топографии, где в наночастицах находится конечное небольшое число атомов, а также различие в электронной структуре металла при уменьшении размеров.

Литература

- [1] D.W.M. Arrigan, *Analyst*, 129 (2004) 1157
- [2] F.W. Campbell, R.G. Compton, *Anal. Bioanal. Chem.* 396 (2010) 241
- [3] I. Streeter, R.G. Compton, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 18049
- [4] F.W. Campbell, S.R. Belding, R. Baron, L. Xiao, R.G. Compton, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 9053
- [5] S.E. Ward Jones, F.W. Campbell, R. Baron, L. Xiao, R.G. Compton, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 17820
- [6] I. Streeter, R. Baron, R.G. Compton, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 17008
- [7] F.-R.F. Fan, A.J. Bard, *Science*, 267 (1995) 871
- [8] F.-R.F. Fan, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 9669

- [9] C. Amatore, Y. Bouret, E. Maisonhaute, J.I. Goldsmith, H. Abruña, *ChemPhysChem*, 2 (2001) 130
- [10] C. Amatore, F. Grün, E. Maisonhaute, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 4944
- [11] R.S. Ingram, M.J. Hostetler, R.M. Murray, T.G. Schaaff, J.T. Khoury, R.L. Whetten, T.P. Bigioni, D.K. Guthrie, P.N. First, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 9279
- [12] S. Chen, R.W. Murray, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 9996
- [13] J. R. Reimer, N.S. Hush, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 8979
- [14] F-R.F. Fan, A.J. Bard, *Science*, 277 (1997) 1791
- [15] M.D. Hughes, Y.J. Xu, P. Jenkins, P. McMorn. P. Landon, D.I. Enache, A.F. Carley, G.A Attard, G.J. Hutchings, F. King, E.H. Stitt, P. Johnston, K. Griffin, C.J. Kiely, *Nature* 437 (2005) 1132
- [16] G.J. Hutchings, *Chem. Commun.* 10 (2008) 1148
- [17] C. Jeyabharathi, S. S. Kumar, G. V. N. Kiruthika, K.L.N. Phani, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2010) *In Press*
- [18] F.W. Campbell, S.R. Belding, R. Baron, L. Xiao, R.G. Compton, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 14852
- [19] F.W. Campbell, Y-G. Zhou, R.G. Compton, *New J. Chem.* 34 (2010) 187
- [20] F.W. Campbell, R.G. Compton, *Int. J. Electroanal. Sci.* 5 (2010) 407

ПРИЛОЖЕНИЕ

Моделирование электродных процессов

В этом приложении показано, как можно выполнить простое численное моделирование одномерной диффузии.

А.1. Первый и второй законы Фика

При вольтамперометрических измерениях, проводимых в растворах без перемешивания, перенос вещества осуществляется только посредством диффузии. Поток частиц вещества в растворе математически описывается первым законом Фика [1], который рассмотрен в главе 3.

Первый закон Фика:
$$j = -D \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (\text{A.1})$$

где j — поток вещества, D — коэффициент диффузии, c — концентрация вещества, x — пространственная координата. Уравнение (A.1) позволяет рассчитать поток в стационарной системе, в которой градиенты концентраций не изменяются во времени. Однако природа электрохимических систем такова, что градиенты концентраций обычно постоянно изменяются. Фиком был получен второй закон для описания изменения концентрации во времени t в форме дифференциального уравнения второго порядка.

Второй закон Фика описывается уравнением:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (\text{A.2})$$

Как упоминалось выше, законы в данной форме описывают случай одномерной диффузии. Обобщая для случая прямоугольной системы координат в трех измерениях, второй закон можно записать следующим образом:

$$\frac{\partial c(t, x, y, z)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right). \quad (\text{A.3})$$

А.2. Граничные условия

Решение дифференциальных уравнений второго порядка может быть получено только при условии введения граничных условий. С точки зрения физического смысла, это ограничения, которые относятся к концентрации электроактивного вещества (граничное условие Дирихле) или ее изменению (граничное условие Неймана, например поток) во времени и пространстве в условиях эксперимента.

