

**UNIVERZITA PAVLA JOZefa ŠAFÁRIKA V KOŠICIACH**  
**PRÍRODOVEDECKÁ FAKULTA**

**ÚSTAV CHEMICKÝCH VIED**



**KVETA MARKUŠOVÁ  
DANIELA KLADEKOVÁ**

**VYBRANÉ KAPITOLY Z ELEKTROCHÉMIE**

Vysokoškolské učebné texty

Košice 2013

**VYBRANÉ KAPITOLY Z ELEKTROCHÉMIE**  
(druhé doplnené wydanie)

© 2013 doc. RNDr. Kveta Markušová, CSc., RNDr. Daniela Kladeková, CSc.

Recenzenti: doc. RNDr. Libuše Trmková, CSc.  
doc. RNDr. Ladislav Lux, CSc.

Rozsah strán: 144  
Rozsah AH: 6,98

Elektronický vysokoškolský učebný text pre Prírodovedeckú fakultu UPJŠ v Košiciach. Za odbornú a jazykovú stránku tohto vysokoškolského učebného textu zodpovedajú autorky. Rukopis neprešiel redakčou ani jazykovou úpravou.

Vydavateľ: Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach

Umiestnenie: <http://www.upjs.sk/pracoviska/univerzitna-kniznica/e-publikacia/#pf>  
Dostupné od: 27. 5. 2013

ISBN 978-80-8152-016-7

## OBSAH

<b>ÚVOD</b>	<b>6</b>
<b>1 ELEKTRICKÁ DVOJVRSTVA</b> (Kveta Markušová)	<b>7</b>
1.1 ROVNOVÁŽNE VLASTNOSTI NABITÝCH FÁZOVÝCH ROZHRANÍ	7
1.1.1 Vznik nových sín, pôsobiacich na rozhraní elektróda/elektrolyt	7
1.1.2 Vznik elektrickej dvojvrstvy	8
1.1.3 Elektrická dvojvrstva pod drobnoh adom	10
1.2 ROZDIEL POTENCIÁLOV NA NABITOM FÁZOVOM ROZHRANÍ	13
1.2.1 Môžeme zmera absolútny rozdiel potenciálov na rozhraní elektróda/roztok?	13
1.2.2 Extrémne prípady: ideálne nepolarizovate né a ideálne polarizovate né fázové rozhranie	14
1.2.3 Vonkajší, vnútorný a povrchový potenciál	15
1.2.4 Povrchový nadbytok (povrchová koncentrácia ) $\Gamma$	18
1.2.5 Metódy merania povrchového napäťia	20
1.2.6 Gibbsova a Lippmannova rovnica – základná rovnica elektrokapilarity	22
1.2.7 Elektrokapilárne krivky	24
1.2.8 Pre o majú elektrokapilárne krivky parabolický tvar?	30
1.3 TEÓRIE (MODELY) ELEKTRICKEJ DVOJVRSTVY	32
1.3.1 Helmholtzova teória elektrickej dvojvrstvy	32
1.3.2 Gouyova a Chapmanova teória elektrickej dvojvrstvy	33
1.3.3 Sternova teória elektrickej dvojvrstvy	40
1.3.4 Grahame-ove predstavy o zložení dvojvrstvy	45
1.4 NEPRIMITÍVNE MODELY DVOJVRSTVY	47
1.5 ELEKTRICKÁ DVOJVRSTVA V KOLOIDNEJ CHÉMII	51
<b>2 PROCESY V HETEROGÉNNYCH ELEKTROCHEMICKÝCH SÚSTAVÁCH</b> (Daniela Kladeková)	<b>54</b>
2.1 ZÁKLADNÉ POJMY A DEFINÍCIE	54
2.1.1 Kroky elektródového procesu	55
2.1.2 Dynamický charakter rovnováhy	57
2.1.3 Polarizácia a nadpäťie	57
2.2 ZÁKLADNÉ PRINCÍPY TEÓRIE ELEKTRODOVEJ REAKCIE	59
2.2.1 Polariza ná krivka pri malom aktiva nom nadpätí	65
2.2.2 Polariza ná krivka pri vysokom aktiva nom nadpätí	65

<b>2.3</b>	<b>VPLYV TRANSPORTNÝCH PROCESOV NA KINETIKU ELEKTRÓDOVÉHO PROCESU</b>	70
2.3.1	Typy transportných dejov	70
2.3.2	Rýchla elektródová reakcia	72
2.3.3	Pomalá elektródová reakcia	76
<b>2.4</b>	<b>REAK. NÉ NADPÄTIE</b>	77
2.4.1	Rýchla predradená alebo následná chemická reakcia	77
2.4.2	Pomalá predradená alebo následná chemická reakcia	78
2.4.2.1	Homogénne reak. né nadpätie	78
2.4.2.2	Heterogénne reak. né nadpätie	82
<b>2.5</b>	<b>KINETIKA VIACSTUP. OVÝCH ELEKTRÓDOVÝCH REAKCIÍ</b>	84
<b>2.6</b>	<b>KRYŠTALIZA. NÉ A NUKLEA. NÉ NADPÄTIE</b>	90
2.6.1	Kryštaliza. né nadpätie	90
2.6.2	Nuklea. né nadpätie	94
<b>2.7</b>	<b>ELEKTROLYTICKÉ VYLU. OVANIE DVOJZLOŽKOVÝCH ZLIATIN</b>	96
2.7.1	Priblíženie vylu. ovacích potenciálov	98
2.7.2	Vplyv podmienok elektrolýzy	99
2.7.3	Základné teoretické vz. ahy	100
<b>3</b>	<b>ELEKTROCHÉMIA NA ATOMÁRNEJ ÚROVNI</b>	103
	(Kveta Markušová)	
3.1	o vidíme pomocou STM?	105
3.2	Použitie elektrochemických metód pri "nanoobrábaní" kovových materiálov	112
3.3	Vytváranie nanoštruktúr pomocou STM	114
<b>4</b>	<b>BATÉRIE A PALIVOVÉ LÁNKY</b>	115
	(Kveta Markušová)	
4.1	Termodynamika batérií a palivových lánkov	115
4.2	Elektrochémia všeobecne používaných batérií (akumulátorov)	115
4.3	Palivové lánky	118
<b>5</b>	<b>SPEKTROELEKTROCHÉMIA</b>	122
	(Kveta Markušová)	
5.1	Experimentálne usporiadanie	122
5.2	Princíp a použitie	124
<b>6</b>	<b>ELEKTROCHEMICKÉ KREMENNOKRYŠTÁLOVÉ MIKROVÁHY</b>	128
	(Kveta Markušová)	
<b>7</b>	<b>CHRONOCOULOMETRIA</b>	131
	(Kveta Markušová, Daniela Kladeková)	

7.1	Základné teoretické úvahy	132
7.2	Dvojstupňová (double-step) chronocoulometria	135
<b>DODATKY</b>		139
<b>ZOZNAM SKRATIEK A SYMBOLOV</b>		141
<b>ZOZNAM ODPORÚCHANEJ LITERATÚRY</b>		144

## ÚVOD

Elektrochémia je veda, ktorá študuje iónové systémy a také procesy alebo javy, ktoré prebiehajú na hranici iónových systémov s kovmi alebo s polovodi mi. V sú asnom štádiu rozvoja môžeme elektrochémiu rozdeli pod a jej zamerania na dve oblasti. Prvá z nich - **ionika** - sa zaoberá vlastnos ami iónových sústav (roztoky, taveniny, tuhé elektrolyty). Druhá oblas - **elektrodika** - sa zaoberá javmi na fázovom rozhraní elektróda/iónová sústava.

Ionika aj elektrodika skúmajú rovnovážne aj nerovnovážne javy a procesy. Výskumom vlastností iónových sústav za rovnovážnych podmienok získavame informácie a predstavy o štruktúre a zložení roztokov a tavenín elektrolytov, ako aj tuhých elektrolytov, kym merania za nerovnovážnych podmienok referujú o elektrickej vodivosti iónových sústav. V oblasti elektrodiky sa štúdiom rovnováh na rozhraní elektróda/roztok (prípadne tavenina) zaoberá **elektrochemická termodynamika**. Meranie rýchlosí procesov prebiehajúcich na tomto fázovom rozhraní a vysvetlenie zákonitostí, ktorými sa tieto procesy riadia, je predmetom **kinetiky elektródových procesov** alebo **elektrochemickej kinetiky**.

Jedným zo základných objektov skúmania v elektrochemickej kinetike je štadium prechodu nabitých astíc cez fázové rozhranie. Ke že elektrochemické reakcie sú heterogénne procesy, ich neoddelite nou sú as ou je transport reagujúcich astíc k fázovému rozhraniu, resp. transport produktov od fázového rozhrania. Výskum zákonitostí, ktorými sa riadi toto štadium, taktiež patrí do kompetencie elektrochemickej kinetiky, pri om túto as ozna ujeme ako **difúzna kinetika** alebo **elektrochemická makrokinetika**. Elektródové procesy sú asto spriahnuté s chemickými reakciami, ktoré sú bu objemové (prebiehajú v celom objeme roztoku), alebo povrchové (prebiehajú len na povrchu elektródy).

Vlastný elektródový proces prebieha v tzv. **elektrickej** (elektródovej) **dvojvrstve**, ktorá predstavuje tenkú vrstvu na fázovom rozhraní elektróda/roztok. Mechanizmus elektródových reakcií sa nedá vysvetli bez toho, aby sme poznali štruktúru elektrickej dvojvrstvy, preto sa touto problematikou musíme detailnejšie zaobera .

Sú asné teória o stavbe elektrickej dvojvrstvy a zákony elektrochemickej kinetiky využívajú poznatky štatistickej fyziky, kvantovej mechaniky, teórie adsorpcie, fyziky tuhých látok a alších oblastí fyziky i chémie. V aka tejto skuto nosti je dnes elektrochémia jednou z najmatematizovanejších oblastí chémie. Detailné rozpracovanie teórie elektrochemických procesov je jedným z ú innych stimulov zvyšovania požiadaviek na inštrumentáciu, používanie najnovších výdobytkov elektroniky.

Elektrochemické metódy a poznatky, získané týmito metódami našli v sú asnosti široké uplatnenie. Hlavnými odvetviammi **aplikovanej elektrochémie** sú najnovšie nanotechnológie, ale aj klasická elektrometalurgia, galvanotechnika, elektrosyntéza organických aj anorganických látok, výroba chemických zdrojov prúdu (batérie), elektrochemické spracovanie kovov, chemotronika, ochrana pred koróziou, elektrochemické kontrolné a analytické metódy. Posledné sú v praxi ob úbené v aka nasledujúcim vlastnostiam: sú rýchle, dostato ne presné, dobre reprodukovate né, pomerne lacné a ahko sa dajú automatizova .

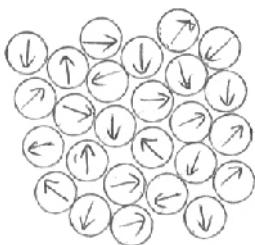
V sú asnej dobe, poznamenanej ekologickými problémami, sa elektrochemické metódy jednak vynikajúco uplat ujú pri zis ovaní zne ovania životného prostredia, jednak rastie význam elektrochemického spôsobu istenia odpadových vôd.

# 1 ELEKTRICKÁ DVOJVRSTVA

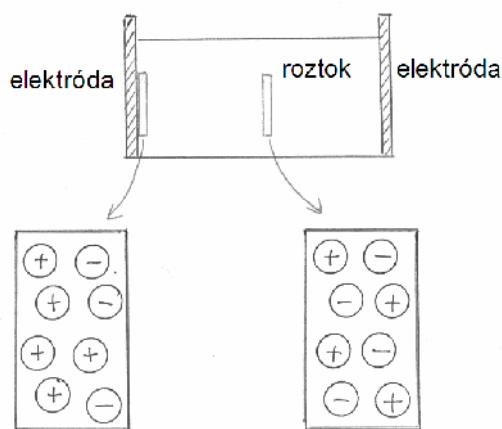
## 1.1 ROVNOVÁŽNE VLASTNOSTI NABITÝCH FÁZOVÝCH ROZHRANÍ

### 1.1.1 Vznik nových súl, pôsobiacich na rozhraní elektróda/elektrolyt

Na obr. 1.1 je znázornená náhodná orientácia dipólových molekúl vody (alebo iného rozpúšťadla) vnútri fázy, pokiaľ nie sú vystavené úniku elektrického počtu:



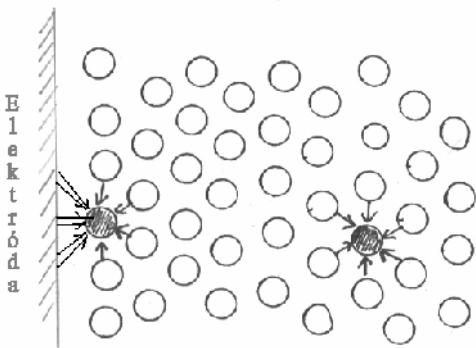
Obr. 1.1  
Náhodná orientácia dipólových molekúl.



Obr. 1.2  
Usporiadanie iónov v elemente roztoku na fázovom rozhraní elektróda/roztok a uprostred, t.j. vo vnútri roztoku.

Ak sú v roztoku prítomné kladné aj záporné ióny, tieto sú rovnomerne rozdelené v každej časti roztoku. Túto skutočnosť ilustrujeme opäť obrázkom. Na obr. 1.2 je roztok umiestnený v nádobke, ktorej bočné steny tvoria elektródy (zatiaľ nenabité). Zvoľme si dva elementy tohto roztoku (mikroskopické): jeden "vnútri" roztoku, druhý v bezprostrednej blízkosti elektródy a všimnime si rozdelenie kladných a záporných nábojov v oboch elementoch. V každom objemovom elemente "vnútri" roztoku je rovnaký počet kladných a záporných nábojov, pretože každý element sa navonok javí ako elektroneutrálny, t.j. jeho celkový náboj  $Q = 0$ . Keďže celkový náboj v každom objemovom elemente vnútri roztoku je nulový, za rovnovážnych podmienok neexistuje vnútri roztoku žiadny potenciálový gradient.

Inými slovami: na každú časťku vnútri roztoku pôsobia vo všetkých smeroch rovnaké sily (obr. 1.3), pretože prostredie vnútri roztoku je dokonale izotropné a homogénne.



Obr. 1.3

Anizotropia síl pôsobiacich na asticu na okraji fázy a vnútri fázy.

Každý elektrolyt je však ohrani ený (steny nádoby, plynná fáza, ponorená elektróda...). o sa stane na rozhraní dvoch fáz, napr. na rozhraní elektróda/roztok (obr. 1.3)? Všímajme si asticu, ktorá je "dos blízko k elektróde, aby pocítila jej vplyv" - na rozdiel od astice, ktorá je od elektródy dostato ne aleko, teda "vnútri roztoču". Na blízku asticu (k povrchu elektródy) pôsobia z jednej strany sily smerujúce od ostatných astíc, z druhej strany sily, ktorými na u pôsobí elektróda. Hovoríme, že na rozhraní dvoch fáz pôsobia anizotropné sily, pozorujeme tu nehomogenitu prostredia, ktorá však prestáva so vz a ovaním sa od rozhrania.

Vlastnosti každej látky závisia od druhu astíc, z ktorých sa skladá, a od síl, ktoré na ne pôsobia. Oblas na rozhraní dvoch fáz má iné vlastnosti a inú štruktúru, iné usporiadanie astíc, lebo charakter síl, pôsobiacich na astice na okraji fázy je iný ako vnútri fázy.

Pripome me si poznatky z ioniky: predstavme si najprv štruktúru polárneho rozpúš adla, akým je voda. Jednotlivé molekuly vody sú v aka vodíkovým mostíkom pospájané do trojrozmerných sietí. V bezprostrednej blízkosti iónov sú tieto siete prerušené, deformované, lebo silnejšie ión-dipól interakcie nútia molekuly vody zauja pozície v primárnej, resp. sekundárnej solvata nej vrstve iónu. Každý centrálny ión vplýva na usporiadanie dipólových molekúl rozpúš adla, aj na ostatné ióny okolo seba, vytvára si iónovú atmosféru. Elektróda sa tiež chová ako obrovský centrálny ión, patri ne usporiada (orientuje) dipóly okolo seba a vytvorí si iónovú atmosféru na strane roztoču. Ak si teraz predstavíme zvä šený obraz elementu roztoču blízko elektródy (obr. 1.2), neprekvapuje, že tento element nie je elektroneutrálny, ale je v om nadbytok kladného (alebo záporného) náboja, t.j. celkový náboj  $Q \neq 0$ .

V prípade systému elektróda/roztok môžeme naviac kontrolova (meni ) náboj elektródy ("centrálnego iónu") pripojením k nejakému vonkajšiemu zdroju potenciálu (batéria), a tak vplýva aj na štruktúru elektrolytu v jej okolí.

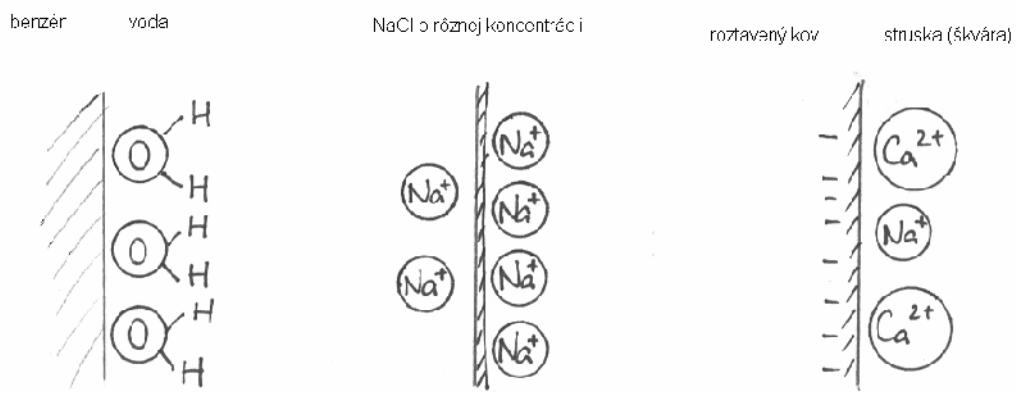
### 1.1.2 Vznik elektrickej dvojvrstvy

Ukázali sme, že na hranici dvoch fáz nastáva iné priestorové usporiadanie nábojov ako vnútri fáz a tvorí sa zvláštny mikrokondenzátor - elektrická dvojvrstva. Termín **elektrická dvojvrstva** ozna uje priestorové rozdelenie dvoch vrstiev nábojov opa ného znamienka. Oby ajne používame tento termín aj na ozna enie rozhrania medzi elektródou a roztočom, hoci štruktúra tohto rozhrania je omnoho zložitejšia (dvojvrstva sa tvorí aj v kove, aj v povrchovej vrstve orientovaných dipólov, aj výsledkom rôznej adsorpcie iónov opa ného znamienka).

Preberieme teraz niektoré dôležité prípady vytvorenia elektrickej dvojvrstvy.

- Prvý prípad sa vahuje k elektrochemickej rovnováhe medzi kovom a roztokom jeho iónov. Ponorme napr. striebornú elektródu (zatia nenabitú) do roztoku, ktorý obsahuje  $\text{Ag}^+$  ióny a nechajme, nech sa vytvorí elektrochemická rovnováha. Ak sa kvôli vytvoreniu rovnováhy as iónov  $\text{Ag}^+$  vylúila na elektróde, elektróda sa nabije kladne a bude pri ahova do svojej blízkosti záporné ióny z roztoku, zatia o kladné ióny bude odpudzova . Následkom toho nastane v blízkosti elektródy nerovnomerné usporiadanie iónov opa něho znamienka. Analogická úvaha platí pre prípad, ke kvôli elektrochemickej rovnováhe musia alšie ióny  $\text{Ag}^+$  prejs z elektródy do roztoku a elektróda sa nabije záporne.
- alší spôsob vzniku elektrickej dvojvrstvy súvisí so systémami, v ktorých náboje nemôžu slobodne prechádza cez hranicu medzi elektródou a roztokom. Elektródy v takýchto systémoch ozna ujeme ako ideálne polarizovate né. Najjednoduchším príkladom takejto elektródy je ortu ová elektróda v roztoku  $\text{NaF}$ . Pomocou vonkajšieho zdroja napäťa môžeme meni potenciál takejto elektródy (a s dobrým priblížením môžeme predpoklada , že všetok prúd sa spotrebuje na zmenu náboja povrchu ortuti) - samozrejme s istým obmedzením, lebo pri ve kých anodických potenciáloch dochádza k rozpúš aniu ortuti, resp. pri ve kých katodických potenciáloch k vylu ovaniu iónov  $\text{Na}^+$  a elektróda už nie je ideálne polarizovate ná. Podobne ako v predchádzajúcom prípade, náboj elektródy bude ur ova znamienko iónov, ktoré budú prevláda vo vrstve roztoku v bezprostrednej blízkosti elektródy.
- Ke je adsorpcia iónov na povrchu elektródy podmienená nielen coulombovskými, ale aj inými, omnoho zložitejšími interakciami, ktoré aby ajne ozna ujeme spolo ným termínom "špecifická adsorpcia" (v novšej literatúre aj "kontaktná"), nastáva tretí prípad tvorby dvojvrstvy. Ako príklad slúži ortu ová elektróda v roztoku  $\text{NaI}$ . V tomto prípade existuje dokonca elektrická trojvrstva (prvú vrstvu tvorí náboj elektródy, druhú náboj kontaktne adsorbovaných iónov  $\Gamma$ , tretiu vrstvu difúzne rozptylený náboj iónov  $\text{Na}^+$ ).
- Štvrtý spôsob vzniku elektrickej dvojvrstvy sa realizuje na ideálne polarizovate nej elektróde, ke sú v roztoku prítomné povrchovoaktívne polárne organické molekuly. Kvôli jednoduchosti predpokladáme, že náboj elektródy je nulový a ostatné zložky roztoku nie sú povrchovoaktívne. Ako príklad môžeme uvies ortu ovú elektródu v roztoku  $\text{NaF}$ , ktorý obsahuje ur ité (malé) množstvo n-butanolu. Butylalkohol sa adsorbuje na povrchu ortuti tak, že butylovým re azcom smeruje k ortuti a hydroxylovou skupinou do roztoku. Medzi elektródu a roztok sa takto vklíní vrstva rovnako orientovaných dipólov a vytvorí sa elektrická dvojvrstva.

Tieto príklady sú uvedené iba pre ilustráciu a nevy erpávajú všetky možnosti vzniku elektrickej dvojvrstvy na rozhraní elektróda/roztok. Vytvorenie elektrickej dvojvrstvy nie je špeciálnym rysom rozhrania elektróda/roztok elektrolytu, ale všeobecným dôsledkom stretnutia dvoch fáz. Anizotropia sín pôsobiacich medzi asticami na fázovom rozhraní má vždy za následok vytvorenie dvojvrstvy. Iné prípady môžeme uvies ako plyn/elektrolyt, materiál nádoby (sklo)/elektrolyt, dve odlišné kvapaliny ako benzén/voda ... (obr. 1.4).



Obr. 1.4

Vznik dvojvrstvy na fázovom rozhraní

- dvoch nemiešate ných kvapalín (benzén/voda),
- roztokov NaCl o rôznej koncentrácií na oboch stranách membrány,
- roztaveného kovu a strusky.

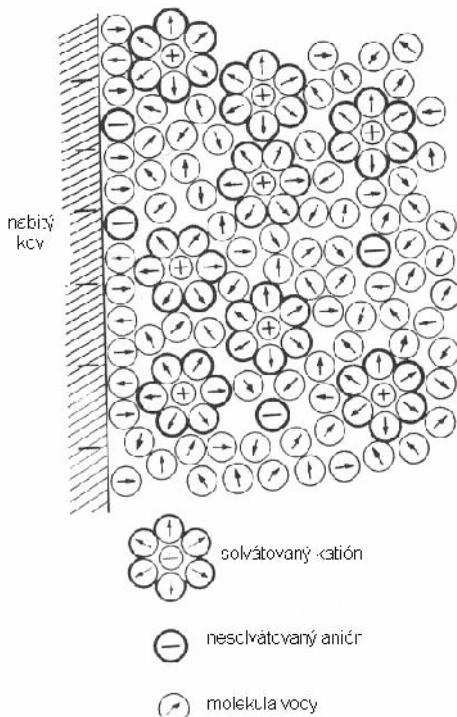
### 1.1.3 Elektrická dvojvrstva pod drobnoh adom

Prv ako sa podrobnejšie budeme zaobera elektrickou dvojvrstvou, musíme si uvedomi pohnútky, ktoré nás k tomu vedú. Ponechajme bokom principiálny záujem dozvedie sa všetko o všetkom... V prírode sa takmer všade stretávame s rôznymi povrchmi a mnohé z nich sú nabité. Aby sme mohli prírode lepšie rozumie, musíme si vytvori aspo uspokojivý model pre nabité fázové rozhrania.

Niekteré zaujímavé a dôležité oblasti, kde tento model môžeme použi :

- Koloidné astice (sú príliš malé na to, aby sa správali ako makroskopické objekty a na druhej strane príliš ve ké na to, aby sa správali ako atómy alebo malé molekuly, ich rozmery sú približne  $10 \text{ nm} < x < 0,01 \text{ mm}$ ) sa pohybujú v elektrickom poli. Ak sú to pigmenty (farbivá), môžeme ich elektrickým po om navigova smerom k povrchu, na ktorý ich chceme vylú i , a takto ho zafarbi . Povlaky, ktoré vytvoríme týmto spôsobom, sú ove a kvalitnejšie, lepšie držia ako nátery vytvorené štetcom alebo postrekom, teda mechanicky. Pre o sa vlastne koloidné astice pohybujú v elektrickom poli? Odpove : koloidné astice môžu ma nabity povrch a v elektrolyte sa správajú podobne ako ióny, iba sú vä šie.
- Vylu ovanie (depozícia) kovov je alšia oblas , ktorá sa nezaobíde bez znalosti rozdielu potenciálu na rozhraní elektróda/roztok a na priebehu potenciálového spádu so vzdialenos ou od elektródy na strane roztoku.
- Korózia, najmä rýchlos korózneho procesu závisí od štruktúry elektrickej dvojvrstvy.
- Molekulárne reakcie v biológii sú taktiež do zna nej miery ovplyvnené nabitymi fázovými rozhraniami. Prenos nervových vzruchov od mozgu ku svalom je založený na potenciálovom rozdieli na membráne, ktorá odde uje (alebo spája?) nervovú bunku od prostredia. Akými zákonitos ami sa riadi toto fázové rozhranie? Ak zodpovieme na túto otázku, potom môžeme ur i mechanizmus prenosu informácií nervami na molekulárnej úrovni a celý proces bude možné kontrolova .

Z uvedených príkladov je jasné, že pochopenie nabitych fázových rozhraní je jedným z najvzrušujúcejších aspektov elektrochémie.



Obr. 1.5

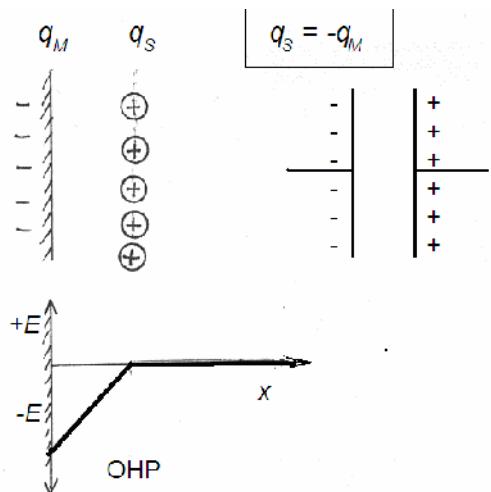
Schematický rez elektrickou dvojvrstvou. Katióny s malým polomerom sú silne solvatované, naproti tomu objemnejšie anióny sa solvatového obalu ochotne zbavujú. Molekula vody má dipólový charakter.

Pozrime sa podrobnejšie na štruktúru fázového rozhrania (obr. 1.5). Povrch kovovej elektródy môže by nabitý kladne aj záporne, pod a náboja na povrchu elektródy sa usporiadajú (orientujú) dipóly vody (alebo iného rozpúš adla), ktoré tvoria **hydrata ný (solvata ný) obal elektródy**, tzv. **primárnu vodnú vrstvu**. Druhý rad je rezervovaný pre hydratované (solvatované) ióny, stredom týchto iónov v najtesnejšom priblížení prechádza **vonkajšia Helmholtzova rovina OHP** (pod a *outer Helmholtz plane*). Medzi primárnu vrstvou vody a hydratovanými katiónmi sa nachádza **sekundárna vodná vrstva**, ktorá je však už slabšie viazaná k povrchu elektródy.

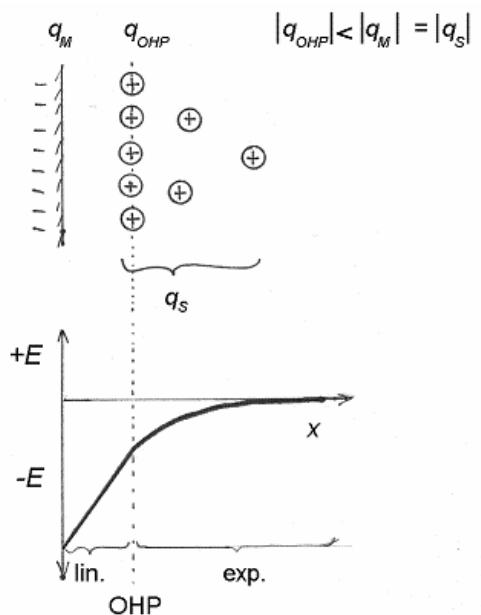
V najjednoduchšom prípade ( iste modelovom) je hustota nadbyto ného náboja na vonkajšej Helmholtzovej rovine rovnaká, ale opa ného znamienka ako náboj na kove (odtia sa odvodzuje názov elektrická dvojvrstva). Tento hypotetický typ dvojvrstvy môžeme prirovná k doskovému kondenzátoru, v ktorom potenciálový spád má lineárny priebeh (obr. 1.6).

Ak niektoré zo solvatovaných katiónov opustia svoje miesta na vonkajšej Helmholtzovej rovine a za nú sa neusporiadane pohybova v roztoku, pri om so vzrástajúcou vzdialenos ou od elektródy klesá hustota nadbyto ného náboja v roztoku, situácia sa priblíži skuto nosti. Nadbyto ná hustota náboja na vonkajšej Helmholtzovej rovine je menšia ako na kove, zvyšujúci náboj je rozptylený v roztoku blízko elektródy. Priebeh potenciálu sa skladá z lineárnej a exponenciálnej asti (obr. 1.7).

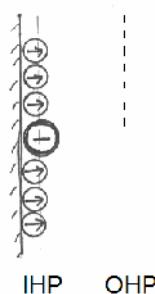
Ak sú v roztoku prítomné nesolvatované ióny (taká je vä šina aniónov a niektoré objemné katióny), tieto sa môžu dosta bližšie k elektróde, môžu vytiesni primárne hydratovanú vodu a zauja jej miesto na povrchu elektródy. Stredom takýchto **kontaktne adsorbovaných astíc** vedie **vnútorná Helmholtzova rovina IHP** (pod a *inner Helmholtz plane*) (obr. 1.8).



Obr. 1.6  
Zjednodušený model dvojvrstvy ako doskový kondenzátor.

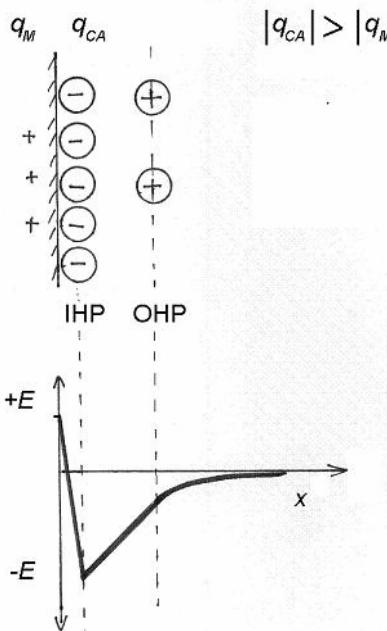


Obr. 1.7  
Model dvojvrstvy s iasto ne difúzne rozptýleným nábojom na strane roztoku.



Obr. 1.8  
Kontaktne adsorbovaný ión na fázovom rozhraní elektróda/roztok.

Niekedy sa kontaktná adsorpcia označuje aj ako **špecifická**, lebo závisí viac od povahy daného iónu, ako od jeho náboja ( $F^-$  sa neadsorbuje, ale  $Cl^-$ ,  $Br^-$  a  $I^-$  áno!), okrem toho adsorpcia prebieha na kladne aj na záporne nabitém povrchu elektródy. Na obr. 1.9 je znázornený prípad **superekvivalentnej adsorpcie** aniónov na kladne nabitej elektróde. Tu sa elektroneutralita nakoniec musí upraviť pritiahnutím kladných nábojov (solvatovaných katiónov) na vonkajšiu Helmholtzovu rovinu. Platí:  $|q_s| = |q_{CA}| - |q_M|$ , kde  $q_s$  je náboj v difúznej fáci dvojvrstvy,  $q_{CA}$  je kontaktne adsorbovaný náboj a  $q_M$  je náboj na elektróde.



Obr. 1.9

Model dvojvrstvy so superekvivalentnou kontaktnou adsorpciou.

## 1.2 ROZDIEL POTENCIÁLOV NA NABITOM FÁZOVOM ROZHRAŇÍ

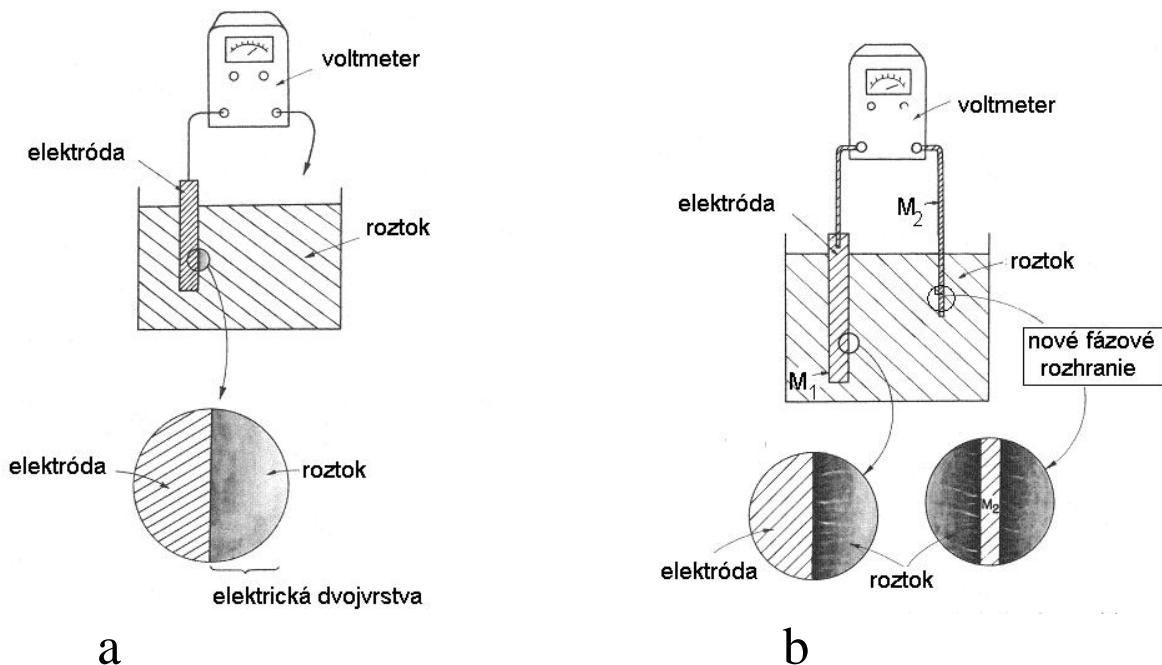
### 1.2.1 Môžeme zmerať absolútny rozdiel potenciálov na rozhraní elektróda/roztok?

Keď ponoríme elektródú z kovu  $M_1$  do roztoku, na fázovom rozhraní sa vytvorí elektrická dvojvrstva (obr. 1.10a). Chceme zmerať rozdiel potenciálov  $\Delta E_{M_1/S}$  na rozhraní elektróda/roztok. Každý merací prístroj má dva kovové vývody (v tomto prípade sú z kovu  $M_2$ ), jeden z nich spojíme s elektródou, ale o s druhým? Ten treba spojiť s druhou fázou, ktorej potenciál chceme tiež merať, t.j. s elektrolytom. Keď druhý vývod z kovu  $M_2$  ponoríme do roztoku, na jeho povrchu sa vytvorí ďalšia dvojvrstva, a tým aj nový rozdiel potenciálov  $\Delta E_{S/M_2}$ , ktorý nemôžeme zanedbať (obr. 1.10b).

V skutočnosti môžeme namerávať iba súčet dvoch rozdielov potenciálov! Okrem toho, ak sú kovy  $M_1$  a  $M_2$  rôzne, na ich styku môže k vytvoreniu ďalšej dvojvrstvy a príslušného rozdielu potenciálov  $\Delta E_{M_1/M_2}$  nazývame **kontaktný**.

V prípade systému na obr. 10 pozostáva experimentálne nameraný rozdiel potenciálov  $\Delta E_{mer}$  z troch ľahkových rozdielov potenciálov:

$$\Delta E_{mer} = \Delta E_{M_1/S} + \Delta E_{S/M_2} + \Delta E_{M_1/M_2} \quad (1-1)$$



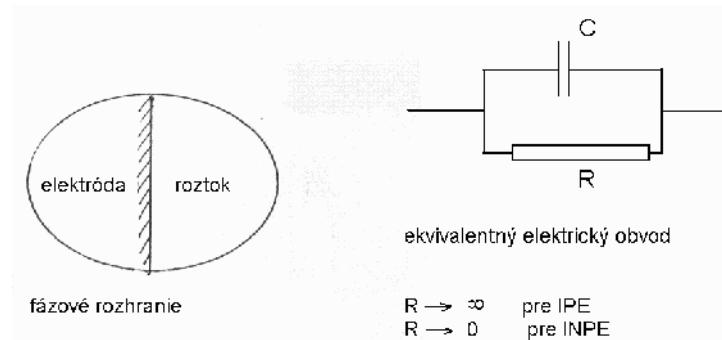
Obr. 1.10

Meranie rozdielu potenciálov na fázovom rozhraní elektróda/roztok. Po ponorení elektródy do roztoku sa vytvorí elektrická dvojvrstva (a). Na styku druhej elektródy s roztokom sa taktiež vytvorí elektrická dvojvrstva (b), dokonca aj na styku dvoch rôznych kovov sa tvorí dvojvrstva (tu nie je nazna ená).

Absolútne hodnota rozdielu potenciálov na rozhraní elektróda/roztok sa **nedá zmera**. Dajú sa mera len relatívne hodnoty, a to pomocou nepolarizovatej elektródy. Inými slovami: zariadenie na obr. 1.10b je elektrochemický lánok, ktorý pozostáva z dvoch kovových vodiakov - elektród, ponorených do iónového vodiaka - elektrolytu. Môžeme zmerať rozdiel potenciálov oboch elektród, ale nie rozdiel potenciálov na niektorom fázovom rozhraní elektróda/roztok.

### 1.2.2 Extrémne prípady: ideálne nepolarizovate né a ideálne polarizovate né fázové rozhranie

Elektrické vlastnosti (správanie sa) fázového rozhrania kov/roztok možno prirovnať k vlastnostiam elektrického obvodu s paralelne zapojeným odporom  $R$  a kondenzátorm  $C$  (obr. 1.11).



Obr. 1.11

Fázové rozhranie elektróda/roztok ako  $RC$  obvod.

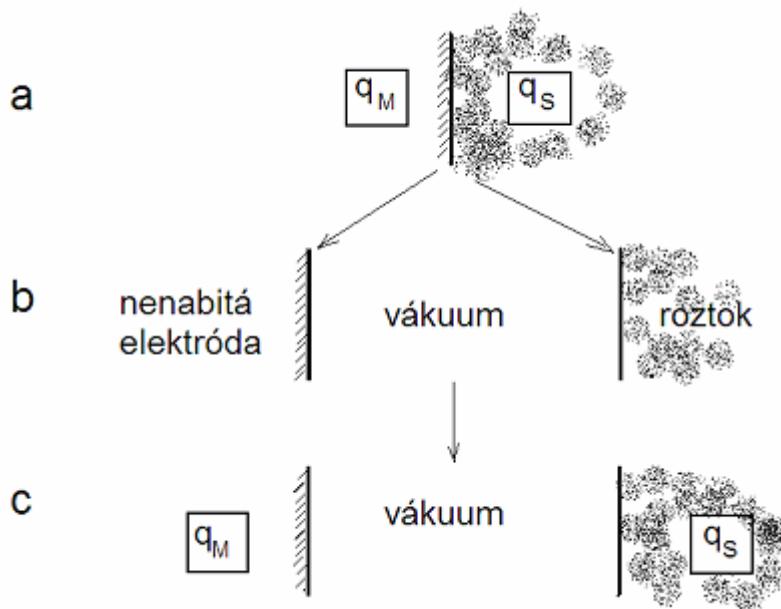
Pre ideálne polarizovateľného elektródu (IPE) platí  $R \rightarrow \infty$ ,  
pre ideálne nepolarizovateľného elektródu (INPE) platí  $R \rightarrow 0$ .

Ak je IPE pripojená k zdroju napäťia, kondenzátor  $C$  sa nabije na hodnotu určenu zdrojom napäťia. Na druhej strane INPE elektródou v akom malému odporu  $R$  bude prechádzať prúd po pripojení k zdroju napäťia.

Zopakujme si známe: absolútne hodnoty potenciálov elektród sa nedajú zmerať, známe sú ale relatívne elektródové potenciály (voči SHE alebo referenčným elektródam). Kým absolútne hodnoty potenciálov označujeme obvykle gréckymi písmenami, relatívne potenciály označujeme najviac písmenom  $E$ , vhodné je uviesť aj príslušnú referenciu náboju elektródu.

### 1.2.3 Vonkajší, vnútorný a povrchový potenciál

Skúsme rozdeliť a definovať rozdiel potenciálov na fázovom rozhraní do nejakých "rozumných príspevkov". Prevedieme nasledovný myslený experiment: Na obr. 1.12a je znázornená elektrická dvojvrstva na fázovom rozhraní elektróda/roztok. Náboj na elektróde označujeme  $q_M$ , náboj na strane roztoku  $q_S$ . Obe fázy od seba oddelené sú (v myšli) a vložme do vákuu. Náboj aj orientácia dipólov zároveň zmiznú (obr. 1.12b). Elektródu aj roztok následne nabijeme na tento náboj, ktorý mali pôvodne pri styku dvoch fáz (obr. 1.12c).



Obr. 1.12abc  
Ilustrácia k vonkajšiemu potenciálu (myslený experiment, bližšie v texte).

Dostali sme dve izolované nabité fázy vo vákuu. Analyzujme teraz prípad, keď chceme preniesť jednotkový náboj z nejakej na niektorú ďalšiu fazu. V prípade nejakej nevhodnej

elektródy sta í uvažova iba  $x$ -ovú zložku intenzity elektrického po a  $F_x$ \* a prácu potrebnú na prenesenie jednotkového náboja na nabité fázu môžeme napísa ako

$$W_x = - \int_{-\infty}^x F_x dx \quad (1-2)$$

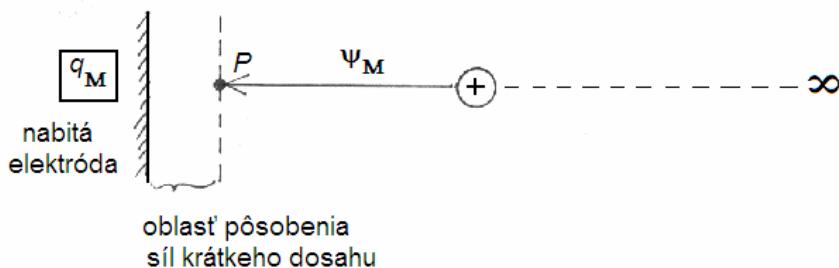
Pre o sme označa ili hornú hranicu integrálu  $x$  a nie 0? Elektrické sily, ktoré pôsobia na prenášaný náboj, sú dvojaké:

- coulombovské,
- krátkeho dosahu.

Sily krátkeho dosahu vznikajú vo fáze "zrkadlením" a prejavujú sa pri vzdialostiach menších ako  $10^{-8}$  m, iná sú zanedbateľne malé a prevládajú coulombovské sily.

**Vonkajší potenciál elektródy**  $\psi_M$  je práca potrebná na prenesenie kladného jednotkového náboja z nekonečnosti do bodu P, ktorý leží práve mimo oblasť pôsobenia sín krátkeho dosahu (obr. 1.13).

$$\psi_M = - \int_{-\infty}^P F_x dx \quad (1-3)$$



Obr. 1.13  
Ilustrácia k definícii vonkajšieho potenciálu (bližšie v texte).

Podobne definujeme vonkajší potenciál roztoru  $\psi_S$ . Rozdiel vonkajších potenciálov dvoch fáz označujeme ako **Voltov rozdiel potenciálov**:

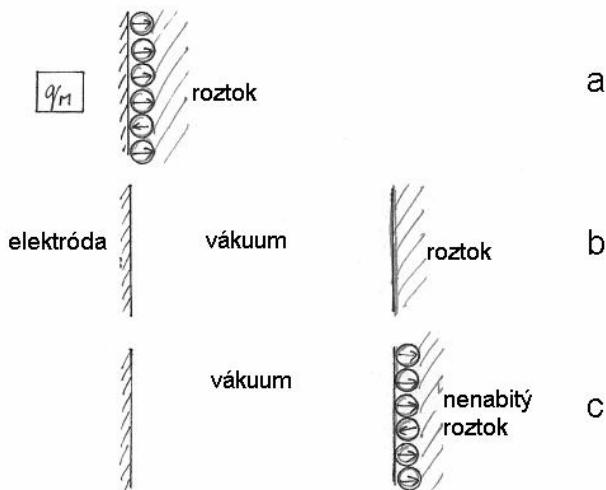
$$M \Delta S \psi = \psi_M - \psi_S \quad (1-4)$$

Fyzikálny zmysel Voltovho rozdielu potenciálov je príspevok k rozdielu potenciálov na rozhraní dvoch fáz vyplývajúci z nábojov na oboch fázach. Je to merateľná hodnota.

Predstavme si teraz iný myslený experiment, kde je nenabité fáza obalená vrstvou dipólov (orientovaných v súlade s interakciu s druhou fázou). Poznamenávame, že nemusia by všetky rovnako orientované, dôležité je, že väčšina je orientovaná nejakým smerom (obr. 1.14a). Obe fázy v myšli oddelíme a vložíme do vakuuma (obr. 1.14b). Následne povrch roztoru pokryme vrstvou orientovaných dipólov, ale nenabíme ho (obr. 1.14c).

---

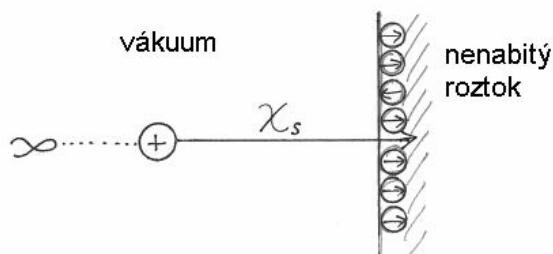
\* Možno použiť aj iný symbol, nechcem používať E.



Obr. 1.14abc

Ilustrácia k povrchovému potenciálu roztoru (myslený experiment, bližšie v texte).

Z nekonečna približujme kladný jednotkový náboj a prejdime cez dipólovú vrstvu do nenabitej fázy (obr. 1.15).



Obr. 1.15

Ilustrácia k definícii povrchového potenciálu roztoru (bližšie v texte).

**Povrchový (dipólový) potenciál roztoru  $\chi_s$**  ( $\chi$  je grécke chi) je práca potrebná na prenesenie kladného jednotkového náboja z nekonečna cez vrstvu orientovaných dipólov do roztoru. (Tento potenciál nemá nič spoločného s nadbytočným nábojom roztoru!).

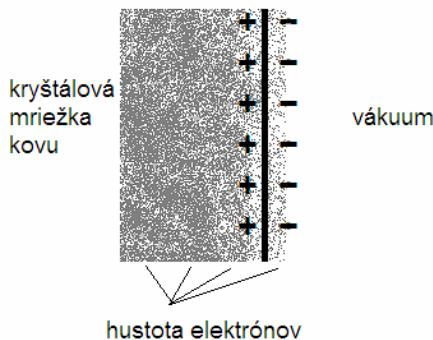
Ako je to s povrchovým (dipólovým) potenciálom elektródy  $\chi_M$ ? Keď oddelíme obe fázy od seba, všetky dipóly ostanú v roztoru a na elektróde ostane holý povrch kovu. Na prvý pohľad by sa zdalo, že elektróda by nemohla mať  $\chi$  potenciál, ale musíme uvážiť, že elektróny majú určitú pravdepodobnosť výskytu, ktorá je **nenulová** aj mimo kryštálovej mriežky kovu (ale so vzdialenosťou od povrchu klesá k 0). Hustotu náboja na nenabitom kove si môžeme predstaviť nasledovne (obr. 1.16).

Takéto rozdelenie náboja na povrchu kryštálovej mriežky môžeme prirovná k vrstve orientovaných dipólov a sme oprávnení používať pojem povrchový potenciál elektródy  $\chi_M$ .

Ak spojíme oba povrchy – kovu aj roztoru – na styku oboch fáz budeme mať dipólové vrstvy. Na prenesenie náboja cez obe dipólové vrstvy treba vykonať prácu rovnú rozdielu oboch dipólových potenciálov:

$${}^M \Delta^S \chi = \chi_M - \chi_S \quad (1-5)$$

Povrchový potenciál  $\chi$  nie je merate ná veli ina.



Obr. 1.16

Ilustrácia k povrchovému potenciálu elektródy (bližšie v texte).

V alšom budeme definova **vnútorný potenciál  $\phi$**  ako sú et vonkajšieho a povrchového potenciálu:

$$\phi = \psi + \chi \quad (1-6)$$

(Platí samozrejme aj  $\phi_M = \psi_M + \chi_M$  a  $\phi_S = \psi_S + \chi_S$ .)

Rozdiel vnútorných potenciálov dvoch fáz ozna ujeme ako **Galvaniho rozdiel potenciálov  $\Delta\phi$** :

$${}^M \Delta^S \phi = \phi_M - \phi_S \quad (1-7)$$

$$\text{Alebo všeobecne } \Delta\phi = \Delta\psi + \Delta\chi \quad (1-7a)$$

Vnútorný potenciál – a teda ani Galvaniho rozdiel potenciálov – nie je merate ná veli ina.

#### 1.2.4 Povrchový nadbytok (povrchová koncentrácia) $\Gamma$

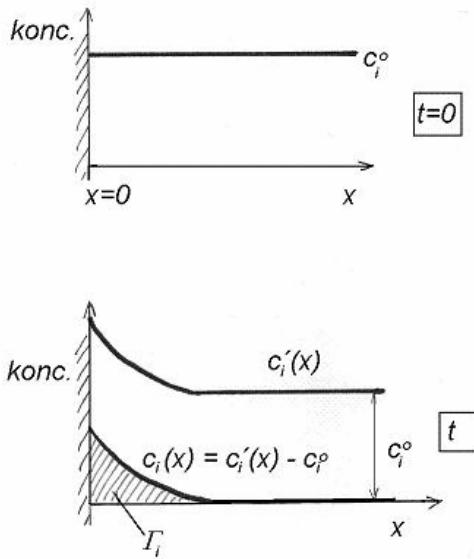
Do roztoku o koncentrácií  $c_i^0$  ponorme elektródu (na obr. 1.17 šrafovane nazna ený jej povrch). V ase  $t = 0$  (okamih ponorenia) je v celom roztoku rovnaká koncentrácia, po ase sa však v okolí elektródy vplyvom anizotropných síl na fázovom rozhraní ustáli koncentrácia, ktorá je závislá od vzdialenosť od elektródy a môžeme ju ozna i funkciou  $c_i^*(x)$ . V dostato nej vzdialenosť od elektródy (t.j. "vnútri roztoku") ostáva pôvodná koncentrácia  $c_i^0$  neporušená.

Nadbyto ná koncentrácia, ktorá sa ustáli v blízkosti elektródy, je tiež závislá od vzdialenosť od elektródy a ozna íme ju funkciou  $c_i(x)$ :

$$c_i(x) = c_i^*(x) - c_i^0 \quad (1-8)$$

Vyšrafovanú plochu pod funkciou  $c_i(x)$  ozna ujeme ako **povrchový nadbytok  $\Gamma_i$**  (alebo Gibbsov povrchový nadbytok):

$$\Gamma_i = \int_0^\infty c_i(x) dx \quad (1-9)$$



Obr. 1.17

Vytvorenie povrchového nadbytku (adsorbovanej látky) na fázovom rozhraní elektróda/roztok (bližšie v texte).

(Poznámka: Na rozdiel od fázového rozhrania kov/plyn, kde povrchový nadbytok tvoria iba kontaktne naadsorbované astice, v prípade fázového rozhrania kov/elektrolyt je toto rozhranie zložitejšie. Povrchový nadbytok je totiž tvorený nielen (tesne pri povrchu) kontaktne naadsorbovanými asticami, ale aj iasto ne difúzne rozptylenými do roztoku. Fázové rozhranie tu predstavuje širšie "medzifázie" alebo medzifázový priestor. Tento rozdiel vystihujú aj anglické termíny *interface* resp. *interphase*.)

Povrchový nadbytok môžeme mera :

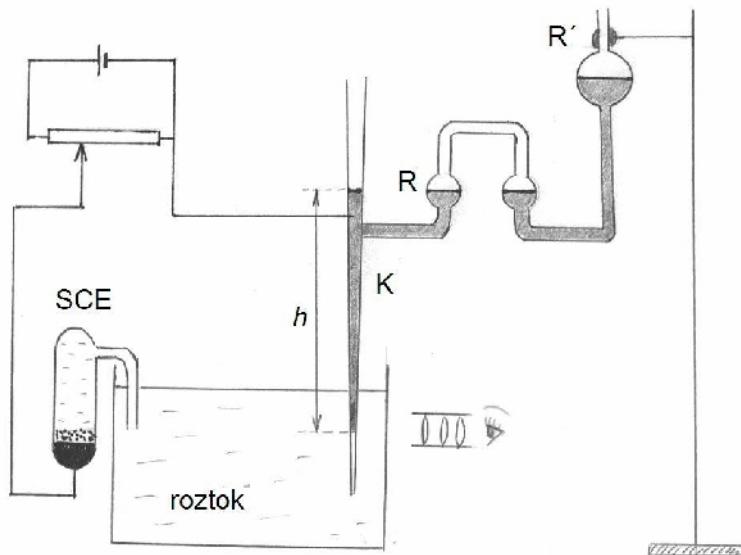
- priamo (pomocou rádioaktívnych izotopov alebo elektrochemickými kremennokryštálovými mikrováhami – EQCM\*),
- nepriamo, meraním nejakej inej veli iny, ktorá súvisí s povrchovým nadbytkom.

Takouto veli inou je **povrchové napätie**  $\gamma$ . Pod a definície povrchové napätie je sila, pôsobiaca v povrchu na jednotku džky a má rozmer  $N\ m^{-1}$ . Čielenie sa povrchové napätie rovná povrchovej energii, ktorá predstavuje prácu, potrebnú na zväšenie povrchu o plošnú jednotku a udáva sa v  $J\ m^{-2}$ .

\* pozri kapitolu 6

### 1.2.5 Metódy merania povrchového napäťia

Jednou z najpresnejších a najviac používaných metód merania povrchového napäťia je metóda **merania kapilárnej elevácie kvapaliny pomocou kapilárneho elektrometra** (obr. 1.18).



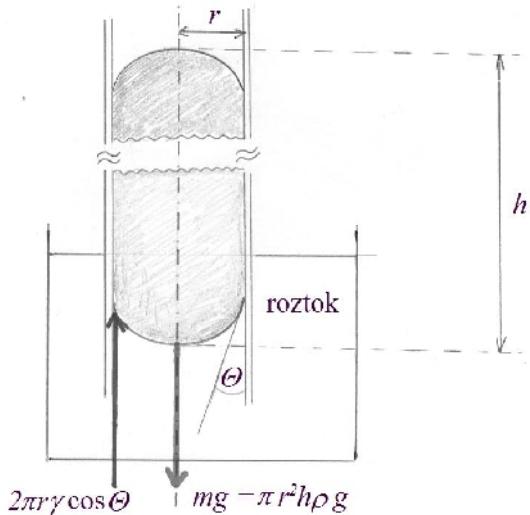
Obr. 1.18

Kapilárny elektrometer ( $R, R'$  - rezervoáre ortuti,  $K$  – sklená kapilára, SCE – referen ná nasýtená kalomelová elektróda,  $h$  – výška ortu ového st pca v kapiláre).

Ortu sa nachádza v trubici spojenej s rezervoárom  $R$  a ukon enej kónickou (smerom nadol zužujúcou sa) kapilárou  $K$ , ponorenou do skúmaného roztoku. Referen nou elektródou je napr. SCE. Pomocou mikroskopu môžeme sledova pohyb meniska ortuti v kapiláre. Povrchové napätie sa snaží zdvihnu úrove ortuti do polohy, kde má kapilára vä ší polomer, váha (tiaž) ortu ového st pca však pôsobí v opa nom smere. Rovnováha týchto síl udržuje úrove meniska na ur itej hodnote. Ak pomocou vonkajšieho zdroja napäťia zmeníme rozdiel potenciálov na rozhraní elektróda/roztok, sú asne sa zmení povrchové napätie ortuti a dôjde k premiestneniu (posunu) meniska ortuti v kapiláre. V praxi postupujeme tak, že meníme výšku pohyblivého rezervoára ortuti  $R'$ , aby úrove meniska ortuti v kapiláre bola konštantná (mení sa však výška ortu ového st pca  $h$  v trubici). Povrchové napätie je priamo úmerné výške ortu ového st pca  $h$ , ktorú od ítavame ve mi presne katetometrom<sup>\*</sup>.

Na obr. 1.19 je detailný obraz kapiláry. Ortu zviera so stenou kapiláry uhol  $\vartheta$ , tzv. medzný uhol, alebo kontaktný uhol. Vektorom  $2\pi r \gamma \cos\theta$  je ozna ená sila, ktorá pôsobí smerom nahor po obvode kapiláry.

<sup>\*</sup> Je to prístroj, ktorý v sebe spája alekoh ad s mikroskopom v jednom.



Obr. 1.19

Detailný pohad na oba menisky ortuti v kapiláre kapilárneho elektrometra (viac v texte).

Pri rovnováhe platí, že táto sila sa rovná váhe (tiaži) ortu ového st pca:

$$2\pi r \gamma \cos\theta = m g = \pi r^2 h \rho g \quad (1-10)$$

kde  $r$  je polomer kapiláry,

$\gamma \cos\theta$  je zvislá zložka povrchového napäťia,

$h$  je výška ortu ového st pca,

$\rho$  je hustota ortuti,

$g$  je gravita né zrýchlenie.

Pre povrchové napätie z rovnice (1-10) dostaneme

$$\gamma = \frac{r h \rho g}{2 \cos} \quad (1-11)$$

V prípade ve mi tenkej kapiláry je kontaktný uhol nulový, teda  $\cos \theta = 1$  a potom

$$\gamma = \frac{r h \rho g}{2} \quad (1-12)$$

Ke že  $r, \rho, g$  sú konštanty a  $h$  je merate ná veli ina, môžeme akoko vypočíta  $\gamma$ .

Menej presnou metódou – aj menej náro bou na experimentálne zariadenie – je **metóda vázenia kvapiek**. Pracuje sa s kvapkajúcou ortu ovou elektródou pri konštantnej výške ortu ového st pca. Aby sa kvapka odtrhla, jej váha  $m g$  musí prekona silu povrchového napäťia, ktorá kvapku dovtedy držala na obvode kapiláry:

$$m g = 2 \pi r \gamma \quad (1-13)$$

$$\gamma = \frac{m g}{2 \pi r} \quad (1-14)$$

kde  $m$  je hmotnos jednej kvapky, ostatné symboly majú obvyklý význam.

Táto metóda nie je dos presná pre absolútne merania, ale je vhodná na relatívne porovnávanie povrchového napäťia v rôznych kvapalinách.

Pomerne jednoduchou, ale nie ve mi presnou metódou je **metóda merania doby kvapky**. Pracuje sa podobne ako v predchádzajúcim prípade s kvapkajúcou ortu ovou elektródou pri konštantnej výške ortu ového st pca, s tým rozdielom, že sa neur uje váha i hmotnos kvapiek, ale doba medzi jednotlivými odkvapnutiami, tzv. doba kvapky  $t_1$ . Vychádzame zo skuto nosti, že pre danú výšku ortu ového st pca a danú kapiláru je prietoková rýchlos ortuti (ozna me ju  $k$ ) konštantná, t.j.

$$\frac{m}{t_1} = k = \text{konšt.} \quad [k] = \text{mg s}^{-1} \quad (1-15)$$

Namiesto hmotnosti kvapky  $m$  dosa me do rovnice (1-14) sú in prietokovej rýchlosti ortuti a doby kvapky

$$\gamma = \frac{t_1 k g}{2\pi r} \quad (1-16)$$

Vidíme, že povrchové napätie je priamo úmerné dobe kvapky  $t_1$ , ostatné parametre sú konštanty.

V minulosti sa merania elektrokapilárnych kriviek (vi alej) robili len manuálne, neskôr boli vyvinuté zariadenia pre ich automatickú registráciu (napr. viacú elový polarograf GWP vyrábaný v bývalej NDR).

### 1.2.6 Gibbsova a Lippmannova rovnica – základná rovnica elektrokapilarity

Pre odvodenie tejto rovnice vychádzame z nasledovného jednoduchého systému: majme ortu ovú elektródu v roztoku  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Pridávaním rozli ných množstiev iónov  $\text{Hg}_2^{2+}$  (vo forme  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ) do roztoku môžeme meni potenciál ortu ovej elektródy. Pod a Nernstovej rovnice potenciál elektródy závisí od aktivity  $a_I$  príslušných iónov v roztoku nasledovne:

$$\phi = \phi_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}} \quad (1-17)$$

kde  $\phi_0$  je potenciál pri jednotkovej aktivite iónov  $\text{Hg}_2^{2+}$ , ostatné parametre majú obvyklý význam.  
alej platí

$$d\phi = \frac{RT}{nF} d(\ln a_{\text{Hg}_2^{2+}}) \quad (1-18)$$

Sú asne so zmenou potenciálu ortu ovej elektródy sa bude meni aj povrchové napätie  $\gamma$ . Gibbsova rovnica (Gibbsova adsorp ná izoterma) dáva do súvisu zmenu povrchového napäťia so zmenou koncentrácie látok adsorbovaných z roztoku na povrchu tuhej fázy:

$$d\gamma = - d\mu \quad (1-19)$$

kde  $\gamma$  je povrchový nadbytok,  $\mu$  je chemický potenciál látky, ktorá sa adsorbuje.

Ke platí

$$\mu = \mu^\theta + R T \ln a \quad (1-20)$$

kde  $\mu^\theta$  je štandardný chemický potenciál, a diferenciál

$$d\mu = R T d(\ln a) \quad (1-21)$$

potom môžeme dosadiť do rovnice (1-19) za  $d\mu$  z rovnice (1-21)

$$d\gamma = - R T d(\ln a) \quad (1-22)$$

Ak je v roztoku prítomných viac zložiek, ktoré sa môžu adsorbovať, Gibbsova rovnica má tvar

$$d\gamma = - \sum_i d\mu_i \quad (1-23)$$

Sumácia sa prevádzza cez všetky adsorbované astice (ióny aj nedisociované molekuly). Oddeľme v Gibbsovej rovnici len pre ióny  $Hg_2^{2+}$  od lenov pre ostatné zložky roztoku:

$$d\gamma = - Hg_2^{2+} d\mu_{Hg_2^{2+}} - \sum_{i \neq Hg_2^{2+}} d\mu_i \quad (1-24)$$

Keď plošná (povrchová) hustota náboja na elektróde je rovná

$$q = nF \quad [q] = C \text{ cm}^{-2} \quad (1-25)$$

potom

$$Hg_2^{2+} = \frac{q}{nF} \quad (1-26)$$

Dosaťme do rovnice (1-24) za povrchový nadbytok  $Hg_2^{2+}$  a za  $d\mu_{Hg_2^{2+}}$  a dostaneme

$$d\gamma = - \frac{q}{nF} R T d(\ln a_{Hg_2^{2+}}) - \sum_i d\mu_i \quad (1-27)$$

Úpravou nakoniec dostaneme **Gibbsovú a Lippmannovu rovinu**:

$$d\gamma = - q d\phi - \sum_i d\mu_i \quad \text{alebo} \quad (1-28a)$$

$$d\gamma = - q d\phi - R T \sum_i d(\ln a_i) \quad (1-28b)$$

Týmto spôsobom odvodil roku 1923 A.N. Frumkin základnú rovinu elektrokapilarity, keď uvažoval špeciálny prípad reverzibilnej ortu ovej elektródy. Dá sa ukázať, že Gibbsova a Lippmannova rovnica platí aj pre prípad dokonale polarizovanej elektródy (o čom sa v praxi využíva astejšie pri používaní ortu ovej elektródy za neprítomnosti iónov  $Hg_2^{2+}$ ).

Pri konštantnom zložení sústavy, keď  $\mu_i = \text{konšt.}$ ,  $d\mu_i = 0$ , sa celý výraz zjednoduší a dostaneme **Lippmannovu rovinu**:

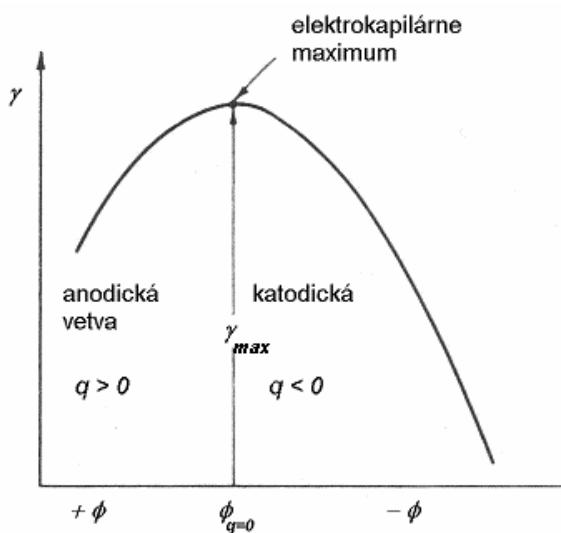
$$d\gamma = - q d\phi \quad (1-29)$$

$$\text{odkia } q = - \frac{d\gamma}{d\phi} \quad (1-30)$$

Túto rovnicu prvý odvodil Lippmann r. 1875 a predstavuje špeciálny prípad základnej rovnice elektrokapilarity. Význam: smernica elektrokapilárnej krvky pri ubovo ne zvolenom potenciáli elektródy a konštantnom zložení elektrolytu je rovná plošnej hustote náboja na elektróde.

### 1.2.7 Elektrokapilárne krvky

Metóda elektrokapilárnych krviek poskytla mnoho údajov k vytváraniu predstáv o stavbe elektrickej dvojvrstvy. Elektrokapilárna krvka predstavuje závislos povrchového napäťa ortuti  $\gamma$  od vloženého potenciálu  $\phi$  alebo  $E$ . Elektrokapilárnu krvku si môžeme predstavi ako závislos  $\gamma - \phi$  ( $\phi$  je absolútна hodnota potenciálu), ale v skutonosti meriame závislosti  $\gamma - E$  ( $E = \phi - \phi_{ref}$  je relatívna hodnota potenciálu pracovnej elektródy vo i potenciálu referen tej elektródy).



Obr. 1.20  
Elektrokapilárna krvka.

Na obr. 1.20 vidíme, že elektrokapilárna krvka prechádza **maximom pri potenciáli nulového náboja**  $\phi_{q=0}$ , alebo  $E_{q=0}$ , lebo plošná hustota náboja na elektróde  $q = 0$  v maxime krvky, pre ktoré platí  $\frac{d\gamma}{d\phi} = 0$ . (Pozn.: V anglosaskej literatúre sa namiesto indexu  $q=0$  používa index  $z$  od *zero charge*:  $E_z$  alebo  $\phi_z$ , prípadne  $E_{pzc}$  alebo  $\phi_{pzc}$  pod a *potential of zero charge*.)

V tejto súvislosti definujeme tzv. **racionálny potenciál** ako potenciál elektródy vzhľadom na potenciál nulového náboja ( $\phi_{q=0}$  alebo  $E_{q=0}$ ) za neprítomnosti špecifickej adsorpcie. Racionálny potenciál uvažujeme pri štúdiu vplyvu elektrickej dvojvrstvy na kinetiku elektródových reakcií.

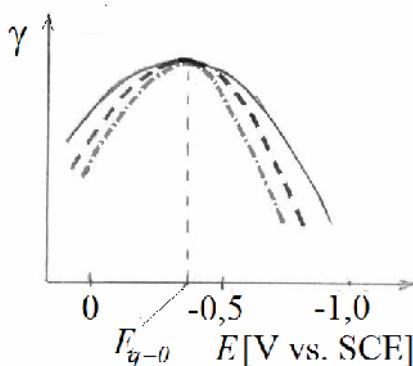
avá as elektrokapilárnej krvky predstavuje anodickú vetvu, pri ktorej je elektróda nabitá kladne (pri ahuje anióny z roztoku) a platí

$$q > 0 \quad ; \quad \frac{d\gamma}{d\phi} < 0$$

Pravá as – katodická vetva – predstavuje záporne nabity povrch ortuti, ktorý priahuje katióny

$$q < 0 \quad ; \quad \frac{d\gamma}{d\phi} > 0$$

Elektrokapilárne krivky namerané pre roztoky solí s rovnakou koncentráciou katiónov alkalických kovov (napr. NaF, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) a taktiež NaOH sa v prvom priblížení zhodujú. Je to výsledkom elektrostatického charakteru adsorpcie iónov v týchto systémoch a môžeme ich preto považova za **povrchovoneaktívne**. Potvrdzuje to aj skutočnosť, že potenciál nulového náboja v týchto roztokoch nezávisí od koncentrácie elektrolytu, t.j.  $E_{q=0}$  = konšt.  $\approx -0,47$  V vs. SCE a aj  $\gamma_{max}$  = konšt. (pokiaľ koncentrácia elektrolytu neprevyšuje 2 mol/l) ako to vidíme na obr. 1.21.



Obr. 1.21

Vplyv koncentrácie roztoku NaF na tvar elektrokapilárnej krivky. Plná iara: 0,01 mol/l NaF, iarkovane: 0,1 mol/l NaF, bodko iarka: 0,9 mol/l NaF.

Kvôli jednoduchosti budeme v ďalšom uvažovať o 1,1 - valentnom elektrolyte, pre ktorý zo základnej rovnice elektrokapilarity (1-28) vyplýva

$$d\gamma = -q d\phi - R T (\Gamma_+ + \Gamma_-) d(\ln a_\pm) \quad (1-28c)$$

kde  $a_\pm$  je stredná aktivita elektrolytu.

Keďže pre rôzne koncentrácie elektrolytu (obr. 1.21) je povrchové napätie nenabitého povrchu ( $q = 0$ ) konštantné, potom musí byť

$$\Gamma_+ + \Gamma_- = 0 \quad (1-31)$$

Na druhej strane z podmienky elektroneutrálnosti je plošná hustota náboja na elektróde rovná

$$q = -F (\Gamma_+ + \Gamma_-) \quad (1-32)$$

kde  $F$  je Faradayova konšanta a pre  $q = 0$  musí platiť  $\Gamma_+ = \Gamma_-$ . Odtiaľ je zrejmé, že vzťah (1-31) je podmienkou pre povrchovoneaktívny elektrolyt.

Pomocou základnej rovnice elektrokaparity môžeme vypočítať adsorpciu jednotlivých iónov. Rozoberme prípad, keďže sa v roztoku nachádza iba jeden druh katiónov a jeden druh aniónov, pričom oba sú jednomocné (univalentné). Základná rovnica elektrokaparity bude

$$d\gamma = -q d\phi - R T (\Gamma_+ + \Gamma_-) d(\ln a_\pm) \quad (1-28d)$$

Pri  $\phi = \text{konšt.}$  bude zmena povrchového napäťia s koncentráciou (aktivitou) elektrolytu

$$\left( \frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_{\pm}} \right)_{\phi} = -R T (\Gamma_+ + \Gamma_-) \quad (1-33)$$

$$\text{Z podmienky elektroneutrality v dvojvrstve máme } q = -F(\Gamma_+ + \Gamma_-) \quad (1-32)$$

Máme 2 rovnice o dvoch neznámych, z ktorých môžeme vypočítať povrchové nadbytky  $\Gamma_+$  a  $\Gamma_-$ .

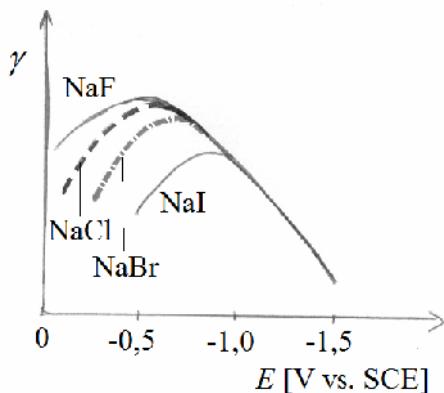
Doteraz sme sa zaobrali **elektrostatickou adsorpciou** iónov a jej vplyvom na elektrokapilárnu krivku. Pozrime sa, ako vplýva **špecifická adsorpcia** na tvar elektrokapilárnych kriviek?

Ióny môžeme rozdeliť do dvoch skupín:

- povrchovoneaktívne:  $F^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $ClO_4^-$  a väčšina katiónov (malé, silne solvatované),
- povrchovoaktívne:  $NO_2^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $\Gamma$ ,  $NO_3^-$ ,  $CNS^-$  a ďalšie,  $Tl^+$ ,  $La^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cs^+$ , rôzne  $R_4N^+$  (tetraalkylamónne soli, TAA $^+$ ).

Ióny sú tým povrchovoaktívnejšie, ím sú slabšie solvatované (ím viac rastie ich polomer, tým viac sa znižuje energia solvatácie).

V prítomnosti povrchovoaktívnych aniónov sa silne znižuje  $\gamma$  na anodickej vetve a na nenaobitej asti elektrokapilárnej krivky (obr. 1.22).



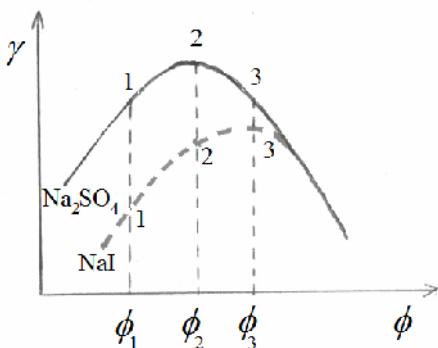
Obr. 1.22

Vplyv povrchovoaktívnych aniónov na tvar elektrokapilárnej krivky. Koncentrácia každého elektrolytu je 0,1 mol/l.

Rozsah i veľkosť adsorpcie závisí od náboja elektródy: ím väčší kladný náboj je na elektróde, tým lepšie sa adsorbujú anióny (anodická vetva). Keď narastá záporný náboj na povrchu elektródy, prevládujú elektrostatické odpudivé sily nad silami špecifickej adsorpcie a anióny sa desorbujú z povrchu. Preto pri dostatočne negatívnom potenciáli sa elektrokapilárne krivky povrchovoaktívneho elektrolytu zhodnú s elektrokapilárnymi krivkami povrchovoneaktívneho elektrolytu.

Zárove s poklesom povrchového napäťa na anodickej vetve sa posúva elektrokapilárne maximum (potenciál nulového náboja  $E_{q=0}$ , alebo  $\phi_{q=0}$ ) k negatívnejším hodnotám potenciálov (obr. 1.22).

Zaujíma nás, ako vyzerá dvojvrstva a aký je priebeh potenciálu v dvojvrstve v troch rôznych bodoch (1,2 a 3) elektrokapilárnej krivky v prípade povrchovoneaktívneho ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) a povrchovoaktívneho (NaI) elektrolytu (obr. 1.23).



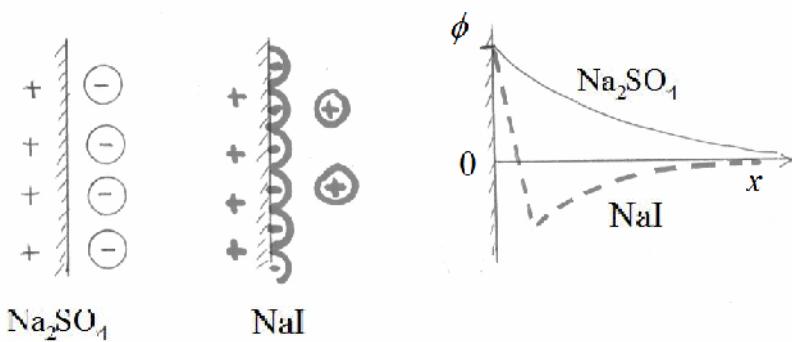
Obr. 1.23

Elektrokapilárna krivka povrhovoneaktívneho ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) a povrhovoaktívneho (NaI) elektrolytu.

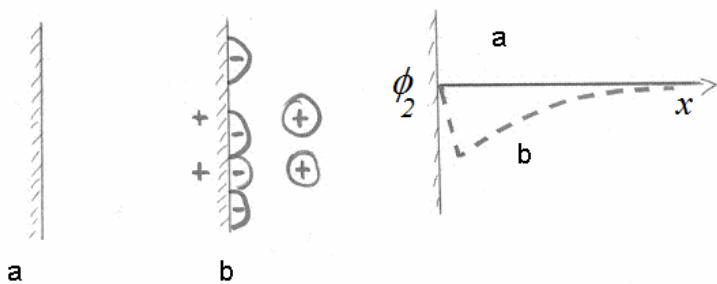
Rozoberieme jednotlivé vybrané body z obr. 1.23:

- Pri potenciáli  $\phi_1$  bude v oboch prípadoch povrch ortuti nabity kladne a z roztoku budú pri ahované anióny. V prípade NaI nastane aj adsorpcia iónov  $\Gamma^-$  (superekvivalentná!), takže na povrchu ortuti bude viac  $\Gamma$  ako zodpovedá náboju na kove  $q$ . Prebytok záporného náboja pritiahe z roztoku aj katióny  $\text{Na}^+$  a dostaneme elektrickú **trojvrstvu** (obr. 1.24).
- Pri potenciáli  $\phi_2$  v prípade povrhovoneaktívneho  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  povrch ortuti nie je nabity, v prípade povrhovoaktívneho NaI je nabity kladne (stále anodická vetva - obr. 1.25).
- Pri potenciáli  $\phi_3$  je povrch ortuti v prípade  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nabity záporne (katodická vetva) a z roztoku sú pri ahované katióny. V prípade NaI povrch nie je nabity a ióny  $\Gamma^-$  sa adsorbujú ú inkom sile špecifickej adsorpcie. Hoci náboj na kove  $q = 0$ , náboj špecificky naadsorbovaných aniónov pri ahuje z roztoku katióny a vytvorí sa dvojvrstva (obr. 1.26). Rozdiel potenciálov medzi elektródou a roztokom nastal iba v ňa špecifickej adsorpции  $\Gamma^-$  iónov. V dôsledku toho pozorujeme, že potenciál nulového náboja (v elektrokapilárnom maxime) je v prípade špecificky adsorbovaných aniónov zápornejší v porovnaní s elektrolytom bez špecifickej adsorpcie.

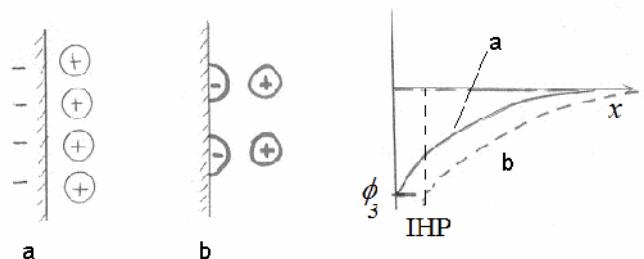
Anorganické katióny sa na rozdiel od aniónov tak výrazne neadsorbujú (iba  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cs}^+$ ). Silne sa však adsorbujú organické katióny, najmä tetraalkylamónne  $\text{R}_4\text{N}^+$ , a to tým viac, ím viac uhlíkov je v alkylovej skupine. V prípade elektrolytov s organickými katiónmi pozorujeme desorpciu nielen pri potenciáloch, kde má elektróda kladný náboj, ale aj pri vysokých záporných nábojoch elektródy (obr. 1.27). Tento jav súvisí s výtes ovaním látok s nízkou relatívnou permitivitou (dielektrickou konštantou) z dvojvrstvy vodou, ktorá má vysokú relatívnu permitivitu.



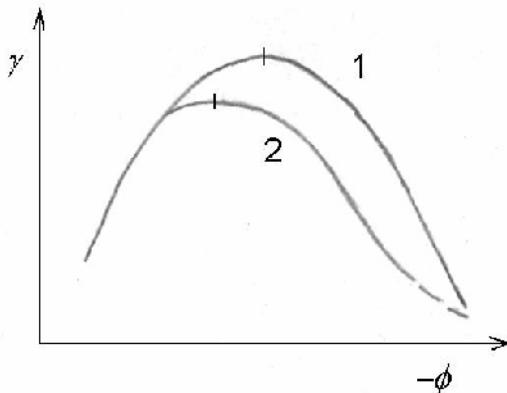
Obr. 1.24  
Elektrická dvojvrstva a priebeh potenciálu na fázovom rozhraní v bodoch 1 elektrokapilárnych kriviek z obr. 1.23.



Obr. 1.25  
Elektrická dvojvrstva a priebeh potenciálu na fázovom rozhraní v bodoch 2 elektrokapilárnych kriviek z obr. 1.23 pre roztok Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (a) a NaI (b).



Obr. 1.26  
Elektrická dvojvrstva a priebeh potenciálu na fázovom rozhraní v bodoch 3 elektrokapilárnych kriviek z obr. 1.23 pre roztok Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (a) a NaI (b).

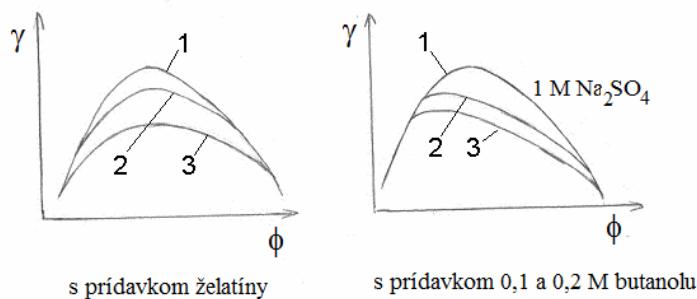


Obr. 1.27

Porovnanie elektrokapilárnej krivky povrchovoneaktívneho elektrolytu (1) s krivkou elektrolytu s povrchovoaktívnym katiónom (2).

Elektrokapilárne krivky môžeme ovplyvniť aj príďavkom elektroneutrálnej organickej látky, ktorá sa adsorbuje na fázovom rozhraní prednostne pri potenciáloch okolo elektrokapilárnej nuly. Rozoznávame dva druhy takto ovplyvnených elektrokapilárnych kriviek (obr. 1.28):

- symetrické (v prípade adsorpcie želatíny, cukrov...),
- krivky so zrezom (v prípade adsorpcie vyšších alkoholov, aldehydov, éterov...).



Obr. 1.28

Vplyv príďavku elektroneutrálnej organickej látky na tvar elektrokapilárnej krivky roztoku 1 mol/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Krivky 1 sú v oboch prípadoch bez príďavku, krivky 2, 3 s príďavkom organickej látky.

Všeobecne platí, že v prípade adsorpcie neutrálnych organických molekúl sa zníženie  $\gamma$  prejaví najviac v oblasti  $q = 0$  a pri slabo nabitoj povrchu elektródy – v tejto oblasti potenciálov je adsorpcia elektroneutrálnych látok najsilnejšia. Mimo potenciálového intervalu adsorpcie sa zníženie  $\gamma$  na oboch vetvach elektrokapilárnej krivky vyrovná a krivky sa zlievajú s elektrokapilárnymi krivkami bez adsorpcie. Desorpcia organických látok súvisí s vahovaním molekúl rozpúšadla (vody) do dvojvrstvy pri vysokých nábojoch povrchu elektródy (lebo voda má vyššiu relatívnu permitivitu ako adsorbované organické látky). Pri malých nábojoch povrchu prevládajú sily špecifickej adsorpcie nad elektrostatickými. V prípade veľmi polárnych organických látok, ktoré majú vyššiu relatívnu permitivitu (dielektrickú konštantu) ako voda, k tomuto javu nedôjde a v prípade ich adsorpcie bude  $\gamma$  znížené aj pri veľkých nábojoch elektródy na oboch koncoch elektrokapilárnych kriviek.

### 1.2.8 Prečo majú elektrokapilárne krvky parabolický tvar?

Uvažujme Lippmannovu rovnicu

$$d\gamma = -q d\phi \quad (1-29)$$

Z tejto rovnice nevidno, ako závisí  $\gamma$  od  $\phi$  (alebo  $\gamma$  od  $E$ ), hoci z experimentálnych meraní je známe, že elektrokapilárne krvky majú parabolický priebeh. Ako sa môžeme dopracovať k teoretickým vzjom, ktoré by popísali tento jav?

Aká funkcia je  $q = f(\phi)$  alebo  $q = f(E)$ ? Bez toho, aby sme poznali funkciu  $f(E)$ , nemôžeme integrovať rovnicu (1-29). Preto si musíme najprv vytvoriť vhodný model dvojvrstvy a zistiť priestorové usporiadanie nábojov v dvojvrstve.

Pozrime sa pozornejšie na experimentálne elektrokapilárne krvky. V prípade ideálnej parabolickej závislosti  $\gamma - \phi$  by sa náboj elektródy (presnejšie plošná hustota náboja na elektróde) menil lineárne s potenciálom elektródy (obr. 1.29). V akia odlišnému usporiadaniu elektrických nábojov v dvojvrstve v porovnaní s priestorom "vnútri roztoru" elektrolytu môžeme dvojvrstvu prirovnať ku kondenzátoru. Charakteristickou vlastnosťou kondenzátora je uchovávaný náboj. Kapacita kondenzátora  $K$  je daná celkovým nábojom, ktorým je potrebné nabijať kondenzátor, aby potenciálový rozdiel na jeho doskách dosiahol hodnotu 1 V:

$$K = \frac{q}{E} \quad (1-34)$$

Vzjom (1-34) udáva tzv. **integrálnu kapacitu**, má konštantnú hodnotu, ktorá sa nemení s potenciálom a ktorú používame u elektrických kondenzátorov. Aj v prípade elektrickej dvojvrstvy môžeme vyjadriť jej integrálnu kapacitu vzjom:

$$K = \frac{q}{\phi - \phi_{q=0}} \quad (1-35)$$

kde  $(\phi - \phi_{q=0})$  je potenciál elektródy vzhľadom na potenciál nulového náboja v danom elektrolyte. Situácia v dvojvrstve je však zložitejšia, kapacita nabitého fázového rozhrania v dvojvrstve nie je konštantná a závisí od potenciálu elektródy. Z tohto dôvodu definujeme tzv. **diferenciálnu kapacitu** dvojvrstvy  $C_d$  (niekedy bez indexu iba  $C$ ) za predpokladu konštantného zloženia elektrolytu:

$$C_d = \left( \frac{\partial q}{\partial \phi} \right)_{konšt.zlož.} = - \left( \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \phi^2} \right)_{konšt.zlož.} \quad (1-36)$$

V rovnici (1-36) môžeme použiť namiesto potenciálu  $\phi$  aj potenciál  $E$ .

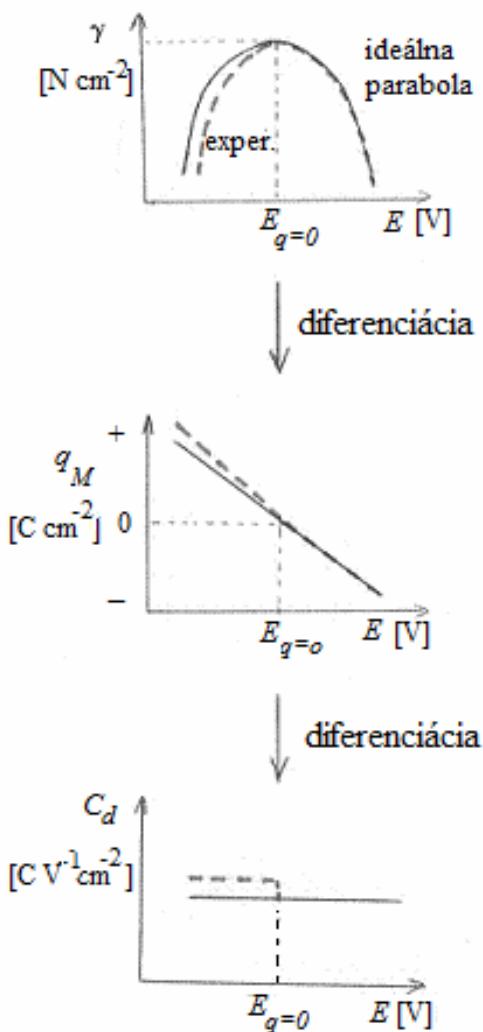
Závislosť kapacity elektrickej dvojvrstvy od potenciálu elektródy súvisí s tým, že anióny a katióny v danom elektrolyte (ktoré tvoria vrstvu náboja na strane roztoru) majú odlišné polomery, môžu sa teda priblížiť na rôznu vzdialenosť od elektródy, a pri zmene znamienka náboja elektródy sa mení aj kapacita dvojvrstvy. Preto pri popise vlastností elektrickej dvojvrstvy musíme rozlišovať medzi jej diferenciálnou a integrálnou kapacitou.

Vzájomnú súvislosť medzi diferenciálnou a integrálnou kapacitou vyjadrujú vzjomy ahy:

$$C_d = K + (\phi - \phi_{q=0}) \frac{dK}{d\phi} \quad (1-37)$$

$$K = \frac{1}{\phi - \phi_{q=0}} \int_{\phi_{q=0}}^{\phi} C_d \, d\phi \quad (1-38)$$

Z obr. 1.29 je zrejmé, že keby boli elektrokapilárne krvky symetrické paraboly, ich diferenciáciou by sme dostali konštantnú hodnotu pre kapacitu dvojvrstvy v celom potenciálom intervalе.



Obr. 1.29

Ilustrácia vz. ahov medzi povrchovým napäťom  $\gamma$ , povrchovou hustotou náboja  $q_M$ , diferenciálnou kapacitou  $C_d$  a potenciálom  $E$  (alebo  $\phi$ ).

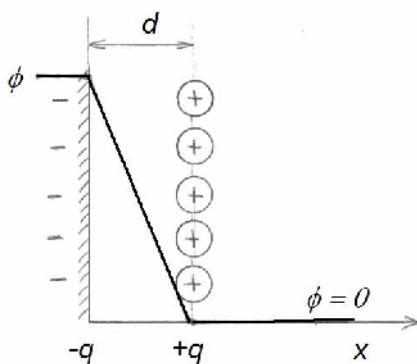
$$C_d = \left( \frac{\partial q_M}{\partial E} \right)_{kon\v{s}t\v{z}lo\v{z}} = - \left( \frac{\partial^2 \gamma}{\partial E^2} \right)_{kon\v{s}t\v{z}lo\v{z}}$$

## 1.3 TEÓRIE (MODELY) ELEKTRICKEJ DVOJVRSSTVY

### 1.3.1 Helmholtzova teória elektrickej dvojvrstvy

Prvé teoretické predstavy o stavbe elektrickej dvojvrstvy sformuloval r. 1879 Helmholtz, ktorý si dvojvrstvu predstavoval ako dve vrstvy nábojov opačného znamienka, rovnomerne rozdelených po povrchu. Vzdialenosť  $d$  medzi oboma vrstvami je približne takého poriadku, ako priemer molekuly vody, o dovo uje prirovná elektrickú dvojvrstvu k doskovému kondenzátoru.

Na obr. 1.30 sú schematicky naznačené dve vrstvy nábojov (v reze): náboj povrchu elektródy (tu záporný  $-q$ ) a náboj adsorbovaných iónov ( $+q$ ).



Obr. 1.30

Helmholtzov model elektrickej dvojvrstvy s lineárnym priebehom potenciálu.

Pokles potenciálu na rozhraní kov/roztok je v takom prípade lineárny a náboj elektródy možno vypočítať podľa vzorca pre doskový kondenzátor

$$q = C \phi = \frac{\epsilon}{d} \phi \quad (1-39)$$

kde  $C = \frac{\epsilon}{d}$  je kapacita plošnej (povrchovej) jednotky doskového kondenzátora,  $\epsilon$  je permitivita prostredia medzi doskami kondenzátora,  $d$  je vzdialenosť medzi doskami.

Pre povrchové napätie podľa Lippmannovej rovnice (1-29) platí

$$\gamma = - \int q \, d\phi = - \int \frac{\epsilon}{d} \phi \, d\phi \quad (1-40)$$

$$\gamma = \text{konšt.} - \frac{\epsilon}{2d} \phi^2 \quad (1-41)$$

pri čom konšt. =  $\gamma_{\max}$ .

Zo vzorca pre povrchové napätie podľa Helmholtzovej teórie vyplýva, že elektrokapilárna krivka by mala mať v prvom priblížení tvar prevrátenej symetrickej paraboly, o čož zodpovedá experimentu.

Skutočnosť je však iná. Ukázalo sa, že Helmholtzova teória elektrickej dvojvrstvy má celý rad nedostatkov:

- Elektrokapilárne krivky nie sú dokonale symetrické paraboly.
- Rovnica pre kapacitu doskového kondenzátora  $C = \frac{\epsilon}{d}$  predpokladá konštantnú kapacitu dvojvrstvy, naproti tomu experimenty svedia o závislosti kapacity dvojvrstvy na potenciáli elektródy, t.j.  $C = C(\phi)$ .
- Z presných experimentálnych údajov vyplýva aj závislosť povrchového napätia a kapacity dvojvrstvy na koncentráciu elektrolytu, t.j.  $\gamma = \gamma(c)$ ,  $C = C(c)$ , o je tiež v rozpore s Helmholtzovou teóriou.
- Helmholtzov model nevysvetuje elektrokinetickej javy. (Pozn.: Majme neve kú nabitú asticu – micelu – ktorá sa pohybuje v elektrickom poli, t.j. jej elektrokinetickej potenciál  $\zeta \neq 0$ . Elektrokinetickej potenciál je potenciál na hranici pohyblivej a nehybnej asti roztoku v dvojvrstve. Pohyblivá asta roztoku obsahuje najbližšie ióny – iónovú atmosféru – ktoré sa pohybujú spolu s micelou. Pod a Helmholtzovho modelu dvojvrstvy by sa celý potenciálový spád musel nachádzať vnútri pohyblivej asti dvojvrstvy, takže elektrokinetickej potenciál by bol  $\zeta = 0$ , koloidná astica by sa javila ako nenabitá a nepohybovala by sa v elektrickom poli.)

Uvedené nedostatky súvisia hlavne s tým, že Helmholtzova teória brala do úvahy iba elektrostatické sily a ignorovala tepelný pohyb iónov.

### 1.3.2 Gouyova a Chapmanova teória elektrickej dvojvrstvy

Teóriu elektrickej dvojvrstvy alej rozvinuli Gouy (1910) a nezávisle Chapman (1913). Uvažovali aj vplyv tepelného pohybu iónov na rozdelenie nábojov tej asti dvojvrstvy, ktorá je na strane roztoku. Kým vnútri roztoku je rovnomerné rozdelenie kladných a záporných nábojov, v blízkosti elektródy je vplyvom náboja elektródy toto rozdelenie nerovnomerné.

Pod a Gouyovej a Chapmanovej teórie ( alej GCT) sa rozdelenie iónov v dvojvrstve riadi Boltzmannovou rovnicou

$$c_{ix} = c_i \exp\left(-\frac{W_i}{RT}\right) \quad (1-42)$$

kde  $c_{ix}$  je koncentrácia i-tého iónu vo vzdialosti  $x$  od povrchu elektródy,

$c_i$  je koncentrácia i-tého iónu vnútri roztoku,

$W_i$  je práca potrebná na prenesenie 1 mól i-tých iónov z vnútra roztoku na vybranú rovinu v elektrickej dvojvrstve (vo vzdialosti  $x$  od povrchu elektródy).

Predpokladáme, že práca  $W_i$  má iste elektrostatický charakter, t.j.

$$W_i = z_i F \phi \quad (1-43)$$

kde  $z_i$  je nábojové číslo i-tého iónu, zahrnujúci aj znamienko,

$\phi$  je potenciál na vybranej rovine vzájomne súčinný s potenciálom vnútri roztoku.

Spojením oboch rovníc dostaneme

$$c_{ix} = c_i \exp\left(-\frac{z_i F \phi}{RT}\right) \quad (1-44)$$

Priestorová hustota náboja  $\rho$  v danom bode je daná algebraickým sútom nábojov iónov všetkých druhov:

$$\rho = \sum_i c_{ix} z_i F = F \sum_i c_i z_i \exp\left(-\frac{z_i F \phi}{RT}\right) \quad (1-45)$$

V alších úvahách sa kvôli jednoduchosti obmedzíme na špeciálny prípad, ke máme v roztoku iba 1,1-valentný elektrolyt. Výraz pre priestorovú hustotu náboja sa tak zjednoduší<sup>\*</sup>:

$$\rho = F c \left[ \exp\left(-\frac{F \phi}{RT}\right) - \exp\left(\frac{F \phi}{RT}\right) \right] = -2 F c \sinh\left(\frac{F \phi}{RT}\right) \quad (1-46)$$

Vzhľadom na rozmetry dvojvrstvy si elektródu môžeme predstaviť ako nekonečný rovinný povrch a predpokladá, že potenciál  $\phi$  sa mení jedine pri vzájomnom pohybe s povrcho (v smere osi  $x$ ).

Vzah medzi potenciálom, priestorovou hustotou náboja a vzdialenosou od elektródy  $x$  vyjadruje Poissonova rovnica, ktorá za podmienok  $\frac{d^2 \phi}{d y^2} = \frac{d^2 \phi}{d z^2} = 0$  má tvar

$$\frac{d^2 \phi}{d x^2} = -\frac{\rho}{\epsilon} \quad (1-47)$$

kde  $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$  je permitivita prostredia.

Dosadením za priestorovú hustotu náboja  $\rho$  dostaneme

$$\frac{d^2 \phi}{d x^2} = \frac{2 F c}{\epsilon} \sinh\left(\frac{F \phi}{RT}\right) \quad (1-48)$$

Obe strany rovnice vynásobíme  $2 \frac{d \phi}{dx}$ ; a keďže platí  $2 \frac{d \phi}{dx} \cdot \frac{d^2 \phi}{d x^2} = \frac{d}{dx} \left( \frac{d \phi}{dx} \right)^2$ , dostaneme

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{d \phi}{dx} \right)^2 = \frac{4 F c}{\epsilon} \sinh\left(\frac{F \phi}{RT}\right) \frac{d \phi}{dx} \quad (1-49)$$

Po integrovaní

$$\left( \frac{d \phi}{dx} \right)^2 = \frac{4 RT c}{\epsilon} \cosh\left(\frac{F \phi}{RT}\right) + \text{konšt.} \quad (1-50)$$

Vyšlime integračnú konštantu, keď vieme, že vnútri roztoku, t.j. pri  $x \rightarrow \infty$  je nielen  $\phi = 0$ , ale aj  $\left( \frac{d \phi}{dx} \right)_{x \rightarrow \infty} = 0$ . Potom konšt. =  $-\frac{4 RT c}{\epsilon}$ .

Dosame za konšt. a upravme:

<sup>\*</sup>  $\sinh(x)$  patrí medzi hyperbolické funkcie, pozri Dodatky.

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 = \frac{4RTc}{\varepsilon} \left[ \cosh\left(\frac{F\phi}{RT}\right) - 1 \right] \quad (1-51)$$

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 = \frac{4RTc}{\varepsilon} \left[ \frac{e^{\frac{F\phi}{RT}} + e^{-\frac{F\phi}{RT}} - 2}{2} \right] \quad (1-52)$$

Použijeme vzorec  $a^2 - 2ab + b^2 = (a - b)^2$

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 = \frac{8RTc}{\varepsilon} \left( \frac{e^{\frac{F\phi}{2RT}} - e^{-\frac{F\phi}{2RT}}}{4} \right)^2 \quad (1-53)$$

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 = \frac{8RTc}{\varepsilon} \sinh^2\left(\frac{F\phi}{2RT}\right) \quad (1-54)$$

Po odmocnení má táto rovnica dve riešenia pre intenzitu elektrického po a  $\left(\frac{d\phi}{dx}\right)$ : kladné a záporné. Ktorý kore má fyzikálny zmysel?

Aby sme mohli o tom rozhodnúť, musíme si uvedomiť, že kladne nabité elektróda má potenciál  $\phi > 0$ , ale  $\frac{d\phi}{dx} < 0$ ; záporne nabité elektróda má  $\phi < 0$ , ale  $\frac{d\phi}{dx} > 0$ . Funkcia  $\sinh \phi$  má rovnaké znamienko ako jej argument  $\phi$ , preto jedine záporný kore má fyzikálny zmysel:

$$\frac{d\phi}{dx} = - \sqrt{\frac{8RTc}{\varepsilon}} \sinh\left(\frac{F\phi}{2RT}\right) \quad (1-55)$$

Táto rovnica ukazuje súvislosť medzi intenzitou elektrického po a (gradientom potenciálu) a potenciálom v ktorejkoľvek vzdialenosťi  $x$  od elektródy.

Podľa Ostrogradského a Gaussovej vety (teorémy) z elektrostatiky platí

$$\frac{d\phi}{dx} = \frac{\int_0^\infty \rho dx}{\varepsilon} = \frac{q_x}{\varepsilon} \quad (1-56)$$

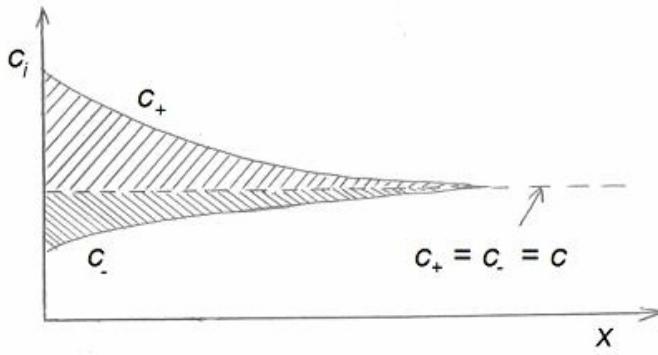
kde  $q_x$  je difúzne rozptýlený náboj v tzv. Gaussovom stredci, t.j. v stredci roztoru o základniach jednotky plochy ( $1 \text{ m}^2$ ,  $1 \text{ cm}^2$ ), pričom jedna základ a sa nachádza vnútri roztoru ( $x = \infty$ ), druhá základ a na rovine vzdialenej od povrchu elektródy o vzdialenosť  $x$ .

Pre difúzne rozptýlený náboj podľa predchádzajúcej rovnice platí

$$q_x = -2\sqrt{2\varepsilon RTc} \sinh\left(\frac{F\phi}{2RT}\right) \quad (1-57)$$

(Znamienko "mínus" znamená, že  $q_x > 0$ , keď  $\phi < 0$ .)

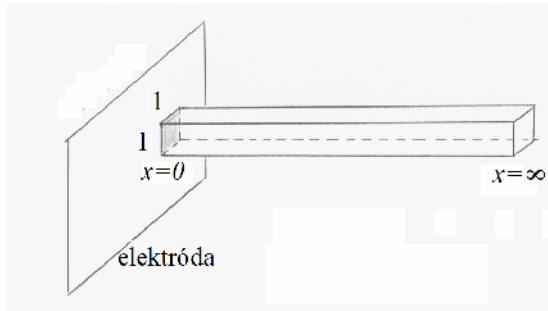
Rozdelenie koncentrácií iónov pri záporne nabitej elektróde v závislosti od vzdialenosťi od elektródy je na obr. 1.31.



Obr. 1.31

Koncentrácie kationov a aniónov pod a GCT na fázovom rozhraní pri záporne nabitej elektróde.

Na rozdiel od Helmholtzovho modelu dvojvrstvy, u Gouyovho a Chapmanovho modelu je vrstva náboja na strane roztoku difúzne rozptýlená. Celkový difúzne rozptýlený náboj na strane roztoku je označený vyšrafovanej plochou. Pre výpočet celkového difúzneho náboja  $q_d$  zvolíme Gaussov stôpce o jednotkovom priereze, ktorého jedna základna je vnútri roztoku ( $x = \infty, \phi = 0$ ,  $\frac{d\phi}{dx} = 0$ ) a druhá základna v tesnej blízkosti povrchu elektródy ( $x = 0, \phi = \phi_0$ ), aby stôpce obsahovali všetky náboje na strane roztoku (obr. 1.32).



Obr. 1.32

Gaussov stôpce o jednotkovom priereze.

Pre celkový difúzne rozptýlený náboj v stôpce o jednotkovom priereze dostaneme

$$q_d = -2\sqrt{2\varepsilon RTc} \sinh\left(\frac{F\phi_0}{2RT}\right) \quad (1-58)$$

$\phi_0$  je potenciál pri  $x = 0$  vzhľadom na vnútro roztoku, kde je  $\phi = 0$ .

Uvedená rovnica je základnou rovnicou Gouyovej a Chapmanovej teórie pre 1,1-valentný elektrolyt. Všeobecný tvar tejto rovnice je zložitejší (platí pre všetky typy elektrolytov a ich zmesí):

$$q_d = -\sqrt{2\varepsilon RT \sum_i c_i \left( e^{-\frac{z_i F \phi_0}{RT}} - 1 \right)} \quad (1-59)$$

Náboj na elektróde  $q_M$  má rovnakú hodnotu ako difúzne rozptýlený náboj v roztoku  $q_d$ , ale je opačného znamienka:

$$q_M = -q_d \quad (1-60)$$

Ak za  $q_M$  dosadíme do Lippmannovej rovnice ( $d\gamma = -q_M d\phi_0$ ) a integrujeme, dostaneme výraz pre závislos povrchového napäťia od potenciálu elektródy:

$$\gamma = \text{konšt.} - \int_0^{\phi_0} q_M d\phi_0 \quad (1-61)$$

$$\gamma = \text{konšt.} - 2\sqrt{2\varepsilon RT c} \int_0^{\phi_0} \sinh\left(\frac{F\phi_0}{2RT}\right) d\phi_0 \quad (1-62)$$

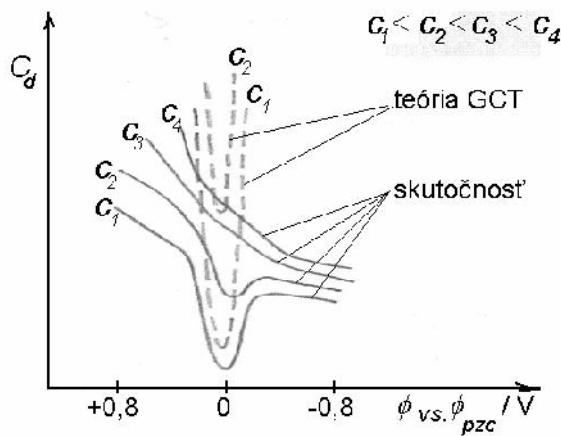
$$\gamma = \text{konšt.} - \frac{4RT}{F} \sqrt{2\varepsilon RT c} \cosh\left(\frac{F\phi_0}{2RT}\right) \quad (1-63)$$

Táto rovnica súhlasí s experimentálne nameranými elektrokapilárnymi krvkami, ktoré majú tvar prevrátených parabol a prechádzajú maximom v bode nulového náboja, kde je  $\phi_0 = 0$ . Táto rovnica zárove predpovedá zvýšenie strmosti oboch vetiev elektrokapilárnych krviek s rastom koncentrácie elektrolytu a s poklesom teploty, o taktiež súhlasí s elektrokapilárnymi experimentálnymi údajmi.