А.3. Уравнение в конечных разностях

Уравнения массопереноса — это дифференциальные уравнения в частных производных. Концентрация является функцией как расстояния x , так и времени t . Поскольку наша модель для циклической вольт-амперометрии требует только одно измерение в пространстве, мы можем аппроксимировать эту функцию как дискретные точки во времени и пространстве. Этот подход известен как «дискретизация». Точкам в направлении x приписаны $j = 0, 1, 2, 3 \dots N$ и расположены с шагом Δx , а точки во времени обозначены $l = 0, 1, 2, 3 \dots M$ с шагом Δt . Тем не менее любая концентрация в определенной точке времени и пространства задается величинами l и j так что мы используем обозначение $c'_{j,l}$, чтобы подчеркнуть это условие. Уравнение в конечных разностях — это аппроксимация уравнения в частных производных на основе дискретных величин. Уравнения для нашей модели имеют вид

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c'_{j+1,l} - c'_{j,l}}{\Delta x} \quad (\text{дифференцирование против потока — градиент концентраций в точке } j + 1/2)$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c'_{j,l} - c'_{j-1,l}}{\Delta x} \quad (\text{дифференцирование в направление потока — градиент концентраций в точке } j - 1/2)$$

и

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c'_{j+1,l} - c'_{j-1,l}}{2\Delta x} \quad (\text{центральная аппроксимация — градиент концентраций в точке } j).$$

Уравнения разностей по потоку и против потока могут быть объединены для получения приближения для второй производной:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{j+1/2} - \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{j-1/2}}{\Delta x} = \frac{c'_{j+1} - 2c'_j + c'_{j-1}}{(\Delta x)^2}. \quad (\text{A.4})$$

Аналогично получим выражение для производной концентрации по времени:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{c'_j - c'^{t-1}_j}{\Delta t}.$$

А.4. Обратный неявный метод

Обратный неявный метод (backward implicit, BI) [2,3] — это результативный подход для расчета концентраций в одно- и двумерной пространственной системе координат. Поскольку концентрационные профили рассчитываются последовательно вектор за вектором, только три узла могут быть образованы одной пространственной координатой, таким образом ограничивая общее применение. Однако этот метод хорошо подходит для быстрого решения одномерных задач. Метод BI включает преобразование линейной системы уравнений путем дискретизации уравнения массопереноса, которое может быть преобразовано в форму матричного уравнения и затем решено.

Проиллюстрируем использование метода BI на примере моделирования реакции, протекающей при ступенчатом изменении потенциала:



при котором ко времени $t > 0$ частица А на поверхности электрода полностью окисляется в В. Частица А проходит координату x между $x = 0$ и $x = \delta$, где δ — толщина диффузионного слоя, достаточно большая, чтобы установилась полубесконечная диффузия, т.е.

$$[\text{A}]_{x=\delta} = [\text{A}]_{\text{раствор}}.$$

Эта проблема была рассмотрена в главе 3. Массоперенос частиц А описывается уравнением

$$\frac{\partial [\text{A}]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [\text{A}]}{\partial x^2}.$$

Метод BI включает следующие четыре шага:

1. Преобразование уравнений массопереноса к форме конечных разностей:

$$\frac{[A]_j' - [A]_{j-1}'}{\Delta t} = D \frac{[A]_{j+1}' - 2[A]_j' + [A]_{j-1}'}{(\Delta x)^2},$$

где $\Delta x = \frac{\delta}{N_j}$ и Δt задаются произвольно.