Pre diferenciálnu kapacitu dvojvrstvy platí

$$C_d = \frac{dq_M}{d\phi_0} = -\frac{dq_d}{d\phi_0} = F \sqrt{\frac{2\varepsilon c}{RT}} \cosh\left(\frac{F\phi_0}{2RT}\right) \quad (1-64)$$

Tento vzah predpovedá parabolickú závislos diferenciálnej kapacity od potenciálu elektródy, ktorá prechádza minimom pri potenciáli nulového náboja, a rastie s rastúcou koncentráciou elektrolytu a s klesajúcou teplotou. Na obr. 1.33 sú porovnané teoretické krvky vypoítané pre diferenciálnu kapacitu s experimentálne nameranými (pre rôzne koncentrácie elektrolytu  $c_1 < c_2 < c_3 < c_4$ ).



Obr. 1.33

Konfrontácia krviek diferenciálnej kapacity, vypoítaných podľa vzahov GCT, s experimentálne nameranými (pre rôzne koncentrácie elektrolytu).

Z obr. 1.33 vidíme, že iba vo veľmi zriedených roztokoch ( $c < 10^{-3}$  mol/l) sú asti (úseky) experimentálnych krviek v okolí potenciálu nulového náboja kryjú s teoretickými krvkami diferenciálnej kapacity podľa Gouyovej a Chapmanovej teórie. Experimentálne krvky  $C_d - \phi$

nezávisia nato ko od koncentrácie elektrolytu, ako to Gouyova a Chapmanova teória predpisuje. (K tomuto nedostatku tejto teórie sa ešte vrátim.)

Pre fyzikálnu interpretáciu závislosti diferenciálnej kapacity od koncentrácie elektrolytu a teploty prirovajme difúznu dvojvrstvu k doskovému kondenzátoru s efektívou vzdialenos ou dosiek  $\kappa^1$ . Inými slovami: náboj na elektróde  $q_M$  je na doske v mieste  $x = 0$ , difúzne rozptýlený náboj v roztoku  $q_d = -q_M$  je na doske vo vzdialnosti  $x = \kappa^1$ .

(Pozn.: Pod a Debyeovej a Hückelovej teórie silných elektrolytov je ú inok iónovej atmosféry na centrálny ión rovnaký, ako ke umiestnime úhrnný náboj iónovej atmosféry do vzdialenos  $\kappa^1$  od centrálneho iónu (na gu ový povrch). Symbolom  $\kappa^1$  ozna ujeme efektívny polomer iónovej atmosféry 1,1-valentného elektrolytu

$$\kappa^1 = \sqrt{\frac{\epsilon RT}{2F^2 c}} \quad (1-65)$$

kde  $c$  je koncentrácia elektrolytu, ostatné symboly majú obvyklý význam.)

Pre kapacitu plošnej jednotky doskového kondenzátora platí  $C = \frac{\epsilon}{d}$ . V prípade elektrickej dvojvrstvy nie je vzdialenos  $d$  medzi doskami kondenzátora konštantná, ale je funkciou viacerých premenných.

$$d = d(\phi, c, T, \epsilon) \quad (1-66)$$

Mení sa fyzikálny zmysel  $d$ : Gouyova a Chapmanova teória takto ozna uje premenlivú efektívnu hrúbku elektrickej dvojvrstvy.

$$d = \kappa^1 = \sqrt{\frac{\epsilon RT}{2F^2 c}} \quad (1-67)$$

Tento vzah akho odvodíme dosadením do vzorca pre kapacitu doskového kondenzátora za diferenciálnu kapacitu dvojvrstvy pod a Gouyovej a Chapmanovej teórie:

$$\kappa^1 = \frac{\epsilon}{C_d} = \frac{\epsilon}{F} \sqrt{\frac{RT}{2\epsilon c}} \cdot \frac{1}{\cosh\left(\frac{F\phi}{2RT}\right)} \quad (1-68)$$

Pre malé hodnoty argumentu  $\phi$  je funkcia  $\cosh\left(\frac{F\phi}{2RT}\right) \approx 1$ , preto v okolí potenciálu nulového náboja je

$$\kappa^1 = \sqrt{\frac{\epsilon RT}{2F^2 c}} \quad (1-69)$$

Vzah (1-69) je totožný s výrazom pre efektívny polomer iónovej atmosféry 1,1-valentného elektrolytu. (Tu treba poznamena, že obe teórie – Debyeova a Hückelova pre silné elektrolyty a GCT – vychádzajú z rovnakých predpokladov a používajú rovnaký matematický aparát, ale prvenstvo patrí GCT.)

Analýzou vzahu (1-69) zistíme, že s rastúcou koncentráciou elektrolytu sa efektívna hrúbka dvojvrstvy zmenšuje. Inými slovami: dvojvrstva sa scvrkáva, stáva sa menej difúznou. Kapacita

dvojvrstvy pritom rastie a v súlade s Lippmannovou rovnicou zárove sa znižuje povrchové napätie.

So zvyšovaním teploty sa efektívna hrúbka dvojvrstvy zvä šuje, dvojvrstva sa stáva difúznejšou, jej kapacita klesá a zvyšuje sa povrchové napätie.

### Aký je priebeh potenciálu v závislosti od vzdialosti $x$ od elektródy pod a Gouyovej a Chapmanovej teórií?

Vrá me sa k rovnici

$$\frac{d\phi}{dx} = - \sqrt{\frac{8RTc}{\epsilon}} \sinh\left(\frac{F\phi}{2RT}\right) \quad (1-55)$$

Pri malých hodnotách argumentu je funkcia  $\sinh y \approx y$ , v našom prípade to znamená

$$\sinh\left(\frac{F\phi}{2RT}\right) \approx \left(\frac{F\phi}{2RT}\right) \quad (1-70)$$

Preto

$$\frac{d\phi}{dx} \approx - \sqrt{\frac{8RTc}{\epsilon}} \left(\frac{F\phi}{2RT}\right) = - \sqrt{\frac{2F^2 c}{\epsilon RT}} \phi = - \kappa \phi \quad (1-71)$$

$\kappa^1$  je efektívna hrúbka iónovej atmosféry, známa z Debyeovej a Hückelovej teórie silných elektrolytov, tu efektívna hrúbka dvojvrstvy.

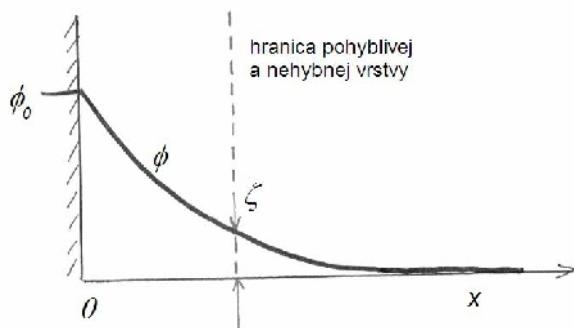
Integrujeme a dostaneme

$$\ln \phi = -\kappa x + \text{konšt.} \quad (1-72)$$

Na vyíslenie konštanty použijeme hraničnú podmienku:  $x \rightarrow 0$ ,  $\phi \rightarrow \phi_0$  a dostaneme

$$\phi = \phi_0 e^{-\kappa x} \quad (1-73)$$

Grafické znázornenie priebehu potenciálu v závislosti od vzdialosti od elektródy je na obr. 1.34.



Obr. 1.34

Priebeh potenciálu na fázovom rozhraní pod a GCT,  $\zeta$  je tzv. elektrokinetický potenciál.

Potenciál exponenciálne klesá smerom od elektródy do roztratu. Pri  $x \rightarrow \infty$  je  $\phi = 0$ . Pokles potenciálu je strmší, ak rastie koncentrácia elektrolytu, lebo  $\kappa \sim c$ . Táto závislos je dôležitým

výsledkom Gouyovej a Chapmanovej teórie elektrickej dvojvrstvy. Dôsledkom takejto pozvo nej zmeny potenciálu so vzdialenos ou od elektródy je skuto nos , že elektrokinetický potenciál  $\zeta$  (dzeta) je v dostato ne zriedených roztokoch rôzny od nuly. (Elektrokinetický potenciál je potenciál na hranici pohyblivej a nehybnej asti roztoru v dvojvrstve pri pohybe nabitých astíc v roztoru v elektrickom poli.) Tento výsledok dovo uje kvalitatívne vysvetli aj elektrokinetické javy.

Gouyova a Chapmanova teória **kvalitatívne správne interpretuje** mnohé experimentálne fakty. Pri kvantitatívnom porovnaní experimentálnych výsledkov s teoretickými výpo tami (vi napr. diferenciálnu kapacitu na obr. 1.33) sa ukázala obmedzená platnos tejto teórie, ako dôsledok jej nedostatkov:

- Gouyova a Chapmanova teória považuje ióny za bodové náboje, ktoré sa môžu nekone ne blízko priblíži k elektróde. (Napr. vypo ítaná hrúbka dvojvrstvy pre roztok 1,1-valentného elektrolytu o koncentrácií 0,01 mol/l pri 25 °C a  $\phi = 1 \text{ V}$  je  $\approx 1,24 \cdot 10^{-8} \text{ nm}$ , o je asi  $10^7$ -krát menej ako vlastný polomer iónu !!! Týmto sa dá vysvetli , pre o sa experimentálne namerané a teoretsky vypo ítané hodnoty diferenciálnej kapacity líšia pre koncentrované roztoky o viac poriadkov.)
- Gouyova a Chapmanova teória nevysvet uje špecifickú adsorpciu iónov a javy s tým súvisiace. Pri silnej špecifickej adsorpcii iónov môže celkový náboj naadsorbovaných iónov prevyši náboj elektródy, vtedy dôjde k tzv. **prebitiu**, t.j. k zmene znamienka náboja elektródy. Prebitie taktiež patrí do oblasti elektrokinetických javov (elektroforéza), ke micela vplyvom opa ne nabitých adsorbovaných iónov mení smer pohybu v elektrickom poli.

Uvedené nedostatky Gouyovej a Chapmanovej teórie si vyžiadali vypracovanie novej teórie elektrickej dvojvrstvy, ktorá brala do úvahy aj vlastné rozmery iónov a špecifickú adsorpciu.

Táto teória, ktorú podal r. 1924 Stern a alej rozwijali Grahame, Frumkin a jeho škola (Esin, Markov, Damaskin), Parsons, Dutkiewicz, Fawcett a mnohí alší, vznikla spojením Helmholtzovho, ako aj Gouyovho a Chapmanovho modelu dvojvrstvy.

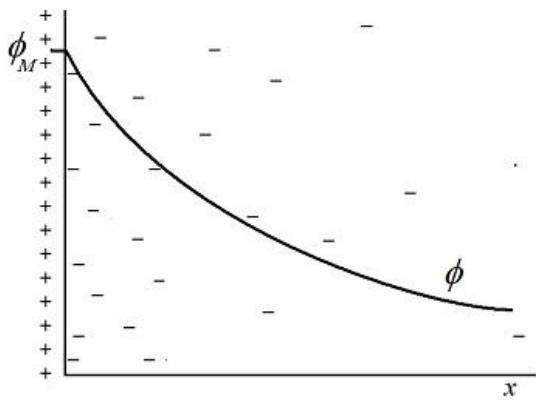
### 1.3.3 Sternova teória elektrickej dvojvrstvy

Nedostatkom Gouyovej a Chapmanovej teórie bolo, že ióny považovala za bodové náboje, ktoré sa môžu nekone ne blízko priblíži k elektróde. Priebeh potenciálu na strane roztoru má v takom prípade tvar klesajúcej exponenciálnej závislosti (potenciálu)  $\phi$  od vzdialenos od elektródy (obr. 1.35a).

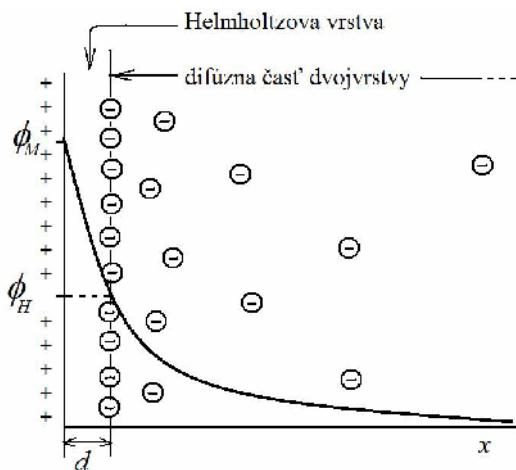
Ióny však majú kone né rozmery, ur ené ich kryštalografickými alebo iónovými solvata nými polomermi  $d$ , takže spojité rozdelenie (distribúcia) náboja na strane roztoru prestáva vo vzdialenos  $x = d$  a priebeh závislosti  $\phi - x$  blízko elektródy je diskontinuálny (obr. 1.35b). Potenciál vo vzdialenos  $x = d$  ozna ujeme symbolom  $\phi_H$  (v staršej literatúre asto aj iná , napr.  $\Psi_1$  ), vzdialenos  $d$  voláme vzdialenos ou najtesnejšieho priblíženia.

Stern vychádzal pri tvorbe svojho modelu elektrickej dvojvrstvy z nasledovných úvah: Keby teplota roztoru klesla na absolútne nulu ( $T = 0 \text{ K}$ ), prestal by tepelný pohyb iónov a ióny by sa usporiadali pod a Helmholtzovho modelu. Ke teplota roztoru stúpne, as iónov ostane pri elektróde v rovine vo vzdialenos najtesnejšieho priblíženia, a as odíde do difúznej asti dvojvrstvy. Náboj  $q_S$  v roztoru, ktorý kompenzuje náboj  $q_M$  na elektróde sa preto rozdelí na dve asti:

(a)



(b)



Obr. 1.35

Porovnanie modelu elektrickej dvojvrstvy a priebehu potenciálu pod a GCT (a) a pod a Sternovej teórií (b). (Hrubo je vyznačený nadbytočný náboj,  $d$  je vzdialenosť najtešnejšieho priblíženia.)

$$q_M = -q_S = -(q_H + q_G) \quad (1-74)$$

(Pozn.: Dvojica indexov pri nábojoch v roztoku sa označuje aj iným spôsobom, napr.  $(q_K + q_D), (q_1 + q_2), \dots$ )

Ióny v bezprostrednej blízkosti elektródy vytvárajú **kompaktnú** alebo **Helmholtzovu vrstvu**. Stredy týchto iónov ležia vo vzdialosti  $d$  od povrchu elektródy a ich náboj, pripadajúci na jednotku plochy (plošná hustota náboja) je  $q_H$ . Druhá skupina iónov, nachádzajúca sa v **difúznej časti dvojvrstvy**, sa zúčastňuje tepelného pohybu. Stredy týchto iónov sa nachádzajú v dĺžke vzdialenosť  $x \geq d$  od povrchu, ich náboj pripadajúci na jednotku plochy (povrchu elektródy) je  $q_G$  a počíta sa podľa vzorcov Gouyovej a Chapmanovej teórie. V prípade 1,1-valentného elektrolytu to bude

$$q_G = -2\sqrt{2\varepsilon RTc} \sinh\left(\frac{F\phi_H}{2RT}\right) \quad (1-75)$$

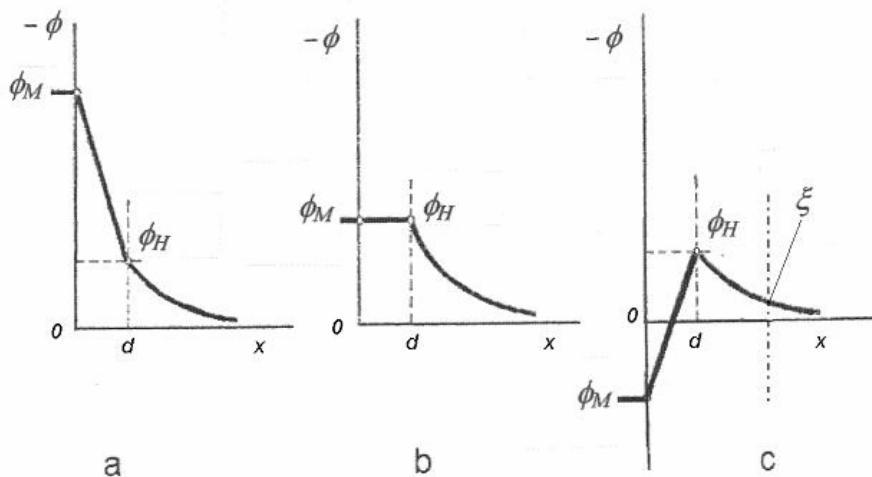
kde  $\phi_H$  je potenciál v rovine vzdialenej od povrchu elektródy o  $x = d$  (Helmholtzova rovina), ostatné parametre majú obvyklý význam.

Na obr. 1.36 je znázornený priebeh potenciálu v dvojvrstve pod a Sternovej teóriu pre tri rôzne prípady:

- a) elektróda je nabitá záporne a nedochádza k špecifickej adsorpcii iónov,
- b) elektróda nie je nabitá, ale špecificky adsorbovaná vrstva aniónov má náboj  $q_H$ ,
- c) kladný náboj elektródy je prebitý väčším záporným nábojom špecificky naadsorbovaných aniónov, t.j.  $|q_M| < |q_H|$ .

(Konvencia:  $\phi_M$  – náboj povrchu elektródy,  $\phi_H$  – náboj iónov kompaktnej vrstvy,  $q_G$  – náboj iónov difúznej asti dvojvrstvy.)

Sternova teória **kvalitativne vysvetuje jav prebitia náboja elektródy** v dvojvrstve.



Obr. 1.36abc

Priebeh potenciálu v dvojvrstve pod a Sternovej teóriu pre 3 prípady (bližšie v texte).

$\phi_M$  – potenciál elektródy

$\phi_H$  – potenciál na Helmholtzovej rovine

$\zeta$  – elektrokinetický potenciál (na hranici pohyblivej a nehybnej vrstvy roztoku)

$d$  – hrúbka kompaktnej vrstvy

### Dôsledok Sternovho modelu dvojvrstvy:

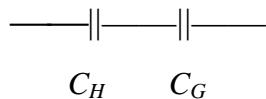
Na rozhraní elektróda/roztok existujú pod a tohto modelu dva spády potenciálu: **lineárny** v kompaktnej asti dvojvrstvy a **exponenciálny** v difúznej asti.

$$\phi_M - \phi_S = (\phi_M - \phi_H) + (\phi_H - \phi_S) \quad (1-76)$$

Ak považujeme potenciál v roztoke  $\phi_S = 0$ , potom

$$\phi_M = (\phi_M - \phi_H) + \phi_H \quad (1-77)$$

Elektrickú dvojvrstvu si pod a Sternovho modelu môžeme predstavi ako dvojicu sériovo zapojených kondenzátorov:



Ako k tomu prídeme? Mohlo by nás zaujíma , ako závisia oba spády potenciálu (lineárny aj exponenciálny) v dvojvrstve od zmien náboja elektródy  $q_M$ .

Diferencujme

$$\frac{\delta \phi_M}{\delta q_M} = \frac{\delta(\phi_M - \phi_H)}{\delta q_M} + \frac{\delta \phi_H}{\delta q_M} \quad (1-78)$$

V druhom lene na pravej strane rovnice môžeme za neprítomnosti špecifickej adsorpcie písť namiesto  $\delta q_M$  v menovateli  $\delta q_G$ , pretože absolútna hodnota celkového náboja na elektróde sa vtedy rovná absolútnej hodnote celkového difúzne rozptyleného náboja  $q_G$ .

V rovnici (1-78) je každý len prevrátenou hodnotou diferenciálnej kapacity (ke diferenciálnej kapacitou definujeme ako pomer malej zmeny náboja k malej zmene potenciálového rozdielu), preto môžeme písť :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G} \quad (1-79)$$

kde  $C$  je celková diferenciálna kapacita dvojvrstvy,  $C_H$  je kapacita oblasti medzi elektródou a Helmholtzovou rovinou (t.j. kapacita kompaktnej asti dvojvrstvy),  $C_G$  je kapacita oblasti difúzne rozptyleného náboja (kapacita difúznej asti dvojvrstvy).

Ukážme si, ako ovplyv ujú relativne príspevky kapacít  $C_H$  a  $C_G$  hodnotu celkovej kapacity dvojvrstvy. Jedným zo spomenutých nedostatkov Gouyovej a Chapmanovej teórie bolo, že predpovedala až o 1 poriadok väšie teoretické hodnoty kapacity dvojvrstvy, ako boli experimentálne namerané hodnoty. Dobrá zhoda experimentálnych hodnôt s teoretickými bola zistená iba v prípade ve mi zriadených elektrolytov (vi Tab. 1.1).

Tabu ka 1.1

Diferenciálna kapacita rozhrania Hg/roztok NaF pri potenciáli nulového náboja

konc. NaF [mol dm <sup>-3</sup> ]	diferenciálna kapacita [μF cm <sup>-2</sup> ] experimentálna	vypočítaná pod a GCT
0,001	6,0	7,2
0,01	13,1	22,8
0,1	20,7	72,2
1,0	25,7	228,0

(Prevzaté z: J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, Modern Electrochemistry, Vol. 2, Plenum Press, London 1970, str. 733.)

Sternova teória elektrickej dvojvrstvy akho vyriešila tento problém. Pozrime sa, ako závisia iastkové kapacity  $C_H$  a  $C_G$  od koncentrácie elektrolytu. S rastúcou koncentráciou elektrolytu rastie aj hodnota  $C_G$  (porovnaj vzah (1-64)), zatiaľ o hodnota  $C_H = \frac{\epsilon}{d}$  sa nemení.

S narastajúcou koncentráciou bude  $\frac{1}{C_G} \ll \frac{1}{C_H}$ , preto pre celkovú diferenciálnu kapacitu dvojvrstvy platí

$$\frac{1}{C} \equiv \frac{1}{C_H} \quad \text{alebo} \quad C \equiv C_H \quad (1-80)$$

To znamená, že v dostatočne koncentrovanom roztoku je výsledná kapacita dvojvrstvy prakticky rovná kapacite kompaktnej sústavy dvojvrstvy. Tejto skutočnosti dobre vyhovuje Helmholtzov model doskového kondenzátora. (Sú tu kapacítu dvoch kondenzátorov v sérii sa prakticky rovná menšej kapacite, ak je druhá značka väčšia.)

O to znamená? Pri dostatočne vysokých koncentráciách elektrolytu je väčšina náboja na strane roztoku sústredená (stláčaná) do Helmholtzovej roviny, presnejšie: sústredená vo veľmi blízkej oblasti k Helmholtzovej rovine, a len malá časť náboja je difúzne rozptylená v roztoku v tzv. Gouyovej a Chapmanovej oblasti (v difúznej sústave dvojvrstvy).

Iná situácia nastane v zriedených roztokoch. Pri malých hodnotách koncentrácie elektrolytu je aj hodnota  $C_G$  malá, preto  $\frac{1}{C_G} \gg \frac{1}{C_H}$ . Za takých okolností platí

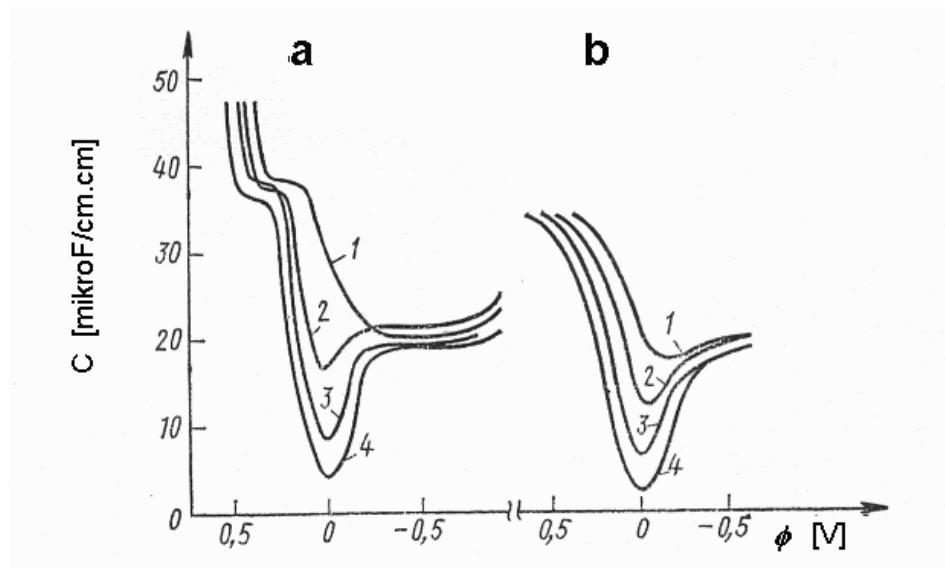
$$\frac{1}{C} \equiv \frac{1}{C_G} \quad \text{alebo} \quad C \equiv C_G \quad (1-81)$$

To znamená, že v zriedených roztokoch sa skutočnosť elektrická dvojvrstva podobá Gouyovmu a Chapmanovmu modelu tým viac, čím nižšia je koncentrácia elektrolytu.

Krivky závislosti diferenciálnej kapacity od potenciálu, vypočítané podľa Sternovej teórie, sú už v dosť dobrej zhode s experimentálnymi údajmi, hoci ešte nemôžeme tvrdiť, že ide o úplnú kvantitatívnu zhodu (obr. 1.37).

Jednou z príkladov, pre ktoré sa teoreticky vypočítané  $C - \phi$  krivky z obr. 1.37 nekryjú s experimentálnymi, je tá, že autori Frumkin a Vorsina používali ako elektrolyt KCl (aj HCl), ktorý obsahuje povrchovoaktívny anión  $\text{Cl}^-$ .

Aj pri neprítomnosti špecifickej adsorpcie však Sternova teória obsahuje isté vnútorné protirechenie v tom zmysle, že ak nepôsobia sily špecifickej adsorpcie, všetky ióny v roztoku sú rovnocenné a nachádzajú sa v difúznej sústave dvojvrstvy. V takom prípade by náboj kompaktnej sústavy dvojvrstvy mal byť  $q_H = 0$ . V skutočnosti však  $q_H \neq 0$  aj pri absencii adsorbovaných iónov. Bolo potrebné upresniť Sternovu teóriu pre prípad, keď roztok neobsahoval povrchovoaktívne ióny. Riešenie predložil Grahame v roku 1947.



Obr. 1.37

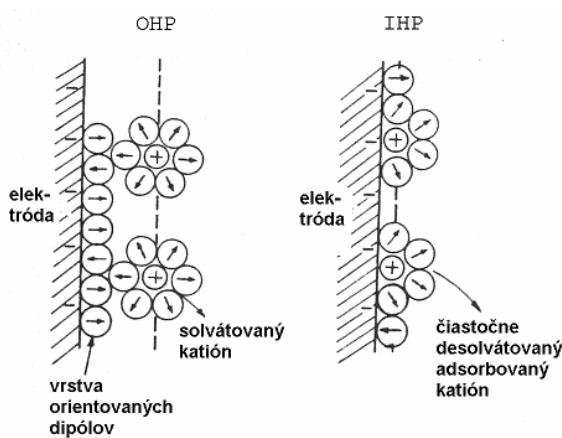
Porovnanie experimentálnych (a) a teoretsky vypočítaných (b) kriviek diferenciálnej kapacity pod a Sternovej teóriu. Koncentrácia KCl v mol/l: 1 – 0,1, 2 – 0,01, 3 – 0,001, 4 – 0,0001 mol/l HCl.

### 1.3.4 Grahame-ove predstavy o zložení dvojvrstvy

V prvom rade si musíme ujasniť, o čo je vzdialenosť najtesnejšieho priblíženia iónu k elektróde. Máme 2 možnosti:

- hydratované (solvatované) ióny sú pútané k hydratovanej (solvatovanej) elektróde,
- ióny zbavené solvatového obalu prilipnú priamo na povrch elektródy.

Oba prípady vidíme názorne na obr 1.38.



Obr. 1.38

Dva typy najtesnejšieho priblíženia iónov k povrchu elektródy.

Ióny v roztoku sú obalené molekulami rozpúšťadla (solvatované, vo vode hydratované). Niektoré solvatujúce molekuly sa pri neusporiadanej termálnej pohybe odtrhujú a strácajú,

nahradzujú sa inými, ale primárna solvatová vrstva je viazaná pevnejšie a sprevádza ión aj pri neusporiadanej pohybe.

Ión obalený primárou solvatovou vrstvou molekúl rozpúš adla migruje k nabitej elektróde. Ke sa priblíži k elektróde na takú vzdialenos , že molekuly rozpúš adla z jeho solvatovej vrstvy narazia na vrstvu orientovaných dipólov (tiež molekúl rozpúš adla), ktorými je solvatovaná elektróda, elektrónové obaly oboch skupín molekúl rozpúš adla sa za nú prekrýva a odpudzova . Takto sa solvatovaný ión už nemôže dosta bližšie k elektróde, zastaví sa vo vzdialnosti, ktorá predstavuje vzdialenos vonkajšej Helmholtzovej roviny (OHP) od elektródy.

Ak je ión ochotný zbavi sa (aspo iasto ne) svojho solvatového obalu, môže vytiesni molekulu rozpúš adla z primárneho solvatového obalu elektródy a kontaktne sa adsorbova na elektróde. Hovoríme, že ión prešiel z vonkajšej Helmholtzovej roviny (OHP) na vnútornú Helmholtzovu rovinu (IHP). Nutnou podmienkou takéhoto prechodu je, aby zmena Gibbsovej energie  $\Delta G$  bola záporná. Pri výpo te zmien Gibbsovej energie sa musia vzia do úvahy príspevky prislúchajúce nasledujúcim interakciám:

- voda – elektróda,
- ión – elektróda,
- ión – voda.

(Pozn.: Namiesto vody môže by aj ubovo né iné rozpúš adlo.)

V tab. 1.2 sú uvedené zmeny Gibbsovej energie prislúchajúce jednotlivým interakciám aj ich sú tu pre niektoré ióny. Ióny, pre ktoré je celková zmena Gibbsovej energie pri prechode z OHP na IHP (za sú asného vytiesnenie molekuly vody z primárnej solvatovej vrstvy elektródy) záporná, sa špecificky adsorbujú. Silne solvatované (hydratované) ióny sa nebudú špecificky adsorbova . Sú to ióny s malým polomerom ako  $F^-$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$  ..., kým objemné ióny sa budú špecificky adsorbova :  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $Cs^+$ ...

Tabu ka 1.2

Zmeny Gibbsovej energie pre jednotlivé typy interakcií pre uvedené ióny

Ión	Interakcie			celkove
	voda-elektróda	ión-elektróda	ión-voda	
	$\Delta G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]			
$Na^+$	27,0	– 49,6	36,1	+ 13,5
$K^+$	19,1	– 48,8	32,3	+ 2,6
$Cs^+$	17,7	– 44,5	21,4	– 5,4
$F^-$	36,1	– 47,5	33,1	+ 21,7
$Cl^-$	18,3	– 49,9	22,7	– 8,9
$Br^-$	17,2	– 50,0	21,4	– 11,4
$I^-$	16,5	– 50,3	20,7	– 13,1

(Prevzaté z: J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, Modern Electrochemistry, Vol. 2, Plenum Press, London 1970, str. 743.)

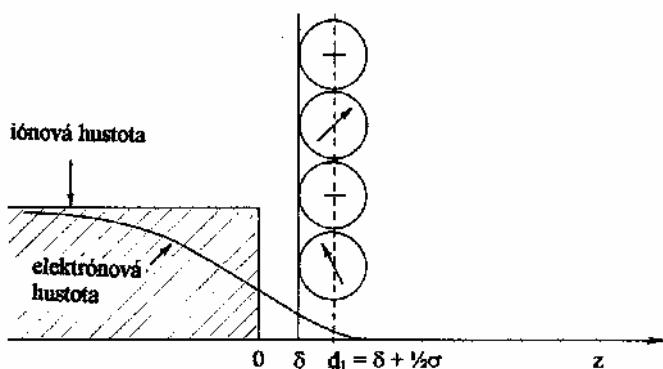
## 1.4 NEPRIMITÍVNE MODELY DVOJVRSTVY

Pri porovnávaní experimentálnych výsledkov s údajmi, o akávanými pod a Gouyovej - Chapmanovej - Sternovej teórie (založenej v princípe na kontinuálnom modeli elektrickej dvojvrstvy) sa asto vyskytujú nezrovnalosti a komplikácie, najmä v prípade vyššie nabitých fázových rozhraní a v elektrolytoch, obsahujúcich ióny s vyššími nábojovými íslami. Uvedené nedostatky je síce možné do istej miery korigova zavedením takých vylepšení GCST, ako je napr. model s viacerými Sternovými vrstvami (a odlišnými hodnotami relatívnej permitivity v týchto vrstvách) pre ióny o rôznych polomeroch<sup>1-3</sup>, vývoj nových predstáv o dvojvrstve sa však vybral aj iným smerom.

Nový, odlišný prístup k modelovaniu fázového rozhrania elektróda/roztok umožnili presnejšie výpo tové metódy na báze štatistickej mechaniky<sup>4-7</sup>. Ve mi aktívnym odvetvím modernej fyzikálnej a teoretickej chémie sú simulácie elektrochemických systémov po íta ovou technikou<sup>8-11</sup> a vývoj tzv. neprimitívnych alebo "civilizovaných" modelov dvojvrstvy.

O detailnejší pohad na štruktúru fázového rozhrania medzi dokonale polarizovateľnou elektródou a roztokom z hľadiska príspevku kovu (elektródy) sa pokúša tzv. "jelliový" alebo rôsolový model (vo ný preklad pojmu "*jellium model*") elektrickej dvojvrstvy<sup>12-16</sup>. Pod a tohto mikroskopického modelu interakcie typu kov - roztok modifikujú elektronickú štruktúru kovu a určujú vzdialenosť najtesnejšieho priblíženia (na obr. 1.39 označenú ako  $d_1$ ) medzi iónmi v kovovej kryštálovej mriežke a stredmi adsorbovaných iónov alebo dipólov (molekúl) z roztoku.

Z vyšrafovanej oblasti na obr. 1.39, tvorenej kovovou mriežkou a označenej ako "rôsol", presahuje do oblasti roztoku tesne pri elektróde kontinuálny (klesajúci) profil hustoty (valených) elektrónov na kovovej elektróde. Rôsolový model dvojvrstvy po íta s výraznejšou rolou kovového materiálu elektródy, ako to pripúšťajú klasické modely dvojvrstvy<sup>14</sup>.



Obr. 1.39 Zjednodušený model fázového rozhrania, kde  $\delta$  je poloha ideálnej hladkej steny,  $\sigma$  je polomer iónov a dipólov (v tomto zjednodušenom prípade rovnaký pre všetky astice),  $d_1$  je vzdialosť najtesnejšieho priblíženia.

Molekulové simulácie môžu realisticky zhodnotiť aj úlohu rozpúšťadla, ktorého molekuly sú v porovnaní s inými asticami vo väčšine prípadov najhojnnejšie zastúpené v oblasti fázového rozhrania. Pomocou modelov, založených na molekulových simuláciach sa potvrdil molekulový

charakter rozpúš adla aj osciláciami hustôt iónov v blízkosti fázového rozhrania, ktoré sú spôsobené solvatáciou jednak samotnej elektródy, jednak jednotlivých iónov molekulami rozpúš adla<sup>9, 11, 17</sup>. Russier a spolupracovníci<sup>17</sup> dokázali štatistickomechanickými výpo tamí na báze MSA\*, že elektrostatické interakcie medzi iónmi a molekulami (rozpúš adla) môžu indukova vylúenie malých iónov z prvej vrstvy a stíči roztorku na elektróde. Z vypočítaných iónových profilov pre ióny s rôznym polomerom vyplýva, že malé ióny sa nezbavujú solvata náhodného obalu, zatiaľ o ióny s väčším polomerom sa môžu iasto ne desolvatova a kontaktne adsorbova na elektróde<sup>17</sup>. Na základe štatistickomechanických výpočtov sa potvrdilo, že adsorbabilita iónov vzrastá s ich polomerom<sup>9</sup> (o je dobre známe z experimentu, napr. v prípade halogenidov na ortuti).

Ukázalo sa tiež, že vodné roztoky s komplikujúcimi vodíkovými väzbami sú podstatne zložitejšie systémy, ako roztoky s aprotickými rozpúšadlami. Pre aprotické rozpúšadlá je ponáška na model s dipolárnymi tuhými guľami realisticejšia a bol vypracovaný štatistickomechanický aparát pre popis celého fázového rozhrania v takomto prostredí<sup>13, 18</sup>.

Na úskalia zjednodušeného chápania molekúl rozpúšadla ako bodových dipólov upozornil Macdonald<sup>19</sup>, pod a ktorého namiesto jednoduchých dipólov je treba v odôvodnených prípadoch zaviesť multipólové astice. Odporúčal tiež namiesto zjednodušujúcich výpočtov, založených na laterálnych interakciach molekúl rozpúšadla, zaviesť procedúry zvažujúce diskrétné blízke aj vzdialenejšie vzájomné pôsobenie.

**Nevýhodou** simulačných postupov je skutočnosť, že štatisticky hodinové výsledky sa dosahujú iba pre roztoky s vyššími koncentráciami iónov<sup>20</sup>. Na obr. 1.40 je ukážka náhodného detailného molekulového obrazu na strane elektrolytu, vytvoreného po ľaďovi simuláciou štruktúry elektrickej dvojvrstvy.

Z mnohých príkladov aspočtu jeden pre ilustráciu: Spohr<sup>11, 20</sup> študoval štruktúru dvojvrstvy v prípade 2,2 mol/kg vodného roztoku NaCl\*. Molekulárny dynamickými simuláciami štruktúry dvojvrstvy pri idealizovanom kovovom povrchu (nabitom aj nenabitom) sa preukázalo (porovnaj obr. 1.41) nasledovné: V pomerne úzkej oblasti (v prielektródovej vrstve do vzdialenosťi do 1,0 až 1,2 nm) hustoty iónov Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> aj atómov kyslíka (patriacich molekulám vody) oscilujú.

Porovnaním amplitúd jednotlivých oscilácií a ich umiestnenia na osi vzdialenosťi od elektródy sa jednak potvrdzujú niektoré predpovede o akávaní na základe klasických teórií dvojvrstvy, ale zároveň sa výrazne prejavuje vrstevnatý molekulový charakter dvojvrstvy, tzv. kvantovanie po vrstvách. Spohr<sup>11</sup> preukázal, že v prvej vrstve, t.j. priamo v styku s kovovou elektródou, je súčasťou najviac molekúl vody, ale vyskytujú sa tu aj ióny Cl<sup>-</sup> (špecifická adsorpčia!). Hustota iónov Cl<sup>-</sup> narastá s kladným nábojom elektródy, pri nenabitém povrchu je malá, na povrchu so silným záporným nábojom nulová. Katióny Na<sup>+</sup> sa v prvej vrstve nevyskytujú vôbec (ani pri silne záporne nabitém povrchu elektródy). Solvovaný katión sa môže najbližšie priblížiť k elektróde na vzdialenosť medzi prvou a druhou vrstvou molekúl rozpúšadla (o pripomína rovinu OHP pod a GCT).

Akokoľvek sa uvedené výsledky približujú experimentálne pozorovaným skutočnostiam, samotný Spohr<sup>11</sup> upozornil na viaceré (zatiaľ ešte) slabé stránky tohto modelu.

\* MSA (pod a *mean spherical approximation*) je skratka pre metódu pracujúcu s modelom zloženým z tuhých guľok, predstavujúcich ióny aj dipóly (rozpúšadlo).

\*\* Jeho systém pozostával zo 400 molekúl vody a 32 iónov, ktoré sa nachádzali v jednotkovej cele o rozmeroch 1,8 . 1,8 . 20 nm<sup>3</sup>.

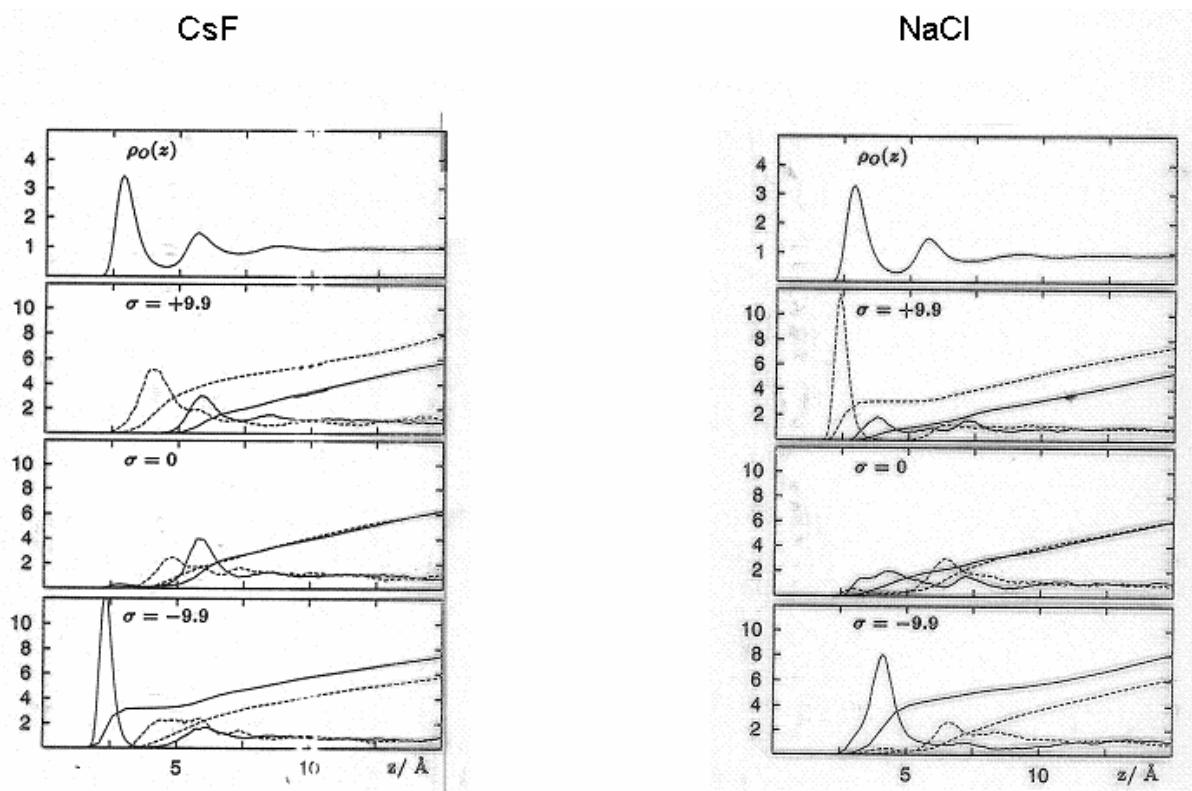
Treba pripomenú , že je potrebné získa ešte ve kľ množstvo alšieho materiálu, aby sa mohol vybudova dokonalejší, po všetkých stránkach vyhovujúci model dvojvrstvy pre fázové rozhranie elektróda/roztok.



Obr. 1.40

Momentka z počtu ovej simulácie dvojvrstvy pre povrchovú hustotu náboja  $+9,9 \mu\text{C cm}^{-2}$ .

$\text{Na}^+$  sú veľké gule,  $\text{Cl}^-$  sú menšie gule. Vodný roztok  $\text{NaCl}$  je zdola (základ a) ohrani ený povrhom kovovej elektródy, zhora je "voň" povrch (pod a<sup>20</sup>).



Obr. 1.41

Profily hustôt iónov  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{F}^-$  resp.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  pre 3 rôzne povrchové hustoty náboja  $\sigma$ . Plné rámy predstavujú hustotu katiónov, iarkované hustotu aniónov. (Z obrázkov je vidieť, že kontaktne sa adsorbuju ióny  $\text{Cl}^-$  a  $\text{Cs}^+$ .) V oboch horných rámekoch je pre porovnanie vynesená závislosť hustoty atómov O od vzdialenosť od povrchu elektródy.

### Literatúra k neprimitívnym modelom dvojvrstvy (výber)

- 1 J.P. Valleau, G. M. Torrie, J. Chem. Phys. 76, 4623 (1982)
- 2 P. Nielaba, T. Knowles, F. Forstman, J. Electroanal. Chem. 183, 329 (1985)
- 3 M. Molero, R. Andreu, J. Electroanal. Chem. 260, 417 (1989)
- 4 L. Blum, D. Henderson, J. Chem. Phys. 74, 1902 (1981)
- 5 S.L. Carnie, D.Y.C. Chan, J. Chem. Phys. 73, 2949 (1980)
- 6 T. Biben, J.-P. Hansen, Y. Rosenfeld, Phys. Rev. 57, R3727 (1998)
- 7 B.R. Horrocks, R.D. Armstrong, J. Phys. Chem. B 103, 11332 (1999)
- 8 E. Spohr, K. Heinzinger, J. Chem. Res. 84, 2305 (1986)
- 9 M.L. Rosinberg, V. Russier, J.P. Badiali, M.E. Boud'hur, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 91, 276 (1987)
- 10 I. Benjamin, Chem. Rev. 96, 1449 (1996)
- 11 E. Spohr, Electrochim. Acta 44, 1697 (1999) tu aj alšia literatúra
- 12 W. Schmickler, J. Electroanal. Chem. 150, 19 (1983)
- 13 J.P. Badiali, M.L. Rosinberg, F. Vericat, L. Blum, J. Electroanal. Chem. 158, 253 (1983)
- 14 J.P. Badiali, Electrochim. Acta 31, 149 (1986) prehľadný článok, tu alšia literatúra
- 15 J.P. Badiali, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 91, 270 (1987)
- 16 M.L. Berkowitz, In-Chul Yeh, E. Spohr, in: Interfacial Electrochemistry (A. Wieckowski, Ed.), kap. 3, Marcel Dekker, Inc., New York 1999, str. 33
- 17 V. Russier, J.P. Badiali, M.L. Rosinberg, J. Electroanal. Chem. 220, 213 (1987)
- 18 W. Schmickler, D. Henderson, J. Chem. Phys. 80, 3381 (1984)
- 19 J.R. Macdonald, J. Electroanal. Chem. 223, 1 (1987)
- 20 E. Spohr, J. Electroanal. Chem. 450, 327 (1998)

## 1.5 ELEKTRICKÁ DVOJVRSTVA V KOLOIDNEJ CHÉMII

Pre koloidy je charakteristické, že hrúbka dvojvrstvy a rozmery fázy (tuhej alebo kvapalnej) sú toho istého poriadku. (Veľkosť koloidných astíc patrí do intervalu 1 nm až 1 μm, hornú hranicu udávajú rôzne pramene rôzne.)

Látky v koloidnej disperzii (koloidnom roztoku) sa správajú iná ako v tuhej fáze, alebo ako v homogénnej kvapalnej fáze veľkých rozmerov. K čomu k pochopeniu zvláštnosti koloidného stavu nájdeme pomocou znalostí štruktúry elektrickej dvojvrstvy, koloidná chémia preto do značnej miery využíva poznatky známe z elektrochémie.

Každá astica v roztoku dostáva zo všetkých strán nekoordinované nárazy v dôsledku Brownovho pohybu a ľím je astica menšia ( ľím má menšiu hmotnosť ), tým viac sa účinok nárazov prejaví na rýchlosťi a pohybe danej astice.

Čo sa stane, keď na seba narazia 2 astice cca  $10^{-5}$  cm vektorov (koloidných rozmerov)? Toto je ďalší problém napr. v molekulárnej biológii, týka sa napr. stability krvi a tvorby zrazenín.

### Interakcia dvojvrstiev a stabilita koloidov

Majme sférické koloidné astice, každá nech je "obalená" dvojvrstvou. Všetky doteraz odvodené vzorce pre elektrickú dvojvrstvu platia, ibaže nie v planárnej, ale vo sférickej podobe (zložitejšie vzorce), t.j. nemáme doskový kondenzátor, ale koncentricko-sférický, takisto aj pre GCT neplatí planárna, ale radiálna symetria ... at .

Nech sú tie koloidné astice rozptýlené v zriedenom elektrolyte (roztoku) bez kontaktnej (špecificky) sa adsorbujúcich iónov. Každá koloidná astica – v závislosti od náboja na jej povrchu – bude "obalená" difúznym nábojom opačného znamienka, ako je náboj na jej povrchu. Koloidné astice z rovnakého materiálu budú mať okolo seba difúzne rozptýlený náboj rovnakého znamienka.

Keď sa 2 rovnaké astice k sebe priblížia, začnú sa ich difúzne rozptýlené iónové atmosféry navzájom **coulombicky odpudzovať**. Odpudivá sila závisí od vzájomnej vzdialenosťi astíc  $r$  a mení sa analogicky ako potenciál podľa GCT, t.j.

$$\phi = \phi_0 e^{-\kappa r} \quad (1-82)$$

kde  $\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon RT}{2F^2 I}}$  podľa GCT predstavuje tzv. efektívnu hrúbku elektrickej dvojvrstvy, o čomže pojednávame analogickým spôsobom ako pri polomeru iónovej atmosféry podľa teórie silných elektrolytov. ( $I$  je iónová sila elektrolytu, ostatné symboly majú obvyklý význam.)

V tomto prípade ide o povrchovú interakciu, lebo interagujú dvojvrstvy 2 koloidných astíc, nie samotné astice.

Interagujú však nielen dvojvrstvy, ale aj samotný materiál obidvoch astíc navzájom. V tomto prípade ide o tzv. objemovú (alebo fázovú) interakciu, lebo interaguje vlastne celá fáza zainteresovanej astice. Táto interakcia sa prejaví vo forme van der Waalsových príťahových síl, disperzných síl, ktoré taktiež závisia od vzájomnej vzdialenosťi oboch astíc, majú však krátke dosah, lebo sú úmerné  $r^{-6}$  ( $r$  predstavuje vzájomnú vzdialenosť astíc).

alšia interakcia, ktorá sa prejaví, až ke astice dostanú k sebe ve mi blízko, lebo je úmerná  $r^{-12}$ , je označovaná ako odpudivá interakcia prekrývajúcich sa elektrónových obalov (astíc).

Sú et týchto dvoch posledne menovaných interakcií vlastných fáz astíc môžeme vyjadri ako  $-\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$ , kde A, B sú materiálové konštanty koloidne dispergovanej fázy v roztoku.

V prípade, ke prevládajú elektrostatické odpudivé sily (interakcie dvojvrstiev), je celková potenciálna energia  $W_{total}$  vždy kladná, a to znamená, že takéto iasto ky sa nemôžu stabilne zhľukova (obr. 1.42).

$$W_{total} = \phi_0 e^{-kr} - \frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (1-83)$$

Keby sa astice neobaovali dvojvrstvou, prevládali by fázové interakcie medzi samotným materiálom astíc a potenciálna energia v takom prípade vykazuje minimum v oblasti záporných energií. Táto skutočnosť by podporovala (uprednosť ovala) agregáciu koloidných astíc. astice koloidných rozmerov sa zachraňujú pred agregáciou (zhľukovaním, vyzrážaním) práve vaka "ochrannej" dvojvrstve, ktorá zabezpečuje ich stabilitu.

Vieme, že štruktúra elektrickej dvojvrstvy – a preto aj potenciálový spád vnútri dvojvrstvy – výrazne závisí od zloženia elektrolytu (druh iónov, ich koncentrácia). Ak vzrástie koncentrácia nábojov (presnejšie iónová sila) elektrolytu, zmenší sa hrúbka difúznej oblasti dvojvrstvy, spád potenciálu bude strmší.

Alebo: ak pridáme do elektrolytu ióny, ktoré sa môžu kontaktne adsorbova na koloidných asticiach, taktiež ovplyvníme priebeh potenciálu v ich ochrannej dvojvrstve, lebo adsorpcia sa uskutoční na IHP.

Z doteraz uvedeného vyplýva, že zmenou zloženia roztoku elektrolytu môžeme **ovplyvniť príspevok dvojvrstiev** k celkovej energii interakcií dvoch koloidných astíc, a tým aj celkovú energiu interakcií dvoch astíc. Týmto spôsobom môžeme skúmať stabilitu koloidov.

Ako možno koloidy zráža?

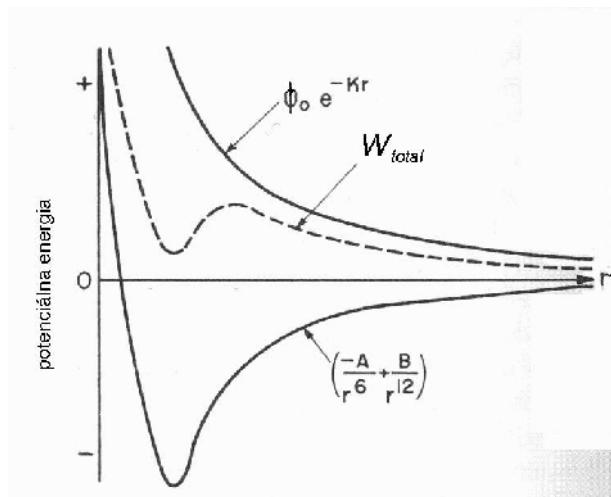
Interakcie medzi samotnými asticami (fázové) závisia od materiálu astíc a nemôžeme ich nijako meniť. Môžeme meniť hodnotu potenciálu vo vzdialosti  $r_{min}$  podľa teórie GCT. Ak je výsledná celková potenciálna energia  $W_{total}$  vo vzdialosti  $r_{min}$  záporná, po zrážke takéto astice skoagulujú. Koloid stratí v danom prostredí stabilitu (obr. 1.43).

Podobne stráca stabilitu aj v prípade kontaktnej adsorpcie (obr. 1.44).

### Sóly a gély

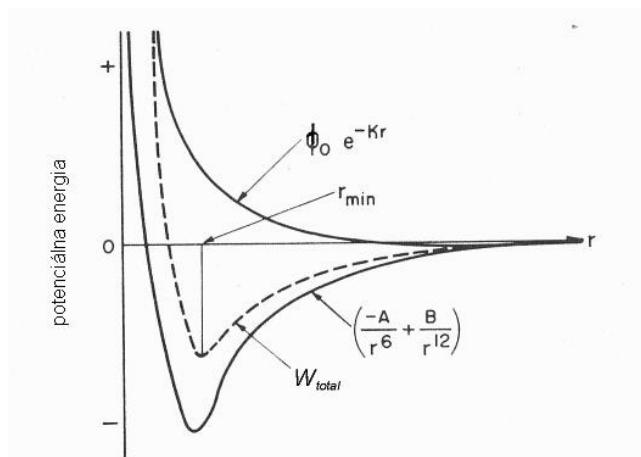
Ako sóly označujeme koloidné iasto ky v kvapalnom disperznom prostredí, kym gély predstavujú spojité fázy s jemnými mikropórami, ktorí môžu prúdiť roztok (elektrolytu aj iných nízkomolekulárnych látok). Obe formy koloidných materiálov sú ve mi dôležité pri rôznych procesoch v biochémii.