2. Проведение преобразований, для того чтобы получить набор линейных уравнений

$$[A]_j'^{i+1} = -\lambda [A]_{j-1}' + (2\lambda + 1)[A]_j' - \lambda [A]_{j+1}', \quad (j = 0, 1, 2, 3 \dots N_j),$$

где

$$\lambda = \frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2}.$$

3. Применение граничных условий

Граничные условия для этого случая моделирования записываются как

(a) $t = 0; 0 < x < \delta$

$$[A] = [A]_{\text{раствор}}$$

$$[B] = 0$$

(b) $t > 0; x = \delta$

$$[A] = [A]_{\text{раствор}}$$

$$[B] = 0$$

(c) $t > 0; x = 0$ (частица A полностью окислилась на поверхности)

$$[A] = 0.$$

Применение граничных условий в пределах диффузионного слоя к уравнениям конечных разностей дает

$$[A]_{N_j-1}^{i+1} = -\lambda [A]_{N_j-2}' + (2\lambda + 1)[A]_{N_j-1}' - \lambda [A]_{N_j}'.$$

Но поскольку $[A]_{N_j}' = [A]_{\text{раствор}}$, то

$$[A]_{N_j-1}^{i+1} + \lambda [A]_{\text{раствор}} = -\lambda [A]_{N_j-2}' + (2\lambda + 1)[A]_{N_j-1}'.$$

На поверхности электрода справедливо соотношение

$$[A]_1^{j-1} = -\lambda[A]_0^j + (2\lambda + 1)[A]_1^j - \lambda[A]_2^j.$$

Но поскольку $[A]_0^{j-1} = 0$, то

$$0 = [A]_0^j + (2\lambda + 1)[A]_1^j - \lambda[A]_2^j.$$

4. Преобразование линейных уравнений в матричное уравнение

$$\begin{bmatrix} 0 \\ [A]_1^{j-1} \\ \vdots \\ [A]_{Nj-2}^{j-1} \\ [A]_{Nj-1}^{j-1} + \lambda[A]_{\text{раствор}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\lambda+1 & \lambda & 0 & & \\ \lambda & 2\lambda+1 & \lambda & 0 & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ 0 & \lambda & 2\lambda+1 & \lambda & \\ & 0 & \lambda & 2\lambda+1 & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} [A]_0^j \\ [A]_1^j \\ \vdots \\ [A]_{Nj-2}^j \\ [A]_{Nj-1}^j \end{bmatrix}.$$

Если в начальный момент времени концентрацию $[A]$ приравнять к начальной объемной концентрации частицы A , то это матричное уравнение может быть решено последовательно, давая вектор концентрации в каждый момент времени. После множества итераций система становится стационарной, то есть профиль концентрации не будет изменяться с каждой новой итерацией. Уравнения в приведенной выше форме могут быть решены с использованием алгоритма Томаса (Thomas Algorithm [4,5]), модифицированного Лаасоненом (Laasonen [6]) еще до изобретения компьютера. Это позволяет решить уравнения тридиагональной матрицы

$$\{d\} = [T]\{u\}$$

в неявном виде, где $\{u\}$ — неизвестная величина, $\{d\}$ и $\{u\}$ являются векторами элементов $j-1$ и $[T]$ — это трехдиагональная матрица в форме:

$$[T] = \begin{bmatrix} b_1 & c_1 & 0 & & 0 \\ a_2 & b_2 & c_2 & & \\ & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ & & a_{j-2} & b_{j-2} & c_{j-2} \\ 0 & & & a_{j-1} & b_{j-1} \end{bmatrix}.$$

В решении уравнений массопереноса $\{d\}$ представляет собой набор известных концентраций c_j^{j-1} , а $\{u\}$ — набор неизвестных кон-

концентраций, которые могут быть рассчитаны в следующем шаге алгоритма Томаса. Будучи рассчитанным, вектор $\{u\}$ подставляется в $\{d\}$, и рассчитывается новая матрица $\{u\}$. Этот процесс повторяется до завершения моделирования. В этом случае профиль концентрации в зависимости от расстояния может быть описан как функция времени.

А.5. Заключение

В этом приложении идет речь о применении элементарной теории к математическому моделированию поведения электроактивных частиц в растворе, а также способ проведения моделирования с применением компьютерных программ.