Živá bunka je obalená membránou, vnútri bunky sú aj koloidné astice, ktoré sa udržujú v suspendovanom stave prostredníctvom Gouyových vrstiev (iónových atmosfér). Aj zrážanie krvi prebieha elektrochemickým mechanizmom: krv sa zráža na rozhraní krov/roztok, keď rozdiel potenciálov na tomto rozhraní prekročí určitú kritickú hodnotu. Využíva sa to aj pri vyšetreniach krvi (trombóza).



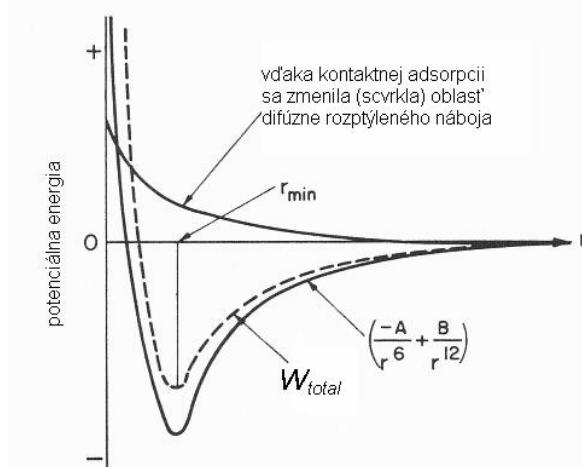
Obr. 1.42

Závislos interak nej energie medzi dvoma koloidnými časticami od ich vzájomnej vzdialenosť za podmienok, ke sú koloidy stabilné (nekoagulujú).



Obr. 1.43

Závislos interak nej energie medzi dvoma koloidnými časticami od ich vzájomnej vzdialenosť za podmienok, ktoré vedú ku koagulácii koloidu.



Obr. 1.44

Vplyv kontaktnej adsorpcie iónov na stabilitu koloidu.

## 2 PROCESY V HETEROGENNYCH ELEKTROCHEMICKÝCH SÚSTAVÁCH

### 2.1 ZÁKLADNÉ POJMY A DEFINÍCIE

Elektródové deje sú heterogénnymi procesmi a ich kinetika sa riadi zákonitos ami prenosu hmoty a náboja. Tieto procesy sú povahy bu chemickej, alebo fyzikálnej. Vä šina elektródových procesov, s výnimkou niektorých redox reakcií iónov, prebieha vo viac ako jednom elementárnom kroku.

V súbore reak ných krokov, z ktorých sa skladá celkový elektrochemický proces, je ve mi významná bezprostredná výmena náboja na elektricky nabitom fázovom rozhraní. Hovoríme o **elektródovej reakcii alebo o reakcii prenosu náboja**. Na tomto prenose sa zú ast ujú bu vo né elektróny z elektródy, alebo ióny zo strany elektrolytu. asto je tento krok sprevádzaný **chemickými reakciami**. Spriahnuté chemické reakcie sa musia vzia do úvahy, najmä ak sú pomalé. Tieto chemické reakcie môžu prebieha jednak na povrchu elektródy (heterogénne alebo povrchové), jednak v objeme reak nej sústavy (homogénne alebo objemové). Pod a zaradenia do celkového procesu môžu by predradené, vradené (paralelné) alebo následné vzh adom na elektródovú reakciu. Nemožno vyniecha ani procesy fyzikálnej povahy. Jedným z nich je napr. **transport elektroaktívnych astíc** smerom z vnútra sústavy k elektróde alebo smerom opa ným, ktorý sa môže uskuto ova difúziou, migráciou alebo konvekciou. Pri elektrolytickom vylu ovaní kovov sa tiež uplat uje **kryštala ný dej**, pri ktorom sa tzv. ad-ióny (ad-atómy) v le ujú do kryštálovej mriežky kovu a dej spojený s **nukleáciou**.

Z doteraz uvedeného vyplýva, že vä šina elektrochemických dejov súvisí s procesmi, ktoré prebiehajú na fázovom rozhraní, pri om rozhranie medzi elektronicky vodivou fázou ( asto je to kovová elektróda) a elektrolytom predstavuje najviac študované fázové rozhranie.

Sústava pozostávajúca z dvoch elektród, ktoré sú v priamom kontakte s elektrolytom, je **elektrochemický lánok** (je schopný sprostredkova vzájomné premeny chemickej a elektrickej energie). Obe elektródy môžu by sú as ou toho istého priestoru, t.j. majú spolo ný elektrolyt, alebo sú elektrolyty rozdielne, pri om vodivé spojenie zabezpe uje napríklad so ný mostík, ím sa uzavrie elektrický obvod. Elektrochemické deje, ktoré prebiehajú v **galvanickom lánku** (produkcia elektrickej energie (jednosmerného prúdu), ktorá vzniká, ak lánok mení Gibbsovu energiu samovo ného chemického alebo fyzikálneho dej na elektrickú prácu pri elektrochemických procesoch) a v **elektrolyzéri** (nesamovo ná chemická alebo fyzikálna premena sa uskuto uje vynaložením elektrickej energie z vonkajšieho zdroja) sú v podstate rovnaké. Ur itá sústava môže ma obojakú funkciu v závislosti od rozdielu potenciálov na elektródach.

Ak má elektródový proces na zvolenej elektróde za následok prenos pozitívneho elektrického náboja z elektrolytu do kovu elektródy alebo prenos negatívneho náboja z elektródy do elektrolytu, potom zodpovedajúci prúd je definovaný ako **katodický –  $i_{red}$**  a elektródová reakcia je katodická alebo redukcia. V opa nom prípade, ke sa pri elektródovej reakcii prenáša záporný náboj z elektrolytu do elektródy alebo kladný náboj z elektródy do elektrolytu, je prúd **anodický –  $i_{ox}$**  a elektródová reakcia je anodická alebo oxidácia.

**Katóda** je tá elektróda, ktorou do sústavy vstupuje negatívny náboj a tento náboj opúš a sústavu cez **anódou**. V súlade so sú asnou konvenciou sa anodický prúd ozna uje ako kladný prúd a naopak, katodický prúd ako záporný.

Látky, ktoré sa zúastujú elektródovej reakcie sú **elektroaktívne** (*Ox – oxidovaná, R – redukovaná forma* elektroaktívnej látky). Obyčajne môžu byť rozpustné v elektrolyte, alebo v materiáli elektródy, môžu patriť v rôznych, alebo identických fázach, napríklad:



Keďže elektródový dej má heterogénny charakter, jeho kinetika je ovplyvňovaná nielen štruktúrou elektrickej dvojvrstvy, ale aj adsorpciou reaktantov, produktov, základného elektrolytu a uvoľnenou prídavnej látky z reakcie sústavy. Rýchlosť elektródového deju môže byť limitovaná prenosom hmoty, ak rýchlosť elektródovej reakcie rastie a vyžaduje sa korekcia na koncentráciu elektroaktívnych látok. Ak zložky elektrolytu môžu chemicky reagovať a v bezprúdovom stave sú v chemickej rovnováhe, potom počas elektródového procesu ich vznik alebo spotreba vedie ku chemickej reakcii vedúcej k obnove rovnováhy. Elektroaktívne látky väčšinou vstupujú do elektródovej reakcie, ak sa priblížia k elektróde na vzdialenosť približne rovné vzdialnosti vonkajšej Helmholtzovej roviny (OHP). Niekoľko sa musia následne adsorbovať. Preto aj adsorpčia produktov vplýva na elektródovú reakciu a zastoju spomaľuje. Elektroaktívne látky môžu vznikať aj povrchovými reakciami adsorbovaných látok. Kryštalizácia a nukleácia procesy sú taktiež dôležité predovšetkým v procesoch spojených s tvorbou novej fázy, napr. pri katodickom vylúčení ovaníkov.

### 2.1.1 Kroky elektródového procesu

Uvažujme prípad elektródového procesu, ktorý opisuje rovnica



Vzhľadom na heterogénny charakter elektródového deju, jeho reaktivný mechanizmus je zložitejší, ako udáva táto jednoduchá reakčná schéma. Tento proces pozostáva z niekoľkých stupňov, ktoré môžu byť paralelné (simultánne), alebo následné (postupné). V prípade, ak sa na elektróde redukuje alebo oxiduje len jedna iónová forma elektroaktívnej látky, potom priebeh procesu môžeme prehľadať ako postupnosť jednotlivých elementárnych krov nasledovne:

1. Transport látky z objemu študovanej sústavy k povrchu maximálneho priblíženia v elektrickej dvojvrstve. Tento transport môže nastáť difúziou, migráciou alebo konvekciou.
2. Adsorpčia (lokalizácia) iónov alebo molekúl v oblasti elektrickej dvojvrstvy, ktorá je v priamom kontakte s povrchem elektródy (kovu).
3. Dehydratácia (desolvatácia), ktorá môže nastáť rôznym spôsobom. Väčšinou je však kontaktná adsorpčia sprevádzaná iastočením alebo úplnou dehydratáciou (desolvatáciou).
4. Chemická reakcia na povrchu elektródy spojená s vytvorením medziproduktov schopných redukcie alebo oxidácie.
5. Elektródová reakcia – samotný prenos elektrického náboja cez fázové rozhranie.
6. Adsorpčia primárneho produktu elektródovej reakcie na povrchu elektródy.
7. Desorpčia primárneho produktu.
8. Sekundárna premena primárneho produktu (možná aj v adsorbovanom stave) v reakcii, ktorá nasleduje za elektródovou reakciou.
9. Transport produktu z povrchu elektródy môže byť nasledovný:
  - rozpustné produkty – difúzia dovnútra reakcie sústavy,
  - plynné produkty – bublinky plynu,
  - produkty môžu byť ulenené do kryštálovej mriežky elektródy,

- produkty môžu difundova dovnútra materiálu elektródy (napr. pri Hg elektróde – vznik amalgámu).

Samozrejme, je treba poznamena , že niektoré kroky nemusia nevyhnutne nasta oddelene, niektoré z nich môžu dokonca aj absentova .

Elektrochemická kinetika je as ou **chemickej kinetiky**, a teda má podobné ciele: ur i reak n ú cestu, t.j. stanovi celkový reak n mechanizmus, iže experimentálne zisti všetky jednotlivé kroky, z ktorých sa skladá elektródový proces a identifikova najpomalší krok. Pritom platí, že celková rýchlos procesu je ur ená týmto krokom, ktorý nazývame **rýchlos ur ujúci stupe** (**rds** pod a *rate determining step*). Tento reak n krok má najvyššiu aktiva n energiu, o vo všeobecnosti znamená, že jeho rýchlosná konšanta  $k$  má najnižšiu hodnotu. Týmto najpomalším stupom môže by ktorýko vek z vyššie spomenutých reak ných krokov.

Základné vz ahy elektrochemickej kinetiky sú identické so vz ahmi chemickej kinetiky. V porovnaní s chemickými reakciami, elektródový proces sa vyzna uje závislosou aktiva nej energie elektródovej reakcie od potenciálového rozdielu medzi elektródou a elektrolytom.

Z doteraz uvedeného je zrejmé, že elektrochemická kinetika v porovnaní s klasickou chemickou kinetikou zah a nový parameter, a to **potenciál elektródy**  $E$ , od ktorého závisí **rýchlos elektródovej reakcie**  $v$ . Zvy ajne sa reak ná rýchlos vyjadruje pomocou **prúdu**  $i$ , resp. **prúdovej hustoty**  $j$ .

Pre analýzu výsledkov kinetických meraní je nutné špecifikova povrch elektródy (pozri alej), na ktorý sa vz ahujú hodnoty prúdovej hustoty. Oby ajne je povrch elektródy charakterizovaný makroskopicky hladkou plochou bez zrete ných povrchových defektov – rohov, stupienkov, hrán, terás a pod. **Skuto ný** povrch elektródy, tzv. **fyzikálny**, je vždy viac-menej nehomogénny <sup>1</sup>, a tak vä ší ako **geometrický** povrch. Prúdová hustota sa však vz ahuje na geometrický povrch s plochou  $A$ . Podiel skuto ného a geometrického povrchu ur uje hodnotu tzv. **faktora hrubosti**.

Pod a **Faradayovho zákona** je rýchlos elektródového procesu v priamo úmerná prúdovej hustote  $j$  na študovanej elektróde. Ke že premena 1 mólu je spojená s prechodom náboja  $zF$  coulombov, kde  $F$  je Faradayova konšanta ( $96\,484\text{ C mol}^{-1}$ ) a  $z$  je v tomto prípade po et vymenených elektrónov <sup>2</sup> alebo nábojové íslo iónov, potom na premenu  $dn$  mólov reaktantu za as  $dt$  sa spotrebuje prúd

$$i = zF \frac{dn}{dt} \quad (2-2)$$

Ke že rýchlos heterogénnych reakcií sa vz ahuje na jednotku plochy platí

$$j = \frac{i}{A} = zF \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = zF v \quad (2-3)$$

kde  $\frac{1}{A} \frac{dn}{dt}$  predstavuje látkový tok elektroaktívnych astíc. Ako vyplýva z rov. (2-3) jednotkou rýchlosi heterogénnych reakcií je  $\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ .

<sup>1</sup> Ortu je ve mi prí ažlivý elektródový materiál, ktorý má vysoko reprodukovate ný hladký povrch.

<sup>2</sup> (Poznámka: Aby sme sa vyhli prípadnej nejednozna nosti, v alšom texte (kap. 2) používame tento symbol, aby sa nezamie al s látkovým množstvom.)

### 2.1.2 Dynamický charakter rovnováhy

Ak je kovová elektróda v bezprúdovom stave, potom fázové rozhranie elektróda/elektrolyt je v rovnovážnom stave, nevznikajú lokálne zmeny koncentrácie oxidáciou alebo redukciou, nie je možné pozorova externý (vonkajší) prúd, nedochádza ku zmenám jej potenciálu. V prípade jednoduchého redox systému potenciál elektródy dosiahol svoju rovnovážnu hodnotu a takýto potenciál sa nazýva **rovnovážny potenciál**  $E_r$  (vzhľadom na potenciál zvolenej referennej elektródy).

Poznamenávame, že pre ustálenie rovnovážneho potenciálu elektródy je rovnováha medzi dvoma iastkovými prúdmi, anodickým a jeho náprotivným katodickým prúdom, ktoré až na znamienko majú rovnakú veľkosť, teda rovnakú rýchlosť. Rovnovážnu rýchlosť procesu charakterizuje prúdová hustota, ktorú nazývame **výmenná prúdová hustota**  $j_0$ .

Termodynamická podmienka pri rovnováhe ( $j = 0$ ) vyžaduje, aby elektrochemické potenciály  $\tilde{\mu}_i$  všetkých zúčastnených látok boli v oboch fázach rovnaké<sup>3</sup> (Gibbsov zákon). Z Guggenheimovej definície elektrochemického potenciálu v jednotlivých fázach vyplýva, že zmena elektrochemického potenciálu i – tej zložky  $\tilde{\mu}_i$  spojená s elektródovou reakciou musí byť rovná nule:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi = 0 \quad (2-4)$$

kde  $\mu_i$  je chemický potenciál i – tej zložky a  $\Delta\phi$  je Galvaniho rozdiel potenciálov. Príspevok elektrického potenciálu k chemickému potenciálu sa vypočíta využitím poznatku, že elektrická práca potrebná na reverzibilný prenos náboja  $ze$  do oblasti s vnútorným, t.j. Galvaniho potenciáлом  $\phi$  sa rovná  $ze\phi$ , a tak práca na jeden mól sa rovná  $zF\phi$ .

(Je potrebné poznamenať, že absolútна hodnota  $\Delta\phi$  na rozhraní elektróda/roztok nie je experimentálne merateľná v celom inom (pozri kap. 1.2). Galvaniho potenciálový rozdiel, až na konštantu, predstavuje elektródový potenciál podľa vzoru  $\phi = E + \text{const}$ . Ak budeme ignorovať túto konštantu, potom možno považovať zmeny  $\Delta\phi$  za zmeny elektródového potenciálu.)

Po dosiahnutí rovnováhy je prúdová hustota na elektróde v obidvoch smeroch rovnaká, obe parciálne prúdové hustoty sa vo svojom úinku vzájomne kompenzujú a platí

$$j_{ox} = |j_{red}| = j_0 \quad (2-5)$$

### 2.1.3 Polarizácia a nadpätie

Vo všeobecnosti platí, že keď prechádza elektrochemickým lánkom elektrický prúd, ižak na elektróde prebieha reálny elektródový dej, potom potenciál elektródy sa posunie zo svojej rovnovážnej (alebo bezprúdovej) hodnoty, ktorú by elektróda mala v tej istej sústave pri nulovom prúde. Tento jav sa volá elektródová **polarizácia**. Hodnota potenciálu **polarizovanej** elektródy, ktorý označíme  $E_{(j)}$  (vzhľadom na potenciál referennej elektródy), závisí od prúdovej hustoty.

V abstrakcii sa zavádzajú aj pojmy tzv. **ideálne nepolarizovanej** elektródy, ktorej potenciál je konštantný a nezávisí od pretekajúceho prúdu (pozri kap. 1.2.2).

---

<sup>3</sup> Jednu fazu tvorí napríklad roztok elektrolytu a druhú materiál elektródy.

Pre praktické úely sú dôležité závislosti medzi prúdovou hustotou a potenciálom alebo nadpäťom v takých podmienkach, ktoré sa týkajú len jednej elektródy, a to **pracovnej** (alebo **indika nej**) elektródy. Druhá elektróda je pomocná. Jej potenciál je nezávislý od prúdovej hustoty a nazýva sa **referen nou** elektródou. Z experimentálneho h adiska možno dosiahnu ešte lepšie výsledky trojelektródovým systémom<sup>4</sup>.

Stupe polarizácie obvykle vyjadrujeme cez **nadpätie**. Nadpätie, kvantitatívna miera polarizácie, je definované ako rozdiel medzi skuto ne nameraným elektródovým potenciálom  $E_{(j)}$  pri prechode prúdu a  $E_r$  v bezprúdovom stave pri rovnakej teplote a pri rovnakom zložení objemovej fázy reak nej sústavy (oba sú vzahované na tú istú referen nú elektródu s konštantným potenciálom), teda:

$$= E_{(j)} - E_r \quad (2-6)$$

Ak polarizovanou elektródou je katóda, potom ide o **katodické nadpätie** a je záporné a opa ne, v prípade **anodickej polarizácie** je kladné.

Grafické závislosti  $E_{(j)} = f(j)$  alebo  $= f(j)$  sú známe ako **polariza né krivky**. Inverzná závislos  $j = f(E_{(j)})$  alebo  $j = f( )$  sa volá **prúdovo – potenciálová** alebo **prúdovo – napä ová krivka**. Tieto závislosti podávajú komplexný obraz pre posúdenie kinetiky skúmaného elektrochemického procesu.

Prechodom prúdu sa pomery na pracovnej elektróde zna ne menia, ako sme to uviedli. Medzi deje, ktoré vyvolávajú zmeny na elektróde a v jej okolí, sa radia transport elektroaktívnych látok z objemu sústavy k elektróde; prenos náboja, ktorý môže by spojený s chemickou reakciou; nemožno zanedba ani transport produktov od elektródy alebo inkorporáciu do kryštálovej mriežky; resp. adsorpciu a pod. Rýchlos celkového procesu, a tým aj ve kos elektródovej polarizácie ur uje ten krok, ktorý prebieha s najmenšou rýchlos ou a k realizácii ktorého je potrebná najvyššia aktiva ná energia. Polarizácia je teda spôsobená zabrzdením elektródového procesu kone nou rýchlos ou ubovo ného z iastkových reak ných krov spomenutej súsladnosti. Na prekonanie tohto zabrzdenia treba zvýši potenciál pracovnej elektródy, v dôsledku oho je jeho aktuálna hodnota vyššia, ako je hodnota  $E_r$ .

Ak zaprí i uje polarizáciu zabrzdený prenos náboja cez fázové rozhranie, vyzna ujúci sa vysokou aktiva nou energiou (pri dostato ne zvýšenej hodnote elektródového potenciálu sa prekoná aktiva ná energia), výsledkom je **aktiva né** (alebo **prenosové**) **nadpätie**. **Difúzne nadpätie** vzniká v dôsledku pomalého transportu látky, participujúcej v elektródovej reakcii, k fázovému rozhraniu elektróda/elektrolyt alebo opa ne, o spôsobuje bu pokles koncentrácie reaktantov, alebo nahroma ovanie produktov v tesnej blízkosti povrchu elektródy. **Reak né nadpätie** sa pozoruje, ak pomalá chemická reakcia je predradená alebo nasleduje za elektródovou reakciou. Výsledný efekt je podobný ako pri difúznom nadpäti, t.j. zníženie koncentrácie reaktantov alebo zvýšenie koncentrácie produktov v blízkom okolí elektródy. Ak v lenenie produktu elektródovej reakcie do kryštálovej mriežky elektródy pri katodickom vylu ovaní kovov (alebo pomalé uvo ovanie kovových iónov z mriežky pri anodickom rozpúš aní kovov) je blokované, ide o **kryštaliza né nadpätie**. **Nuklea né nadpätie** je spôsobené pomalou tvorbou novej fázy pri vytváraní kryštaliza ných zárodkov (kvapky, kryštáliky, bubleky). Pozoruje sa na inertných elektródach – uš achtilé kovy, pasivovaná oce , uhlík. Aby mohla by nejaká reakcia iniciovaná, vložený rozdiel potenciálov musí prevyšova elektromotorické napätie

<sup>4</sup> Bližšie pozri napr. K. Markušová: Elektrochemické metódy, vysokoškolské u ebné texty PF UPJŠ, Košice 2003, str. 121.

elektrochemického lánku minimálne o nadpätie. Výsledné nadpätie , udávajúce o ko ko sa skuto ne nameraný potenciál elektródy líši od jeho rovnovážnej hodnoty, je sú tom všetkých druhov nadpäťia.

Okrem tejto polarizácie sa v technickej praxi používa pojem **odporové nadpätie**, resp. **odporová polarizácia**. Má pôvod v ohmickom odpore, ktorý spôsobuje vrstva málo vodivého elektrolytu medzi povrchom elektródy a ústím meracej sondy, napríklad Lugginovej kapiláry, pri meraní elektródového potenciálu. Môže ju spôsobi aj tuhá a nevodivá vrstva nejakej látky, ktorá sa v priebehu elektródového procesu vylu uje na povrchu elektródy.

Ak sa na tej istej elektróde sú asne uskuto ujú dve alebo aj viac elektródových reakcií rôznej povahy, možno pozorova tzv. **zmiešanú polarizáciu**. Ak je navonok výsledný prúd elektródy nulový a prebiehajú aspo dve protichodné elektródové reakcie, je jedna reakcia anodická a druhá katodická. Na takejto elektróde sa ustáli tzv. **zmiešaný elektródový potenciál**, ktorý sa od rovnovážnych potenciálov patriacim jednotlivým elektródovým reakciám líši. Príkladom zmiešaného potenciálu je potenciál, ktorý má napr. železo v zriedenej  $H_2SO_4$  (železo sa oxiduje a sú asne sa redukuje hydroxoniový ión na vodík).

## 2.2 ZÁKLADNÉ PRINCÍPY TEÓRIE ELEKTRÓDOVEJ REAKCIE

V kinetike elektródového procesu je zo všetkých možných krovov ve mi dôležitá predovšetkým **reakcia prenosu náboja**, pretože jej rýchlos ovplyv uje bezprostredne elektródový potenciál. Ostatné reakné kroky pôsobia na jeho hodnotu len nepriamo, prostredníctvom elektródovej reakcie.

Celkový elektródový proces môže v najjednoduchšom prípade opisova rovnica (2-1), inokedy však vystihuje len elementárny krok, ktorý tvorí sú as komplexného reakného mechanizmu. V tomto prípade obe formy  $Ox$  a  $R$  elektroaktívnej látky vystupujú ako medziprodukty. Aj ke proces celkovo zah a prenos z elektrónov, predpokladáme, že v rýchlos ur ujúcom kroku sa na fázovom rozhraní prenáša jedine jeden elektrón.

V prípade, ak rovnica (2-1) sa zhoduje s reakným mechanizmom elektródového dejia **redox** systému  $Ox/R$  a obe formy elektroaktívnej látky sú prítomné v sústave, potom elektrón, ktorý vystúpil z redox elektródy, sa viaže na oxidovanú formu  $Ox$ , ktorá sa mení na redukovanú formu  $R$  elektroaktívnej látky a sú asne prebieha spätná reakcia, t.j. prenos elektrónu z redukowanej formy  $R$ , ktorá sa pritom mení na svoju oxidovanú formu  $Ox$ . Za predpokladu, že ani transport látky nevnáša do riešenia kinetiky procesu žiadne komplikácie, t.j. koncentrácia elektroaktívnej látky je pri elektróde (na OHP) a vo vnútri sústavy rovnaká a neuvažuje sa ani vplyv chemických reakcií alebo špecifickej adsorpcie, potom rýchlos elektródového procesu, podobne ako pri chemických reakciách, závisí od rýchlosnej konštanty charakterizujúcej proporcionalitu medzi rýchlosou prenosu elektrónu a koncentráciou reagujúcich zložiek. Rýchlos iastkovej anodickej a katodickej elektródovej reakcie môžeme vyjadri :

$$v_{ox} = \tilde{k}_{ox} c_{red} \quad v_{red} = \tilde{k}_{red} c_{ox} \quad (2-7)$$

kde  $k_{ox}$ ,  $k_{red}$  sú rýchlosné konštanty anodickej, resp. katodickej elektródovej reakcie závisiace od potenciálu elektródy a  $c_{red}$  a  $c_{ox}$  sú koncentrácie reaktantov.

Ak predpokladáme, že limitujúcim faktorom pre pozorovaný prúd je iba rýchlos prenosu elektrónu cez fázové rozhranie elektróda/roztok, potom výsledná prúdová hustota (miera rýchlosi) sa bude rovna rozdielu parciálnych prúdových hustôt

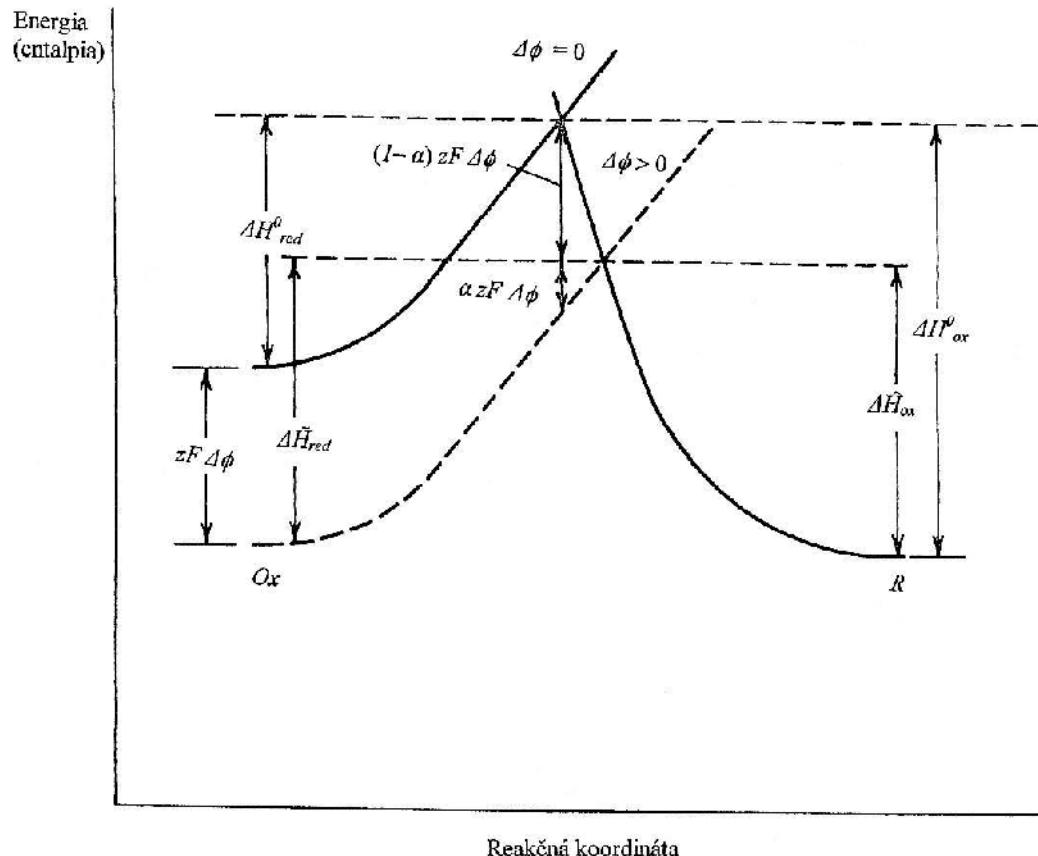
$$j = zF(v_{ox} - v_{red}) \quad (2-8)$$

Podobne ako v chemickej kinetike aj pre rýchlosťné konštanty elektródovej reakcie možno použiť Arrheniov vz. a h:

$$\tilde{k}_{ox} = P_{ox} \exp\left(-\frac{\tilde{H}_{ox}}{RT}\right) \quad \tilde{k}_{red} = P_{red} \exp\left(-\frac{\tilde{H}_{red}}{RT}\right) \quad (2-9)$$

V týchto vz. a hach sú  $P_{ox}$  a  $P_{red}$  predexponenciálne faktory, odvodené zo zrážkovej teórie, ktoré nezávisia na elektródovom potenciáli.  $\tilde{H}_{ox}$  a  $\tilde{H}_{red}$  sú aktívne energie (entalpie) oxida nej (anodickej) alebo reduknej (katodickej) elektródovej reakcie. Vlnovka indikuje, že tieto veličiny sú závislé od Galvaniho rozdielu potenciálov medzi elektródou a elektrolytom, t.j. od  $\phi$ . Keďže tato veličina až na konštantu je identická s elektródovým potenciáлом, aktívna energia (entalpia) závisí od elektródového potenciálu  $E$ .  $R$  a  $T$  majú obvyklý fyzikálny význam.

Aktívna energia (entalpia) elektródovej reakcie sa tak skladá z dvoch časťí. Jedna časť, chemická zložka, predstavuje chemickú aktívnu energiu –  $H^0_{ox}$  a  $H^0_{red}$  – ktorá nezávisí ani od elektrického náboja a ani od elektrického počtu elektrických dvojvrstiev. Sú to energetické bariéry, ktoré musí prekonať jeden mól elektrónu pri prechode cez fázové rozhranie, ak nie je na elektrickej dvojvrstve žiadne Galvaniho napätie (obr. 2.1, plná krivka).



Obr. 2.1

Závislosť aktívnej energie (entalpie) elektrochemickej sústavy od reakcie je nej koordináty, plná krivka sa vzhľadu na stav ak  $\phi = 0$ , preroštaná krivka ak  $\phi > 0$ .

Ako však dokazujú počítané experimenty, rýchlosť elektródovej reakcie v príťomnosti elektrického počtu je približne exponenciálnou funkciou elektródového potenciálu. Rýchlosť

katodického procesu rastie smerom k negatívnejším hodnotám potenciálu, kým rýchlos anodickej reakcie klesá a naopak, ím pozitívnejšia je hodnota elektródového potenciálu, tým rýchlejšie prebieha oxida ná a pomalšie reduk ná reakcia.

ažkosti spojené s ur ením rozsahu v akom  $\phi$  mení aktiva nú energiu (entalpiu), môžeme prekona zavedením tzv. **koeficientu prenosu náboja**. Existencia elektrického po a v dvojvrstve má za následok zmenu aktiva nej energie (entalpie) z pôvodných hodnôt  $H_{ox}^0$ , resp.

$H_{red}^0$  na  $H_{ox}$ , resp.  $H_{red}$ , pre ur enie ktorých sú dôležité hodnoty elektrickej energie, ktorá sa uvo ní alebo spotrebuje pri prechode elektrónov elektrickou dvojvrstvou. Tieto hodnoty energie (elektrická zložka) možno vyjadri sú inmi { .F.  $\phi$ }, resp. {(1- )F.  $\phi$ }, kde vyjadruje podiel z celkovej elektrickej energie F.  $\phi$ . Íselné hodnoty tohto koeficiente sú vyšsie ako nula, ale nižsie ako jedna.

Ak je Galvaniho rozdiel potenciálov  $\phi$  medzi elektródou a elektrolytom pozitívny (obr. 2.1, prerusovaná krivka), potom aktiva né energie (entalpie) možno vyjadri týmito vzahmi:

Pre katodickú elektródovú reakciu (potrebné je vykona viac práce a  $H_{red}$  sa zvyšuje)

$$\tilde{H}_{red} = H_{red}^0 + zF \phi \quad (2-10)$$

a pre anodickú elektródovú reakciu

$$\tilde{H}_{ox} = H_{ox}^0 - (1 - )zF \phi \quad (2-11)$$

Schematicky znázornenie energetických pomerov pozostáva zo znázornenia priebehu energie (entalpie) pozd ž tzv. reakcnej koordináty (obr. 2.1), vyjadrujúcej polohu reagujúcich zložiek v procese reakcie. Východiskový stav od konečného odde uje energetická bariéra, ktorá sa musí prekona. Výška tejto bariéry je ur ená priese níkom kriviek vyjadrujúcich závislos potenciálnej energie bu pre oxidáciu, alebo pre redukciu. Ak sa zmení rozdiel elektrického potenciálu elektródy vo i sústave o hodnotu  $\phi$  a tá je väčšia ako nula, iže  $\phi > 0$ , potom sa výška energetickej bariéry, t.j. aktiva ná energia (entalpia) pre katodický proces zvýši o  $zF \phi$  a pre anodický sa zniží o  $(1 - )zF \phi$ .

Parciálnu anodickú a katodickú prúdovú hustotu v prípade, ak je rozdiel vnútorných potenciálov medzi elektródou a elektrolytom práve  $\phi$ , možno teda vyjadri :

$$j_{ox} = zF c_{red} P_{ox} \exp\left(-\frac{\tilde{H}_{ox}}{RT}\right) \quad (2-12)$$

$$- j_{red} = zF c_{ox} P_{red} \exp\left(-\frac{\tilde{H}_{red}}{RT}\right) \quad (2-13)$$

Po dosadení pre  $H_{ox}$  a  $H_{red}$  z rov. (2-10) a (2-11) a vzhľadom na súvis medzi  $\phi$  a E alej pre iastkové prúdové hustoty platí:

$$j_{ox} = zF c_{red} P_{ox} \exp\left[-\frac{\Delta H_{ox}^0 - (1 - )zF E}{RT}\right] \quad (2-14)$$

$$- j_{red} = zF c_{ox} P_{red} \exp\left[-\frac{H_{red}^0 + zF E}{RT}\right] \quad (2-15)$$

Z uvedených rovníc vyplýva, že anodická a katodická prúdová hustota sa navzájom líšia. Výsledná prúdová hustota vzhľadom na rovnicu (2-8) sa dá napísať v tvare

$$j = j_{ox} + j_{red} = zF (\tilde{k}_{ox} c_{red} - \tilde{k}_{red} c_{ox}) \quad (2-16)$$

Ak je sústava v elektrochemickej rovnováhe pri rovnovážnom potenciáli  $E_r$ , potom  $c_{ox} = c_{red}$ , a tak  $k_{ox} = k_{red} = k^0$ . Veličina  $k^0$  je **štandardnou heterogénnou rýchlosťou konštantou** elektródovej reakcie. (Správnejšie by sa mala nazvať **formálnou**, pretože sa uvažujú koncentrácie zložiek namiesto ich aktivít a rovnovážny potenciál namiesto štandardného potenciálu  $E^0$ .) Ak je jej hodnota určená v štandardných podmienkach, t.j. pri štandardnom potenciáli  $E^0$  za určité teploty, definovaného zloženia elektrolytu a materiálu elektródy, je základným meradlom priebehu elektródových reakcií.

Exponenciálna potenciálová závislosť heterogénnych rýchlosťových konštant oxidácie a redukcie je daná vplyvom potenciálového spádu na fázovom rozhraní na energetickú bariéru reakcie prenosu náboja. Pre heterogénnu rýchlosť konštantu  $k^0$  vyplýva z kombinácií rov. (2-9), (2-10) a (2-11)

$$k^0 = P_{ox} \exp\left[-\frac{H_{ox}^0 - (1-\alpha)zF E_r}{RT}\right] = P_{red} \exp\left[-\frac{H_{red}^0 + zF E_r}{RT}\right] \quad (2-17)$$

Z vyššie uvedených vzťahov môžeme nájsť nasledujúcu závislosť parciálnych rýchlosťových konštant od elektródového potenciálu:

$$\begin{aligned} \tilde{k}_{ox} &= k^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)zF}{RT}(E - E_r)\right] \\ \tilde{k}_{red} &= k^0 \exp\left[-\frac{zF}{RT}(E - E_r)\right] \end{aligned} \quad (2-18)$$

Využitím týchto dvoch posledných rovníc, ktoré majú zásadný význam v elektrochémii, môžeme **základnú rovinu** elektrochemickej kinetiky zapísť ako

$$j = zFk^0 \left\{ \exp\left[\frac{(1-\alpha)zF}{RT}(E - E_r)\right] c_{red} - \exp\left[-\frac{zF}{RT}(E - E_r)\right] c_{ox} \right\} \quad (2-19)$$

Vo všeobecnosti je elektródová reakcia okrem velykosti iného potenciálu  $E_r$ , charakterizovaná aj dvoma kinetickými parametrami: **koeficientom prenosu náboja** a **formálnou heterogénnou rýchlosťou konštantou**  $k^0$ . Základná kinetická rovinka polarizačnej krivky umožňuje z experimentálne nameranej  $j$ - $E$  závislosti určiť základné parametre elektródovej reakcie, t.j.  $k^0$  a  $\alpha$ .

Výmennú prúdovú hustotu  $j_0$  možno vyjadriť ako funkciu koncentrácie oxidovanej a redukovanej formy elektroaktívnej látky. Pri rovnováhe v bezprúdovom stave sa musí rozdiel potenciálov  $E - E_r$  podľa **Nernstovej - Petersovej rovnice** rovnovať :

$$E - E_r \approx E - E^0 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}} \quad (2-20)$$

o po dosadení do rovnice (2-19) viedie k vz ahu vyjadrujúcim tak vzájomnú súvislos medzi **výmennou prúdovou hustotou, koncentráciami reak ných zložiek a koeficientom prenosu náboja:**

$$j_0 = zF k^0 c_{red}^\alpha c_{ox}^{1-\alpha} \quad (2-21)$$

ako aj skuto nos , že veli iny  $j_0$  a  $k^0$  sú rovnocenným vyjadrením rýchlosi elektródovej reakcie. Zo závislosti  $j_0$  od  $c_{ox}$  alebo  $c_{red}$  sa môže ur i koeficient prenosu náboja .

Ve mi asto sa **prúdová hustota** vyjadruje ako funkcia **výmennej prúdovej hustoty a aktiva ného nadpäťia.**

Pri odvodení vychádzame zo základného vz ahu pre nadpätie (rov. (2-6)). Najprv z vyšie uvedenej rovnice (2-21) vyjadríme  $k^0$  a potom použitím nasledujúceho vz ahu (2-22)

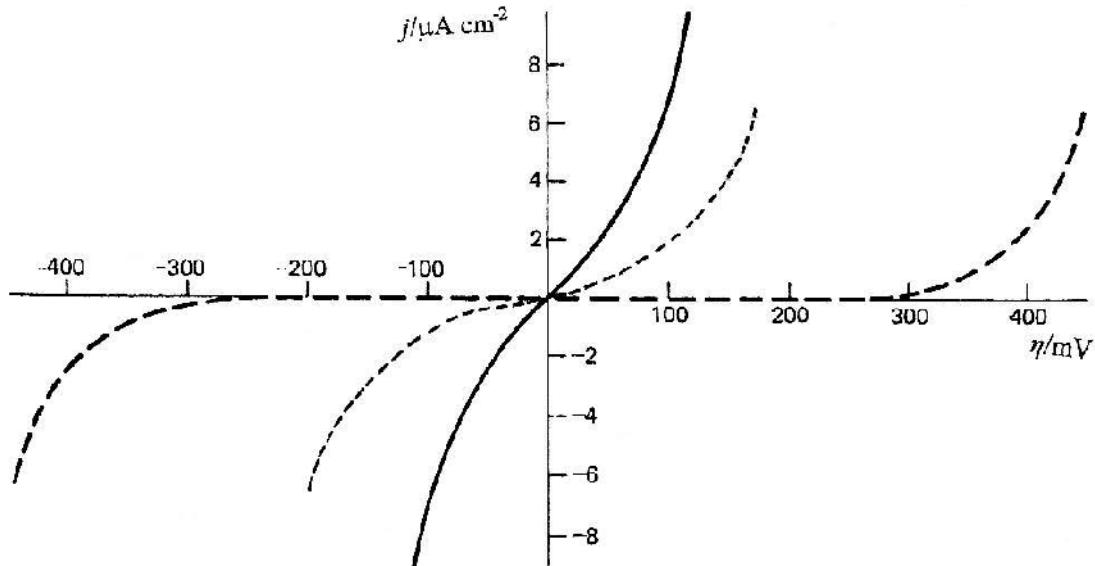
$$E - E_r = E_{(j)} - E_r = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}} + \quad (2-22)$$

vyjadríme  $E - E_r$ .

Ak dosadíme tieto vz ahy do rovnice (2-19), dostaneme pre závislos prúdovej hustoty od aktiva ného nadpäťia

$$j = j_{ox} + j_{red} = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1 - )zF}{RT} \right] - \exp \left[ \frac{-zF}{RT} \right] \right\} \quad (2-23)$$

Uvedená rovnica sa nazýva **Butlerova - Volmerova**.



Obr. 2.2

Vplyv výmennej prúdovej hustoty  $j_0$  na hodnotu aktiva ného nadpäťia pre elektródovú reakciu  $Ox + ze \iff R$  .

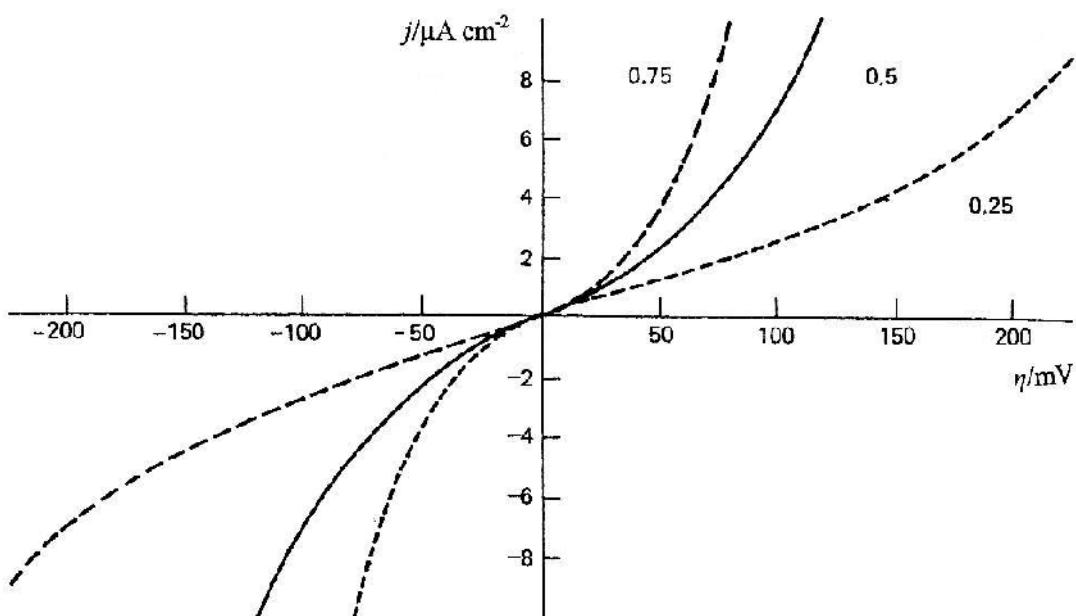
(Priebeh závislosti  $j$  - je formálne podobný priebehu funkcie  $\sinh(x)$  – pozri kap. DODATKY.)

Ve kose výmennej prúdovej hustoty alebo ve kose rýchlosnej konštanty prenosu náboja ur uje do akej miery je elektródová reakcia schopná prebieha v oboch smeroch, ižé stupe jej reverzibility.

Z rovnice (2-23) a obr. 2.2 je zrejmé, že ím vä šia je hodnota  $j_0$ , tým menšie nadpätie sa pozoruje pri danej prúdovej hustote. V limite, ak  $j_0 \rightarrow \infty$ , hodnota  $\rightarrow 0$ . Dôležitou vlastnosou ve mi rýchlej elektródovej reakcie je schopnos udrža pri povrchu elektródy rovnováhu medzi oxidovanou a redukovanou formou redox systému, ktorá je popísaná Nernstovou - Petersovou rovnicou (2-20), aj pri prechode prúdu. Elektródové reakcie, pre ktoré je tento predpoklad splnený, ozna ujeme ako **reverzibilné**.

Naopak, ím menšia je hodnota  $j_0$ , tým vä ší musí by výraz v zátvorke na pravej strane rovnice (2-23), aby sme dostali merate nú hodnotu prúdu. Rozdiel dvoch exponenciálnych funkcií môže ma ve kú hodnotu iba pri ve kých hodnotách nadpäťia. V týchto podmienkach môže prebieha prakticky iba jedna z dvojice elektródových reakcií. Následkom nízkej hodnoty  $j_0$  sa preto krivky katodického prúdu vzdia ujú pozd ž osi nadpäťia od kriviek anodického prúdu. V takom prípade koncentrácie oxidovanej a redukovanej formy redox systému pri povrchu elektródy budú už odlišné od ich rovnovážnych hodnôt a na takéto systémy nie je možné aplikova Nernstovu - Petersovu rovnicu (**ireverzibilné elektródové reakcie**). V extrémnom prípade môžeme pozorova iba jedinú prúdovú krivku, zatia o druhá je v aka ve kemu nadpätiu posunutá mimo oblas dostupných potenciálov elektródy. Hovoríme, že reakcia je úplne irreverzibilná, nevratná.

Z obr. 2.3 vyplýva, že polariza né krivky majú až do hodnoty nadpäťia  $= \pm 10 \text{ mV}$  prakticky zhodný priebeh, ktorý nezávisí od hodnoty  $j_0$ . V alšom priebehu sa už individuálne hodnoty uplat ujú a polariza né krivky sa rozlišujú. Ak je  $j_0 = 0,5$ , je anodická a katodická as krivky symetrická vzh adom na súradnicové osi.



Obr. 2.3

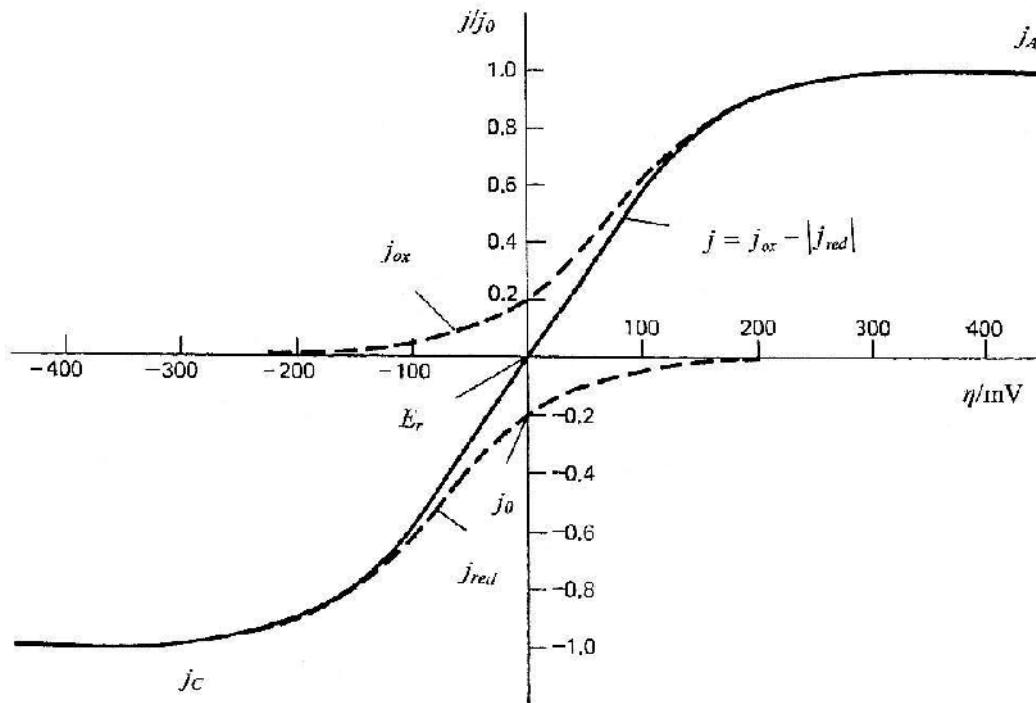
Vplyv hodnoty koeficientu prenosu náboja na symetriu polariza néj krivky pre elektródovú reakciu  $Ox + ze \rightleftharpoons R$ .

### 2.2.1 Polariza ná krivka pri malom aktiva nom nadpäti

Ak je nadpätie malé ( $15 - 20$  mV), ke  $/ / \ll RT/zF$ , potom elektródový potenciál je len nepatrne posunutý vzhadom na rovnovážnu hodnotu (obr. 2.4). Za týchto podmienok žiadna z iastkových prúdových hustôt nie je zanedbateľná. Butlerovu a Volmerovu rovnicu (2-23) môžeme rozvinúť do radu (za použitia  $e^x \approx 1 + x$  pre  $x \ll 0$ ) a po zanedbaní všetkých lenov okrem prvých dvoch pre anodickú a katodickú prúdovú hustotu platí:

$$\begin{aligned} j &= j_0 \left\{ \left[ 1 + \left( 1 - \frac{zF}{RT} \right) \right] - \left[ 1 - \frac{zF}{RT} \right] \right\} \\ j &= -j_C = j_A \approx \frac{j_0 zF}{RT} \end{aligned} \quad (2-24)$$

Teda nadpätie je priamo úmerné prúdovej hustote. Hodnota výmennej prúdovej hustoty určuje odchýlku od rovnovážneho potenciálu, ak elektródou tiež je prúd. Čím väčšia je odchýlka, tým je elektródová reakcia pomalšia. V blízkosti rovnovážneho potenciálu je rýchlosť prenosu náboja takmer proporcionálna nadpätiu.



Obr. 2.4

Závislosť iastkových prúdových hustôt  $j_{ox}$ ,  $j_{red}$  (prerušované krivky) a výslednej prúdovej hustoty  $j$  (plná krivka) od aktívneho nadpätiu sústavy  $Ox + ze \rightleftharpoons R$ .

### 2.2.2 Polariza ná krivka pri vysokom aktiva nom nadpäti

Ak je nadpätie vysoké (100 mV a vyššie), ke  $/ / \gg RT/zF$ , potom je prvý, alebo druhý exponenciálny len na pravej strane rovnice (2-23) možno zanedbať. Pre anodický proces, t.j. v prípade anodickej polarizácie, kež je pozitívne,  $j_{red}$  je zanedbateľné. Prúdová hustota  $j_A$  je potom rovná anodickej prúdovej hustote

$$j_A \approx j_{ox} = zF k^0 c_{red} \exp\left[\frac{(1-\alpha)zF}{RT}\right] = j_0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)zF}{RT}\right] \quad (2-25)$$

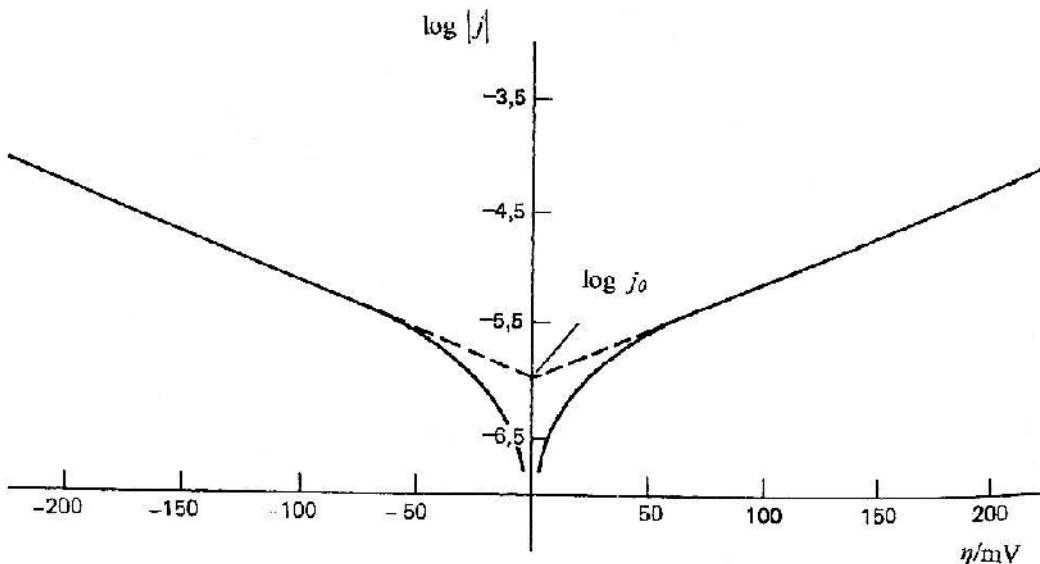
Na druhej strane, pri katodickej polarizácii, keďže negatívne, anodickú prúdovú hustotu možno zanedbať a výsledná prúdová hustota je

$$j_C \approx -j_{red} = zF k^0 c_{ox} \exp\left[-\frac{zF}{RT}\right] = j_0 \exp\left[-\frac{zF}{RT}\right] \quad (2-26)$$

To znamená, že aleko od rovnovážneho potenciálu je prúdová hustota exponenciálnou funkciou aktiva nádpäťa. Ak je táto podmienka splnená, potom elektródová reakcia sa stáva irreverzibilnou (obr. 2.4) a polarizačná krivka vyhovuje **Tafelovej rovnici**, ktorej historický tvar je nasledovný:

$$\log |j| = a + b \log |\eta| \quad (2-27)$$

kde  $a$  a  $b$  sú individuálne konštanty charakteristické pre daný anodický a katodický elektródový dej.



Obr. 2.5

Tafelov diagram na stanovenie hodnoty výmennej prúdovej hustoty  $j_0$  a koeficientu prenosu náboja  $\alpha$  z polarizačných kriviek pre  $Ox + ze \rightleftharpoons R$ .

Rovnice (2-25) a (2-26) možno písať aj v tvare:

$$\ln j_A = \ln j_0 + \frac{(1-\alpha)zF}{RT} \quad (2-28)$$

$$\ln j_C = \ln j_0 - \frac{zF}{RT} \quad (2-29)$$

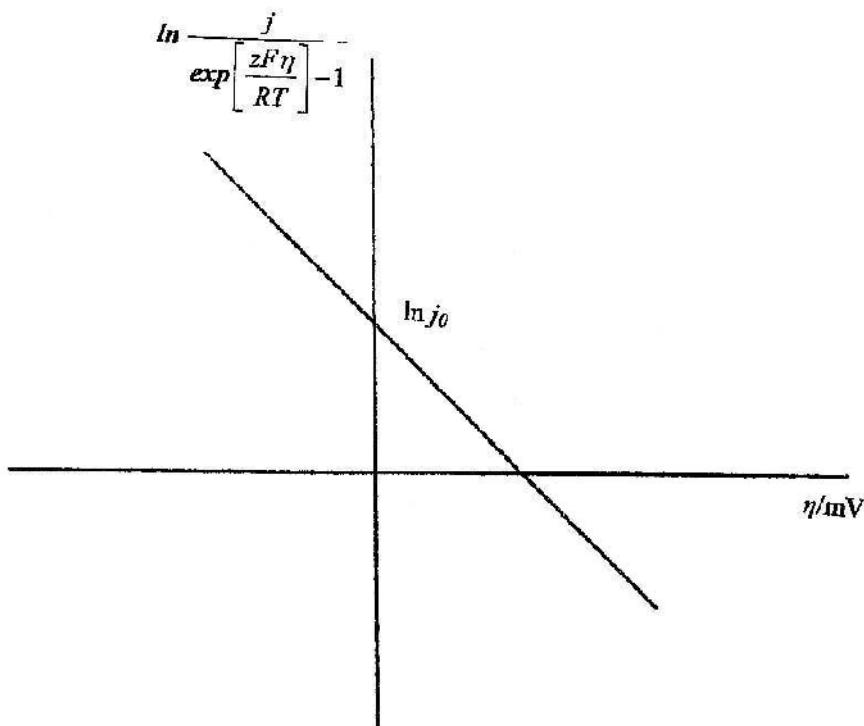
Pre anodický dej pre konštanty platí:

$$a = -\frac{RT}{(1-\alpha)zF} \ln j_0 = -\frac{2,303 RT}{(1-\alpha)zF} \log j_0 \quad b = \frac{2,303 RT}{(1-\alpha)zF} \quad (2-30)$$

a pre dej katodický:

$$a = \frac{RT}{zF} \ln j_0 = \frac{2,303 RT}{zF} \log j_0 \quad b = -\frac{2,303 RT}{zF} \quad (2-31)$$

Hodnotu výmennej prúdovej hustoty  $j_0$  a koeficientu prenosu náboja môžeme určiť z experimentálnych údajov grafickou metódou, tzv. logaritmickou analýzou (obr. 2.5). Vynáša sa závislosť logaritmov parciálnych prúdových hustôt od aktivaného nadpäťia. Lineárne asti závislostí vyjadrené rovnicami (2-28) a (2-29) sa po predzení pretínajú v spoločnom bode; jeho hodnota určuje výmennú prúdovú hustotu  $j_0$ . Zo sklonov (smerníc) lineárnych astí (ak sa pozná hodnota  $z$ ) sa môže určiť hodnota koeficientu prenosu náboja  $\alpha$ .



Obr. 2.6

Stanovenie hodnoty výmennej prúdovej hustoty  $j_0$  a koeficientu prenosu náboja  $\alpha$  z polarizačných kriviek pre  $Ox + ze \rightleftharpoons R$  podľa Allena a Hicklinga.

Tafelove rovnice sú však vhodné iba pre vyššie hodnoty nadpäťia, pretože **Allen** a **Hickling** zaviedli inú grafickú metódu, vhodnú pre nízke nadpäťia. Rovnica (2-23) sa po vynásobení podielom  $\frac{1}{\exp\left[\frac{-zF}{RT}\right]}$  a následných úpravách prepíše do tvaru inverznej funkcie:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1 - \gamma) zF}{RT} \right] - \exp \left[ \frac{-zF}{RT} \right] \right\} / \frac{1}{\exp \left[ \frac{-zF}{RT} \right]} \quad (2-32)$$

$$\frac{j}{\exp \left[ \frac{-zF}{RT} \right]} = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{zF}{RT} \right] - 1 \right\} \quad (2-33)$$

$$\frac{j}{\exp \left[ \frac{zF}{RT} \right] - 1} = j_0 \exp \left[ \frac{-zF}{RT} \right] \quad (2-34)$$

Konečný tvar po úpravách je

$$\ln \frac{j}{\exp \left[ \frac{zF}{RT} \right] - 1} = \ln j_0 - \frac{zF}{RT} \quad (2-35)$$

Závislosť  $\ln \frac{j}{\exp \left[ \frac{zF}{RT} \right] - 1}$  od nadpäťia je lineárna (obr. 2.6). Takže hodnotu koeficientu

prenosu náboja možno vypočíta zo smernice priamky a priešle ník s osou  $= 0$  udáva hodnotu výmennej prúdovej hustoty  $j_0$ .

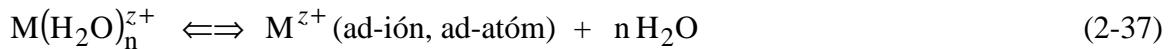
Doteraz sme sa zaoberali elektródovou reakciou typu **redox**, kde  $Ox$  a  $R$  forma elektroaktívnej látky ostáva v tej istej fáze, napríklad v roztoku. V prípade takých reakcií, kde dochádza k prenosu hmoty cez fázové rozhranie, napríklad **elektrolytické vylúčenie kovu**, je situácia zložitejšia. V takom prípade musíme zobraziť do úvahy aj ďalší stupeň, ktorý tvorí stav  $M^{z+}$  (ad-iónu, ad-atómu), ktorý značí ión (atóm) adsorbovaný na povrchu kovu, ale ešte nie je stabilne zabudovaný do mriežky.

Proces elektrolytického vylúčenia napr. hydratovaného (solvatovaného) kovového iónu na katiónovú elektródu 1. druhu možno popísať celkovou stechiometrickou rovnicou v tvare



ktorý sa však uskutoční vo viac ako jednom elementárnom kroku. Charakteristickým rysom týchto postupných jednotlivých krokov je to, že vychádzajú zo začiatku stavu astice kovu v roztoku a končia konečným stavom tej istej astice za lenenej v kryštálovej mriežke kovu elektródy.

Jedným z týchto dejov je **reakcia prenosu náboja**, v tomto prípade iónu, ktorú možno opísť rovnicou:



Pri odvodení kinetickej rovnice predpokladáme, že rýchlosť transportných procesov elektroaktívnych látok k elektróde (alebo opačne smerom), ako aj prechod ad-iónov (ad-atómov)

do kovovej mriežky (a naopak) sú zna ne ve ké. Potom podobne ako pri reakcii redox je rýchlos v smere redukcie úmerná koncentrácií katiónov v roztoku  $c_{M^{z+}}$  a tiež exponenciálnemu lenu ako v rovnici (2-15), kde  $k_{red}$  je rýchlosná konštanta redukcie a pre katodickú prúdovú hustotu platí

$$\begin{aligned} -j_{red} &= zF c_{ox} P_{red} \exp\left[-\frac{H_{red}^0 + zFE}{RT}\right] = zF k_{red} c_{ox} \exp\left[-\frac{zFE}{RT}\right] \\ -j_{red} &= zF k_{red} c_{M^{z+}} \exp\left[-\frac{zFE}{RT}\right] \end{aligned} \quad (2-38)$$

Rýchlos v smere oxidácie je priamo úmerná koncentrácií ad-iónov (ad-atómov)  $c_{ad}$  a koncentrácií  $H_2O$  (alebo rozpúš adla), ktorú možno zahrnú do rýchlostnej konštanty  $k_{ox}$ . Za predpokladu, že prechod ad-iónov (ad-atómov) z kryštálovej mriežky (alebo smerom opa ným) je ve mi rýchly, možno ich koncentráciu pri elektróde považova za rovnovážnu. Analogicky k rovnici (2-14) anodickú prúdovú hustotu vyjadruje rovnica:

$$\begin{aligned} j_{ox} &= zF c_{red} P_{ox} \exp\left[-\frac{\Delta H_{ox}^0 - (1-\eta)zFE}{RT}\right] = zF k_{ox} c_{red} \exp\left[\frac{(1-\eta)zFE}{RT}\right] \\ j_{ox} &= zF k_{ox} c_{ad} \exp\left[\frac{(1-\eta)zFE}{RT}\right] \end{aligned} \quad (2-39)$$

Pri rovnováhe, ke  $j=0$  a platí vz a h (2-5), t.j.  $j_{ox} = |j_{red}| = j_0$ , je potenciál rovný rovnovážnemu potenciálu, z rovníc (2-38) a (2-39) dostaneme vz a h

$$j_0 = zF k_{ox} c_{ad} \exp\left[\frac{(1-\eta)zFE_r}{RT}\right] = zF k_{red} c_{M^{z+}} \exp\left[-\frac{zFE_r}{RT}\right] \quad (2-40)$$

Veli ina  $j_0$  z h adiska anodickej reakcie prebiehajúcej za rovnovážneho potenciálu udáva po et tých atómov kovu, ktoré sa zo stavu ad-iónov ( i ad-atómov) (po prerušení väzieb v kovovej mriežke) existujúcich na príslušnej ploche elektródy v danom asovom intervale uvo nia a vstupujú cez elektrickú dvojvrstvu vo forme iónov do roztoku, kde sa stabilizujú reakciami v roztoku tvorbou napr. solvata ného obalu. Zárove elektródou prechádzza prúdová hustota  $j_0$  aj v katodickom smere, v danom asovom intervale sa preto na povrchu elektródy vylú i rovnaký po et atómov kovu (cez medzistupe ad-iónov i ad-atómov) katodickou reakciou iónov prítomných v roztoku po rozpade ich solvata ného obalu.

Za použitia definície nadpäťia (rov. (2-6)) úprava viedie priamo k Butlerovej - Volmerovej rovnici:

$$j = j_0 \left\{ \exp\left[\frac{(1-\eta)zF}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{zF}{RT}\right] \right\} \quad (2-23)$$

Z tohto výsledku vyplýva, že jej analýzou dostaneme vz ahy, ktoré sa podobajú rovniciam, odvodneným pre reakciu redox, ak **rds** je **elektródová reakcia**. Navzájom sa líšia len veli inou  $z$ , ktorá je nábojovým íslom vylu ovaného katiónu  $M^{z+}$ .

## 2.3 VPLYV TRANSPORTNÝCH PROCESOV NA KINETIKU ELEKTRÓDOVÉHO PROCESU

### 2.3.1 Typy transportných dejov

Každá elektródová reakcia je sprevádzaná **transportnými procesmi**, pri ktorých sú reagujúce astice prenášané z vnútra roztoku elektrolytu k pracovnej elektróde, resp. produkty sú odnášané od elektródy smerom do objemu roztoku, prípadne difundujú do materiálu elektródy. Ak je sústava pred elektrolýzou v rovnováhe, potom zmeny koncentrácie okolo elektródy vyvolávajú prenos hmoty (iónov) v celej sústave.

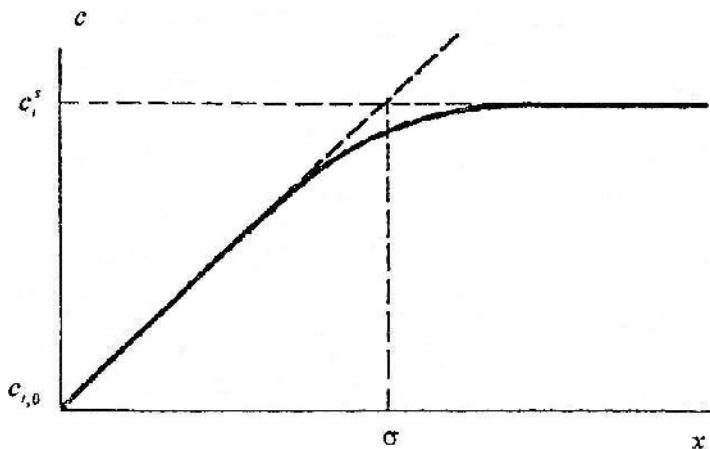
Pri štúdiu kinetiky elektrochemických reakcií sa spo iatku neuvažovali koncentra né zmeny bezprostredne pri elektróde. Predpokladalo sa, že koncentrácie reagujúcich zložiek na vonkajšej Helmholtzovej rovine, kde elektródová reakcia mala prebieha , sú rovnaké ako vo vnútri roztoku. Inými slovami, predpokladalo sa, že **transport elektroaktívnej látky** z vnútra roztoku k elektróde je omnoho rýchlejší ako prenos náboja. Ukázalo sa, že tento predpoklad je iba zriedka splnený.

Látkový tok elektroaktívnych astíc k povrchu elektródy sa deje **difúziou**, **migráciou** a **konvekciou**. Podnet k **difúzii** dáva rozdiel koncentrácií (presnejšie aktivít) reagujúcich astíc medzi miestami vnútri roztoku ( $c_i^s$ ) a v blízkom okolí elektródy ( $c_{i,0}$ ). Hybnou silou **migrácie** je intenzita elektrického po a medzi elektródami, v dôsledku oho sú iónové zlú eniny alebo dipólové molekuly schopné usmerneného pohybu. **Konvekcia** je hydrodynamický transport astíc, ktorý sprostredkováva prúdenie. Prí inou **prirodzenej konvekcie** sú gradienty hustoty, ktoré vznikajú tesne po zapojení prúdu (miestne rozdiely v koncentráции rozpustených zložiek v sústave ako dôsledok vy erpávania elektroaktívnej látky alebo ohrievania elektrolytu). Pri tzv. **nútenej konvekcií** je prúdenie spôsobené cieleným mechanickým miešaním, pohybom elektródy alebo premiešavaním roztoku elektrolytu inertným plynom.

Migra ný len komplikuje problém **difúzneho nadpäťia** (pozri alej) a s ažuje jeho riešenie. Pri experimentálnom meraní sa obvykle eliminuje jeho vplyv tým, že sa závislos napr. prúd – potenciál vyšetruje v prítomnosti ve kého nadbytku tzv. **základného (indiferentného)** elektrolytu, ktorý sa nezú ast uje elektródovej reakcie. (V jeho prítomnosti sa elektrický odpor roztoku zníži na požadovanú úrove . Za takýchto podmienok je dobrá vodivos vo všetkých miestach, teda aj v najbližšom okolí elektródy.)

### Stacionárny dej, limitný prúd

Konvek ný transport sa uplat uje iba v h bke sústavy. Tesne pri elektróde je kvapalina vplyvom trenia v relatívnom pokoji. Vrstva kvapaliny, kde rýchlos konvekcie klesá v dôsledku trenia roztoku o tuhú elektródu, sa nazýva **Prandtlova vrstva**. Ak je roztok elektrolytu silne premiešavaný, konvekcia sta í vyrovna úbytok koncentrácie elektroaktívnej látky len mimo Prandtlovej vrstvy. V jej vnútri sa vytvorí lineárny gradient koncentrácie. V asti Prandtlovej vrstvy, tzv. **Nernstovej difúznej vrstve** s hrúbkou , dochádza k zna ným zmenám koncentrácie. Nehybná Nernstova difúzna vrstva (obr. 2.7) je ostro ohrani ená od objemovej fázy roztoku, ktorá je v pohybe, a v ktorej sú preto koncentrácie všetkých zložiek v každom mieste rovnako ve ké. Pod a Nernstovej teórie hrúbka tejto difúznej vrstvy výrazne závisí od podmienok hydrodynamického toku (oproti hrúbke elektrickej dvojvrstvy, ktorú konvek né efekty neovplyv ujú).



Obr. 2.7

Schematické znázornenie závislosti koncentrácie i – tej zložky v blízkosti elektródy.

V priebehu elektródového procesu, ktorý je opísaný rovnicou (2-1), všetky elektroaktívne astice musia za **stacionárnych podmienok** difundova cez Nernstovu difúznu vrstvu rovnakou rýchlos ou, akou potom podliehajú elektrochemickej zmene na elektróde. V takomto prípade preteká elektródou prúd konštantnej ve kosti, ktorý nezávisí od asu a deje nazívame **stacionárnymi**.

Ak je elektróda s plochou  $A$  rovinná a smeruje k nej difúzia v smere osi  $x$ , ktorá je na u kolmá, dá sa v daných podmienkach vyjadri látkový tok i – tej zložky (pozri rov. (2-3)) v tesnej blízkosti elektródy **prvým Fickovým zákonom**:

$$\frac{dn_i}{dt} = -AD_i \left( \frac{dc_i}{dx} \right)_{x=0} \quad (2-41a)$$

alebo

$$J_i = -D_i \left( \frac{dc_i}{dx} \right)_{x=0} \quad (2-41b)$$

kde  $D_i$  je difúzny koeficient i – tej zložky.

Hydrodynamické podmienky vo vnútri roztoku majú vplyv na ve kos koncentra ného gradientu  $\left( \frac{dc_i}{dx} \right)_{x=0}$ , a tým aj na hodnotu difúzneho toku astíc tesne pri elektróde. Nie je vždy vhodné ponecha elektrolyt v dokonalom pokoji, pretože v priebehu elektrolýzy pri danom potenciáli sa koncentra ný gradient elektroaktívnej látky neustále rozširuje smerom do roztoku, a tým klesá hodnota látkového toku  $J_i$ . (Difúzia sa kvôli postupnému vy erpávaniu roztoku pri elektróde realizuje z oraz vä ších vzdialenosí od nej<sup>5</sup>.) Takýto dej pri elektrolýze sa ozna uje ako **nestacionárny**. Kvôli tomu sa experiment realizuje v stacionárnych podmienkach asto pri nútenej konvekcií v roztoku. V tomto prípade sú presne definované hydrodynamické podmienky.

Prúd prechádzajúci elektródou (2-3) je pod a 1. Fickovho zákona ekvivalentný látkovým tokom elektroaktívnych látok. Pod a odporú ania IUPAC sa anodický prúd definuje ako kladný prúd, preto je prúdová hustota  $j$  priamo úmerná kladnej hodnote difúzneho toku  $J_R$  redukovanej

<sup>5</sup> Bližšie pozri napr. K. Markušová: Elektrochemické metódy, vysokoškolské u ebné texty PF UPJŠ, Košice 2003, str. 16.

formy  $R$  od elektródy do vnútra roztoku. Sú asne sa prúdová hustota  $j$  môže vyjadri pomocou zápornej hodnoty difúzneho toku oxidovanej formy  $Ox$  z vnútra roztoku k elektróde. Tento difúzny tok budeme ozna ova  $J_{Ox}$ . Konštantu úmernosti medzi prúdovou hustotou a látkovým tokom je daná Faradayovým zákonom (2-2):

$$j = zF J_R = -zF J_{Ox} \quad (2-42)$$

V prípade, že sa neuplat uje ani konvencia, ani migrácia, iba lineárna difúzia k rovinnej elektróde, zrejme pre prúdovú hustotu platí

$$j = -zF D_{red} \frac{c_{red}^s - c_{red,0}}{c_{ox}^s - c_{ox,0}} = zF D_{ox} \frac{c_{ox}^s - c_{ox,0}}{c_i^s - c_{i,0}} \quad (2-43)$$

Kvôli jednoduchosti v alšom namiesto  $c_{ox}^s$  a  $c_{red}^s$  budeme používa  $c_i^s$ , o je objemová koncentrácia i – tej zložky a  $c_{i,0}$  namiesto  $c_{ox,0}$  a  $c_{red,0}$ , o je koncentrácia i – tej zložky bezprostredne pri elektróde. (Poznámka: Pojem „objemová koncentrácia“ alebo anglicky „bulk concentration“ znamená koncentráciu vo vnútri roztoku, nie na fázovom rozhraní.)

Je zrejmé, že najväčší koncentra ný spád v Nernstovej difúznej vrstve sa dosiahne vtedy, ke koncentrácia  $c_{i,0}$  na povrchu elektródy klesne na nulovú hodnotu a rýchlos difúzie bude úmerná objemovej koncentrácií i – tej zložky. V dôsledku toho difúzny tok dosiahne maximálnu hodnotu pri danej hrúbke difúznej vrstvy .

**Limitný difúzny prúd** je prúd, ktorý zodpovedá maximálnej hodnote difúzneho toku. Môžeme konštatova , že viac-menej nezávisí od potenciálu elektródy. Limitnému difúznemu prúdu zodpovedá **limitná prúdová hustota**.

Limitná anodická prúdová hustota  $j_{A,lim}$  a limitná katodická prúdová hustota  $j_{C,lim}$  sú ur ené výrazmi:

$$j_{A,lim} = -zF D_{red} \frac{c_{red}^s}{c_i^s - c_{i,0}} \quad j_{C,lim} = zF D_{ox} \frac{c_{ox}^s}{c_i^s - c_{i,0}} \quad (2-44)$$

Pri limitnej prúdovej hustote je rýchlos elektródovej reakcie limitovaná množstvom elektroaktívnej látky, ktorú difúzny transport vôbec môže dopravi z vnútra roztoku do tesnej blízkosti elektródy. Elektródová reakcia môže prebieha len s touto maximálnou prúdovou hustotou, pretože koncentra ný spád  $\frac{c_i^s - c_{i,0}}{\delta}$  nemôže nad hodnotu  $\frac{c_i^s}{\delta}$  alej rás .

Iná povedané: pri uritej objemovej koncentrácií elektroaktívnej látky ( $c_i^s$ ) a pri uritej intenzite premiešavania roztoku (ur uje hrúbku difúznej vrstvy ) alším zvyšovaním anodického alebo katodického nadpäťia, resp. potenciálu nemôžeme získa vyššie hodnoty anodického alebo katodického prúdu. S rastom intenzity premiešavania roztoku sa zmenšuje, o pod a rovnice (2-44) vedie k zvyšovaniu hodnoty limitnej prúdovej hustoty.

### 2.3.2 Rýchla elektródová reakcia

V alšom budeme považova prenos náboja za podstatne rýchlejší v porovnaní s prenosom hmoty.

Ak vychádzame z predpokladu, že difúzia je brzdeným krokom, potom ak elektródou te ie prúd, zmení sa objemová koncentrácia elektroaktívnej látky na OHP z hodnoty  $c_i^s$  na  $c_{i,0}$ . Ke že elektródová reakcia je ve mi rýchla (alebo aspo rýchlejšia ako difúzia), je potenciál elektródy vo vz ahu ku koncentrácií i – tej zložky daný **Nernstovou rovnicou**:

$$E_{(j)} = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln c_{i,0} \quad (2-45)$$

kde  $E_{(j)}$  je aktuálna hodnota potenciálu elektródy a  $E^0$  je štandardný potenciál elektródy.

Pri nulovom prúde, iže pri elektrochemickej rovnováhe, je koncentrácia i – tej zložky v ktorejko vek vzdialenosť od elektródy rovná objemovej koncentrácií tejto zložky. Potom sa elektródový potenciál rovná

$$E_r = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln c_i^s \quad (2-46)$$

Zmena potenciálu elektródy z hodnoty  $E_r$  na  $E_{(j)}$  spôsobená koncentra nou zmenou zo za iato nej koncentrácie  $c_i^s$  na hodnotu  $c_{i,0}$  má za následok vznik **difúzneho nadpäťia**

$$\eta_d = E_{(j)} - E_r = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{c_{i,0}}{c_i^s} \quad (2-47)$$

Jednoduchou úpravou, a to predelením rov. (2-43) a (2-44) získame potrebné vz ahy závislosti  $c_{i,0}/c_i^s$  od podielu prúdových hustôt  $j/j_{i,\text{lim}}$

$$\frac{c_{i,0}}{c_i^s} = 1 - \frac{j}{j_{i,\text{lim}}} \quad (2-48)$$

Je ve mi dôležité dba na znamienko pri prúdovej hustote a limitnej prúdovej hustote.

Ak považujeme rýchlos reakcie prenosu náboja (elektrónu) (2-1) za vyššiu v porovnaní s rýchlos ou procesu prenosu hmoty (difúzie), potom pre sústavu, ktorá obsahuje oxidovanú aj redukovanú formu elektroaktívnej látky, klesá po as katodickej reakcie za iato ná koncentrácia oxidovanej formy  $c_{ox}^s$  na povrchu elektródy na hodnotu  $c_{ox,0}$ . Iná situácia nastane pri anodickom procese, ak sa pri elektróde hromadia primárne produkty v dôsledku pomalej difúzie. Pre podiel koncentrácií oboch foriem pri elektróde a v objeme roztorku platí:

$$\frac{c_{ox,0}}{c_{ox}^s} = 1 - \frac{j}{j_{C,\text{lim}}} \quad \frac{c_{red,0}}{c_{red}^s} = 1 - \frac{j}{j_{A,\text{lim}}} \quad (2-49)$$

kde limitná prúdová hustota katodická  $j_{C,\text{lim}}$  a anodická  $j_{A,\text{lim}}$  sú dané rov. (2-44).

Pre závislos difúzneho nadpäťia od prúdovej hustoty pre redox reakciu dostaneme vz ah

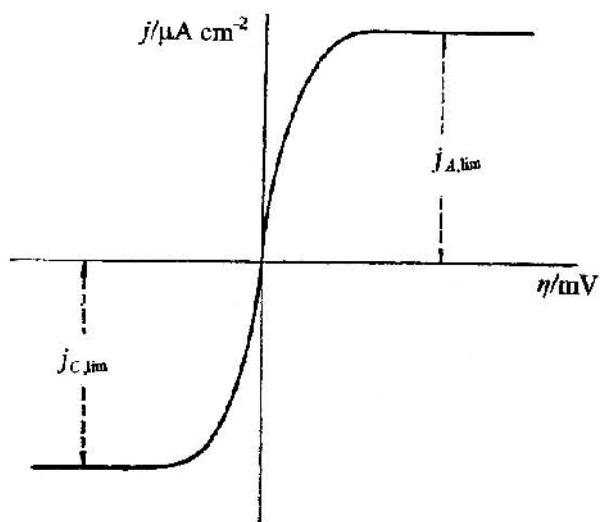
$$d = \frac{RT}{z_i F} \ln \left( 1 - \frac{j}{j_{i,\text{lim}}} \right) \quad (2-50)$$

Ak sú prítomné obe formy redox systému, tvar polariza nej krivky je znázornený na obr. 2.8. Diagram závislosti prúdovej hustoty od vonkajšieho nadpäťia má tvar vlny. Pri ve mi negatívnych

hodnotách nadpäťia prúdová hustota rastie až k hodnote limitného katodického difúzneho prúdu  $j_{C,\text{lim}}$ , pri ve mi pozitívnych hodnotách dosiahne prúdová hustota hodnotu  $j_{A,\text{lim}}$ .

V prípade limitného katodického prúdu je ve kos prúdu ur ovaná rýchlos ou difúzie oxidovanej formy redox systému k elektróde, v prípade limitného anodického prúdu rýchlos ou difúzie redukovanej formy. (Poznámka: V prípade klasickej polarografie elektródový potenciál, ktorý zodpovedá polovici výšky vlny limitovanej difúziou, sa nazýva polvlnovým potenciálom  $E_{I/2}$ .)

Rovnica (2-50) neobsahuje ani  $j_0$ , ani  $\eta$ . To znamená, že tvar polariza nej krivky nezávisí od kinetických parametrov elektródovej reakcie, ale závisí od parametrov transportu. Zo vzhľahu medzi prúdovou hustotou a nadpäťom (rov. (2-50)) vyplýva, že difúzne nadpäťie bude tým menšie, ím menšie budú použité prúdové hustoty na elektróde, ím menší bude rozdiel koncentrácií na povrchu elektródy a v elektrolyte, ím intenzívnejšie sa bude elektrolyt premiešava (možno rozdiel koncentrácií zmenší) a ím vyššia bude teplota roztoku (t.j. ím vyššia bude hodnota  $D_i$ ).



Obr. 2.8

Priebeh polariza nej krivky, pri ktorej sa prejavuje iba difúzne nadpäťie.

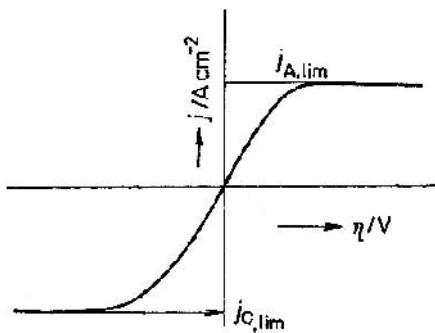
Ako príklad najprv rozoberme prípad redox systému:



Závislos  $j = f(\eta)$  je znázornená na obr. 2.9. Tvar polariza nej krivky zodpovedá obr. 2.8.

Kladná vetva vyjadruje podmienky pri anodickej polarizácii elektródy. Prúd s rastúcim nadpäťom, t.j. rastúcim anodickým potenciálom spo iatku rýchle stúpa, potom je rast pomalší, až sa kone ne úplne zastaví a krivka prebieha rovnobežne s osou nadpäťia. Zárove koncentrácia  $\text{Fe}^{2+}$  iónov pri elektróde klesne na nulu a limitujúcim faktorom pre pozorovaný prúd je iba rýchlos difúzie elektroaktívnych astíc.

Záporná as krivky vyjadruje vzah medzi  $j$  a  $\eta$  pri katodickej polarizácii, prúd s rastúcim nadpäťom, resp. potenciálom smerom k záporným hodnotám vzrastá a dosahuje limitnú hodnotu. Prí inou vzniku limitného prúdu je tu vyerpanie iónov  $\text{Fe}^{3+}$  v bezprostrednom okolí elektródy, pri ktorom koncentráciu gradiente  $\text{Fe}^{3+}$  iónov, a tým aj difúzny tok cez vyerpanú vrstvu roztoku pri povrchu elektródy dosahuje svoju maximálne možnú hodnotu.



Obr. 2.9

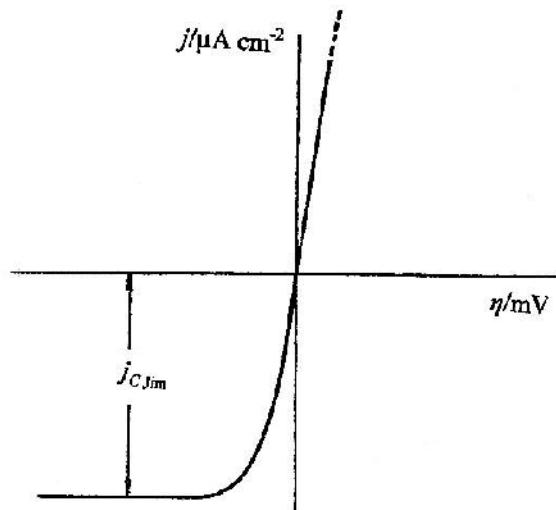
Polarizačná krivka pre reakciu  $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ . Nekonečne rýchla elektródová reakcia.

Naopak, pri použití katiónovej elektródy 1. druhu, napríklad pre reakciu



pri anodickej polarizácii, prúd trvalo stúpa s rastúcim nadpäťom bez toho, aby dochádzalo k javu limitného prúdu (aktivita kovovej fázy sa rovná 1).

Pri katodickej polarizácii katiónovej elektródy 1. druhu prúd vzrástá s rastúcim smerom k negatívnym hodnotám. Tento rast je ím alej pomalší, až napokon pri veľmi negatívnych hodnotách nadpäťa sa dosiahne limitná hodnota prúdu, keď koncentrácia iónov  $\text{Cu}^{2+}$  pri elektróde je nulová (obr. 2.10). Koncentráčny rozdiel dosiahne maximálnu možnú hodnotu rovnajúcu sa koncentráciou iónov  $\text{Cu}^{2+}$  v roztoku. Množstvo iónov privádzaných k elektróde, a teda intenzita prúdu s ďalším zvýšením nadpäťa potom už nerastie, zostáva konštantná.



Obr. 2.10

Polarizačná krivka pre reakciu  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^0$ .

Nekonečne rýchla elektródová reakcia.

### 2.3.3 Pomalá elektródová reakcia

V skutočnosti asto býva rýchlosť elektródového dejania určovaná rýchlosťou rovnako elektródovej reakcie, ako aj difúzneho transportu elektroaktívnej látky. V prípade, ak ide o pomalú elektródovú reakciu typu redox (2-1) s pomalou difúziou, môžeme vyjadriť prúdovú hustotu po kombinácii vzorcov (2-14), (2-15) a (2-16) ako

$$j = j_{ox} + j_{red} = zF k_{ox} c_{red,0} \exp\left[\frac{(1-\alpha)zFE}{RT}\right] - zF k_{red} c_{ox,0} \exp\left[\frac{-\alpha zFE}{RT}\right] \quad (2-53)$$

V tejto rovnici  $c_{red,0}$  a  $c_{ox,0}$  značajú koncentrácie elektroaktívnych látok tesne pri elektróde. V prípade, ak difúzny proces nie je dostatočne rýchly, sú tieto koncentrácie iné ako koncentrácie v objeme roztoku, i.e.  $c_{red,0} = c_{red}^s$  a  $c_{ox,0} = c_{ox}^s$ .

Pri rovnováhe, keďže je na elektróde vložený potenciál  $E = E_r$ , sú koncentrácie elektroaktívnych látok pri elektróde rovnaké ako vo vnútri roztoku, i.e.  $c_{ox}^s$  a  $c_{red}^s$ . Výmennú prúdovú hustotu potom vzhľadom na rovnicu (2-53) určuje vzorec

$$j_0 = zF k_{ox} c_{red}^s \exp\left[\frac{(1-\alpha)zFE_r}{RT}\right] = zF k_{red} c_{ox}^s \exp\left[\frac{-\alpha zFE_r}{RT}\right] \quad (2-54)$$

Spojením rovnic (2-53) a (2-54) dostaneme pre prúdovú hustotu v závislosti od nadpäťia vzorec

$$j = j_0 \left\{ \frac{c_{red,0}}{c_{red}^s} \exp\left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right] - \frac{c_{ox,0}}{c_{ox}^s} \exp\left[\frac{-\alpha zF\eta}{RT}\right] \right\} \quad (2-55)$$

Veľkosť prúdovej hustoty, ktorá je určená rýchlosťou **reakcie spojenej s prenosom náboja** aj **difúzie**, môžeme po úpravách vyjadriť aj vzorec

$$j = j_0 \left\{ \left( 1 - \frac{j}{j_{A,\text{lim}}} \right) \exp\left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right] - \left( 1 - \frac{j}{j_{C,\text{lim}}} \right) \exp\left[\frac{-\alpha zF\eta}{RT}\right] \right\} \quad (2-56)$$

Rovnica (2-56) predstavuje jednoduchý vzorec elektródovej kinetiky rešpektujúci aj difúzne nadpäťie.

Vzorec (2-55) a (2-56) platia pre stacionárne, ako aj pre asovo závislé prúdy.

## 2.4 REAK NÉ NADPÄTIE

Niektoré elektródové procesy môžu vo svojej komplexnosti zahr ova viacero chemických reakcií. Napríklad východiskové látky najprv podliehajú **chemickej premene** za vzniku oxidovanej formy *Ox* (alebo redukovanej formy *R*) redox systému, ktorá sa potom pri následnej elektródovej reakcii mení na svoju redukovanú formu *R* (alebo oxidovanú formu *Ox*). V tomto prípade ide o **predradenú** chemickú reakciu. Produkt elektródovej reakcie potom môže alej chemicky reagova (v jednom alebo viacerých elementárnych krokoch) za vzniku kone ných produktov.

Ak je produkt elektródovej reakcie východiskovou látkou pre chemickú reakciu, v dôsledku ktorej sa znižuje jeho koncentrácia v bezprostrednej blízkosti povrchu elektródy, ide o chemickú reakciu **následnú** k elektródovej reakcii. **Vradená** (paralelná) chemická reakcia je charakterizovaná tým, že týmto reak ným stup om sa regeneruje z produktu elektródovej reakcie s niektorou elektrochemicky neaktívnu zložkou úplne alebo iasto ne východisková látka.

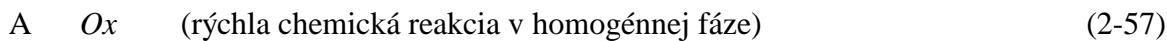
Spracovanie kinetických rovníc jednotlivých reak ných krov do výslednej kinetickej rovnice elektródového procesu umož uje predovšetkým skuto nos , že rýchlos iastkových dejov je za stacionárneho stavu rovnako ve ká, nemenná s asom. Okrem toho, rýchlosné konštanty iastkových krov bývajú poriadkovo rozdielne, asto býva limitujúcim krom (rds) len jeden, maximálne dva kroky, zatia o ostatné stupne prebiehajú prakticky za rovnovážnych koncentrácií príslušných reak ných zložiek.

### 2.4.1 Rýchla predradená alebo následná chemická reakcia

Ke elektródová reakcia prebieha ve mi pomaly a je spätá s rýchlos chemickou reakciou, potom rýchlos elektródového procesu ur uje nízka rýchlos prenosu náboja.

Ak je chemická reakcia predradená elektródovej reakcii, potom z elektroneaktívnej látky A vzniká elektroaktívna látka (*Ox* alebo *R*), s ktorou je v rovnováhe. Neznámu koncentráciu elektroaktívnych zložiek možno vyjadri pomocou **Guldbergovo - Waageovo zákona** známymi koncentráciami zložiek, vystupujúcimi v stechiometrickej rovnici. Pri následných chemických reakciách prechádza primárny produkt elektródovej reakcie na menej aktívnu alebo elektrochemicky neaktívnu formu.

Ak celkový proces prebieha v dvoch elementárnych krokoch cez elektroaktívny medziprodukt *Ox*, jeho priebeh možno vystihnú nasledovne:



Potom za predpokladu, ak  $z = 1$ , stechiometrická rovnica celého procesu je



V prvom stupni, prebiehajúcom ve mi rýchlo, sa okamžite usta uje termodynamická rovnováha, ktorú pomalé ubúdanie produktu *Ox* nenaruší. Koncentráciu elektroaktívnej látky *Ox* možno ur i vz ahom  $K = \frac{c_{ox,0}}{c_A^s}$ , kde *K* je **rovnovážna konštanta** spriahnutej chemickej reakcie (2-57).

Vzhľadom na rov. (2-14) a (2-15) kinetiku pomalej jednoelektródovej reakcie (2-58) popisuje nasledujúca rovnica

$$j = F k_{ox} c_{red,0} \exp\left[\frac{(1-\alpha)FE}{RT}\right] - F k_{red} c_{ox,0} \exp\left[\frac{-\alpha FE}{RT}\right] \quad (2-60)$$

resp.

$$j = F k_{ox} c_{red,0} \exp\left[\frac{(1-\alpha)FE}{RT}\right] - F k_{red} K c_A^s \exp\left[\frac{-\alpha FE}{RT}\right] \quad (2-61)$$

Za predpokladu, že je difúzne nadpäťie pri povrchu elektródy zanedbateľné, teda ak sú koncentrácie zložiek A a R v bezprostrednej blízkosti elektródy a v objeme roztoku totožné, platí  $c_{A,0} = c_A^s$  a  $c_{red,0} = c_{red}^s$ .

Pre rovnováhu v bezprúdovom stave, keď  $j = 0$ , pre výmennú prúdovú hustotu dostaneme

$$j_0 = F k_{ox} c_{red,0} \exp\left[\frac{(1-\alpha)FE_r}{RT}\right] = F k_{red} K c_A^s \exp\left[\frac{-\alpha FE_r}{RT}\right] \quad (2-62)$$

Potom spojením rovníc (2-61) a (2-62) závislosť medzi prúdovou hustotou a nadpäťím vyjadruje rovnica

$$j = j_0 \left\{ \exp\left[\frac{(1-\alpha)zF}{RT}\right] - \exp\left[\frac{-\alpha zF}{RT}\right] \right\} \quad (2-63)$$

ktorá pripomína **Butlerovu - Volmerovu rovnicu** (2-23). Ak aj transport jednotlivých reakčných zložiek k elektróde a od nej nie je dostačné rýchlosť, vzniká ešte difúzne nadpäťie, o ktoré sa výsledne nadpäťie zväčšuje.

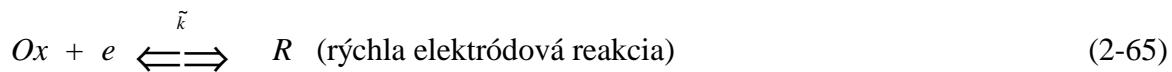
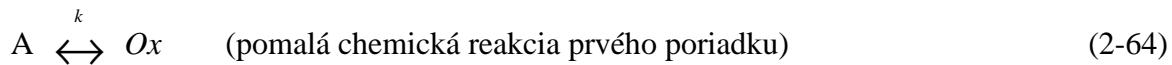
## 2.4.2 Pomalá predradená alebo následná chemická reakcia

Ak je rýchlosť elektródovej reakcie väčšia ako je rýchlosť spriahnutých **predradených** alebo **následných** chemických reakcií, koncentrácie elektroaktívnych látok tesne pri pracovnej elektróde už nezodpovedajú ich objemovým koncentráciám, ale podľa smeru prúdu prechádzajúceho elektródou a podľa povahy chemickej reakcie sú väčšie alebo menšie. Tomuto rozdielu koncentrácií zodpovedá **reakčná polarizácia** a jej príspevok k celkovému nadpätiu sa nazýva **reakčné nadpäťie**.

Podľa toho, či chemická reakcia prebieha v objeme roztoku alebo na povrchu elektródy, kde sa jej zúčastňujú adsorbované zložky, rozlišujeme **homogénne** a **heterogénne** reakčné nadpäťie.

### 2.4.2.1 Homogénne reakčné nadpäťie

Ak v elektródovom procese rýchlosť prenosu náboja predchádza pomalá **chemická reakcia** prvého poriadku, prebiehajúca v celom objeme roztoku, potom príslušná reakčná schéma je



kde  $k$  je rýchlosť konštanta premeny látky  $A$  na oxidovanú formu  $Ox$  elektroaktívnej látky a  $\tilde{k}$  je rýchlosť konštanta elektródovej reakcie, ktorou sa  $Ox$  od erpáva. V prípade, ak  $z = 1$ , stechiometrická rovnica celého procesu je



Kvôli jednoduchosti predpokladajme, že koncentrácie oboch zložiek  $A$  a  $R$  sú v porovnaní s koncentráciou oxidovanej formy  $Ox$  elektroaktívnej látky dostatočne veľké, iž c<sub>A</sub><sup>s</sup> >> c<sub>ox</sub><sup>s</sup> a c<sub>red</sub><sup>s</sup> >> c<sub>ox</sub><sup>s</sup>. V takom prípade rozdiely medzi koncentráciami  $A$  a  $R$  vo vnútri roztoku a v bezprostrednej blízkosti elektródy pri prechode prúdu môžeme považovať za zanedbateľné.

Oxidovaná forma  $Ox$  elektroaktívnej látky, ktorá vznikla pomalou chemickou reakciou, vplyvom koncentračného spádu difunduje k elektróde. V dôsledku rýchleho druhého stupňa mení sa na látku  $R$ . Od erpávaním reakcie zložky  $Ox$  rýchlosť elektródovej reakcie sa rovnováha neustále porušuje. Na celkovú rýchlosť elektródového procesu má určujúci vplyv pomalá spriahnutá chemická reakcia (2-64), ktorá sa realizuje pri elektróde (nehybavá difúzna vrstva) a ktorou sa porušená rovnováha obnovuje. Teda pri prechode katodického prúdu sa forma  $Ox$  bezprostredne spotrebováva, iž c<sub>ox,0</sub> je menšia ako jej rovnovážna koncentrácia c<sub>ox</sub><sup>s</sup>, ktorá je vo vnútri roztoku elektrolytu.

Keďže elektródová reakcia je veľmi rýchla, na úrenie elektródového potenciálu E<sub>(j)</sub> sa môže použiť rovnica

$$E_{(j)} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{ox,0}}{c_{red}^s} \quad (2-67)$$

Ak sústavou neprechádza žiadny prúd, sú koncentrácie redox form  $Ox$  a  $R$  v tesnej blízkosti elektródy rovnaké ako ich objemové koncentrácie a pre rovnovážny potenciál podľa Nernstovej - Petersovej rovnice platí

$$E_r = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{ox}^s}{c_{red}^s} \quad (2-68)$$

Výsledné reakcie nadpäťie  $\eta_r$  sa potom rovná rozdielu rovníc (2-67) a (2-68)

$$\eta_r = E_{(j)} - E_r = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{ox,0}}{c_{ox}^s} \quad (2-69)$$

Neznámou hodnotou koncentrácie pri elektróde c<sub>ox,0</sub> a jej závislosťou od prúdovej hustoty možno určiť, ak vyjadriť rýchlosť pomalej chemickej reakcie (2-64).

Riešenie je založené na predpoklade, že rovnováha medzi elektroaktívou a elektroneaktívou zložkou je zachovaná vo veľkosti difúznej vrstvy. K zmene dochádza len v blízkosti elektródy, a to v zodpovedajúcej reakcii vrstve hrúbky dx vo vzdialosti x od rovinnej elektródy. Pre rýchlosť v tu platí

$$v = k c_{A,x} - \tilde{k} c_{ox,x} = v_0 - \tilde{k} c_{ox,x} \quad (2-70)$$

kde  $c_{A,x}$  a  $c_{ox,x}$  sú koncentrácie zložiek A a  $Ox$ .

Ke že koncentrácia východiskovej látky A je v celom objeme až k elektróde takmer rovnako ve ká, možno prvý len na pravej strane rovnice (2-70) považova za konštantu  $v_0$ .

V bezprúdovom stave, ke možno položi  $v = 0$ , takže  $c_{ox,x} = c_{ox}^s$ , platí

$$v_0 = \tilde{k} c_{ox,x} = \tilde{k} c_{ox}^s \quad (2-71)$$

Konšanta  $v_0$  v rovnici (2-71) sa nazýva **výmenná homogénna reak ná rýchlos**. Vyjadruje rýchlos priamej a protismernej reakcie kroku (2-64) pri rovnováhe v bezprúdovom stave. Vzh adom na rovnice (2-70) a (2-71) a po úprave

$$v = \tilde{k} c_{ox}^s - \tilde{k} c_{ox,x} = \tilde{k} c_{ox}^s \left( 1 - \frac{c_{ox,x}}{c_{ox}^s} \right) = v_0 \left( 1 - \frac{c_{ox,x}}{c_{ox}^s} \right) \quad (2-72)$$

Rovnováha medzi elektroaktívnu  $Ox$  a elektroneaktívnu látou A v roztoku je pri elektródovej reakci medziproduktu  $Ox$  porušená do uritej bky roztoku, pretože zmeny koncentrácie spôsobené elektródovou reakciou sa prenášajú difúziou. Diferenciálna rovnica, popisujúca difúziu k elektróde za sú asne prebiehajúcej chemickej reakcie je daná spojením **druhého Fickovho zákona** a rovnice pre reak nú rýchlos. Pre zmenu koncentrácie  $c_{ox,x}$  s asom dostaneme

$$\frac{\delta c_{ox,x}}{\delta t} = D_{ox} \frac{\delta^2 c_{ox,x}}{\delta x^2} + v \quad (2-73)$$

V stacionárnom stave, v ktorom platí  $\frac{\delta c_{ox,x}}{\delta t} = 0$ , sa diferenciálna zmena difúzneho toku elektroaktívnej látky  $Ox$  rovná rýchlosi jej vzniku chemickou reakciou v elementárnej vrstve jednotkového prierezu a džky  $dx$ :

$$dJ_{ox} = v dx \quad (2-74)$$

kde  $D_{ox}$  je difúzny koeficient elektroaktívnej látky  $Ox$ .

Z rovnice (2-73) vyplýva, že po dostato ne dlhom ase, t.j. v stacionárnom stave, platí aj nasledujúca diferenciálna rovnica

$$\frac{d^2 c_{ox,x}}{dx^2} = - \frac{v_0}{D_{ox}} \left( 1 - \frac{c_{ox,x}}{c_{ox}^s} \right) \quad (2-75)$$

Integrácia rov. (2-75) za použitia týchto podmienok: pre  $x = 0$  je  $c_{ox,\infty} = c_{ox}^s$  a  $\frac{dc_{ox,\infty}}{dx} = 0$  vedie k nasledujúcemu vzahu

$$\frac{dc_{ox,x}}{dx} = \pm \sqrt{\left( \frac{v_0 c_{ox}^s}{D_{ox}} \right)} \left( \frac{c_{ox,x}}{c_{ox}^s} - 1 \right) \quad (2-76)$$

Rovnica (2-76) umožní vypočítať difúzny tok elektroaktívnej formy  $Ox$  pri elektróde, kde  $x = 0$  a  $c_{ox,x} = c_{ox,0}$ . Keďže pri katodickej reakcii je  $\frac{dc_{ox,x}}{dx} > 1$  a  $\frac{c_{ox,x}}{c_{ox}^s} < 1$ , výsledkom riešenia je nasledujúci vzorek:

$$J_{ox} = -D_{ox} \left( \frac{dc_{ox,0}}{dx} \right)_{x=0} = \sqrt{(v_0 D_{ox} c_{ox}^s)} \left( \frac{c_{ox,0}}{c_{ox}^s} - 1 \right) \quad (2-77)$$

Tento difúzny tok je za stacionárneho stavu podľa rovnice (2-3) priamo úmerný prúdovej hustote, potom platí

$$j = -F \sqrt{(v_0 D_{ox} c_{ox}^s)} \left( \frac{c_{ox,0}}{c_{ox}^s} - 1 \right) = F \sqrt{(v_0 D_{ox} c_{ox}^s)} \left( 1 - \frac{c_{ox,0}}{c_{ox}^s} \right) \quad (2-78)$$

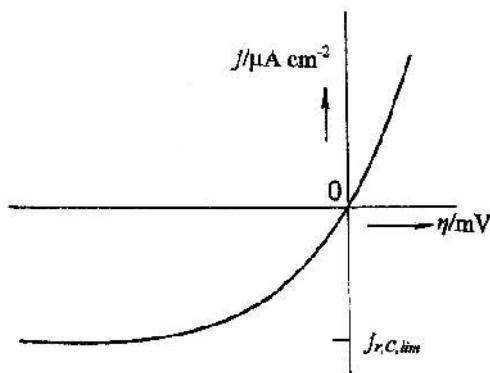
S rastúcou katodickou prúdovou hustotou klesá v bezprostrednej blízkosti elektródy koncentrácia oxidovanej formy  $Ox$  elektroaktívnej látky až na nulovú hodnotu. V tom okamžiku prúdová hustota má maximálnu hodnotu, tzv. **limitnú reaktívnu prúdovú hustotu**  $j_{r,C,lim}$

$$j_{r,C,lim} = F \sqrt{v_0 D_{ox} c_{ox}^s} \quad (2-79)$$

V prípade, ak je rýchlosť elektródového procesu určovaná pomalou spriahnutou objemovou chemickou reakciou, potom pre závislosť prúdovej hustoty od reaktívneho nadpäťia vyplýva z kombinácie uvedených vzorek (2-69), (2-78) a (2-79) rovnica

$$j = F \sqrt{v_0 D_{ox} c_{ox}^s} \left\{ 1 - \exp \left[ \frac{F}{RT} \eta_r \right] \right\} = j_{r,C,lim} \left\{ 1 - \exp \left[ \frac{F}{RT} \eta_r \right] \right\} \quad (2-80)$$

Pri grafickom znázormení (obr. 2.11) sa získá polarizačná krivka, ktorej prúdová hustota dosahuje na katodickej strane pri negatívnych nadpätiach limitnú hodnotu. Na anodickej strane prúdová hustota rastie trvalo s nadpäťom bez toho, aby dochádzalo k javu limitného prúdu.



Obr. 2.11

Závislosť prúdovej hustoty od reaktívneho nadpäťia (predrádená pomalá chemická reakcia prebiehajúca v celom objeme roztoku).

Polariza ná krivka, ktorú registrujeme, má podobný tvar ako polariza ná krivka pre elektródový proces, rýchlos ktorého je úmerná rýchlos difúzie elektroaktívnej zložky k elektróde. Na rozdiel od tohto procesu tvar polariza nej krivky a hodnota limitnej reak nej prúdovej hustoty nezávisí ani od intenzity miešania a ani od spôsobu miešania roztoku elektrolytu. V rovnici (2-80) nie sú zahrnuté veli iny, ktoré sú funkciou hydrodynamických podmienok v roztoku.

#### 2.4.2.2 Heterogénne reak né nadpäťie

**Heterogénne chemické reakcie**, pokia sa ich zú ast ujú adsorbované látky, nie sú „istými“ chemickými reakciami, pretože povrchové koncentrácie týchto látok závisia od elektródového potenciálu, a teda aj reak né rýchlos sú funkciami tohto potenciálu. Ak použijeme predstavu **lineárnej adsorp nej izotermy**, potom môžeme nájs vzah medzi prúdovou hustotou a koncentráciami adsorbujúcich sa látok v stacionárnom stave.

V takomto prípade sa predpokladá, že elektródovej reakcie sa zú ast uje adsorbovaná (chemisorbovaná) oxidovaná forma *Ox* elektroaktívnej látky, ktorá sú asne vzniká na elektróde z naadsorboanej elektrochemicky neaktívnej látky A. Táto predstava zodpovedá reak nej schéme, ktorú môžeme znázorni sledom reakcií:



V prvom kroku sa najskôr molekula východiskovej látky A musí **adsorbova** na aktívnych centrach povrchu elektródy a **chemickou reakciou** vytvori povrchovú oxidovanú formu *Ox* elektroaktívnej látky. Pri katodickej polarizácii tento elektroaktívny medziprodukt prechádza ve mi rýchlo **elektródovou reakciou** za vzniku redukovanej formy *R* redox systému a za uvo nenia aktívneho centra.

Pod a **Langmuirovej adsorp nej izotermy** na jednotkovom povrchu elektródy je ur itý po et aktívnych centier, ktorých aktivita je rovnako ve ká a v priebehu adsorpcie sa nemení. Okrem toho predpokladáme, že adsorbovaná látka na povrchu vytvára iba monomolekulovú vrstvu. Ak sa uvažuje iba nepatrné obsadenie aktívnych centier povrchu elektródy adsorbovanými asticami, potom po et naadsorbovaných astíc možno vyjadri relatívnym pokrytím jednotkového povrchu *ox* a zvyšok  $\theta_l$  bude vo ný. Zrejme platí

$$_{ox} + \theta_l = 1 \quad (2-85)$$

Rovnica pre závislos prúdovej hustoty od reak ného nadpäťia sa odvodí ako obvykle z rovnice pre potenciál v bezprúdovom stave a ak elektródou te ie prúd (pozri kap. 2.1). Potom môžeme písť

$$\eta_r = E_{(j)} - E_r = \frac{RT}{F} \ln \frac{\theta_{ox}}{\theta_{ox,r}} \quad (2-86)$$

resp.

$$j = j_{r,C,\lim} \left\{ 1 - \exp \left[ \frac{2F}{RT} \eta_r \right] \right\} \quad (2-87)$$

Z porovnania rovníc (2-87) a (2-80) môžeme konštatova , že obe rovnice až na násobný koeficient 2 pri lene  $\frac{F}{RT}$  sú rovnaké.