Литература

- [1] A. Fick, "Über Diffusion", *Poggendorffs Annal. Physik.* 94, (1855), 59
- [2] J.L. Anderson, S. Moldoveanu, *J. Electroanal. Chem.*, 179, (1984), 109
- [3] R.G.Compton, M.B.G. Pilkington, G.M. Stearn, *J. Chem. Soc., FaradayTrans 1*, 84, (1988), 2155
- [4] L.H. Thomas, *Elliptical problems in linear difference equations over a network*, Watson Sci. Comput. Lab. Rept. Columbia University, New York, 1949
- [5] G.H. Bruce, D.W. Peaceman, H.H. Rachford, J.D. Rice. *Trans. Am. Inst. Min. Engrs*, 198, (1953), 79
- [6] P. Laasonen, *Acta Math.*, 81, (1949), 30917

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

1

1,2,3-триметилгексагидропиридазин	319, 320
1,3,5-тригидроксибензол	427
1,3,5-три[4-[(3-метилфенил)фениламино]фенил]бензол	336

2

2,6-дифенилпирилий	300, 301
2,6-дифенилпирилия катион	297
2,6-дифенилпирилия перхлорат	298

3

3-бром-бензофенон	398
-------------------	-----

4

4-бромобензофенон	312
4-хлорбензофенон	386, 387

С

СЕ механизм	319, 362
СЕ-схема	320

Е

ЕС процесс	279, 282, 297, 362
ЕС' (каталитический механизм)	321
ЕС ₂ процесс	280, 297
ECE	316
ECE — DISP механизмы	317
ECE механизм	312, 318
ECE процесс	281, 308, 310, 312, 371, 374, 399
ЕСЕЕ механизм	387

Р

pH	181
----	-----

А

α -токоферол	336, 337
---------------------	----------

А

Абразивное прилипание	334
Адиабатические и неадиабатические реакции	90
Адиабатический предел	90
Адсорбированные частицы	331
Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия	411
Адсорбция	325
Аксиальная диффузия	381
Акустический поток	396, 397
Амальгама	412
Анодная инверсионная вольтамперометрия	346, 410
Ансамбль из капель	334

Б

Базальная плоскость пиролитического графитового электрода	258
Батлера — Фольмера кинетика	58, 96, 213, 292
Бензофенон	399
Блокированные случайным образом электроды	244
Больцмана закон распределения	435
Браница Марко	142
Бутидонитрил	319
Быстрая электродная кинетика	22

В

Вводная длина	388
Витамин K ₁	334, 335
Влияние размера частиц	468
Внешнесферный механизм	88
Внешняя плоскость Гельмгольца	439
Внутренняя плоскость Гельмгольца	439
Внутрисферный и внешнесферный перенос электрона	88
Внутрисферный механизм	88

Водорода реакция выделения	72
Водородный электрод	19, 28
Вольтамперограмма в капле	336
Вольтамперометрическое изучение капель и твердых частиц	334
Вольтамперометрия наночастиц	471
Вольтамперометрия с фоновым электролитом	430
Вольтамперометрия со ступенчатым изменением потенциала	405
Вороного ячейка	244, 245, 246
Вращающийся дисковый электрод	224, 342, 344, 345, 348, 358, 361
Вспомогательный электрод	56
Высокоскоростной вращающийся дисковый электрод	346

Г

Газовый сенсор для определения сероводорода	322
Гамма-функция	354
Гиббса энергия адсорбции	328
Гидродинамика	344, 351
Гидродинамическая вольтамперограмма	362
Гидродинамическая вольтамперометрия	342
Гидродинамические электроды	341
Гидродинамический слой	351, 352, 354
Гидрохинон	329, 330
Гомогенные сопряженные реакции	279
Граница металл — электролит	442
Графит	258
Гротгуса механизм	38
Гуи — Чапмена теория	439

Д

Двухмерный вольтамперометрический эксперимент	383
Дебая — Хюккеля теория	42
Дифференциально-импульсная вольтамперометрия	405, 406
Диффузионный потенциал	39, 40, 42, 103, 450
Диффузионный слой	117, 120, 122, 355, 398, 399
Диффузия	101
Диффузный слой	439
Допамин	427
Допированный бором алмаз	260, 411, 415, 427