Záverom možno zhrnú , že rovnica (2-87) sa môže aplikova len pre oblas platnosti lineárnej adsorpnej izotermy, t.j. pre ve mi malé pokrytie povrchu elektródy reakcii zložkou A.

alej predpokladáme ve mi rýchlu desorpciu produktu elektródovej reakcie R, inak by povrch elektródy mohol inhibova . Povrchový dej musí by pomerne pomalý, takže nedôjde k zrete nému zníženiu povrchovej koncentrácie látky A, ktorá by sa musela k elektróde dopravova difúziou.

Heterogénne reakcii nadpäťie podobne, ako to vidíme v prípade homogénneho, nie je závislé od hydrodynamických podmienok v roztoku elektrolytu. Rozdiel medzi oboma druhmi reakcii nadpäťia sa prejavuje v tom, že heterogénne nadpäťie, ktorého príborej inou je pomalá chemická reakcia priamo na povrchu elektródy, závisí od stavu tohto povrchu a aj od prítomnosti adsorbovaných látok (inhibítarov) z roztoku, ktoré môžu zna ne ovplyvovať reakciu rýchlos .

V skutočnosti elektródový proces môže prebiehať zložitejším mechanizmom, potom príslušné vzájomnosti medzi prúdovou hustotou a nadpäťím je nutné riešiť z prípadu na prípad.

## 2.5 KINETIKA VIACSTUP OVÝCH ELEKTRÓDOVÝCH REAKCIÍ

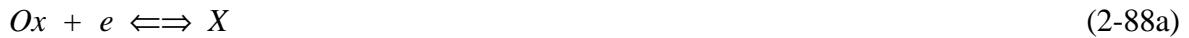
Až doteraz sme predpokladali, že **redox reakcia** prebieha kineticky ako **jednoelektrónová reakcia**, ktorá sa realizuje cez jeden aktivovaný komplex. Tam, kde elektródová reakcia je spojená s **prenosom viac ako jedného elektrónu**, prenos nábojov cez fázové rozhranie sa asto uskuto uje v nieko kých elektródových reakciách, nasledujúcich za sebou.

Z chemickej kinetiky je známe, že súasná reakcia viac ako dvoch astíc je málo pravdepodobná a celkový proces prebieha ako sled postupných jednoduchých reakcií. Ak je po et vymenených elektrónov  $z = 1$ , potom prebieha reakcia aktivovaného komplexu a jedného elektrónu, t.j. dvoch astíc. Ak je  $z = 2$ , ide o dej, pri ktorom reagujú tri astice, pri om pravdepodobnos sú asnej zrážky je malá, a preto celková reakcia bude ve mi asto prebieha cez jeden viac-menej nestály medziprodukt ako postupná reakcia.

V prípade viacstup ovej elektródovej reakcie sú vz ahy pre výslednú prúdovú hustotu zložitejšie (pozri kap. 2.2).

Objasnenie mechanizmu viacstup ovej elektródovej reakcie nie je jednoduché, pretože môže prebieha rôznymi cestami a elektródová reakcia môže by ovplyvnená predchádzajúcim reak ným krokom. Najskôr sa obmedzíme na situáciu, ke  $z = 2$ .

Kvôli jednoduchosti predpokladajme dve po sebe idúce **jednoelektrónové elektródové reakcie**, ktorých sa zú ast ujú rozpustné oxidované a redukované formy elektroaktívnej látky



kde  $X$  je medziprodukt.

V takom prípade jednotlivým krokom pripadajú výmenné prúdové hustoty  $j_a$ , resp.  $j_b$  a koeficienty prenosu náboja  $a$  a  $b$ . alej predpokladáme, že ide o také pomalé elektródové reakcie, pri ktorých sa môže zanedba vplyv prenosu hmoty.

Príkladom elektródového procesu tohto typu je redukcia tálitych iónov na ióny tálne, ktorej celková stechiometrická rovnica je:  $Tl^{3+} + 2e \rightleftharpoons Tl^+$ . Tento proces prebieha kineticky v dvoch postupných reakciách spojených s prenosom náboja pod a nasledovných schém:  $Tl^{3+} + e \rightleftharpoons Tl^{2+}$  a  $Tl^{2+} + e \rightleftharpoons Tl^+$ , pri om medziproduktom sú ióny tálnaté. Za stacionárneho stavu rýchlos tvorby tálnatých iónov v prvom stupni je rovnako ve ká ako rýchlos ich premeny na tálne ióny v druhom stupni.

Ke že každá z oboch reakcií prenosu náboja prispieva svojím dielom k hodnote výsledného prúdu, polovica prúdu, ktorý prechádza sústavou, je sprostredkovaná elektródovou reakciou (2-88a), druhá polovica elektródovou reakciou (2-88b). Potom pre prúdovú hustotu dostaneme

$$\frac{j}{2} = j_{0,a} \left\{ \frac{c_X}{c_{r,X}} \exp \left[ \frac{(1-a)F}{RT} \right] - \exp \left[ \frac{-aF}{RT} \right] \right\} \quad (2-89)$$

$$\frac{j}{2} = j_{0,b} \left\{ \exp \left[ \frac{(1-b)F}{RT} \right] - \frac{c_X}{c_{r,X}} \exp \left[ \frac{-bF}{RT} \right] \right\} \quad (2-90)$$

kde  $c_X$  je koncentrácia medziproduktu pri nadpätií a  $c_{r,X}$  je jeho koncentrácia pri nulovom nadpätií, t.j. pri rovnovážnom potenciáli  $E_r$ .

Ke že  $a$  a  $b$  sa obvykle nerovnajú, z oboch rovníc (2-89) a (2-90) vylúime podiel  $\frac{c_X}{c_{r,X}}$ , ktorý môžeme matematicky vyjadri pomocou nasledujúcich vzahov:

$$\frac{c_X}{c_{r,X}} = \frac{1}{\exp\left[\frac{(1 - \frac{a}{a})F}{RT}\right]} \left\{ \frac{j}{2j_{0,a}} + \exp\left[\frac{-\frac{a}{a}F}{RT}\right] \right\} \quad (2-91)$$

$$\frac{c_X}{c_{r,X}} = \frac{1}{\exp\left[\frac{-\frac{b}{b}F}{RT}\right]} \left\{ -\frac{j}{2j_{0,b}} + \exp\left[\frac{(1 - \frac{b}{b})F}{RT}\right] \right\} \quad (2-92)$$

Porovnaním vzahov (2-91) a (2-92) pre výslednú prúdovú hustotu dostaneme

$$j = 2 \frac{\exp\left[\frac{(2 - \frac{a}{a} - \frac{b}{b})F}{RT}\right] - \exp\left[\frac{-(\frac{a}{a} + \frac{b}{b})F}{RT}\right]}{\frac{\exp\left[\frac{-\frac{b}{b}F}{RT}\right]}{j_{0,a}} + \frac{\exp\left[\frac{(1 - \frac{a}{a})F}{RT}\right]}{j_{0,b}}} \quad (2-93)$$

Pri ve kých katodických nadpätiach vypadnú leny s anodickým nadpätiom a pre Tafelovu závislos môžeme písa :

$$j = -2j_{0,a} \exp\left[\frac{-\frac{a}{a}F}{RT}\right] \quad (2-94)$$

alebo v absolútnej hodnote

$$|j| = 2j_{0,a} \exp\left[\frac{-\frac{a}{a}F}{RT}\right] \quad (2-95)$$

ktorá upravená do tvaru

$$\ln|j| = \ln 2j_{0,a} - \frac{F}{a} \frac{1}{RT} \quad (2-96)$$

slúži na výpo et  $j_{0,a}$  a  $\alpha_a$ .

Pri grafickom riešení hodnotu koeficientu prenosu náboja udáva smernica  $\frac{F}{a} \frac{1}{RT}$  lineárnej závislosti  $\ln|j|$ . Získanú priamkovú závislos môžeme pohodlne extrapolova pre  $= 0$  a stanovi hodnotu výmennej prúdovej hustoty  $j_{0,a}$ .

Pri ve kých anodických nadpätiach platí nasledujúci vzah

$$j = 2 j_{0,b} \exp \left[ \frac{(1 - b)F}{RT} \right] \quad (2-97)$$

Na urenie hodnôt koeficientu prenosu náboja a výmennej prúdovej hustoty je opäť výhodne použiť grafickú metódu, tzv. logaritmickú analýzu prúdu

$$\ln j = \ln 2 j_{0,b} + (1 - b) \frac{F}{RT} \quad (2-98)$$

z ktorej možno extrapoláciou pre nadpäťie  $= 0$  vypočítať výmennú prúdovú hustotu  $j_{0,b}$ . Hodnota parametru  $b$  je experimentálne prístupná zo smernice tzv. Tafelovej závislosti  $\ln j = f(\beta)$ .

V prípade, ak je elektródová reakcia (2-88a) veľmi rýchla, t.j. keď výmenná prúdová hustota  $j_{0,a} \rightarrow \infty$ , potom pre katodické nadpäťia platia nasledujúce vzáhy:

$$|j| = 2 j_{0,b} \exp \left[ \frac{-(1 + b)F}{RT} \right] \quad (2-99)$$

$$\ln |j| = \ln 2 j_{0,b} - (1 + b) \frac{F}{RT} \quad (2-100)$$

a pre anodické nadpäťia platia rovnice (2-97) a (2-98).

V prípade, ak je elektródová reakcia (2-88b) veľmi rýchla, t.j. keď výmenná prúdová hustota  $j_{0,b} \rightarrow \infty$ , potom pre katodické nadpäťia platia rovnice (2-95) a (2-96) a pre anodické nadpäťia tieto:

$$j = 2 j_{0,a} \exp \left[ \frac{(2 - a)F}{RT} \right] \quad (2-101)$$

$$\ln j = \ln 2 j_{0,a} + (2 - a) \frac{F}{RT} \quad (2-102)$$

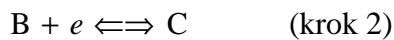
Tak isto sa môže vyskytnúť prípad, že v priebehu elektródového procesu musí **viacnásobne vzniknúť ten istý aktivovaný komplex**, a to -krát, skôr než dôjde k vzniku produktu pri celkovom prenose  $z$  elektrónov.

Ak sa v priebehu uvažovaného elektródového procesu vymení nie iba **jeden elektrón**, ale  $z$  **elektrónov**, možno predpokladať, že celkový proces pozostáva zo sledu postupných elektródových reakcií, pretože sú asynchrónny prenos dvoch alebo troch elektrónov cez fázové rozhranie je energeticky nevýhodný. Elektródová reakcia je asynchronná s chemickými reakciami, ktorých sa zúčastňuje reaktant alebo produkt. Treba počítať aj s transportnými procesmi a pod., ak sú také pomalé, že majú vplyv na kinetiku elektródového procesu.

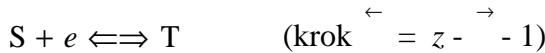
Ak budeme uvažovať iba reakcie kroky spojené s prenosom náboja, pričom v každom kroku sa prenese len jeden elektrón, potom celkový počet elektrónov je

$$z = \overset{\rightarrow}{+} \overset{\leftarrow}{+} 1 \quad (2-103)$$

kde  $\overset{\rightarrow}{+}$  a  $\overset{\leftarrow}{+}$  udávajú nielen počet elektrónov v rýchlych elektródových reakciách, ale zároveň aj počet reakcií krokov, ktoré predchádzajú najpomalší krok (rds), alebo nasledujú po nich. Elektródový proces napíšeme pre jednotlivé kroky nasledovne:



at .



at .



**Butlerova - Volmerova rovnica pre viacstupňový elektródový proces** bude mať tvar:

$$j = j_0 \left[ \exp \frac{\left( z - \xrightarrow{\rightarrow} - \right) F}{RT} - \exp \frac{-\left( \xrightarrow{\rightarrow} + \right) F}{RT} \right] \quad (2-105)$$

Pre lineárnu approximáciu tejto rovnice môžeme písať

$$j = j_0 \frac{zF}{RT} \quad (2-106)$$

Vz. (2-105) a (2-106) platia pre prípad, ak v rds dochádza k prenosu elektrónu, priom v niektorých predchádzajúcich alebo nasledujúcich krokoch táto výmena nenastáva, a tiež pre prípad, ak sa elektrón neprenáša v reaknom kroku limitujúcom celkovú rýchlosť procesu, ale v predchádzajúcich a nasledujúcich krokoch. Ak rds nie je spojený s prenosom elektrónu, počet elektrónov vymenených v nasledujúcich krokoch je  $(z - \xrightarrow{\rightarrow})$ . Butlerova - Volmerova rovnica má potom tvar:

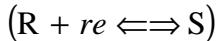
$$j = j_0 \left[ \exp \frac{\left( z - \xrightarrow{\rightarrow} \right) F}{RT} - \exp \frac{-\xrightarrow{\rightarrow} F}{RT} \right] \quad (2-107)$$

Jej lineárna approximácia má tvar totožný s rovnicou (2-106).

Je výhodné túto rovnicu prepísať pomocou použitia faktora  $r$ , ktorého hodnota je rovná jednej, ak je rds spojený s prenosom elektrónu. Ak sa faktor  $r$  rovná nule, najpomalší stupeň nie je spojený s výmenou elektrónu. Úprava rov. (2-107) vedie k nasledujúcemu vzoru:

$$j = j_0 \left[ \exp \frac{\left( z - \frac{\rightarrow}{-} - r \right) F}{RT} - \exp \frac{-\left( \frac{\rightarrow}{-} + r \right) F}{RT} \right] \quad (2-108)$$

V prípade, že sa najpomalší reakčný krok (2-104) z hľadiska stechiometrie mnohokrát opakuje, zavádzajúca sa tzv. **stichiometrické íslo**. Pri takom elektródovom procese, ktorého rýchlosť je určená len rýchlosťou jedného kroku, je po tom opakovanie tohto riadiaceho stupňa, ktorý je potrebný na to, aby celkový elektrochemický proces mohol raz prebehnúť, iž:



Ak je rds spojený s prenosom elektrónu, celkový potenciál elektrónov je potom daný vzhľadom

$$z = \frac{\rightarrow}{+} + \frac{\leftarrow}{-} + r \quad (2-109)$$

V tomto prípade Butlerova - Volmerova rovnica má tvar

$$j = j_0 \left[ \exp \left( \frac{z - \frac{\rightarrow}{-} - r}{RT} \right) \frac{F}{RT} - \exp \left( \frac{-\frac{\rightarrow}{-} - r}{RT} \right) \frac{F}{RT} \right] \quad (2-110)$$

a ak rds nie je spojený s výmenou elektrónu, potom rovnica nadobúda tvar

$$j = j_0 \left[ \exp \left( \frac{z - \frac{\rightarrow}{-}}{RT} \right) \frac{F}{RT} - \exp \left( \frac{-\frac{\rightarrow}{-}}{RT} \right) \frac{F}{RT} \right] \quad (2-111)$$

Je výhodné alej zaviesť substitúciu:

$$\frac{z - \frac{\rightarrow}{-}}{RT} - r = \frac{\leftarrow}{-} \quad \text{resp.} \quad \frac{z - \frac{\rightarrow}{-}}{RT} = \frac{\leftarrow}{-} \quad (2-112)$$

a

$$\frac{\rightarrow}{-} - r = \frac{\rightarrow}{-} \quad \text{resp.} \quad \frac{\rightarrow}{-} = \frac{\rightarrow}{-} \quad (2-113)$$

ím sa tvar Butlerovej - Volmerovej rovnice zjednoduší:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{\leftarrow}{-} \frac{F}{RT} \right] - \exp \left[ \frac{-\frac{\rightarrow}{-} F}{RT} \right] \right\} \quad (2-114)$$

Vzhľadom (2-114) sa často uvádzajú ako **najobvyklejší tvar** Butlerovej - Volmerovej rovnice; platí pre viacstupňový elektródový proces, ktorého rds môže, ale nemusí byť spojený s prenosom elektrónu. To isté platí pre predchádzajúce a nasledujúce kroky; rds sa môže zopakovať -krát v celkovom priebehu procesu.

Výmenná prúdová hustota elektródového procesu je  $z$ -násobkom výmennej prúdovej hustoty najpomalšieho, rýchlos ur ujúceho kroku. Ke že astica zú ast ujúca sa rds vzniká elektrochemickými reakciami z pôvodnej východiskovej astice, závisí jej koncentrácia od potenciálu. Za predpokladu, že sú všetky kroky okrem rds rýchle, platí pre koncentráciu medziproduktu R reagujúceho v rds:

$$c_R = \left[ \prod_{i=1}^z K_i \right] c_A \exp \left[ -\frac{\vec{F} \phi}{RT} \right] \quad (2-115)$$

Prvý len na pravej strane rovnice (2-115) predstavuje sú in rovnovážnych konštánt astíc zú ast ujúcich sa prvého až  $\rightarrow$  elementárneho reak ného stup a a  $c_A$  je koncentrácia východiskovej astice.

Pri vysokých záporných alebo kladných hodnotách nadpäťia sa rovnica (2-114) zjednoduší na tvar:

$$= \frac{RT}{\vec{F}} \ln j_0 - \frac{RT}{\vec{F}} \ln j \quad \text{resp.} \quad = - \frac{RT}{\leftarrow F} \ln j_0 + \frac{RT}{\leftarrow F} \ln j \quad (2-116)$$

Koeficienty  $\rightarrow$  a  $\leftarrow$  v rovniciach sú ur ené vz ahmi (2-112) a (2-113), t.j. rovnice sú odvodené za predpokladu, že rds môže, ale nemusí by spojený s prenosom elektrónu.

Parametre elektródového procesu sa potom môžu ur i grafickým spracovaním experimentálnych údajov pomocou lineárnej approximácie alebo Tafelovej rovnice, ako aj pomocou Allenovej a Hicklingovej transformácie.

## 2.6 KRYŠTALIZA NÉ A NUKLEA NÉ NADPÄTIE

### 2.6.1 Kryštaliza né nadpätie

Pri štúdiu problematiky elektrolytického vylu ovania alebo rozpúšania kovu sa stretávame nielen s problémami elektródovej kinetiky, ale ešte navyše s otázkami súvisiacimi s prechodom reagujúcej zložky z roztoku elektrolytu na tuhú fázu a so situáciou na povrchu tuhej fázy. Tento špecifický dej prebiehajúci na povrchu tuhej fázy sa nazýva **elektrokryštalizácia**.

Možno konštatovať, že katodické vylu ovanie kovov alebo ich anodické rozpúšania býva sprevádzané **kryštaliza ným nadpäťom**. Jeho príčinou sú kinetické zábrany spojené s výstavbou (alebo rozpúšaním) tuhej kryštalickej fázy. Pracovná elektróda z tuhého kovu totiž predstavuje kryštalický materiál. Kryštálové plochy, ktorými je obmedzená, nie sú však ideálne roviny.

Štúdium kryštaliza ného nadpäťa je pre jeho zložitosť značne náročné ným problémom. Komplexnosť problému zistenia kryštaliza ného nadpäťa je daná siedom následných krovok, ktorými musí prejsť kation kovu, skôr než ako atóm sa zabuduje do kovovej mriežky. Stacionárne metódy zistenia závislosti  $j$  – sú málo užitočné jednak pre premenlivosť ľahkého elektródovej plochy v priebehu experimentu, a jednak pre nemožnosť rozdelenia zisteného celkového nadpäťa na jeho zložky s cieľom identifikovať iba kryštaliza né nadpäťie. V tomto smere viac informácií poskytujú moderné nestacionárne metódy a technika polarizácie elektródy striedavým prúdom, pri ktorých je kovová elektróda vystavená ľahkému prúdu len na veľmi krátku dobu, ižé sa jej aktívny povrch takmer nemení. Aj napriek tomu sú však znalosti o podstate tohto problému ešte stále neucelené.

Štúdium elektrolytického vylu ovania a rozpúšania kovov je výhodné rozdeliť na dve asti:

**Prvá asta** je venovaná **elektrolytickej kinetike** krovok, z ktorých sa skladá celkový elektródový proces. Skúmaním významu medzi prúdovou hustotou a elektródovým potenciálom sa identifikuje ten krok, ktorého rýchlosť určuje kinetiku výsledného procesu. Ide o zložitý mechanizmus, ktorý vytvára celkový obraz o pohybe kovového iónu z objemu roztoku elektrolytu na povrch elektródy<sup>6</sup>. Pre získanie významu medzi prúdovou hustotou a nadpäťom sa môže vychádzať aj z rovníc, ktoré sme odvodili pre limitovanie elektródového procesu rýchlosťou alebo elektródovej reakcii na kationovej elektróde 1. druhu (pozri kap. 2.2).

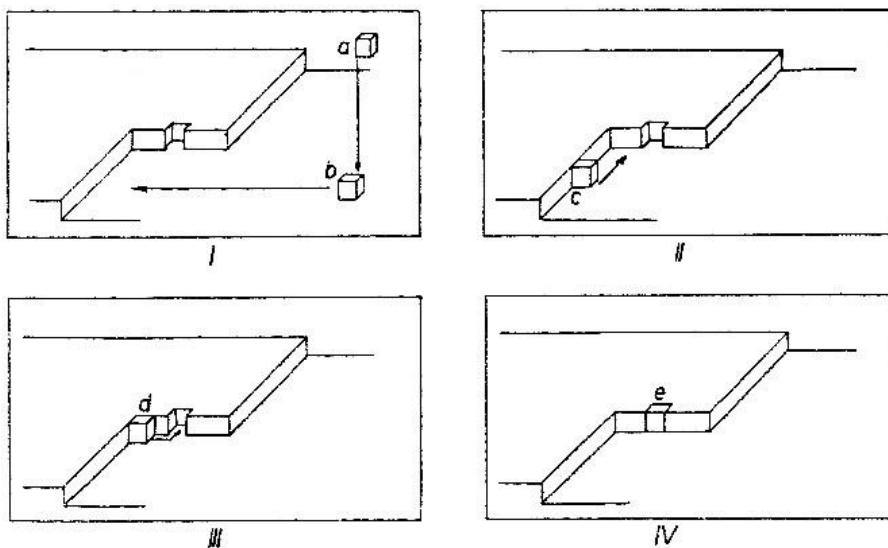
**Druhá asta** rozoberá **teóriu rastu kryštálu**. Všíma si celkový proces navzájom pospájaných individuálnych krovok pri výstavbe starých alebo raste nových kryštálov. Sem sa zaraďuje aj štúdium energetických, atómových a štruktúrnych faktorov, keďže jeho výsledky určujú budúce vlastnosti príslušnej tuhej fázy.

Prvé pokusy o výklad vzniku kryštaliza ného nadpäťa sú spojené s prácamu Kossela, Stranského a Volmera. Snažili sa vysvetliť kinetiku rastu ideálneho, dokonale symetrického kovového kryštálu (bez defektov) pri kondenzácii z jeho nasýtenej pary.

Podľa tejto teórie sa atóm kovu (obr. 2.12) pri prechode z polohy  $a$  v plynnej fáze najsúpraví zachytiť na ubovo nom mieste  $b$  povrchu vonkajšej roviny kryštálu. V tomto mieste sa nevedí len do mriežky, ale pohybuje sa (má iastro ne translačnú energiu) po rovine kryštálu z miesta  $b$  až ku hrane kryštálového stupienka (schodu)  $c$ , ktorý vznikol uložením predchádzajúcich atómov. Odtiaľ putuje do rohu zalomenia  $d$  a ďalej do zárezu  $e$  (ak je vytvorený). Tu sa až usadí a pevne naviaže

<sup>6</sup> Poznámka: Naj ľahšie je elektróda kov ponorená do elektrolytu.

do mriežky kovu. Presun atómu z miesta *c* do zárezu *e* nevyžaduje už alšiu aktiva nú energiu. Tento postup sa opakuje ve akrát, ím kryštál rastie.



Obr. 2.12

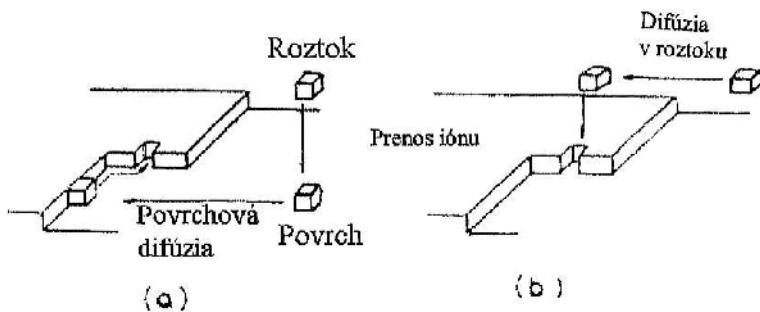
Schematické znázornenie vzniku ideálneho kryštálu.

Prí inou toho, že atóm sa do kryštálovej mriežky v le uje len na ur itých miestach, tzv. miestach rastu kryštálu (t.j. zárezy, rohy alebo hrany stupienkov a iné povrchové defekty), je skuto nos , že sa pri inkorporácii v týchto miestach uvo uje vä šia energia ako na ktoromko vek inom mieste rovinnej plochy medzi kryštálovými stupienkami. Najmenšiu energiu má atóm kovu uložený vo vnútri kryštálu, relatívne najvä šiu atóm, ktorý leží na kryštálovej ploche bez dotyku.

Z doteraz uvedeného vyplýva, že atóm, ktorý je v styku s viacerými atómami, je v stabilnejšej mriežkovej polohe, pretože interakcie dosadajúceho atómu kovu s týmito už za lenenými atómami oproti s jediným atómom môžu by dostaťne silné na jeho zachytenie. Takéto umiestnenie atómu sa ozna uje ako polokryštálová poloha; v nej prebieha vlastný rast kryštálu. Proces rastu takto pokra uje alej, až sa vytvorí súvislá vrstva a vymiznú všetky energeticky výhodné miesta pre rast kryštálu. V tomto stave sú defekty kryštálovej mriežky na jej povrchu odstránené a rast sa zastaví. Ak má kryštalizácia alej pokra ova , na povrchu ideálneho kryštálu musia vzniknú nové kryštaliza né centrá – zárodky, skladajúce sa z vä šieho množstva atómov. Aby tieto zárodky boli schopné alieho rastu, musia ma minimálnu, tzv. kritickú ve kos . Tento reak ný krok, ktorý prebieha sú asne s rastom kryštálu, je **nukleácia**.

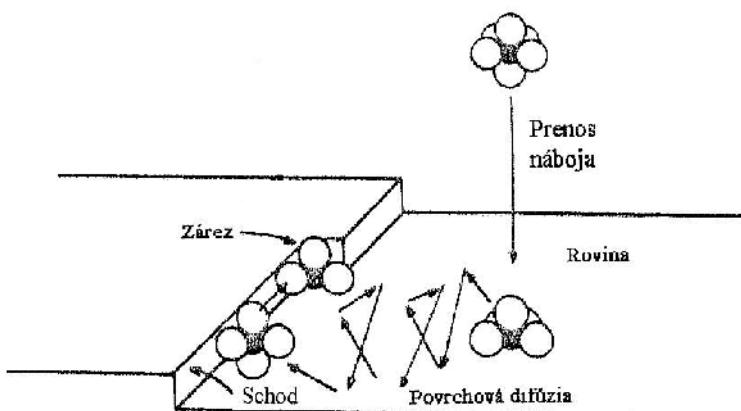
Na základe tejto klasickej teórie rastu kryštálu existujú pokusy vysvetli práky iny vzniku nadpäťia pri katodickom vylu ovaní alebo rozpúš aní kovu dvoma alternatívnymi mechanizmami (obr. 2.13).

**Prvý model mechanizmu** predpokladá prenos hydratovaného (solvatovaného) kovového iónu cez fázové rozhranie kov/elektrolyt na povrch elektródy a nasledujúcu povrchovú difúziu k miestam rastu kryštálu (obr. 2.13a). Pri rozoberaní tohto mechanizmu v literatúre nie je jednotný názor na to, v akej forme hydratovaný (solvatovaný) kovový ión po transporte z vnútra elektrolytu k rovine maximálneho priblíženia (k vonkajšej Helmholtzovej rovine) preniká na povrch elektródy.



Obr. 2.13  
Modely reakného mechanizmu elektrolytického vylúčenia kovu.

Niekterí autori sa prikláajú k existencii **ad-atómu** s plnou neutralizáciou náboja, iní po ítajú s **ad-iónom**, ktorý má zvyškový náboj. Tieto dve astice, ktoré zodpovedajú menej stabilnému stavu atómu adsorbovanému na kryštálovej ploche elektródy pred v lenením sa do mriežky, sa líšia len v tom, že aktívna energia pre elektródovú reakciu. V zásade sa však zhodujú v alších krokoch (pozri kap. 2.1), a to s povrchovou difúziou ad-iónu (ad-atómu) po rovine elektródy k miestam rastu tuhej fázy (obr. 2.14) charakterizovanou postupnou stratou hydrata ného (solvata ného) obalu (obr. 2.15) a sprevádzanou úplnou neutralizáciou náboja a so zaradením sa ad-iónu (ad-atómu) do kryštálovej mriežky elektródy. Pri štúdiu mechanizmu tohto modelu sa zvyčajne predpokladá, že rýchlosť určujúcim stupňom môže byť tak rýchlosť pomalej **povrchovej difúzie**, ako aj rýchlosť **elektródovej reakcie**. Proces v lenenia sa ad-iónu (ad-atómu) do kryštálovej mriežky elektródy sa považuje za veľmi rýchly.

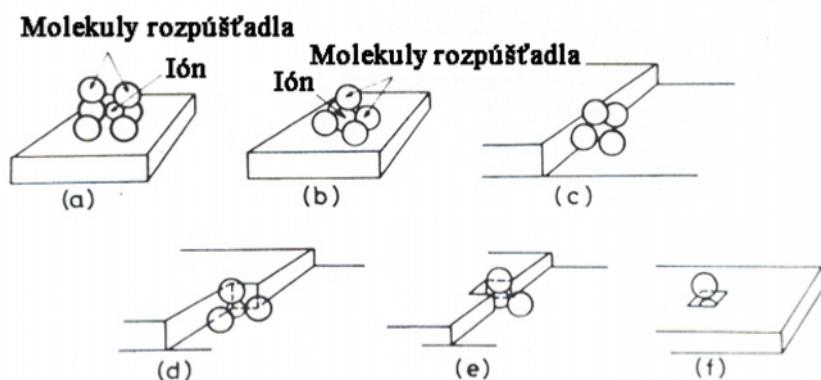


Obr. 2.14  
Znázornenie cesty hydratovaného (solvatovaného) kovového iónu po prenose cez fázové rozhranie na povrch elektródy k miestam rastu kryštálu.

Podľa druhého mechanizmu (obr. 2.13b) hydratovaný (solvatovaný) kovový kation, ktorý je v tesnej blízkosti katodicky polarizovanej elektródy, prejde najskôr nehybnou vrstvou a difúznou a sú elektrickou dvojvrstvou. Za istože dehydratácia (desolvatácia) prekročí hranicu vonkajšej Helmholtzovej roviny, alej sa pohybuje v tejto sústave elektrickej dvojvrstvy v smere rovnobežnom s povrchom kovovej elektródy až sa dostane k polokryštálovej polohe. Tu až dojde k reakcii prenosa náboja, pri ktorej kovový ión prechádza vnútornou a sú elektrickou dvojvrstvou za sústavu dehydratácie (desolvatácie) a neutralizácie. Takto vzniknutý atóm

kova sa potom bezprostredne za lení do kryštálovej mriežky elektródy. Elektródová reakcia a za lenenie atómu do mriežky pod a uvedenej predstavy nie sú kineticky brzdené. Nadpäťie je však spôsobené tým, že elektródová reakcia je lokalizovaná len na vybraných miestach rastu kovových kryštálov, t.j. obvykle sa predpokladá, že **difúzia** v roztoku je rýchlos ur ujúcim stup om. Tento **difúzny transport** nahradzuje pomalú **povrchovú difúziu** v prípade prvého mechanizmu elektrolytického vylu ovania kovu.

Na základe energetických výpo tov sa ukázalo, že pravdepodobnejší je prvý model mechanizmu, druhý sa považuje za špeciálny prípad, ke sa kovový ión dostane náhodou presne oproti miestu, na ktorom sa po vylú ení pevne naviaže do kryštálovej mriežky elektródy. Zistilo sa, že priamy prenos náboja na miesta povrchových defektov si vyžaduje vysoké aktiva né energie. Podobne aj sú asný prenos dvoch nábojov je málo pravdepodobný, preto pri viacmocných kovových iónoch predpokladáme postupné uskuto nenie elektródových reakcií (pozri kap. 2.5).



Obr. 2.15

Postupná strata hydrata ného (solvata ného) obalu kovového iónu na rôznych miestach kryštálového povrchu.

V prípade, ak proces elektrolytického vylu ovania alebo rozpúš ania kovu vyžaduje **vysoké hodnoty nadpäťia**, potom **reakcia prenosu náboja** má tendenciu sta sa limitujúcim stup om ur ujúcim celkovú rýchlos a pre závislos medzi prúdovou hustotou a nadpäťím môžeme použi Butlerovu - Volmerovu rovniciu (2-23), teda:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1 - ) zF}{RT} \right] - \exp \left[ - \frac{zF}{RT} \right] \right\}$$

Ak vychádzame z predpokladu, že pri **nízkych hodnotách nadpäťia** je riadiacim stup om obvykle **povrchová difúzia** ad-iónov (ad-atómov), potom pre závislos prúdovej hustoty od nadpäťia môžeme použi vz ah

$$j = zF k_{ad} c_{ad,r} \left\{ 1 - \exp \left[ \frac{zF}{RT} \right] \right\} \quad (2-117)$$

kde  $k_{ad}$  je heterogénna rýchlosná konštanta súvisiaca s pohybom ad-iónov (ad-atómov) po povrchu elektródy a  $c_{ad,r}$  je rovnovážna koncentrácia ad-iónov (ad-atómov). Táto závislos platí za predpokladu, že stupe pokrytie povrchu elektródy ad-iónami (ad-atómami) je malý.

## 2.6.2 Nuklea né nadpätie

Ako sme už uviedli v kapitole 2.6.1, tvorba novej vrstvy na ideálnej ploche za ína nukleáciou, ktorá je náhodná, o sa týka asu a miesta vzniku a závisí od potenciálu elektródy. Vo vä šine prípadov nie sú experimentálne podmienky tak ideálne, aby sme mohli pozorova vznik a rast jediného kryštaliza ného centra. Bu je na za iatku experimentu viac aktívnych centier, ktoré naraz za ínajú rás a alšie už nevznikajú (tzv. okamžitá nukleácia), alebo po as rastu zárodkov priebežne vznikajú alšie centrá (progresívna nukleacia)<sup>7</sup>.

Ak sa kryštalizácia realizuje na kryštálovej rovine z rovnakého kovu, potom ako pravdepodobná prí ina vzniku **nuklea ného nadpätie** je nízka rýchlos vzniku stabilných **dvojrozmerných zárodkov** na tomto povrchu. Ak ide o elektrolytické vylu ovanie kovu na elektróde z iného materiálu, rýchlos ur ujúcim stup om je vznik **trojrozmerných zárodkov**. Podmienkou vytvorenia týchto kryštaliza ných zárodkov je polarizácia elektródy. Ím je nadpätie na katóde vä šie, tým menšia je ve kos kritických zárodkov, a tým vä šia je frekvencia ich vzniku. V dôsledku toho pozorujeme s rastúcou polarizáciou katódy rast kryštaliza nej rýchlosi, a tým aj hodnoty prúdovej hustoty na elektróde.

Pre závislos prúdovej hustoty od nadpätie, ak je rds vznik dvojdimenzionálnych zárodkov, Erdey-Grúz a Volmer<sup>8</sup> odvodili nasledujúci vz ah

$$\ln j = \ln k_1 - \frac{k_2}{z} \frac{1}{2} \quad (2-118)$$

kde  $k_1$  a  $k_2$  sú konštanty a  $z$  je nábojové ílo kovového iónu. Táto závislos bola experimentálne verifikovaná pri elektrolytickom vylu ovaní Ag na monokryštálovej ploche.

V prípade, ak je vznik trojdimenzionálnych zárodkov najpomalším stup om, ktorý ur uje rýchlos katodického vylu ovania kovu na pracovnej elektróde z iného materiálu, platí medzi prúdovou hustotou a nadpätím pod a Erdey-Grúza a Volmera vz ah

$$\ln j = \ln k_4 - \frac{k_5}{z^2} \frac{1}{2} \quad (2-119)$$

kde  $k_4$  a  $k_5$  sú konštanty.

Tento vz ah súhlasí s experimentálne nameranými údajmi, ktoré získal Erdey-Grúz pri vylu ovaní ortuti na uhlíkovej elektróde a Kaišev pri elektrolytickom vylu ovaní olova, striebra a ortuti na platine.

Teoretickým aspektom elektrolytického vylu ovania kovov z h adiska rastu kryštálu sa zaoberali Burton, Cabrerra a Frank. Dospeli k záveru, že dôležitou podmienkou nepretržitého rastu kryštálov nie je vznik kryštaliza ných zárodkov, ale aby sa povrchový defekt šíril spolu s rastom kryštálu. V reálnom kryštáli sú mriežkové poruchy – dislokácie, z ktorých pre trvalý rast kryštálu má význam **skrutková dislokácia**. Tento typ dislokácie je energeticky najvhodnejším miestom pre vylu ovanie novej kovovej vrstvy. Navyše, na povrchu novovznikutej vrstvy sa opä objaví replika tejto dislokácie.

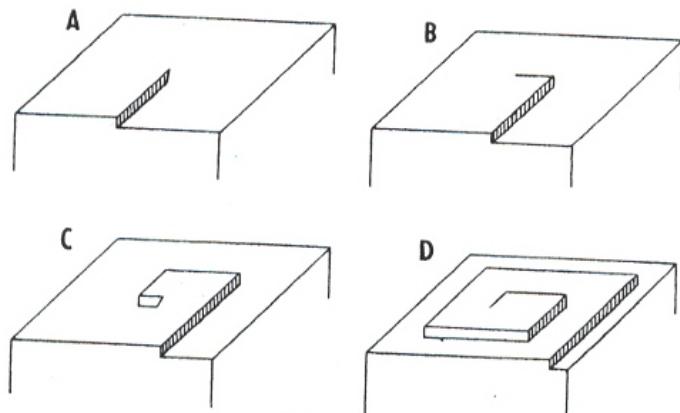
Je to klinový schod, ktorého výška má rozmer atómu. Tento povrchový defekt nepretína celú kryštálovú rovinu, ale kon í niekde uprostred (obr. 2.16). Pri raste kryštálu sa k tomuto stupienku prira ujú nové atómy, ím sa automaticky vytvárajú alšie stupienky pooto ené o pravý uhol

<sup>7</sup> Pozri napr. W. Obretenov et al., J. Electroanal. Chem. 159, 257 (1983)

<sup>8</sup> Pozri napr. T. Erdey-Grúz, M. Volmer, Z. Phys. Chem. A. 157, 165 (1931)

oproti pôvodnému, vzniká **špirálový útvar**. Pri ukladaní ďalších atómov sa schod otáča okolo **skrutkovej osi** a nemôže zaniknúť. Tento mechanizmus dovoľuje vysvetliť ustanovený rast kryštálu bez toho, aby sa predpokladal vznik zárodkov na ideálne rovných kryštálových plochách (obr. 2.17).

Mechanizmus skrutkovej dislokácie pri raste reálnych kryštálov uvažujú pri interpretácii dejov prebiehajúcich pri elektrolytickej kryštalizácii vo svojich prácach Gerischer, Lorenz, Vermilyea, Bockris, Fleischmann a Thirsk<sup>9</sup>.



Obr. 2.16  
Schematické znázornenie špirálového rastu kryštálu.



Obr. 2.17  
Špirálový rast vrstiev medeného kryštálu vylúčeného elektrolyticky pri pohade zhora.  
(pod a H. Seiter, H. Fischer and L. Albert, Electrochim. Acta 2, 97, 1960)

---

<sup>9</sup> Pozri napr. M. Fleischmann and H.R. Thirsk: Metal Deposition and Electrocristallization, in: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 3, str. 123, J. Wiley and Sons, New York 1963

## 2.7 ELEKTROLYTICKÉ VYLU OVANIE DVOJZLOŽKOVÝCH ZLIATIN

Mnoho kovov sa používa skôr vo forme svojich zliatin ako v istom stave. Vhodnou kombináciou kovových zložiek a podmienok ich spracovania možno pripravi materiály s vynikajúcimi až výnimou nými vlastnos ami. Výroba zliatin takto prináša rad praktických výhod, ke že nové vlastnosti sa jednak v porovnaní s vlastnos ami samotných kovov môžu meni v zna ne širšom rozsahu, a jednak sú viac atraktívnejšie. Dvojzložkové alebo viaczložkové kovové povlaky ponúkajú mnohé výhodné vlastnosti pre technickú aplikáciu.

Zliatiny môžu by pripravené rôznymi metódami. Jednou z nich je **elektrolytické vylu ovanie**. Za vhodných podmienok sa môže viackomponentný povlak elektrolyticky vylú i na katóde, pri om jeho štruktúra a vlastnosti sú obvykle porovnate né s vlastnos ami „podobnej“ zliatiny vytvorenej napríklad termickou cestou.

V sú asnosti sa podarilo v laboratórnych podmienkach galvanickým pokovovaním získa ve ký po et rôznych zliatinových povlakov, ktoré majú napríklad lepšie fyzikálne vlastnosti, magnetické vlastnosti, lepšiu protikoróznu odolnos . Za ur itých podmienok môžu ma jednotnú (homogénnu) štruktúru a asto kovolesklý vzh ad. Pre svoju špeciálnu povrchovú štruktúru majú vysokú odolnos proti strate lesku, schopnos tepelnej odolnosti, schopnos nahradzova drahé kovy a pod. Zliatinové depozity sú zvláš výhodné pre dekoratívne ciele.

Aj ke sa výskumu elektrolytického vylu ovania zliatin (zvláš technicky dôležitým) venuje mimoriadne ve a úsilia, realizácia získaných poznatkov v praxi je váhavejšia. Je potrebné zdôrazni , že hlavnou prí inou je ten fakt, že sám proces je podstatne náro nejší, ažšie kontrolovate ný ako porovnate ný proces elektrolytického vylu ovania istých kovov. Je treba ma na pamäti, že sa majú nielen sú asne elektrolyticky vylú i dva kovy (alebo aj viac), ale zárove ich zastúpenie v zliatinovom depozite má by udržiavané na primeranej hodnote. Zistilo sa, že na tvorbu a zloženie povrchovej vrstvy zliatiny má vplyv nielen zloženie pracovného elektrolytu, ale aj opera né parametre elektrolýzy. Po et kombinácií vhodných kovov, napríklad pre dvojzložkové zliatiny, je ve mi ve ký a podobne ve a je aj možných pracovných elektrolytov.

Pri štúdiu získavania dvojzložkových zliatin galvanickou cestou musíme ma na zreteli významné obmedzenie, vychádzajúce zo skuto nosti, že sa jednak prednostne elektrolyticky vylu uje uš achtilejší kov s pozitívnejšou hodnotou vylu ovacieho potenciálu, a jednak skuto nos , že elektróda v danom ase môže ma iba jednu hodnotu potenciálu. Z uvedeného vyplýva, že podmienkou pre sú asné vylú enie dvoch kovov je, aby sa hodnota vylu ovacieho potenciálu menej uš achtilého kovu dosiahla bez použitia nadmerne vysokej prúdovej hustoty, t.j. aby vylu ovacie potenciály oboch kovov boli takmer identické.

Preto podmienky pre elektrolýzu treba voli tak, aby sa vylu ovanie kovu s pozitívnejším potenciálom mohlo uskuto ni pri negatívnejších hodnotách potenciálu oproti vylu ovaniu samotného kovu. Naopak, elektrolytické vylu ovanie menej uš achtilého kovu do zliatinového depozitu by sa malo uskuto ni pri pozitívnejších katodických potenciáloch, ako ke sa vylu uje sám.

V tejto súvislosti musíme zdôrazni , že pozícia štandardných potenciálov pod a **elektrochemického radu napäťia kovov** pre možnos sú asného elektrolytického vylu ovania dvoch rozdielnych kovových iónov nemusí by kone ná. Nemožno zanedba ani jav **elektródovej polarizácie**. Ak pracovnou elektródou te ie prúd, potom elektródový potenciál vylu ovania je závislý od procesu polarizácie, t.j. od hodnoty nadpäťia (pozri kap. 2.1). V tom prípade má

elektróda potenciál, ktorého hodnota je odlišná od hodnoty rovnovážneho potenciálu, potenciály vylu ovania sú obvykle negatívnejšie.

Z tabuľky štandardných elektródových potenciálov alej vyplýva, že kovy, ktoré sú umiestnené blízko seba, sa môžu sú asne elektrolyticky vylú i ahšie ako kovy vzdialenejšie. Príklady takýchto dvojíc sú olovo - cín, me - bizmut, nikel - kobalt a nikel - železo (pozri Tab. 2.1); každý pár má hodnotu rozdielu  $\Delta E^{\circ} < 100$  mV. Existujú aj výnimky z tohto pravidla, napr. elektrolyticky môže by vylú ený zinok spolu s niklom aj napriek hodnote  $\Delta E^{\circ} = 500$  mV.

Tabuľka 2.1 Štandardné elektródové potenciály niektorých elektród 1. druhu

Elektródová sústava	$E^{\circ}$ / V vs. SHE
$Zn^{2+}/Zn$	- 0,7628
$Cr^{3+}/Cr$	- 0,744
$Fe^{2+}/Fe$	- 0,4402
$Cd^{2+}/Cd$	- 0,4029
$Co^{2+}/Co$	- 0,277
$Ni^{2+}/Ni$	- 0,250
$Sn^{2+}/Sn$	- 0,136
$Pb^{2+}/Pb$	- 0,126
$Bi^{3+}/Bi$	+ 0,20
$Cu^{2+}/Cu$	+ 0,345

Ak sú štandardné elektródové potenciály dvoch uvažovaných kovov blízke a tieto kovy môžu by vylú ené z toho istého typu pracovného elektrolytu, máme jednoduchší prípad elektrolytického získania zliatiny, napríklad kobalt - nikel, cín - olovo. Štandardné potenciály pre Ni a Co sú vzdialené o 27 mV, pre Pb a Sn o 10 mV. Ušachtilejšie kovy z týchto dvojíc sú nikel a olovo, ale v oboch prípadoch sú štandardné potenciály dvojíc ve mi blízke, takže sú asne vylú ovanie z roztokov ich jednoduchých solí prebieha akko.

Treba však poznamena, že je ve mi málo takýchto prípadov, kde kovy dostato ne blízko seba v rade elektrochemických potenciálov môžu poskytova svoje zliatiny elektrolytickým vylú ovaním z jednoduchých roztokov svojich solí. Naopak, pri vylú ovaní mnohých zliatin je nevyhnutné prispôsobi nejakým spôsobom ich vylú ovacie potenciály, viac alebo menej ich dosta na rovnakú hodnotu.

Pri elektrolytickej vylú ovaní kovu (pozri kap. 2.2 a kap. 2.6) sa potenciál elektródy  $E_{(j)}$  zmení na  $E_{vyl}$ . Platí Nernstova rovnica upravená vzhľadom na polarizáciu:

$$E_{vyl} - E_r \equiv E_{(j)} - E^{\circ} = \frac{RT}{zF} \ln c_{ox} + \eta \quad (2-120)$$

kde  $E^{\circ}$  je štandardný a  $E_r$  rovnovážny elektródový potenciál. Prvý len na pravej strane rovnice (2-120) uvažuje s koncentráciou kovových iónov v pracovnom rozteku a druhý udáva nadpätie, teda nerovnovážne faktory – stupe polarizácie.

### 2.7.1 Priblíženie vylú ovacích potenciálov

Ak sa má elektrolyticky vylú i dvojzložková zliatina, potom by mali simultánne prebieha dva katodické elektródové procesy porovnate nou rýchlos ou. Pre elektrolytické vylú ovanie dvoch rozdielnych kovov, z ktorých jeden je uš achtilejší  $M_1$  (pozitívnejší šandardný potenciál) a druhý menej uš achtilý  $M_2$  (negatívnejší šandardný potenciál) platí:

$$E_{vyl,1} = E_{r,1} + \eta_1 \quad \text{a} \quad E_{vyl,2} = E_{r,2} + \eta_2 \quad (2-121)$$

kde  $E_{r,1}$  a  $E_{r,2}$  sú rovnovážne potenciály a  $\eta_1$  a  $\eta_2$  sú nadpäťia elektrolytického vylú ovania týchto kovov.

Priblíženie vylú ovacích potenciálov môžeme pod a vz ahu (2-121) dosiahnu bu zmenou rovnovážnych potenciálov, alebo zmenou nadpäťia vylú ovania jednotlivých kovov.

Prvý spôsob priblíženia hodnôt rovnovážnych potenciálov, a tak nepriamo aj vylú ovacích potenciálov oboch kovov, je **zníženie koncentrácie** iónov uš achtilejšieho kova v roztoku. Táto metóda je však relatívne neefektívna. V prípade jednomocných kovov z Nernstovej rovnice (2-120) vyplýva, že ak sa desa násobne zmení koncentrácia (alebo presnejšie aktivita) v prospech menej uš achtilého kova, potenciál sa posunie len o 59 mV, pre dvojmocný kov o 30 mV a pod. Tento spôsob priblíženia  $E_r$  je teda málo efektívny a možno ho využi iba pri kovoch s pomerne blízkymi šandardnými potenciálmi. Príliš ve ké zníženie koncentrácie iónov uš achtilejšieho kova (na hodnotu približne 1 % a menej z koncentrácie iónov druhého kova) viedie k nestabilite pracovného elektrolytu po as elektrolýzy a k nereproduktove nému zloženiu zliatiny.

Omnoho efektívnejšie je použitie komplexotvorných látok na viazanie jedného alebo oboch kovových iónov, teda **tvorbou komplexov**. Stáva sa, že pri elektrolýzach v elektrolytoch ur itého zloženia sa vylú ovacie potenciály môžu lísi v závislosti od typu väzby v kovových iónoch (hydrát, komplex a pod.) a od zloženia elektrolytu. V takýchto prípadoch môže posun potenciálu v roztokoch soli s komplexným katiónom kova (blokovaný v komplexe) v porovnaní s roztokom soli s jednoduchým, t.j. iba hydratovaným kovovým katiónom, by výrazný. V týchto roztokoch vylú ovaný kovový ión je viazaný v komplexe, a tak koncentrácia iónov pre vylú ovanie je nižšia. Prechod kovového iónu z hydrata nej väzby do komplexnej väzby upravuje potenciál, a takto môžeme meni vylú ovací potenciál kova v širokých hraniciach meniac koncentráciu komplexotvorného inidla, napríklad kyanidu. Táto skuto nos uprednos uje použitie roztokov komplexných solí na získavanie zliatiny, kedze dva rozli né kovy (majú dostato ne blízke vylú ovacie potenciály) sa môžu vylú i sú asne, hoci ich potenciály v roztokoch jednoduchých soli sú ve mi vzdialené.

Môžeme poveda , že dva kovy sa budú pravdepodobne vylú ova sú asne z roztokov ich jednoduchých solí, ak ich šandardné potenciály sú blízko seba. Ak sú ich hodnoty vzdialenos (> 200 mV), potom jeden alebo oba kovy sa musia nachádza vo forme komplexných iónov, pri om hodnoty šandardných potenciálov nových párov (konkrétnie: komplexného iónu kova  $M_1$  a hydratovaného iónu kova  $M_2$ ) sú blízko seba.

Brenner delí elektrolyty obsahujúce komplexy pre vylú ovanie zliatin do dvoch skupín:

- „jednoduché“ elektrolyty, v ktorých je komplexotvorné inidlo to isté pre oba kovové ióny,

- „zmiešané“ elektrolyty, v ktorých je bu jeden z kovových iónov v komplexnej forme a druhý zostáva vo forme jednoduchej soli, alebo sú komplexotvorné inidlá pre oba ióny rozdielne. Tento elektrolyt je ahšie kontrolovaný a ovládate ný.

Použitie komplexotvorných inidiel je ve mi dôležitou metódou priblíženia rovnovážnych potenciálov dvoch kovov pri elektrolytickom získavaní zliatiny.

Pre rozdiel rovnovážnych potenciálov komplexného a vo ného kovového iónu platí

$$\Delta E_r = \frac{RT}{zF} \ln \frac{\sqrt{D_M}}{\sqrt{D_{ML}}} - \frac{RT}{zF} \ln \beta_{ML} - \frac{RT}{zF} \ln c_L \quad (2-122)$$

kde  $D_M$ ,  $D_{ML}$  sú difúzne koeficienty vo ného a komplexne viazaného kovového iónu,  $\beta_{ML}$  je konšanta stability komplexu,  $c_L$  je koncentrácia komplexotvorného inidla a  $z$  je po et vymenených elektrónov. Ostatné parametre majú obvyklý význam.

V roztoku elektrolytu v prítomnosti komplexotvorných látok sa rovnovážne potenciály kovov v komplexoch posúvajú v smere záporných hodnôt. Posun rovnovážneho potenciálu redukcie komplexného iónu je tým výraznejší, ím vyššia je hodnota konštanty stability príslušného komplexu. Preto použitie komplexotvorného inidla bude efektívne len v prípade, ak bude hodnota konštanty stability komplexného iónu uš achtilejšieho kovu vyššia ako pre menej uš achtilý kov.

alej z rovnice (2-122) vyplýva aj závislos posunu rovnovážneho potenciálu od koncentrácie komplexotvorného inidla; ím je vyššia, tým je posun negatívnejší.

Elektrolyty, ktoré obsahujú komplexotvorné inidlá, majú asto lepšiu rozptylovú schopnos<sup>10</sup> ako elektrolyty jednoduchých iónov. Poskytujú jemnozrnnnejšie, lesklejšie a hladšie povlaky. Tento spôsob priblíženia rovnovážnych potenciálov patrí k najú innejším a najpoužívanejším.

Na rovnakom princípe ako predchádzajúca metóda je založená metóda priblíženia rovnovážnych potenciálov **tvorbou solvátov** s rozpúš adlom v prítomnosti iných prídavných inidiel. Takéto inidlá sú látky, ktoré sú prítomné v elektrolyte v malom množstve vzh adom na koncentráciu kovového iónu. Ich úlohou je redukova ve kos z n, prispieva k vyhľadeniu a k lesklosti povlakov a pod. Zna ne vplývajú na hodnotu elektródového potenciálu, zvyšujú katodickú polarizáciu, ale nevplývajú na anodickú polarizáciu, na viskozitu, vodivos , pH a na koncentráciu kovových iónov. Prídavné inidlá sú spravidla látky s vysokou molekulovou hmotnos ou, ako sú napr. želatína, proteíny a organické extraktanty. Sú schopné adsorbova sa a zarovnáva tak povrchové nerovnosti.

## 2.7.2 Vplyv podmienok elektrolízy

Dôležitý vplyv na elektrolytické vylu ovanie zliatin majú kinetické faktory. Tieto súvisia so samotným procesom redukcie kovových iónov z roztoku, so vznikom kryštala ných zárodkov a s rastom tuhej fázy, ako aj so vzájomnou interakciou medzi rôznymi druhmi atómov v zliatine. Kinetické faktory ovplyv ujú proces rôznym spôsobom v závislosti od toho, i ide o eutektickú zmes istých kovových kryštálov oboch kovov, homogénny tuhý roztok, chemickú intermetalickú

<sup>10</sup> Rozptylová schopnos elektrolytu je množstvo kovu vylú ené na mieste s ur itou katodickou prúdovou hustotou. Elektrolyt s dobrou rozptylovou schopnos ou poskytuje povlak s rovnometerným rozdelením kovu.

zlú eninu alebo o zliatinový systém pozostávajúci z nieko kých uvedených fáz a v závislosti od toho, ktorý reak ný krok je najpomalší, t.j. rds.

Po as elektrolytického vylu ovania jediného kovového iónu vplývajú na štruktúru a vzh ad povlaku podmienky vylu ovania a zloženie pracovného roztoku. Podobne, aj v prípade sú asného vylu ovania dvoch alebo viacerých rozdielnych kovových iónov, tieto faktory majú vplyv na zloženie depozitu zliatin.

Polarizácia po as katodického vylu ovania kovových iónov závisí nielen od zloženia elektrolytu, ale tiež od povahy vylu ovanej tuhej fázy. asto jej štruktúra môže vies bu k priblíženiu vylu ovacích potenciálov ur itej dvojice kovov, ale môže ma aj efekt opa ný.

O priebehu elektródového procesu informujú polariza né krivky. Zriedkakedy sú jednoduchou adíciou polariza ných kriviek elektrolytického vylu ovania jednotlivých kovov. Dôvodom je, že v reálnych pokovovacích systémoch vä šinou dochádza k vzájomnej interferencii oboch kovov pri elektródovom deji.

Teplota a miešanie roztoku elektrolytu, hodnota aplikovanej prúdovej hustoty a vôbec všetky faktory, ktoré zvyšujú polarizáciu po as elektrolýzy, vedú k preferen nému vylu ovaniu menej uš achtilého kovu. Naopak, každá zmena podmienok elektrolytického vylu ovania, ktorá viedie k poklesu polarizácie, je priaznivá pre kov uš achtilejší.

Zistilo sa, že ak sa elektrolýza realizuje pri relatívne nízkych prúdových hustotách a vyšších pracovných teplotách v miešanom elektrolyte, povlaky zliatin obsahujú podstatne viac uš achtilejšieho kovu.

### 2.7.3 Základné teoretické vz ahy

Ak sú elektródové deje sú asného vylu ovania oboch kovov  $M_1$  a  $M_2$  riadené rýchlos ou **prenosu náboja**, platí Butlerova - Volmerova rovnica:

$$j_{C,1} = j_{0,1} \left\{ \exp \left[ \frac{-z_1 F}{RT} (E - E_{r,1}) \right] \right\} \quad (2-123)$$

$$j_{C,2} = j_{0,2} \left\{ \exp \left[ \frac{-z_2 F}{RT} (E - E_{r,2}) \right] \right\} \quad (2-124)$$

kde  $j_{0,1}$  a  $j_{0,2}$  sú zodpovedajúce výmenné prúdové hustoty,  $z_1$  a  $z_2$  sú koeficienty prenosu náboja a  $E$  je aktuálny potenciál elektródy.

Ak  $z_1 = z_2$  a  $j_{0,1} = j_{0,2}$ , potom pre podiel prúdových hustôt, ktorý zárove udáva mólový pomer  $P$  oboch kovov v povlaku, platí

$$P = \frac{n_1 z_2}{n_2 z_1} = \frac{j_{C,1}}{j_{C,2}} = \frac{j_{0,1}}{j_{0,2}} \left\{ \exp \left[ \frac{F}{RT} (E_{r,1} - E_{r,2}) \right] \right\} \quad (2-125)$$

Z rovnice (2-125) vyplýva, že ím je vä šia hodnota výmennej prúdovej hustoty  $j_{0,1}$  v porovnaní s  $j_{0,2}$  a ím pozitívnejší je rovnovážny potenciál  $E_{r,1}$  v porovnaní s hodnotou  $E_{r,2}$ , tým vä šie množstvo kovu  $M_1$  sa vylú i.

Ak sa koeficienty prenosu náboja  $z_1$  a  $z_2$  nerovnajú, vz ah (2-125) nadobúda zložitejší tvar a hodnota mólového pomeru  $P$  sa môže úplne zmeni .

V prípade, ak je rýchlos ur ujúcim stup om **transport**, napríklad uš achtilejšieho kovu k pracovnej elektróde, platí vz ah

$$j_{C,\text{lim},1} = -z_1 F D_{ox,1} \frac{c_{ox,1}^s}{\delta} \quad (2-126)$$

kde  $c_{ox,1}^s$  je objemová koncentrácia iónu uš achtilejšieho kovu  $M_1$  a  $\delta$  je hrúbka nehybnej Nernstovej difúznej vrstvy pri elektróde.

Pre mólsový pomer oboch kovov v povlaku potom platí

$$P = \frac{j_{C,\text{lim},1}}{j_{C,2}} = -\frac{D_{ox,1} F c_{ox,1}^s}{\delta j_{0,2}} \exp\left[\frac{\alpha_2 F}{RT}(E - E_{r,2})\right] \quad (2-127)$$

V prípade, ak je rýchlos elektródového procesu ur ovaná pomalou **difúziou** oboch kovových iónov a za predpokladu, že efekt **migrácie** elektroaktívnych astíc nemožno zanedba , potom mólsový pomer oboch kovov v povlaku možno vyjadri nasledovne

$$P = \frac{j_{C,1}}{j_{C,2}} = \frac{D_1 F k \Delta c_1 + j t_{K,1}}{D_2 F k \Delta c_2 + j t_{K,2}} \quad (2-128)$$

Vo vz ahu (2-128) je  $\Delta c_1$  a  $\Delta c_2$  rozdiel koncentrácií iónu kovu  $M_1$ , resp.  $M_2$  v objemovej fáze a tesne pri elektróde,  $t_{K,1}$  a  $t_{K,2}$  sú prevodové ísla katiónov oboch kovov a  $j$  je celková prúdová hustota elektródového procesu.

Ak je koncentrácia prídavného, dobre vodivého elektrolytu omnoho vyššia ako koncentrácia kovových iónov, možno oba migra né leny v rovnici (2-128) zanedba . Za predpokladu, že sa difúzne koeficienty oboch kovových iónov  $D_1$  a  $D_2$  výrazne nelíšia, prechádza rovnica (2-128) na jednoduchší tvar

$$P = \frac{\Delta c_1}{\Delta c_2} \quad (2-129)$$

Vz ah (2-129) platí vtedy, ak podmienky elektrolýzy zais ujú, že na celkovú rýchlos oboch procesov má ur ujúci vplyv **transport** reak ných zložiek. K takým podmienkam patrí dostato né zvýšenie prúdovej hustoty, zníženie teploty a zníženie intenzity miešania.

Ak elektrolýza prebieha pri nedostato ne vysokých prúdových hustotách, ale pri vysokých teplotách a vysokej intenzite miešania, môže dôjs k preferen nému elektrolytickému vylu ovaniu uš achtilejšieho kovu a platí

$$P > \frac{\Delta c_1}{\Delta c_2} \quad (2-130)$$

Zaistenie konštantného zloženia zliatinového povlaku vyžaduje teda udržanie stálych podmienok elektrolýzy, a to nielen prúdovej hustoty, resp. potenciálu pracovnej elektródy, ale aj zloženia elektrolytu, najmä o sa týka koncentrácie oboch kovových iónov v pracovnom roztoku.

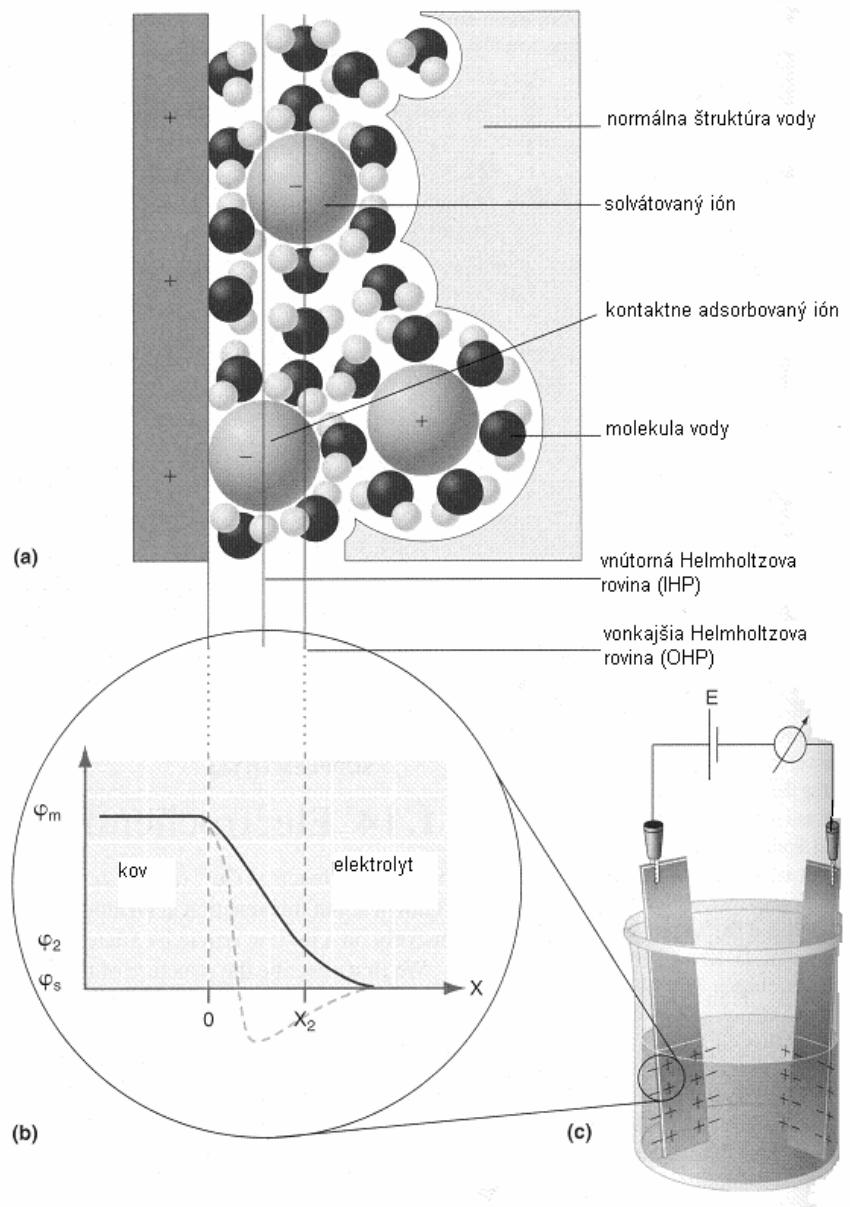
Z doteraz uvedeného vyplýva, že zloženie a štruktúra viaczložkových povlakov závisí od podmienok elektrolýzy a od spôsobu realizácie elektródového procesu. Kinetika a mechanizmus celkového procesu závisí od:

- termodynamických parametrov - to sú zloženie elektrolytu, koncentrácia a pomer koncentrácií kovových iónov v roztoku elektrolytu, prítomnos komplexotvorných inidiel, prítomnos indiferentného elektrolytu, vodivej soli a iných inidiel, pH elektrolytu a pod.,
- kinetických faktorov - prúdová hustota, potenciál pracovnej elektródy, nadpätie,
- iných podmienok - teplota, pohyb elektrolytu (spôsob a rýchlos miešania),
- povrchových parametrov elektródy, napr. tvar a pórovitos katódy,
- vplyv má aj geometria elektrolyzéra a pod.

alším ve mi dôležitým procesom, ktorý ovplyv uje charakter a vlastnosti depozitu zliatiny okrem faktorov uvedených vyššie, je nielen proces súasného vylu ovania vodíka z vodných roztokov elektrolytov (zna ne zhoršuje fyzikálne vlastnosti depozitu), ale aj možnos anomálneho správania sa niektorých kovov (napr. Co a Ni), kedy je vo vylú enom povlaku zistený vyšší obsah menej uš achtilého kovu, aj ke je koncentrácia oboch kovových iónov v objeme roztoku rovnaká.

### 3 ELEKTROCHÉMIA NA ATOMÁRNEJ ÚROVNI

Predstavme si Pt elektródu ponorenú do roztoku  $\text{CuSO}_4$ , na ktorej je vložený potenciál vhodný pre elektrochemické vylu ovanie Cu. Rovnica  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{Cu(s)}$  popisuje iba výsledok procesu, ktorý sa odohráva na fázovom rozhraní elektróda/roztok. O vieme o tejto reakcii na atomárnej úrovni?

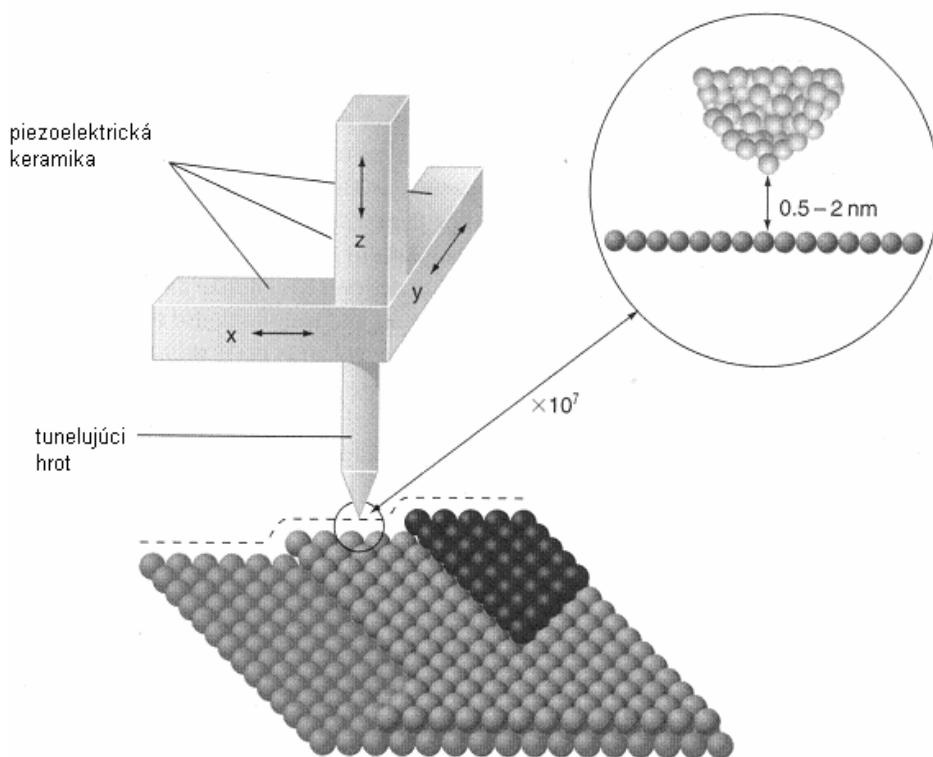


Obr. 3.1

- Elektrická dvojvrstva s vnútornou a vonkajšou Helmholtzovou rovinou,
- priebeh elektrického potenciálu v elektrickej dvojvrstve (jej kompaktná as má rozmer cca 3 nm, plná iara prechádza stredom solvatovaného iónu, prerusovaná iara prechádza stredom špecificky adsorbovaného iónu),
- elektrochémická cela s vyzna enou zvá Šenou as ou popísanou v a), b).

Máme pomerne podrobne informácie o stavbe elektrickej dvojvrstvy na strane roztoku, ako model môžeme použi doskový kondenzátor, ktorého kladne nabitá plat a je kovová elektróda a záporná plat a je tvorená aniónmi na strane roztoku (solvatovanými aj nesolvatovanými, obr. 3.1). Tieto dva typy záporných iónov sú k elektróde pútané odlišnými silami. Tzv. špecificky adsorbované ióny (napr.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) sa viažu k jednému alebo k viacerým kovovým atómom z elektródy slabou chemickou väzbou. Tieto ióny sa ochotne zbabujú svojho solvatového obalu (na rozdiel napr. od  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  iónov) a ich stredom prechádza vnútorná Helmholtzova rovina. Plne solvatované ióny sa nemôžu kontaktne priblíži k elektróde, môžeme poveda že sú "nešpecificky adsorbované" a ich stredom prechádza vonkajšia Helmholtzova rovina. Pod a grafu na obr. 3.1b vidíme, že elektrický potenciál na strane roztoku dosiahne konštantnú hodnotu charakteristickú pre "vnútro" i objem roztoku už vo vzdialosti približne 5 nm od elektródy. Treba zdôrazni , že práve v tejto pomerne úzkej oblasti v bezprostrednej blízkosti povrchu elektródy sa uskuto ujú elektrochemické reakcie.

Aká je štruktúra povrchu elektródy na úrovni jednotlivých atómov? Informácie tohto druhu môže poskytnú metóda skenovacej tunelovacej mikroskopie ( alej STM pod a *scanning tunneling microscope*, obr. 3.2).



Obr. 3.2

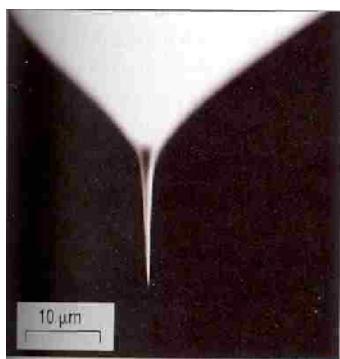
Schematický náčrt STM. Piezoelementy označené ako x, y zabezpečujú pohyb (skenovanie, rastrovanie) hrotu v rovine rovnobežnej k rovine skúmaného povrchu, piezoelement z sa používa na zmenu vzdialenosť hrotu od povrchu. Oblasť medzi hrotom a povrchom je na zväčšení detaile. Prerušovaná ťaha zodpovedá výrezu (riadku) z obrysovej (topografickej, situácie nej) mapy povrchu, získanej meraním.

### 3.1 o vidíme pomocou STM?

Pri metóde STM sa ostrý kovový hrot umiestni do vzdialenosťi 0,5-2 nm od vodivého povrchu, ktorý chceme sledovať. Pri takejto vzdialnosti môžu elektróny tunelovať medzi hrotom a sledovaným povrchom. Obyčajne postupujeme tak, že sa snažíme udržať tunelovací prúd na konštantnej hodnote (napr. 1 nA). Preto pomocou piezoelementu ( $z$ ) približujeme alebo odviedieme hrot od povrchu počas rastrovania (vodorovného posunu hrotu nad povrhom). Napätie, ktoré pritom vkladáme na piezoelement kolmý k skúmanému povrchu, je úmerné aktuálnej výške nerovností na povrhu.

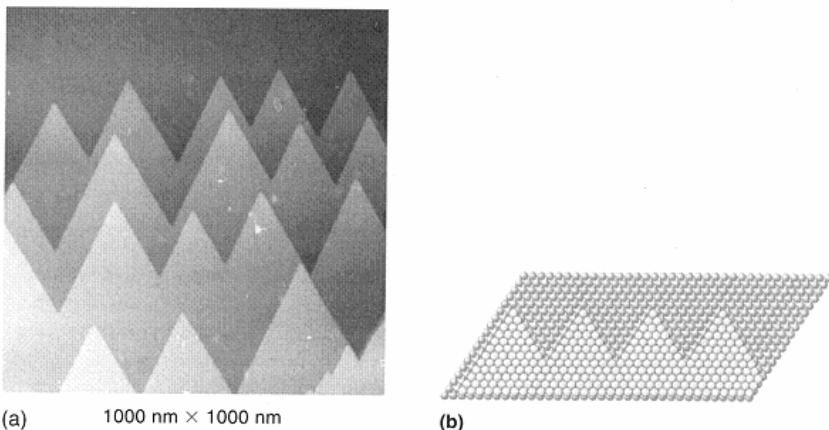
Hodnoty vkladaných napäťí sa používajú pri zhotovení topografických máp povrchu. Schematický návrh podstatných súčasti STM je na obr. 3.2.

(Pri elektrochemickom STM je povrch hrotu okrem samotnej špičky pokrytý izolačným materiálom (obr. 3.3), aby nedochádzalo k vedeniu ajších reakcií s prostredkovaným vodivým elektrolytom (roztokom).)



Obr. 3.3

Elektrochemickým leptaním možno pripraviť ostré hroty pre STM. Telo hrotu je okrem špičky pokryté izolačným materiálom, aby sa potlačila ohmická vodivosť medzi telesom hrotu a povrhom s prostredkovanou roztokom elektrolytu.



Obr. 3.4

a) STM snímka výrezu (1000 nm x 1000 nm) povrchu zvlnenej (poplatinovej) Pt elektródy. Husto obsadené vrstvy Pt atómov sa ukladajú na povrch. Obrázok rozlišuje viacero zúbkovanych terás, ktoré sa líšia výškou jednej vrstvy atómov.

b) Guličkový model vysvetľujúci štruktúru nadväzujúcich atómových vrstiev v časti a).

V časti a) nerozoznávame jednotlivé atómy, iba výrazné hrany vytvorené cik-cakovitými terasami husto osadených jednoatómových vrstiev. Postupný posun hrán terás (vrstiev) nasledujúcich za sebou je charakteristický pre plošne centrovanú kubickú mriežku.

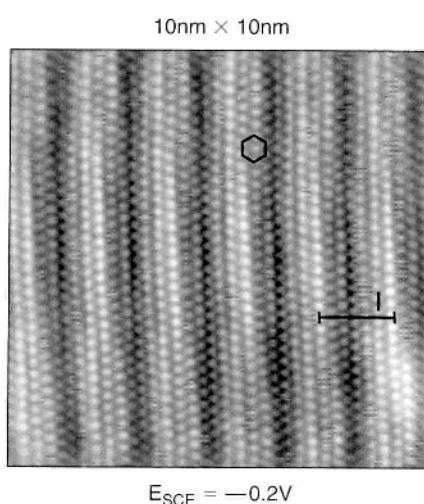
Štruktúra povrchu elektródy v prostredí nejakého elektrolytu závisí jednak od možných reakcií, ktorým elektróda v danom roztoku podlieha, a jednak od vloženého potenciálu. U takého materiálu ako je Pt, ktorá sa neoxiduje ochotne, môžeme starostlivým postupom pripravi elektródu s takým povrhom, ktorý by zodpovedal o akávaniu pod a kryštálovej štruktúry tohto kovu. Príklad takéhoto ideálneho prípadu je na obr. 3.4a pre povrch Pt elektródy.

Veľká väčšina atómov Pt je obkolesená ďalšími atómami spôsobom, ktorý vyplýva z kryštálovej štruktúry tohto kovu. Omnoho menej obkolesujúcich atómov sa nachádza v miestach, ktoré tvoria okraje "terás", ktoré postupne, ako sa dobudúva povrch, alej "zarastajú" (detailný modelový pohľad na obr. 3.4b). Hoci sú atómy na hranách terás svojím po tom vo výraznej menšine, pri elektrochemických procesoch hrajú veľmi významnú úlohu, ako alej uvidíme.

V prípade Pt elektródy predstavuje povrch najhustejšie obsadenej roviny plošne centrovanej kubickej mriežky taký povrch, ktorý má najnižšiu povrchovú energiu.

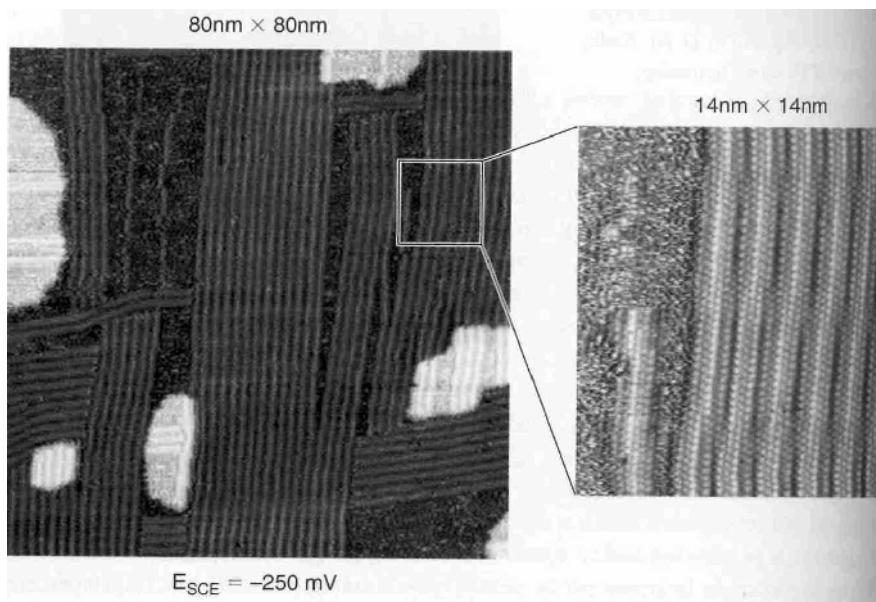
Teraz pozor! Aká by bola štruktúra povrchu na atomárnej úrovni, ak za povrchovú rovinu zvolíme **inú**, nie tú s najnižšou povrchovou energiou?

Príklad je na obr. 3.5, tu vidíme skôr "rovnebene zoradené šíky atómov Au" ako obraz vrstvy s husto obsadeným povrhom, ktorá má hexagonálnu symetriu. Aby sa energia povrchu minimalizovala, najvrchnejšia vrstva musí prejsť rekonštrukciou a zmení sa na husto (tesne) obsadenú vrstvu s najnižšou energiou. Keďže vrchná (povrchová) hexagonálna vrstva a spodná štvorcová mriežka nemajú rovnakú symetriu, najvrchnejšia vrstva elektródy je periodicky zvlnená.



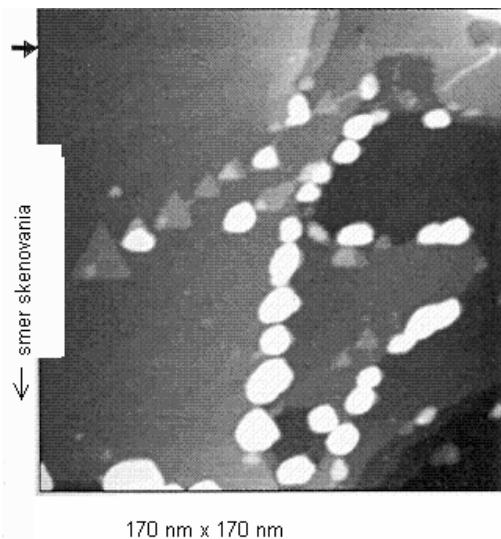
Obr. 3.5

Snímka výrezu 10 nm x 10 nm povrchu zvlnenej upravenej Au elektródy so zvlneným povrhom (tzv. "well-prepared"). Každá bodka zodpovedá jednému atómu Au. Najvrchnejšia vrstva musí prejsť rekonštrukciou (musí sa preusporiadať), aby vytvorila husto obsadenú vrstvu s hexagonálnou symetriou (ako to naznačuje malý šesťuholník). Keďže táto hexagonálna vrstva nekorešponduje so štvorcovou mriežkou podkladu, povrchová vrstva je zvlnená. Na obrázku je naznačená dĺžka  $l$  ako vzdialenosť medzi opakujúcimi sa atómami v rovnakom postavení. (Potenciálový údaj pod obrázkom znamená, že potenciál elektródy bol meraný vzhľadom na SCE.)



Obr. 3.6

STM snímka povrchu zlatej elektródy, na ktorej vidno, že proces rekonštrukcie (preusporiadania) najvrchnejšej vrstvy neprebehol úplne. Svetlé oblasti sú vyšie položené ostrov eky Au. Rekonštrukcia (preusporiadanie) prebieha v dvoch navzájom kolmých smeroch, pretože kryštalická štruktúra podkladu má štvorcovú (pravouhlú) symetriu.



Obr. 3.7

STM snímka povrchu Au elektródy, na ktorej sa elektrochemicky vylúilo malé množstvo Cu. Všimnite si, že Cu sa vylúilo vo forme malých ostrov ekov, zakotvených pozdĺž hrán (stupňov, okrajov terás) Au podkladu. Na obrázku je naznačený smer skenovania. Po skenovaní bol na elektródu vložený vhodný potenciál pre vylúčenie Cu pod a reakcie  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e} \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$ , okamžik vloženia potenciálu je naznačený v hornom ľavom rohu malou šípkou.

Na obr. 3.6 vidno prostredníctvom STM proces rekonštrukcie (preusporiadania) povrchu elektródy. Svetlé oblasti na snímke sú ostrov eky Au. Keďže podkladová vrstva má štvorcovú symetriu, rekonštrukcia jednotlivých oblastí (domén) postupuje dvoma navzájom kolmými smermi. Zrete, že sú viditeľné defekty na novovytvorenej vrstve, ktoré vznikajú najmä na styku dvoch rôzne orientovaných domén alebo po okrajoch ostrov ekov Au.

Vráťme sa teraz k vplyvu povrchových defektov na elektrochemické reakcie. Ak ponoríme Au elektródu do roztoku  $\text{CuSO}_4$  a udelíme jej vhodný potenciál, na elektróde sa bude vylúčiť Cu pod a reakcie  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e} \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$ . Akým spôsobom bude rásť vrstva Cu na Au podklade? Odpoveď dáva STM snímka na obr. 3.7. Pri tvorbe povlaku Cu sa v začiatku nej fáze vytvorí

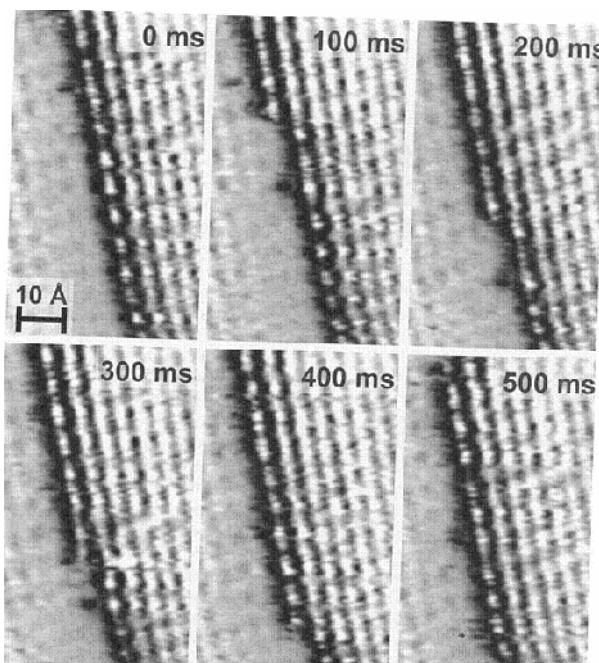
malé ostrov eky Cu, ktoré sú lokalizované výlu ne na hranách (stup och, okrajoch terás) Au podkladu. ("Svoj k svojmu" ☺.) Treba si tiež uvedomi , že koordina ná schopnos atómu Cu, ktorý je lokalizovaný na vystupujúcom mieste (na hrane), je vä šia, ako atómu Cu, ktorý by sa vylú il uprostred rovnej plochy povrchu.

alším vylu ovaním Cu sa už vylú ené ostrov eky Cu alej rozširujú do strán a nakoniec môžu vytvorí súvislú vrstvu.

Z uvedených štúdií môžeme vyvodi nieko ko dôležitých záverov, týkajúcich sa rastu elektrochemicky vylu ovaných filmov. Fakt, že sa prednostne pozoruje rast súvislých Cu ostrov ekov a nie náhodné vylu ovanie jednotlivých atómov Cu, nazna uje, že mobilita atómov Cu naadsorbovaných na povrchu je ve mi vysoká. Tieto atómy difundujú na povrchu v limitovanej oblasti dovtedy, kým sa nedostanú k nejakej hrane alebo ostrov eku. Tu sa pevne naviažu a už sa alej nepohybujú.

alším záverom je zistenie, že kovový film rastie postupne po jednotlivých vrstvách. Až ke je jedna vrstva takmer súvislá, za ne sa nukleácia vo vyššej vrstve. Takýto postupný rast po vrstvách je zábezpekom vytvorenia kompaktného filmu s kryštálovou štruktúrou.

Elektrochemická STM umož uje aj mikroskopický poh ad na postupné budovanie povlaku atóm po atóme, sta í zaznamena postupnos snímok STM rýchlos ou 25 snímok/s. Na obr. 3.8 vidíme postupný nárast krajného "riadka" atómov na hrane terasy tvorenej povlakom.

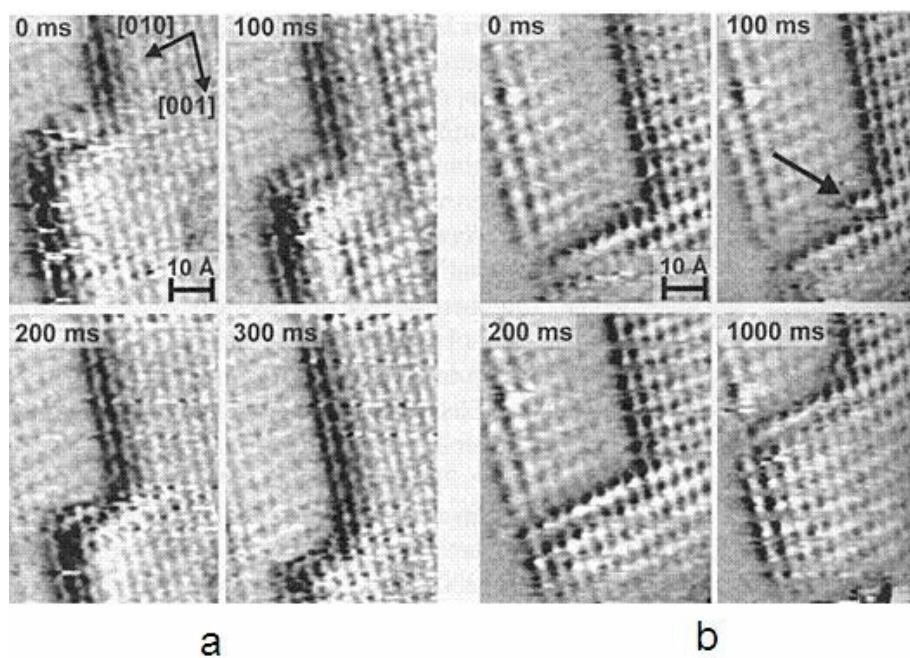


Obr. 3.8

Séria STM snímok urobených v príslušných asových intervaloch ukazuje ako sa elektrochemicky vylu uje Cu na medenej elektróde: krajný "riadok" na hrane terasy postupne rastie.

Pravda, pozoruje sa aj odlišný (a ne akaný) spôsob rastu alebo zániku (rozpúš ania) povlaku, pri ktorom sa môžu kolektívne vytvori alebo zaniknú celé úseky riadkov. Pri citlivom nastavení potenciálu môžeme iniciova bu rast Cu povlaku, alebo jeho rozpúš anie. Obr. 3.9a predstavuje postupnos snímok pre rozpúš anie, obr. 3.9b postupnos snímok pre tvorbu Cu povlaku na

elektróde. V oboch prípadoch sa zmeny týkajú celých riadkov alebo segmentov z viacerých riadkov.



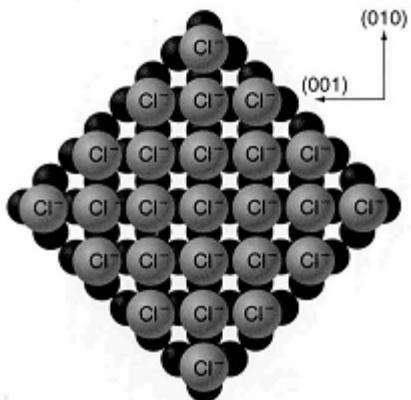
Obr. 3.9  
Príklady spoločného zániku (rozpúšťania) alebo vzniku celých stupňov (aj viacerých vrstiev) na Cu elektróde:  
a) rozpúšťanie, b) rast. Na snímkach sú uvedené časy, ktoré uplynuli od záznamu prvej snímky.

Cu elektróda má v tomto prípade štvorcovú (pravouhlú) symetriu a dalo by sa o akáva, že rast a rozpúšťanie sa budú uskutočňovať s rovnakou pravdepodobnosťou v oboch na seba kolmých smeroch. Snímky na obr. 3.9 však prezrádzajú, že tomu tak nie je. Rast a rozpúšťanie sa objavuje iba v smere označenom (001) a nie v smere označenom (010). Toto správanie je na atomárnej úrovni dôsledkom špecificky adsorbovaných iónov  $\text{Cl}^-$  z elektrolytu HCl. Štruktúra tejto naadsorbovanej vrstvy  $\text{Cl}^-$  iónov je naznačená na obr. 3.10 a pozostáva zo štvorcovej (pravouhlej) mriežky, ktorej elementárne rozmery (unit cell length) sú väčšie ako rozmery elementárnej Cu mriežky, a ktorá je o  $45^\circ$  pootočená voči mriežke Cu.

Naadsorbovaná vrstva  $\text{Cl}^-$  je príčinou zániku ekvivalencie povrchu (týkajúci sa jeho rastu a rozpúšťania) v smeroch (010) a (001), ako to vidíme na obr. 3.11.

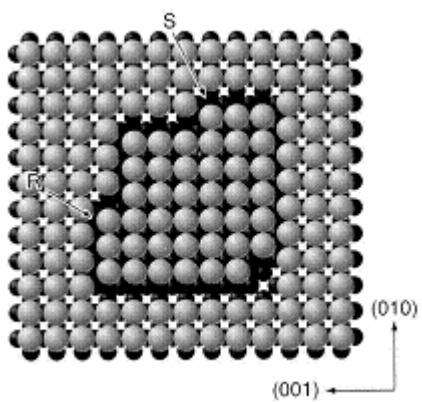
Poruchy, ktoré sa vytvorili pri hranách stupienka v naznačených smeroch (001) a (010) majú odlišnú štruktúru. Z tohto dôvodu možno o akáva odlišnú reaktivitu pri procese rozpúšťania. Tieto experimenty názorne ukazujú, akú dôležitú rolu hrajú pri elektrochemických reakciach špecificky adsorbované ióny.

Bez možnosti a schopnosti STM kontrolovať kvalitu povrchu elektródy (kvôli vylúčeniu vplyvu prípadných defektov kryštálovej mriežky na jej povrchu) by sa ažko interpretovali aj mnogé výsledky získané niektorými klasickými elektrochemickými technikami.



Obr. 3.10

Keže ióny  $\text{Cl}^-$  sú väčie, nemôžu vytvoriť rovnakú štruktúru ako vrstva atómov Cu na povrchu elektródy pod nimi. Namiesto toho vytvorí štvorcovú (pravouhlú) mriežku, ktorá je pootočená o  $45^\circ$  vzhľadom na mriežku Cu.



Obr. 3.11

Poruchy, ktoré sa vytvorili pri hranách stupienka v naznačených smeroch (001) a (010) majú odlišnú štruktúru. Tým sa dá vysvetliť odlišná reaktivita pozorovaná v uvedených smeroch, ako to vidno z obr. 3.9. Malé guľky predstavujú atómy Cu, veľké špecificky adsorbované ióny  $\text{Cl}^-$ .

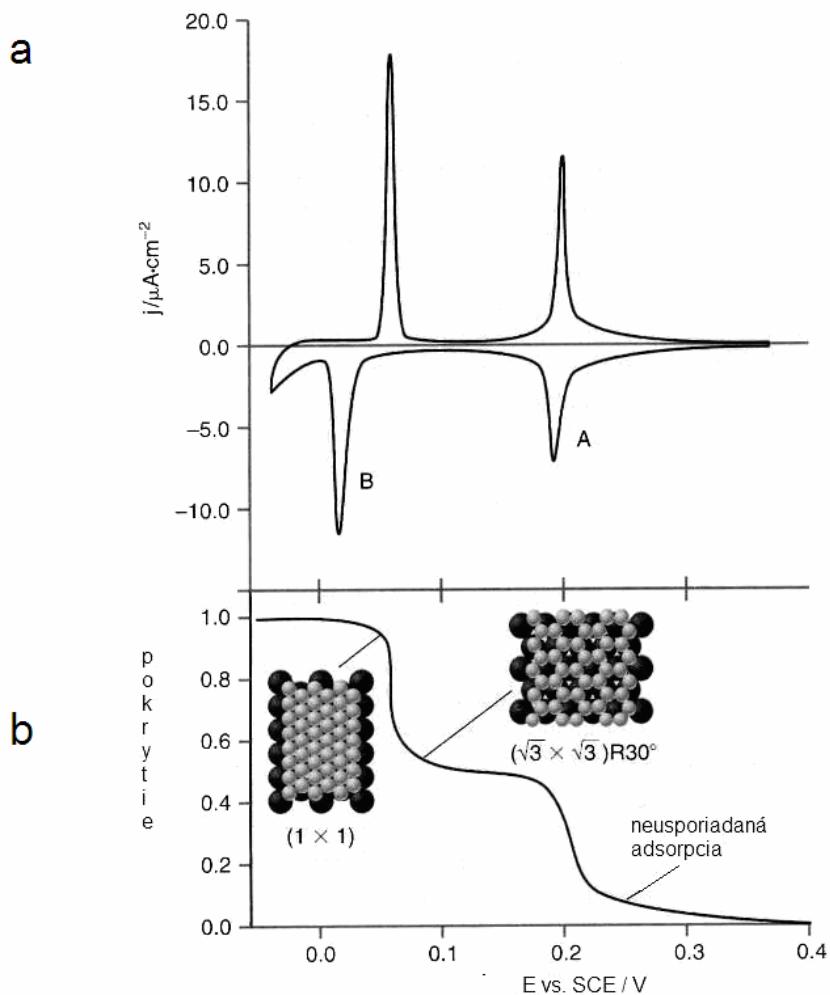
Napr. taká cyklická voltampérometria (alej CVA), pri ktorej sa zaznamenáva prúd ako funkcia lineárnej zmeny potenciálu\*. Nakoľko plocha pod kriukou závislosti prúdu na ase predstavuje elektrický náboj, CVA dovoľuje zistiť oblasti potenciálov, v ktorých dochádza k významnému prenosu náboja na elektródu alebo z elektródy. Sú to oblasti potenciálov, v ktorých dochádza k elektrochemickým reakciám. Ako príklad uvedieme cyklický voltampérogram zaznamenaný pri vylúčení menej ako jednej monovrstvy Cu na zlatej elektróde (obr. 3.12).

STM merania ukázali, že vylúčenie povlaku Cu môže vytvárať jednako riedko usporiadanú štruktúru, zodpovedajúcu približne dvom tretinám (0,67) nasýtenej monovrstvy, a jednako súvislú monovrstvu s rovnakou štruktúrou, ako je usporiadanie atómov samotného Au podkladu. Vylúčenie kovu začína už pri potenciáli okolo +0,4 V, zatiaľ čo úplné pokrytie povrchu Au súvislou monovrstvou Cu nastane až pri potenciáli 0,0 V. Pri zmene smeru polarizácie elektródy dochádza k rozpuščaniu vylúčenia povlaku. Na cyklickom voltampérograme vidíme po dve dobre vyvinuté píky prislúchajúce vylúčeniu a rozpuščaniu povlaku.

EMN prislúchajúce týmto píkom možno použiť na výpočet  $\Delta G_f^\circ$  (štandardnej Gibbsovej energie) pre tvorbu (vznik) chemickej väzby medzi atómom Cu a charakteristickým miestom v mriežke Au. Množina týchto charakteristických miest sa vyznačuje rôznym geometrickým usporiadaním, ako to vidíme v prípade dvoch vyššie spomínaných fáz Cu.

\* Pozri napr. K. Markušová: Elektrochemické metódy, kapitola 2, učebný text PF UPJŠ v Košiciach

Treba zdôrazni , že oba voltampérometrické píky zaznamenané pri experimente so zlatou elektródou sa objavujú pri potenciáloch odlišných od potenciálu potrebného pre vylú ovanie Cu na medenej elektróde. Je to spôsobené tým, že atómy Cu sú silnejšie viazané na miesta na povrchu Au, ako na miesta na povrchu Cu.



Obr. 3.12

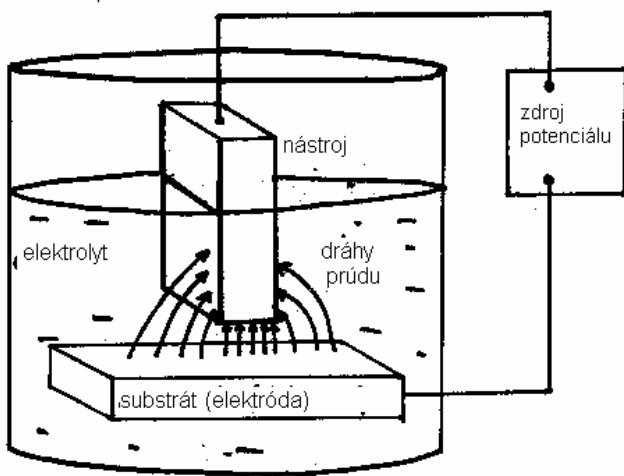
V asti a) je cyklický voltampérogram pre depozíciu resp. rozpúšťanie Cu na zvlnene usporiadanej (well-ordered) monokryštálovej Au elektróde. Celkové množstvo vylú eného Cu alebo rozpusteného Cu zodpovedá ploche pod príslušným voltampérometrickým píkom. Výsledok je znázornený v asti b). Treba poznamena , že separácia katodického a anodického píku (prislúchajú procesu depozície resp. rozpúšťania) závisí od rýchlosťi prenosu náboja pri danom elektrochemickom deji. Deje A a B sú v tomto prípade kineticky odlišné.

### 3.2 Použitie elektrochemických metód pri "nanoobrábaní" kovových materiálov (nanoscale machining)

Mnohé súasné technológie vyžadujú zhľadanie miniatúrnych zariadení s kontrolovanými rozmermi na úrovni  $\mu\text{m}$  až  $\text{nm}$ . Ako príklad môžeme uviesť litografické metódy na prípravu masiek (podkladov) používaných pri výrobe integrovaných obvodov. Ešte donedávna neboli elektrochemické obrábanie techniky schopné presnejšej rozmerovej kontroly ako  $10 \mu\text{m}$  (pri iných obmedzeniach súvisí s kapacitou elektrickej dvojvrstvy).

Pokúsme sa odpovedať na otázku: ako rýchlo sa ustáli rovnovážny stav, týkajúci sa distribúcie potenciálu vnútri elektrochemického lánku, ak zvonka náhle zmeníme napätie na elektródach? Oblasť elektrickej dvojvrstvy si môžeme modelovo predstaviť ako kondenzátor, ktorý je potrebný nabitý až po hodnotu novozmeneného potenciálu. Prúd zatiaľ preteká roztokom elektrolytu, ktorý má istý ohmický odpor. Elektrochemickú celu si preto môžeme predstaviť ako  $R - C$  obvod, kde  $R$  predstavuje elektrický odpor lánku a  $C$  predstavuje kapacitu elektrickej dvojvrstvy.

Umiestnime do bezprostrednej blízkosti elektródy nejaký kovový predmet (nazvime ho **nástroj**). Ako vidíme z obr. 3.13, elektrický odpor medzi elektródou a nástrojom závisí od dráhy elektrického prúdu. Najkratším dráham medzi nástrojom a elektródou zodpovedá najmenší elektrický odpor.



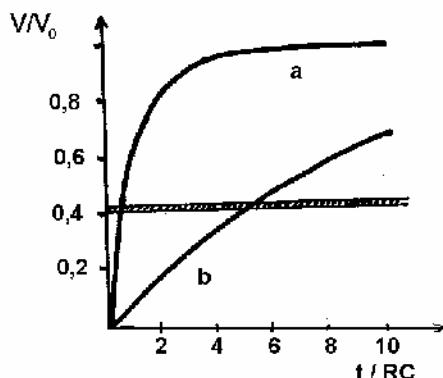
Obr. 3.13

Možné dráhy elektrického prúdu medzi nástrojom a elektródou, ponorenými do roztoku elektrolytu. Ešte predtým, ako začína elektródová reakcia prebiehať, treba dosiahnuť maximálne nabicie elektrickej dvojvrstvy.

Dá sa ukázať, že asovo premenlivý potenciálový rozdiel  $V(t)$  vkladaný medzi dosky kondenzátora pri  $R - C$  zapojení je popísaný vzťahom

$$V(t) = V_0 \left( 1 - e^{-\frac{t}{RC}} \right) \quad (3-1)$$

kde sú  $V_0$  in  $RC$  predstavujú tzv. asovú konštantu,  $V_0$  je pôvodný potenciálový rozdiel pred zmenou,  $t$  je čas.



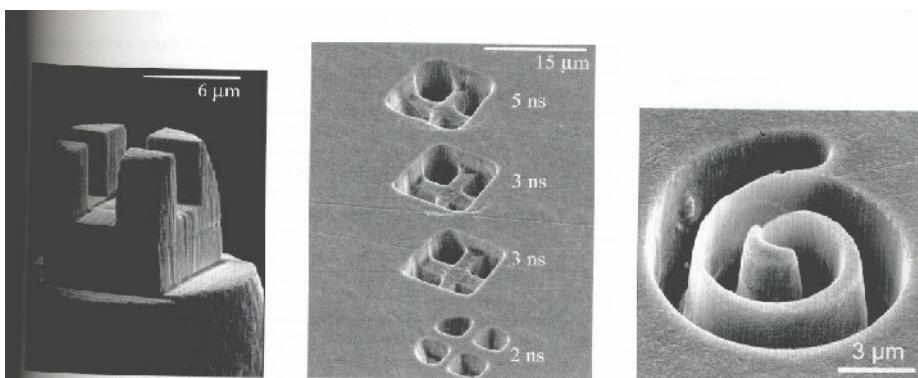
Obr. 3.14

Podiel  $V/V_0$  ako funkcia  $t/RC$  pre

a) bod bezprostredne pod nástrojom,

b) bod, ktorý je vo väčšej vzdialosti, kde je elektrický odpor pozdĺž dráhy prúdu 10x väčší.

Na obr. 3.14 je názorne porovnaná rýchlosť, ktorou narastá podiel  $V/V_0$  pre 2 typické body na povrchu nástroja, ktoré sú rôzne vzdialené od elektródy. V bode, ktorý sa nachádza na spodnej ploche nástroja a je relatívne blízko k elektróde, nastane zmena potenciálu z hodnoty  $V_0$  na  $V$  omnoho rýchlejšie, ako v bode aleko od povrchu elektródy, napr. na bočnej kolmej ploche (stene) nástroja. Kým potenciálový rozdiel nedosiahne požadovanú hodnotu, elektródová reakcia nemôže prebiehať. Schuster a spolupracovníci\* využili tento poznatok pri opracovávaní povrchu takým spôsobom, že namiesto dc potenciálového rozdielu vkladali medzi elektródu a nástroj jednotlivé krátke impulzy. V dôsledku toho požadovaná reakcia prebiehala intenzívne iba na ploche priamo pod nástrojom, kým na ostatných plochách prebiehala iba v zanedbateľnom rozsahu. Napr. keďže k elektrochemickej reakcii - rozpúšťanie aniu dochádza iba pri potenciáloch vyšších ako je naznačené horizontálnou líniou na obr. 3.14, pri dostatočne krátkom potenciálovom impulze sa uskutoční iba na blízkom povrchu pod nástrojom. Keby sme používali dc potenciál namiesto krátkeho impulzu, reakcia by nebola tak presne (ostro) lokalizovaná.



Obr. 3.15

Výsledky elektrochemického opracovávania niklu v roztoku HCl. Ľavý obrázok ukazuje použitý obrábací nástroj, pomocou ktorého sa získali cieleným rozpúšťaním povrchu útvary na strednom obrázku (všimnite si vplyv dĺžky impulzu na intenzitu a tvaru opracovania povrchu). Pravý obrázok je z literatúry uvedenej pod ňou.

\* R. Schuster et al., *Electrochimica Acta* 48 (2003) 20

Na obr. 3.15 sú uvedené konkrétny príklady elektrochemicky obrábaných povrchov. Použitím impulzov o trvaní približne 200 ps je možné dosiahnu mechanické rozlíšenie obrobeného povrchu až na ~20 nm.