Е

Емкостный ток	405
Емкость двойного электрического слоя	343
Естественная конвекция	342

З

Законодательные требования по защите окружающей среды	412
---	-----

И

Иммобилизованные микрочастицы	334
Инверсионная вольтамперометрия	410
Ионная жидкость при комнатной температуре	161, 201
Ионные жидкости	207
Использование ртути	419

К

Кавитационный пузырек	401
Кавитация	397
Каломельный электрод	20, 29, 36, 41
Канальные микроэлектроды	381
Канальные электроды с очень высокой скоростью потока	388
Канальный микроленточный электродный ансамбль	383
Канальный электрод	366
Капли	334
Катодная инверсионная вольтамперометрия	410
Квадратно-волновая вольтамперометрия	405, 408
Кинематическая вязкость	348, 366, 380
Коллапс пузырька	402
Кольбе реакция окисления	87, 95
Кольрауша закон	449
Конвективный поток	396
Конвекция	342, 343
Константа скорости гетерогенной реакции	55
Константа скорости электрохимической реакции	331
Коттрелл Фредерик	113
Коттрелла уравнение	113, 115, 121, 122, 143, 191
Коэффициент активности	43
Коэффициент диффузии	102
Коэффициент переноса	61, 72

Краевая плоскость	259
-------------------	-----

Л

Ламинарный	366
Ламинарный поток	348
Ле Шателье Анри Луи	27
Ле Шателье принцип	27, 29, 164, 286, 288
Левека приближение	368
Левич	353
Левича уравнение	356, 364, 369, 389
Линейная диффузия	195

М

Макроэлектрод	225, 341
Малеиновой кислоты диэтиловый эфир	302
Марганец	427
Маркуса теория	80, 88, 90, 92, 98
Массопереноса коэффициент	122
Матсуда и Аябе	149
Медь	423
Медь в пиве	423
Метиленовый голубой	328, 330
Метиленовый голубой краситель	328
Микродисковый электрод	223, 225
Микроэлектрод	250, 397
Микроэлектродный массив	258
Микроэлектроды	191
Микроэлектродный массив	253
Многостенные углеродные нанотрубки	414
Многоступенчатый процесс переноса электронов	69
Модифицированный КППГ-электрод	264, 272
Модифицированный нанотрубками электрод	268
Мостиковый лиганд	88

Н

Наноды	463
Наносекундная вольтамперометрия	397
Наночастицы серебра	466, 467
Насыщенный каломельный электрод	55
Неполное растворение	417

Неравнодоступный электрод	196
Неравные коэффициенты диффузии	160
Нернст Вальтер Герман	32
Нернста диффузионный слой	121
Нернста уравнение	26, 28, 30, 34, 43, 49, 57, 77, 147
Никольсон и Шейн	137
Нитриты	427

О

Обратный неявный метод	489
Оксид алюминия	272
Определение размеров частиц	270

П

Пекле число	381, 382
Перенос электрона	53, 80
Подвижности ионов	448
Полусферическая частица	463
Полусферический электрод	191
Пористые пленки	266
Порог кавитации	397
Потенциал нулевого заряда	443
Потенциал полуволны	362
Потенциалопределяющая реакция	19
Потенциометр	50
Потенциостат	56
Предельный ток	122, 356, 362
Предельный ток массопереноса	362, 392
Приближение диффузионных доменов	238, 244
Принудительная конвекция	342
Проводимость отдельных ионов	40
Промышленные сточные воды	423
Проточный электрод	343
Пуассона распределение	245
Пуассона уравнение	435

Р

Рабочий электрод	55
Равновесие предшествующей стадии	70
Равнодоступный электрод	123, 353, 379

Реакция DISP	316
Рейнольдса число	348, 351, 366, 388
Ртутный электрод	319, 412
Ртуть	412

С

Свинец в речных отложениях	413
Свинца диоксид	413
Силы отталкивания и притяжения	331
Сканирующая электрохимическая микроскопия	274
Скорость жидкости	343
Скорость реакции	54
Слабо проводящая среда	457
Смолуховский Ян	105
Соновольтамперограмма	394, 396, 398
Соновольтамперометрия	342, 392
Сонотрод	394, 396
Соно-электроанализ	419
Среднее абсолютное отклонение	385
Стадия предварительного концентрирования	411
Стандартная электрохимическая константа скорости	62, 63, 388
Стандартный водородный электрод	42, 44
Стандартный электродный потенциал	49
Стационарная вольтамперометрия	223
Стеклоуглерод	260, 414, 423, 427
Сферическая частица	464
Сферический	191
Схема квадратов	185

Т

Тафелевская зависимость	67, 72, 175, 178
Тафелевский анализ	70, 178
Тафелевский график	97
Тафелевский наклон	180
Тафель Юлиус	67
Тафеля закон	65
Тафеля уравнение	70, 71
Твердые частицы	334
Теста и Рейнмут обозначения	279
Толщина диффузионного слоя	354, 358

Тонкослойная ячейка	329
Транзиент, хроноамперометрический	361
Тринитротолуол	414
Туннельный механизм	54
Турбулентность	388
Турбулентный поток	348

У

Уксусная кислота	319
Ультрабыстрая циклическая вольтамперометрия	229
Ультразвук	392
Ультразвуковая инверсионная вольтамперометрия	427
Ультразвуковое воздействие	341, 397
Ультразвуковой спектр	393
Уравнение в конечных разностях	488

Ф

Ферми уровень	23
Ферроцен	21, 30, 227, 279, 389, 391, 394
Фик Адольф	101, 108
Фика 1-й закон	106, 118, 122
Фика 1-й закон диффузии	101
Фика 2-й закон	113
Фика 2-й закон диффузии	103
Флуоресцеин	356, 357
Фоновый электролит	64, 121
Формальдегид	319
Формальный потенциал	45, 47, 62, 328
Формальный электродный потенциал	49
Франка — Кондона принцип	81
Фрумкин	445
Фрумкина изотерма	333
Фрумкина поправка	65
Фрумкина эффект	442
Фруоресцеин	363
Фумаровой кислоты диэтиловый эфир	302

Х

Хале преобразование	359
Хале пространство	361

Химический потенциал	14
Хинон	334
Хлор	260
Хлоридсеребряный электрод	20, 29
Хроноамперометрия	194, 358, 378
Хроноамперометрия с двойным скачком потенциала	205
Хроноамперометрия с двухступенчатым скачком потенциала на микродиске	204
Хроноамперометрия со ступенчатым изменением потенциала	113, 200

Ц

Циклическая вольтамперометрия	135, 137, 279, 326
Цилиндрические координаты	196
Цистеин	322

Ч

Частично блокированный электрод	235, 236
Частотный фактор	60

Ш

Шмидта число	358
--------------	-----

Э

Эйнштейн	105
Эйнштейна — Смолуховского уравнение	117
Электрическое поле	429
Электроанализ	405
Электрод из высокоориентированного пиролитического графита	258
Электрод с отражающей стенкой	418
Электрод сравнения	34, 36, 41, 42, 55
Электродный потенциал	19, 34
Электрохимически гетерогенные электроды	263
Электрохимически квази-обратимый процесс в вольтамперометрии	127
Электрохимически необратимый процесс в вольтамперометрии	126
Электрохимически обратимый перенос электрона	129
Электрохимически обратимый процесс в вольтамперометрии	126
Энергия резонанса	90

Учебное издание

Ричард Г. Комптон
Крэйг Е. Бэнкс

ПОСТИГАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЮ

Корректурa Л.А. Соснина
Компьютерная верстка
Е.С. Невский, Д.М. Карачаков, А.С. Кабакаев

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 10.05.2016. Формат 60х84/16. Бумага «Снегурочка».

Печать CANON. Усл. печ. л. 29,25. Уч.-изд. л. 26,46.

Заказ 169-16. Тираж 100 экз.



Издательство

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