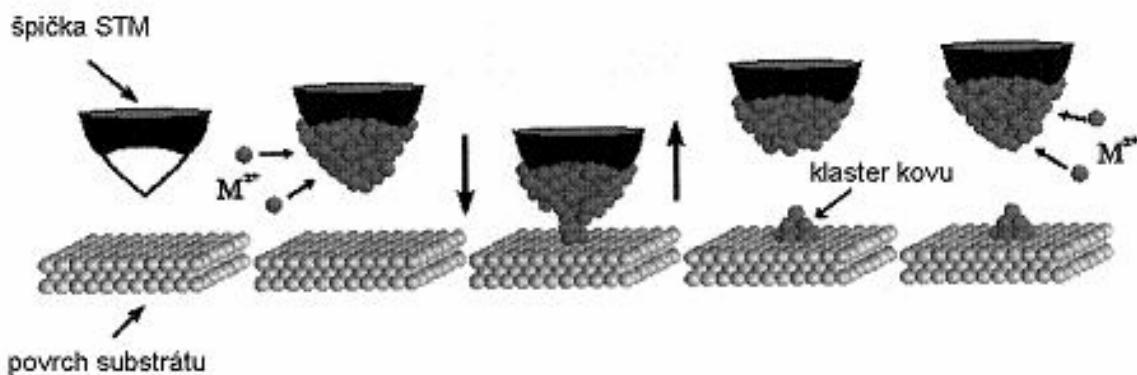
Zaujímavé lánky k tejto problematike obsahuje napr. celé íslo *Electrochimica Acta* 48, No. 20-22 (2003), nehovoriac o pribúdajúcich a inovovaných fotogalériach (vratane video) na internete:

[http://eaps4.iap.tuwien.ac.at/www/surface/STM\\_Gallery/](http://eaps4.iap.tuwien.ac.at/www/surface/STM_Gallery/) (november 2006)  
<http://www.yale.edu/yaleche/chemeng/eia/eia.htm#pictures> (november 2006)  
<http://www.uni-ulm.de/echem/> (november 2006)

### 3.3 Vytváranie nanoštruktúr pomocou STM

Okrem zobrazovania i záznamu štruktúry povrchov s rozlíšením jednotlivých atómov sa skenujúci tunelovací mikroskop dá použi aj ako ve mi presný a citlivý nástroj na kontrolovanú modifikáciu povrchov na úrovni nanometrov. Kolb a spolupracovníci<sup>=</sup> vyvinuli metódu na úpravu povrchu elektródy in situ nanášaním miniatúrnych kovových klastrov vo forme vy nievajúcich ostrov ekov.

Mechanizmus tohto procesu je znázornený na obr. 3.16. Nanášaný kov sa najprv elektrochemicky vylú i na hrote STM a ke sa hrot na vybranom mieste priblíži k povrchu, as vylú ených atómov presko í zo špi ky hrotu na povrch, ktorý sa má modifikova . Po vzdialení sa hrotu ostávajú tieto atómy na povrchu v podobe malého klastra. Horizontálny aj vertikálny pohyb hrotu je riadený mikroprocesorom, ktorý umož uje vytvára z týchto klastrov ubovo né obrazce alebo vzory na modifikovanom povrchu v pomerne krátkom ase.



Obr. 3.16

Schéma navrhovaného mechanizmu pre vytváranie miniatúrnych kovových klastrov pomocou STM.

<sup>=</sup> D.M. Kolb, F.C. Simeone, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2989-2996 (tu alšia literatúra aj iné používané postupy pri elektrochemickom nanoobrábaní)

## 4 BATÉRIE A PALIVOVÉ LÁNKY

### 4.1 Termodynamika batérií a palivových lánkov

Batérie a palivové lánky sa navrhujú a konštruujujú tak, aby bol pomer ich elektrického výkonu k hmotnosti (alebo objemu) o najväčší. **Batérie** obsahujú vo svojom vnútri všetky reaktanty, ktoré sa zúčastňujú elektrochemického procesu, zatiaľ o **palivové lánky** (*fuel cells*) sú zhodovené tak, že nimi **kontinuálne prúdia** reaktanty z okolia lánku.

**Primárne batérie** sú také, ktoré sa po vybití nedajú opäť nabíjať. **Sekundárne batérie** sa dajú opäť nabíjať (dodaním elektrickej energie zvonka).

Užito né je porovna množstvo elektrickej práce, ktorá sa dá vykonať využitím elektrochemickej reakcie (procesu), s prácou, ktorú by jednorazovo vykonal tepelný stroj (nie cyklicky pracujúci!) pri využití tej istej reakcie.

Maximálna elektrická práca, ktorú môžeme získať, je daná vzorom (jednotlivé symboly majú obvyklý význam)

$$W_{el} = -\Delta G = -\Delta H + T\Delta S = -\Delta H \left(1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}\right) \quad (4-1)$$

zatiaľ o maximálna práca, ktorú odvedie tepelný stroj pracujúci reverzibilne medzi teplotami  $T_2$  a  $T_1$  (keďže  $T_2 > T_1$ ) sú iné ako  $\eta = W_{termal}/Q_2$  (kde  $Q_2$  je teplo prijaté od teplejšieho zásobníka) je

$$W_{termal} = \eta Q_2 = -\Delta H \eta = -\Delta H \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2}\right) \quad (4-2)$$

Použime pre porovnanie maximálnej termálnej a elektrickej práce celkovú reakciu v olovenom akumulátori (viac alej).

Pre vyššie uvedenú reakciu je  $\Delta G^\circ = -376,97 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H^\circ = -227,58 \text{ kJ/mol}$  a  $\Delta S^\circ = 501,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Nech je  $T_2 = 600 \text{ K}$ ,  $T_1 = 300 \text{ K}$  a batéria pracuje tiež pri 300 K, potom pomer

$$\frac{W_{el}}{W_{termal}} = 3,31 \quad (4-3)$$

Vidíme, že elektrochemická reakcia v batérii je alespoň výhodnejšia.

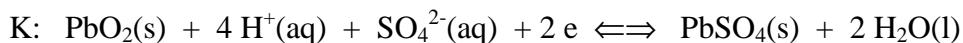
### 4.2 Elektrochémia všeobecne používaných batérií (akumulátorov)

**Olovený akumulátor** bol zavedený v roku 1859 a dodnes sa používa v automobiloch. Požadovaný výkon pre naštartovanie motora je poriadku kW, prúdová kapacita takejto batérie musí byť poriadku  $10^2 \text{ A}$ . Na dôvažok, takáto batéria sa musí dať opäť nabíjať 500 až 1500-krát (aj z hlbokého vybitia pri nešetrnom zaobchádzaní).

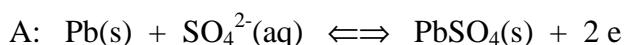
V nabíjateľných batériach sa musí produkt elektrochemickej reakcie (vo forme tuhej látky) premeniť opäť na reaktant, tiež vo forme tuhej látky. Keďže tuhé látky majú vo všeobecnosti odlišnú kryštalografickú štruktúru a hustotu, premena reaktantu na produkt a naopak je stresujúcim faktorom pre materiál oboch elektród, o ktorého názvom dôsledku vedie k ich

iasto nému rozrušeniu. (Toto je hlavná príčina, pre ktorú nie je možné nabíjanie oloveného akumulátora donekonec na opakovač.)

Elektródy v olovenom akumulátori pozostávajú z hubovitého olova, ktoré má veľký povrch. Na kladnej elektróde je nanesená jemná vrstva  $PbO_2$ . Elektródy sú ponorené v pomerne koncentrovannej (20-30%)  $H_2SO_4$ . Katódová a anódová reakcia v olovenom akumulátori sú:

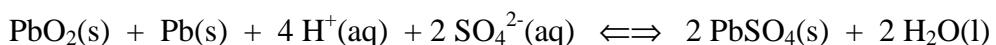


$$E^\theta = 1,685 \text{ V} \quad (4-4)$$



$$E^\theta = -0,356 \text{ V} \quad (4-5)$$

výsledná celková reakcia:

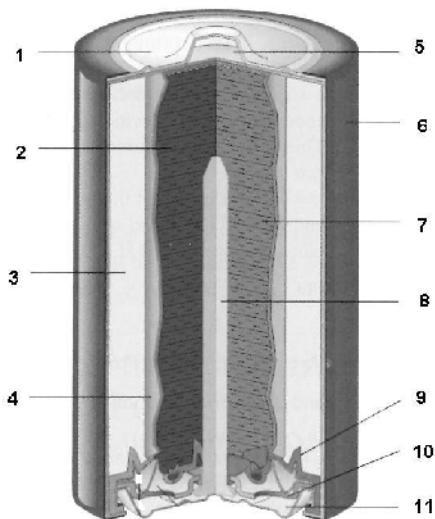


$$EMN = 2,04 \text{ V} \quad (4-6)$$

V uvedených reakciach šípka doprava predstavuje proces vybíjania akumulátora, šípka doleva proces opäťovného nabíjania. Z hodnoty  $EMN = 2,04 \text{ V}$  vyplýva, že je potrebné použiť 6 sériovo zapojených olovených lánkov, aby sme získali  $EMN \approx 12 \text{ V}$ .

Olovený akumulátor pracuje veľmi efektívne, pretože až 90% elektrického prúdu spotrebovaného vo fáze nabíjania sa vo fáze vybíjania dá využiť. To znamená, že počas nabíjania dochádza k viedajším reakciám (ako napr. elektrolýza vody) iba v minimálnej miere. Na druhej strane iba 50% olova v akumulátori sa zmení uje premeny  $PbO_2$  na  $PbSO_4$  a naopak. Z hľadiska hmotnosti akumulátora (Pb má vysokú atómovú hmotnosť!) resp. pomeru výkon/hmotnosť je to nevýhoda.

Kvôli úplnosti treba pripomenúť aj parazitujúce vedajšie reakcie, ktoré prispievajú k rýchlejšiemu vybíjaniu akumulátora aj bez zapojených elektród. U oloveného akumulátora takéto "samovybíjanie" predstavuje denne cca 0,5% jeho kapacity.

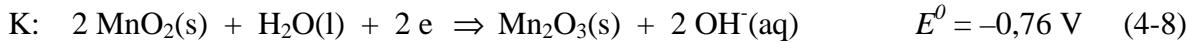
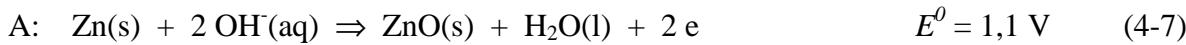


Obr. 4.1

Schéma alkalického lánku:

1 - oce ový vývod kladnej elektródy, 2 - elektrolyt (roztok KOH), 3 - katóda (zmes  $MnO_2$  a uhlíka), 4 - separátor (netkaná textília), 5 - oce ový kontajner, 6 - metalizovaný plastický film, 7 - anóda (práškový Zn), 8 - mosadzný klinec (kolektor), 9 - umelohmotný uzáver, 10 - kryt vnútorného lánku, 11 - oce ový vývod zápornej elektródy.

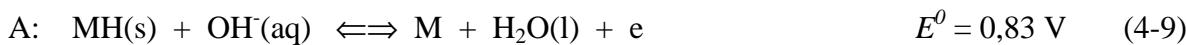
asto sa používa aj **alkalický burelový lánok**, ozna ený skratkou RAM (pod a *rechargeable alkaline manganese*) (obr. 4.1). Anódou je gél nasýtený práškovým zinkom, katóda je zhotovená z pasty, pripravenej z práškového MnO<sub>2</sub> a práškového uhlíka (kvôli lepšej vodivosti). Elektrolytom je KOH. Anódové a katódové reakcie sú nasledovné:



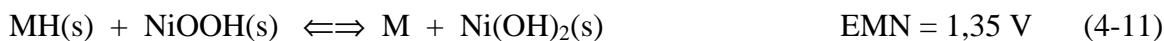
Celkové EMN tohto lánku je 1,86 V.

Hybridné automobily, ktoré používajú klasický benzínový motor iba na cesty mimo mesta a v mestskej premávke používajú pohon jednosmerným elektrickým prúdom, majú väčšinou zabudovanú batériu, založenú na **systéme Ni-hydrid kovu** (Ni–MH). Takáto batéria sa skladá z 38 modulov po 6 lánkoch, z ktorých každý má EMN = 1,2 V (celková voltáž je 174 V). Kladná elektróda je zhotovená zo zlú ení Ni (presnejšie zo zásaditých oxidov Ni, tzv. oxohydroxidu Ni). Záporná elektróda je zo zliatiny (tu označujeme ako M), ktorá pohlcuje vodík a ktorá môže obsahovať nasledujúce kovy: V, Ti, Zr, Ni, Cr, Co a Fe. Elektródy sú od seba oddelené tzv. separátorom zo syntetického netkaného materiálu. Elektródy aj separátor sú nasiaknuté elektrolytom, ktorým je zriadený roztok KOH(aq).

Kapacita nabitej Ni–MH batérie je približne 1800 Wh. Anódová a katódová reakcia je:



Celková reakcia je



Zvláštnu pozornosť zasluhujú **lítiové batérie**, a to z dvoch dôvodov:

- Napätie lítiového lánku je pomerne vysoké (približne 3,7 V), takže jediný lánok môže nahradiať až 3 sériove zapojené alkalické lánky.
- Pri malej atómovej hmotnosti Li a vysokom EMN tohto lánku je pomer elektrického výkonu k hmotnosti lánku (vyjadrený v A h kg<sup>-1</sup>) asi 15-krát väčší v porovnaní s rovnakou charakteristikou oloveného lánku.

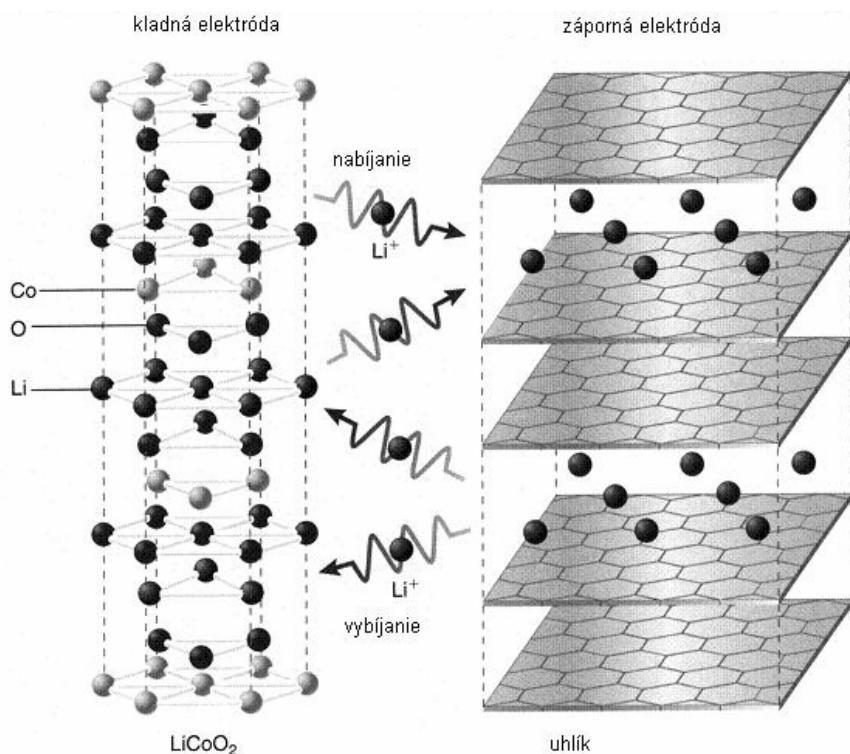
V opakovanom nabíjaniach lánkov prebiehajú nasledovné reakcie:



Šípky doprava predstavujú nabíjanie, do avia vybíjanie lánku. Celková reakcia:



EMN plne nabitého Li lánku má hodnotu 3,7 V. Štruktúra látok LiCoO<sub>2</sub>(s) a CLi<sub>x</sub> je schematicky znázornená na obr. 4.2. Látka CLi<sub>x</sub> nie je stechiometrická zlú enina, ale sú to atómy Li interkalované medzi vrstvami grafitu. Pri vybíjaní lánku sa tieto atómy vracajú do kryštálovej mriežky kobaltitanu lítneho.



Obr. 4.2

Elektromotorické napätie u Li-lánku je spôsobené presunom atómov Li z ich miest v kryštálovej mriežke  $\text{LiCoO}_2$  do polohy medzi dvoma rovnobežnými rovinami v kryštálovej mriežke grafitu (tento jav voláme interkalácia).

### 4.3 Palivové lánky ( alej P )

Výhodou P oproti batériám je skutočnosť, že si môžu palivo kontinuálne dopĺňovať (z okolia) a nie je potrebné ich zásuvu na dosahovať. Dnes je známych už veľa druhov P, ale väčšina z nich je stále vo vývoji.

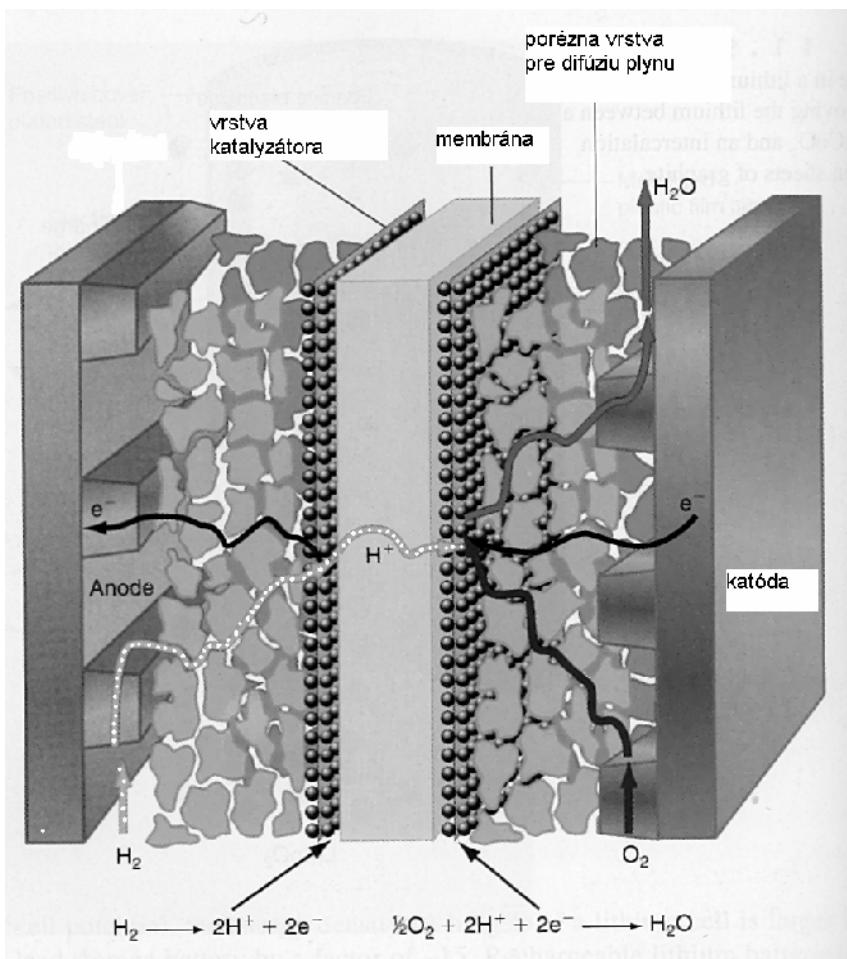
Všetky známe P používajú ako oxidovadlo  $\text{O}_2$  alebo vzduch, ako palivo sa používa  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  alebo alkoholy. Veľa úsilia sa v súčasnosti venuje vývoju P založeného na priamej oxidácii metanolu. (Obsah využitej energie v metanole je porovnatne vyšší s benzínom.) Metanol sa skladuje ľahšie a jednoduchšie ako vodík. Ukazuje sa, že nové mikroP na tomto princípe budú môcť nahraditi dnes používané batérie v počítačoch, mobiloch a iných "technikach do ruky", kde zaváži každý gram.

Doteraz najviac rozvinutú technológiu v tejto oblasti predstavujú **protónymenné membránové palivové lánky PEMFC** (podľa *a proton exchange membrane fuel cell*). Takéto P, využívajúce ako reaktanty  $\text{H}_2$  a  $\text{O}_2$ , používala NASA už v roku 1960 (projekty Gemini). Princípy, na ktorých sú založené, sa doteraz nezmenili, pokrok v technológií však značne prispel k zvýšeniu kapacity lánku (prepočítanej na jednotku hmotnosti lánku).

Viac pozri:

[http://www.che.sc.edu/centers/PEMFC/about\\_fuelcell\\_1.html](http://www.che.sc.edu/centers/PEMFC/about_fuelcell_1.html)

[http://www.chemsoc.org/chembytes/ezine/2000/kingston\\_jun00.htm](http://www.chemsoc.org/chembytes/ezine/2000/kingston_jun00.htm)

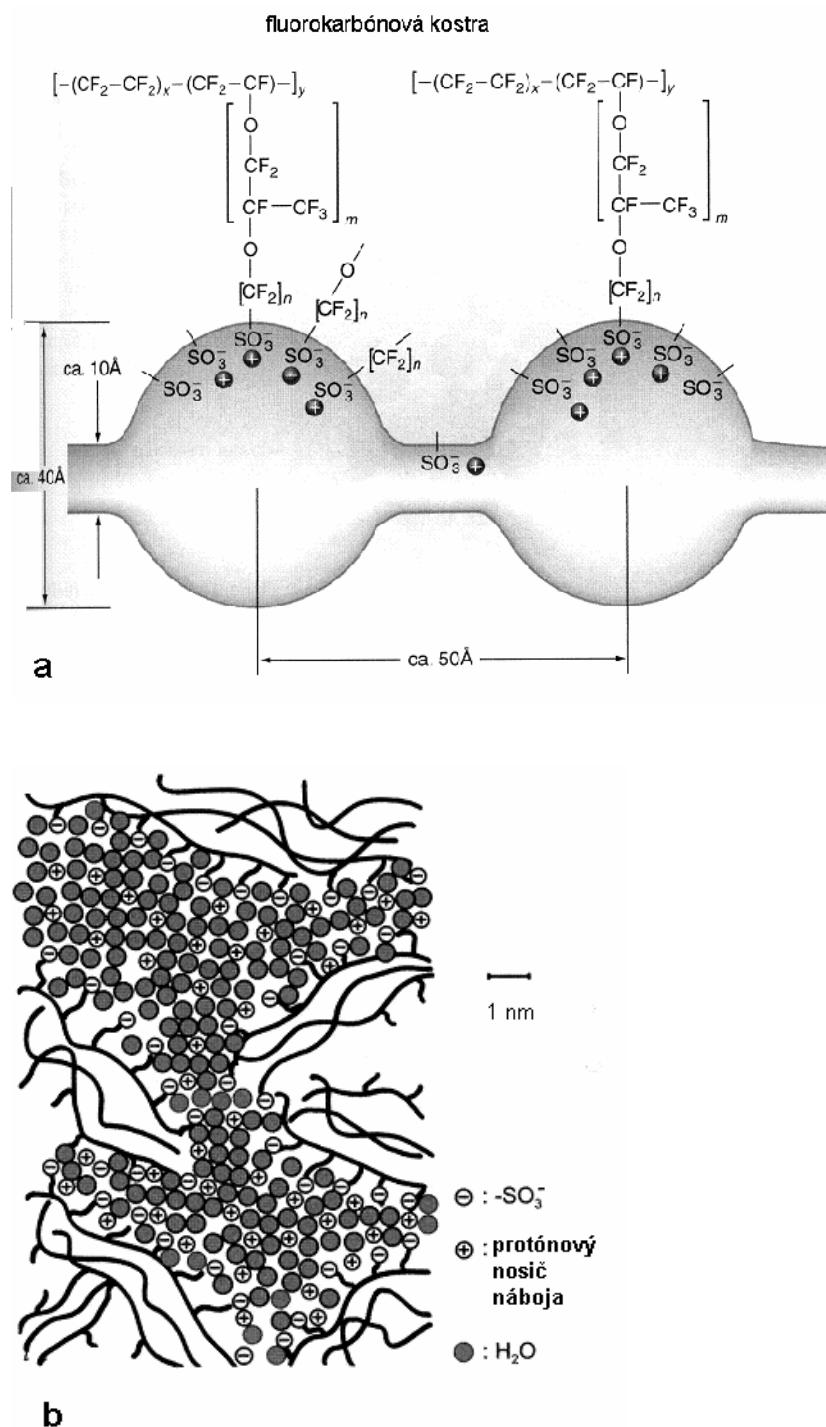


Obr. 4.3

Schematický nákres palivového lánku s protónvýmennou membránou. Kanálky v anódovom aj katódovom priestore sprostredkúvajú prísun  $O_2$  a  $H_2$  do lánku a umožňujú odsun reakného produktu ( $H_2O$ ). Porézna vrstva medzi elektródami a membránou zabezpečuje rovnoramennú distribúciu plynných reaktantov po celej ploche membrány. Pod nákresom sú príslušné polo lánkové reakcie.

Obr. 4.3 predstavuje schému PEMFC lánku s naznačenými reakciami, ktoré v ňom prebiehajú. V samotnej anóde aj katóde sú kanály, ktorými sa transportuje  $H_2$  a  $O_2$  ku katalyzátoru (nanesenom) na membráne. Rovnomerný prísun reaktantov a oddelenie plynov od vody, ktorá vzniká elektrochemickou reakciou, zabezpečuje prechodnú difúznu vrstvu. Membrána je pokrytá katalyzátorom (obyčajne Pt alebo zlatiatina s Pt), ktorý podporuje tvorbu jednaka  $H^+$ , jednaka aj iného reakcia  $H^+$  s  $O_2$ . Srdcom takého lánku je protónvýmenná membrána, ktorá funguje ako tuhý elektrolyt. Táto membrána ujme prechodu  $H^+$  od anódy ku katóde vo vnútornom obvode a tiež zabráni tomu, aby elektróny a anióny prešli na opačnú stranu. Membrána (o hrúbke približne 10 až 100  $\mu m$ ) musí byť taká, aby umožnila rýchly prenos náboja pri rozumene vysokých prúdových hustotách, a tiež nesmie reagovať chemicky alebo elektrochemicky v oblasti potenciálov, v ktorej lánok pracuje.

Najčastejšie používané membrány sú polymérne formy perfluorosulfónovej kyseliny (napr. Nafion). Tieto membrány výkazujú známu vodivosť, ak sú úplne hydratované. Vnútorná štruktúra takýchto membrán je na obr. 4.4.



Obr. 4.4

Nákres protónvýmennej membrány s naznánenými funkčnými skupinami, ktoré sú prítomné v dutinkách a spojovacích kanálikoch (podrobnejšie v teste).

Spôsob, akým membrána sprostredkúva transport  $H^+$  je na obr. 4.4a. Membrána pozostáva zo sférických dutiek (predstavujú invertované micely) o priemere cca 4 nm, ktoré sú spojené valcovitými kanálikmi ( $\varnothing$  cca 1 nm). Vnútorné steny dutiek a kanálikov sú pokryté  $-SO_3^-$  skupinami. Skupiny  $-CF_2-$ , ktoré tvoria kostru polyméru, dodávajú membráne tuhosť, sú inertné a zároveň zvyšujú kyslosť koncových  $-SO_3^-$  (alebo  $-SO_3H$ ) skupín. Katión  $H^+$  môže migrova

touto polymérnu sie ou vplyvom potenciálového gradientu na membráne, ktorý vzniká ako dôsledok polo lánkových reakcií. Na rozdiel od  $H^+$ , záporne nabité astice, ktoré sa nachádzajú v dutinkách, nemôžu migrovať cez túto sieť, pretože sú odpudzované záporne nabitymi skupinami –  $SO_3^-$  v úzkych kanálikoch, ktoré spájajú susediace dutinky. Obr. 4.4b poskytuje realistickejší pohľad na vzájomne zosievaný systém dutiek a kanálikov.

Elektrochémia oboch polo lánkových reakcií (naznačené sú pod obr. 4.3) je známa. Dôležitou požiadavkou pre zhodenie P na báze súhrnej reakcie



je uchovanie vysokej hodnoty svorkového napäťia pri požadovanom prúdovom zaistení lánku. Na zdokonalenie PEMFC lánkov sa už vynaložilo veľa úsilia. Známy pokrok sa dosiahol napr. optimalizovaním rozhrania medzi membránou a poréznou vrstvou pre difúzne rozpty ovane plynov. Použitie poréznych a jemne rozptýlených materiálov dovoľuje maximalizovať plochu (vlastný povrch elektródy), pripadajúcu na jednotku objemu P.

Starostlivo prevedené pripojenie (integrácia alebo zabudovanie) katalyzátora na povrch membrány dovoľuje minimalizovať spotrebu drahého Pt katalyzátora. Jedným z cieľov je vyvinúť také pracovné podmienky, ktoré by umožnili dobrú funkciu P aj bez požiadavky vysoko-istého  $H_2$ . (Je to nutné aj preto, lebo napr. aj stopové množstvo cca 50 ppm CO, ktorý je katalyzátorovým jedálom, môže zapríť inaktívaciu povrchu Pt katalyzátora, čím sa znemožní disociácia  $H_2$ . P, ktoré pracujú pri teplotách nad 100 °C, sú omnoho menej citlivé na otravu CO. Práca pri týchto vyšších teplotách však vyžaduje použitie takých membrán, u ktorých je vysoká elektrická vodivosť zabezpečená inými iónovými kvapalinami, nie vodou).

Literatúra k batériám a palivovým lánkom:

- T. Engel, P. Reid: Physical Chemistry, Chapter 11, Pearson Education Inc., San Francisco 2006
- M. Cenek a kol.: Akumulátory od principu k praxi, Vyd. FCC PUBLIC s.r.o., Praha 2003, ISBN 80-86534-03-0
- Electrochim. Acta 52, No. 4 (2006) 1439-1824 (celé číslo je venované batériám a palivovým lánkom)
- www

## 5 SPEKTROELEKTOCHÉMIA

Elektrochémia v spojení so spektrálnymi metódami poskytuje komplexnejšie informácie o anorganických, organických aj biochemických redox systémoch. Používajú sa nasledovné techniky<sup>✉</sup>:

- *in situ* UV/VIS/NIR (absorp né aj odrazové)
- luminiscen né a rozptylové (scattering)
- *in situ* ESR (elektrónová spinová rezonancia)
- *in situ* NMR
- *in situ* Mössbauerova spektroskopia a alšie.

Treba poznamena , že elektrochemicky generované medziprodukty sú asto spektroskopicky ahšie detegovate né ako pôvodné substráty, z ktorých vznikli. Pri elektrochemickej redukcii alebo oxidácii organických látok vznikajú asto také produkty, ktoré sú výrazne sfarbené (majú vysoké absorp né koeficienty v UV/VIS oblasti), prípadne je možné odhali ich radikálový charakter pomocou ESR spektroskopie.

Spektroelektrochemické metódy sa používajú aj pri štúdiu povrchov. Ide predovšetkým o ex-situ techniky založené na detekcii nabitých astíc pochádzajúcich z povrchu alebo interagujúcich s povrhom. Patria sem metódy ako:

- LEED (pod a *low energy diffraction*)
- AES (pod a *Auger electron spectroscopy*)
- XPS (pod a *X-ray photoelectron spectroscopy*)
- ESCA (pod a *electron spectroscopy for chemical analysis*).

### 5.1 Experimentálne usporiadanie

K ú om k spektroelektrochemickým meraniam sú opticky transparentné elektródy (OTE pod a *optically transparent electrodes*), ktoré prepúš ajú svetlo (žiarenie). Jeden z asto používaných typov OTE pozostáva z kovovej (Au, Ag alebo Ni) mikrosie ky s otvormi okolo 10-30 µm. Takáto sie ka sa vyzna uje jednak dobrou optickou prieplustnos ou (lepšou ako 50%), jednak dobrou elektrickou vodivos ou. Mikrosie ka sa oby ajne vkladá medzi 2 mikroskopické sklí ka (platne), ím sa vytvorí cela typu tenká vrstva (obr. 5.1). Roztok v cele obsahuje skúmané elektroaktívne látky a je v kontakte s roztokom vo vä šej nádobke, do ktorej sú vložené aj pomocná a referen ná elektróda.

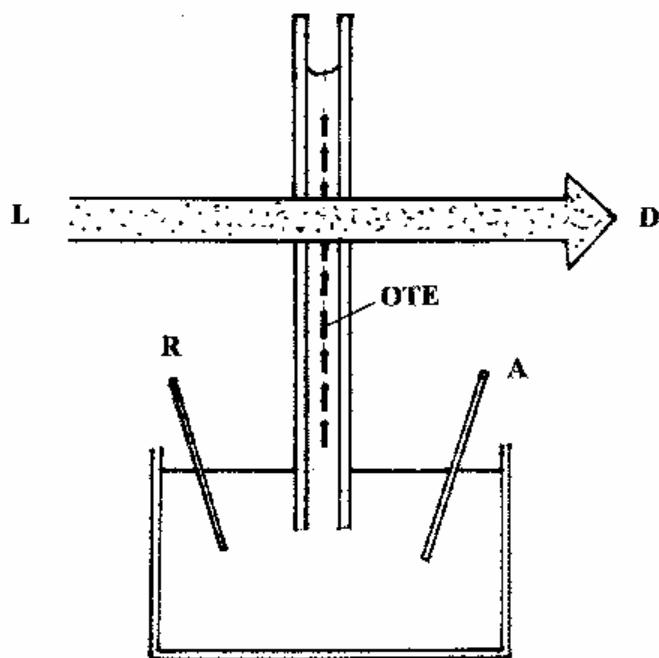
OTE sa vkladá do spektrofotometra tak, aby optický lí prechádzal priamo roztokom s transparentnou elektródou. Pracovný objem takejto tenkovrstvovej cely je malý (okolo 30-50 µl), preto úplná elektrolýza elektroaktívnej látky v tomto objeme vyžaduje iba 30-60 s.

Alternatívnym riešením pre OTE je tenký kovový alebo polovodi ový film (hrúbka 10-500 nm, materiál Au alebo Pt, prípadne SnO<sub>2</sub> alebo In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), nanesený na transparentnom materiáli ako je SiO<sub>2</sub> alebo sklenený substrát (obr. 5.2). Ím je takýto nanesený film hrubší, tým menšia je jeho optická prieplustnos , ale vä šia je jeho elektrická vodivos .

Elegantným riešením pre spektroelektrochemické merania je prietoková tenkovrstvová cela (obr. 5.3), cez ktorú spojite preteká skúmaný roztok z rezervoára. Referen ná a pomocná elektróda sú umiestnené v prúde roztoku pred a za tenkovrstvovou celou.

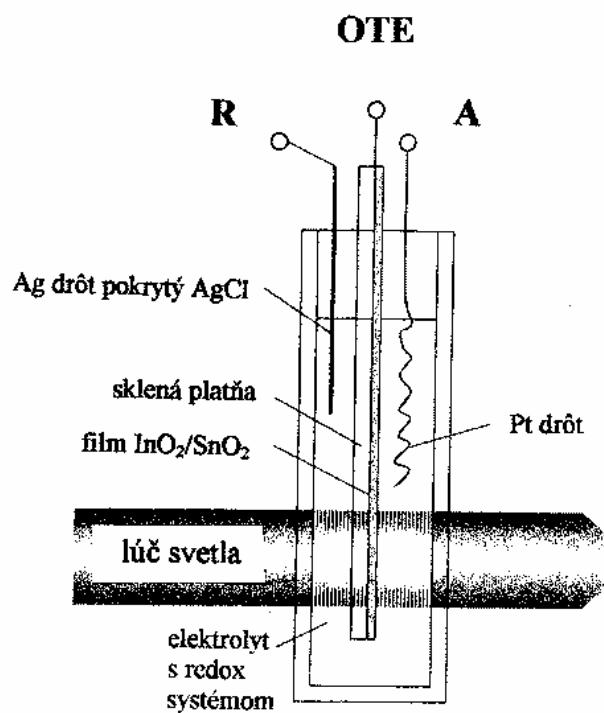
---

<sup>✉</sup> Stru ný preh ad a pôvodnú literatúru nájdete tu: A. Neudeck et al., in: Electroanalytical Methods (F. Scholz, Ed.), Springer, Berlin 2002, str. 168



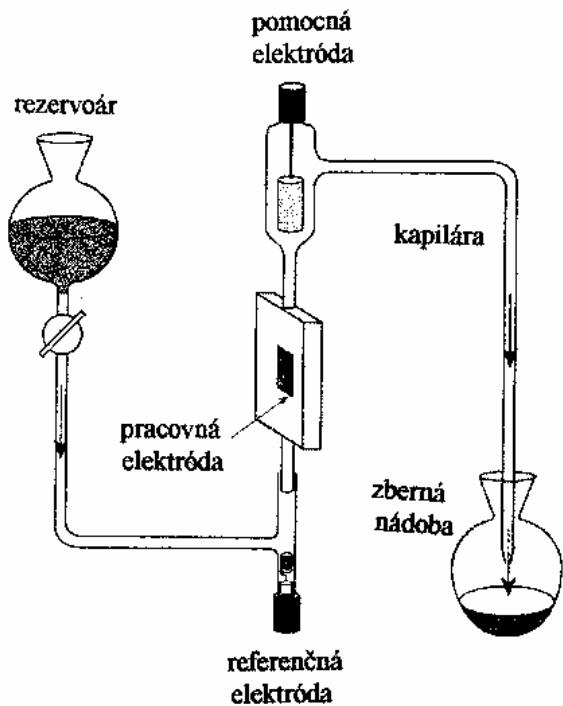
Obr. 5.1

Tenkovrstvová spektroelektrochemická cela. OTE - opticky transparentná elektróda, R - referenčná elektróda, A - pomocná elektróda, L - lúč svetla, D - detektor



Obr. 5.2

Jednoduchá *in situ* UV/VIS spektroelektrochemická cela realizovaná kremennou kyvetou, opticky transparentnou pracovnou elektródou (OTE) pokrytou filmom SnO<sub>2</sub>, referenčnou (R) a pomocnou (A) elektródou.



Obr. 5.3  
Prietoková tenkovrstvová cela.

## 5.2 Princíp a použitie

Primárnym prínosom spektroelektrochémie je možnos porovnania i doplnenia informácií, ktoré sa získavajú sú asne elektrochemickými a optickými meraniami. Po as typického experimentu sledujeme zmeny v pozorovanom absorptínom spektri, ktoré sú zaprí inené vznikom nových látok alebo ubúdaním reaktantov v prebiehajúcom redox procese na elektróde.

Absorbancia  $A$  je definovaná ako

$$A = \varepsilon_\lambda l c \quad (5-1)$$

kde  $\varepsilon_\lambda$  je molárny absorptívny koeficient (molárna absorptivita) pri danej vlnovej dĺžke a má rozmer  $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,

$l$  je hrúbka absorbujúcej vrstvy v  $\text{cm}$ ,  
 $c$  je koncentrácia v  $\text{mol dm}^{-3}$ .

Starostlivé vyhodnotenie asovej závislosti absorbancie (krivky  $A-t$ ) po as elektrochemickej tvorby (alebo premeny) nejakej opticky aktívnej látky môže poskytnú jasnejší poh ad na kinetiku a mechanizmus elektrochemickej reakcie.

Obzvláš užito né informácie sa získajú v prípade, ke reaktant aj produkt sa vyzna ujú dostato ne odlišnými spekrami. Uvažujme napr. všeobecný redox proces



Ak na OTE náhle vložíme taký potenciál (potenciálový stupe ), pri ktorom je reakcia (5-2) kontrolovaná rýchlos ou difúzie reaktantu  $Ox$  k elektróde, absorbancia  $A_R$  prislúchajúca produktu  $R$  závisí od asu  $t$  (ktorý uplynul od okamihu vloženia potenciálového stup a) pod a rovnice

$$A_R = \frac{2c_{Ox} \varepsilon_R D_{Ox}^{1/2} t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (5-3)$$

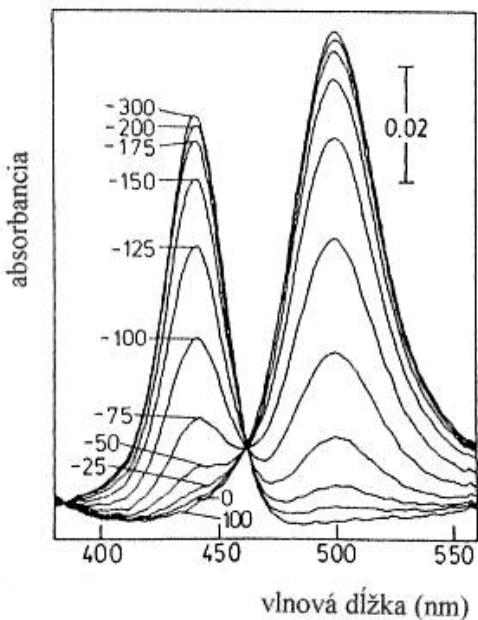
kde  $\varepsilon_R$  je molárny absorbný koeficient produktu  $R$ ,

$D_{Ox}$  a  $c_{Ox}$  sú difúzny koeficient resp. koncentrácia látky  $Ox$ .

Vidíme, že  $A_R$  rastie lineárne s  $\sqrt{t}$ , pretože produkt  $R$  sa tvorí kontinuálne (nepretržite), kym trvá difúzny transport reaktantu  $Ox$  k elektróde. Rovnica (5-3) platí v prípade, ak je vznikajúci produkt  $R$  stabilný. V prípade, ak látka  $R$  nie je stála (napr. v prípade EC mechanizmu sa produkt  $R$  alej mení v následnej chemickej reakcii), pozorovaná absorbancia pre  $R$  bude menej intenzívna, ako by sme o akávali podľa rovnice (5-3). Práve tento pokles absorbancie môžeme využiť na výpočet rýchlosťnej konštanty následnej chemickej reakcie. Aj ďalšie reakné mechanizmy môžeme študovať podobným spôsobom vaka odlišným  $A-t$  krivkám oproti teoreticky vypočítanej krivky podľa rovnice (5-3).

Experimenty, pri ktorých sa sleduje asová závislosť absorbancie po vložení potenciálového stupňa (impulzu), oznamujeme pojmom **chronoabsorptometria**.

Tenkovrstvová spektroelektrochémia môže byť využito náprami meraní formálnych redox potenciálov  $E^0$  a hodnôt  $n$ . Uspokojuje sa to tak, že spektrálne (pomocou absorbancií pri príslušných vlnových dĺžkach) sa určí pomer koncentrácií oxidovanej a redukovannej formy  $[Ox]/[R]$  pri rôznych hodnotách vloženého potenciálu. Keďže elektrolýza v celom objeme tenkej vrstvy prebehne rýchlo (v priebehu niekoľkých sekund), v roztoku sa zakaždým rýchle ustáli rovnováha po vložení jednotlivých hodnôt potenciálov v súlade s Nernstovou-Petersovou rovnicou.

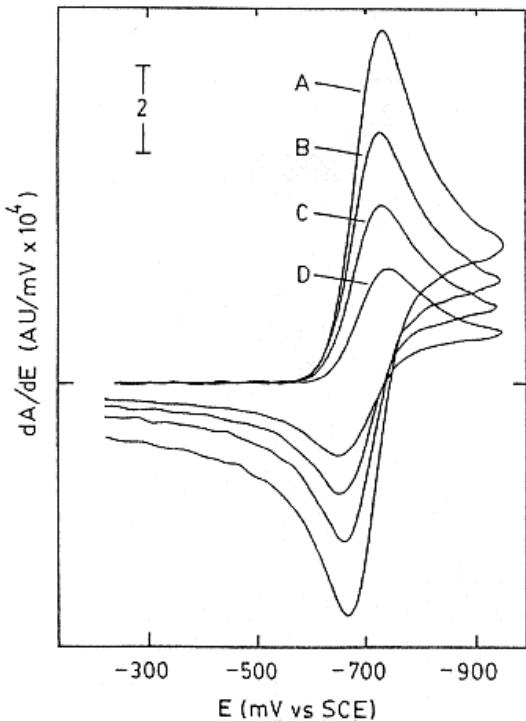


Obr. 5.4

Absorbné spektrá získané pri naznačených vložených potenciáloch (mV vs. Ag/AgCl) pri spektroelektrochemickom experimente s  $1,04 \cdot 10^{-3}$  mol/l  $Tc[(dmpe)_2Br_2]^+$ . Rozpúšadlom je dimetylformamid, základným elektrolytom je 0,5 mol/l TEAP (chloristan tetraetylamin).

Vzorec dmpe je  $(CH_3)_2PCH_2CH_2P(CH_3)_2$  alebo  $C_6H_{16}P_2$  (1,2-bis(dimetylfosfino)etán).

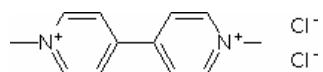
Na obr. 5.4 vidíme spektrá komplexu  $\text{Tc}[(\text{dmpe})_2\text{Br}_2]^+$  v DMF pri nazna ených aplikovaných potenciáloch (dmpe je 1,2-tris(dimetylfosfín)etán, DMF je dimetylformamid). Zo spektier na obr. 5-4 môžeme ur i podiely koncentrácií oxidovanej a redukovanéj formy  $[\text{Ox}]/[\text{R}]$ . Logaritmická závislos podielu koncentrácií  $[\text{Ox}]/[\text{R}]$  oproti vloženému potenciálu  $\ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{R}]} - E$  je lineárna s nernstovskou smernicou  $0,059/n$  V a jej priese ík s potenciálovou osou udáva formálny potenciál  $E^0$ . V prípade reverzibilných procesov sa zo smernice tejto závislosti dá ur i po et vymenených elektrónov  $n$ .



Obr. 5.5

Porovnanie závislostí  $dA/dE - E$  pre  $1,55 \cdot 10^{-3}$  mol/l methylviologénu pri rôznych rýchlosťach zmeny potenciálu (A - 25, B - 50, C - 97,2 a D - 265 mV/s). Materiál OTE :  $\text{SnO}_2$ .

Paraquat alebo N-methylviologén má vzorec



Na OTE môžeme vklada nielen jednotlivé potenciálové stupne (impulzy), ale aj lineárne premenlivý potenciál. Takýto prístup sa nazýva **voltabsorptometria** a prináša podobné výsledky ako voltampérometrické merania (je ich optickým analógom). Meriame absorbanciu  $A$  vznikajúceho produktu ako funkciu vkladaného potenciálu  $E$  a vynášame jej deriváciu  $\frac{dA}{dE}$

v závislosti od potenciálu  $E$  (obr. 5-5). Závislosti  $dA/dE - E$  sú omnoho výraznejšie ako závislosti  $A - E$ . Treba poznamena, že derivácia optického signálu  $dA/dE$  môže by citlivejším

nástrojom ako samotný voltampérometrický signál (prúd), pretože nie je ovplyvnený kapacitným prúdom.

Voltabsorptometria je s ubroukou metódou aj pre štúdium kinetiky a mechanizmu elektródových reakcií so spriahnutými chemickými reakciami.

I spektroelektrochemická metóda založená na princípe FTIR (pod a *Fourier transform infrared*) spektroskopie sa používa na charakterizáciu reakcií, prebiehajúcich na povrchu elektródy. Táto technika používa veľmi tenké cely, aby sa vyhla problémom spojeným s absorpciou samotného rozpušťadla.

Popri širokom použití spektroelektrochemických techník pri štúdiu mechanizmu redox procesov, sa tieto dajú využiť aj pre analytické účely. Konkrétnym prínosom týchto techník je prehľad benie selektivity pri sledovaní zložitých systémov. Využívajú sa pritom nástroje ako vo vhodného potenciálu a vlnovej dĺžky.

## 6 ELEKTROCHEMICKÉ KREMENNOKRYŠTÁLOVÉ MIKROVÁHY

Elektrochemické kremennokryštálové mikrováhy (EQCM)<sup>†</sup> je osved ené zariadenie pre meranie ve mi malých zmien hmotnosti, založené na vz ahu medzi zmenami hmotnosti materiálu, ktorý je nanesený alebo pripojený k povrchu kryštálu, a frekvenciou oscilácií kryštálu. Metóda EQCM v spojení s voltampérometrickými technikami sa využíva pri zis ovaní zmien hmotností na elektróde pri procesoch ako adsorpcia, elektrodepozícia, korózia alebo rovnovážne procesy u redox polymérov, ktoré podliehajú prenosu náboja.

Princíp EQCM je založený na piezoelektrickom správaní sa kryštálu  $\text{SiO}_2$ , tj. na deformácii kryštálu v prítomnosti elektrického po a.

Kremenný kryštál diskového tvaru pokryjeme z oboch strán tenkými zlatými elektródami (ako sendvi , obr. 6.1). Ak priviedieme na tieto elektródy striedavé elektrické pole, kryštál sa rozkmitá paralelne k plochám pokrytým zlatými elektródami. Základná rezonaná frekvencia týchto oscilácií  $f_0$  je nepriamo úmerná hrúbke kreme a, napr. kryštál o hrúbke 320  $\mu\text{m}$  má frekvenciu  $f_0 \approx 5 \text{ MHz}$ .

Ak hmotnos kryštálu vzrástie (napr. adsorpciou nejakej látky na jednej z pripojených zlatých elektród), zmení sa aj rezonaná frekvencia (kryštál nerozlišuje medzi hmotnos ou  $\text{SiO}_2$  a medzi materiálom, ktorý sa na "nalepí"). Vz a medzi zmenou hmotnosti na jednotku plochy  $\Delta m$  a zmenou frekvencie  $\Delta f$  je daný **Sauerbreyovou rovnicou**, ktorá predpokladá, že kombinácia kryštálu a adsorbovanej látky sa chová ako pevný zväzok:

$$\Delta f = \frac{-2 \Delta m n_{ov} f_0^2}{A \sqrt{\mu_q \rho_q}} \quad (6-1)$$

kde  $A$  je plocha elektródy (zlatej),  $\mu_q$  je modul pružnosti kreme a ( $= 2,947 \cdot 10^{10} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^2$ ),  $\rho_q$  je hustota kremenného kryštálu ( $= 2,689 \text{ g cm}^{-3}$ ),  $n_{ov}$  je overtonové íslo a  $f_0$  je základná rezonaná frekvencia kryštálu. Zo Sauerbreyovej rovnice vyplýva, že vzrast hmotnosti vedie k poklesu frekvencie, pri om zmena frekvencie je priamo úmerná zmene hmotnosti. Na tomto princípe je založené kvantitatívne meranie zmien hmotnosti pomocou EQCM, ktoré za priaznivých okolností umož uje meranie zmien hmotností poriadku 0,1 - 1  $\text{ng/cm}^2$ . \*

Sauerbreyova rovnica platí presne vo vákuu alebo v plynnej fáze. Ke sú kremenné mikrováhy v styku s roztokom (prípad EQCM), treba po íta s alším úbytkom frekvencie, ktorý závisí od viskozity  $\eta_s$  a od hustoty  $\rho_s$  roztoku nasledovne:

$$\Delta f = -f_0^{\frac{3}{2}} \left( \frac{\rho_s \eta_s}{\pi \rho_q \eta_q} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6-2)$$

Napr. ponorením kremennokryštálových mikrováh do vody jeho frekvencia poklesne o približne 750 Hz. Podobné efekty možno pozorova pre viskoelasticke filmy upevnené na povrchu kryštálu.

Použitie kremennokryštálových mikrováh pre vyhodnotenie zmien hmotností, ku ktorým dochádza po as elektrochemických procesov, je ve mi jednoduché. Jedna zo zlatých elektród na povrchu kryštálu, ktorá je v styku s roztokom, slúži tiež ako pracovná elektróda. Sledované

<sup>†</sup> doslovný preklad termínu *electrochemical quartz crystal microbalance*

\* dnes sa v aka tomuto zdokonaleniu za ína používa aj termín "nanováhy" (*nanobalance*)

procesy prenosu hmoty, ako adsorpcia, depozícia a pod., ktoré sledujeme, sa uskutočňujú na tejto elektróde.

Kvantitatívna interpretácia údajov EQCM je založená na kombinácii Sauerbreyovej rovnice a Faradayovho zákona, ktorý dáva do súvisu náboj  $Q$ , ktorý prešiel pri elektrochemickom procese s po tom mólom elektrolyzovaného materiálu  $n$ :

$$Q = z F n = z F \frac{\Delta m}{M} \quad (6-3)$$

kde  $z$  je počet vymenených elektrónov,  $F$  je Faradayov náboj,  $\Delta m/M$  je počet mólov látky, ostatné symboly majú obvyklý význam. Podľa Faradayovho zákona platí priama úmernosť medzi množstvom zreagovanej látky a nábojom  $Q$ , ktorý sa spotreboval, preto môžeme tento náboj dať do súvisu so zmenou rezonančnej frekvencie kryštálu.

Najprv treba kremenný kryštál okalibrovať, aby sme získali konštantu úmernosti  $C_f$  do Sauerbreyovej rovnice:

$$\Delta f = \frac{-2 \Delta m n_{ov} f_0^2}{A \sqrt{\mu_q \rho_q}} = \Delta m C_f \quad (6-4)$$

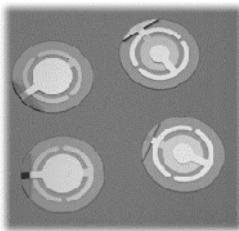
Konštantu  $C_f$  získame pomocou vhodného systému, akým je napr. využitie medi alebo striebra, za podobných podmienok, ako sledovaný elektrochemický proces. Vzhľadom medzi zmenou rezonančnej frekvencie a prešlým nábojom je nasledovný:

$$\Delta f = \frac{M_v C_f Q}{z F} \quad (6-5)$$

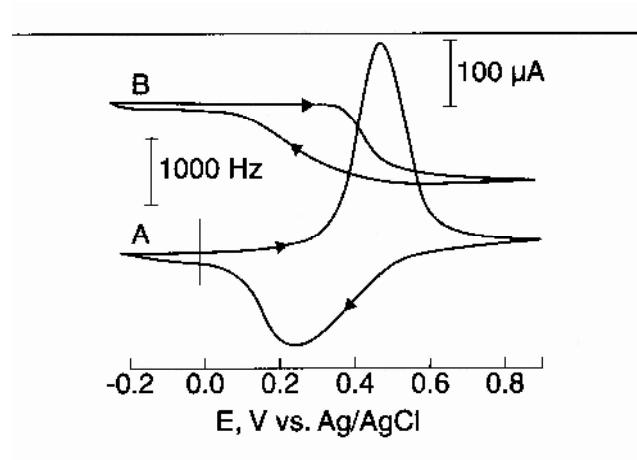
kde  $M_v$  predstavuje zrejmú (*apparent*) molekulovú hmotnosť. Hodnota  $M_v$  pomáha objasniť, ktorá látka sa zúčastňuje prenosu hmotnosti, ktorá sprevádzá prenos elektrónov, preto je užito následovný mechanizmus reakcie.

Jedným z prvých systémov sledovaných pomocou EQCM, bola oxidácia tenkého filmu polyvinylferocénu (alej PVF) na zlatej elektróde v prostredí 0,1 mol/l KPF<sub>6</sub>. Na obr. 6.2 vidíme jednak cyklický voltampérogram PVF zaznamenaný rýchlosťou 10 mV/s (A), jednak závislosť  $\Delta f$  od potenciálu  $E$  (B). Z uvedených závislostí je zrejmé, že oxidácia PVF filmu je sprevádzaná reverzibilným poklesom frekvencie. Porovnanie  $\Delta f$  s nábojom  $Q$ , ktorý prešiel v každej vetve voltampérogramu, je konzistentné so zabudovaním aniónu PF<sub>6</sub><sup>-</sup> z elektrolytu do filmu po jeho oxidácii (toto sa vyžaduje, aby sa zachovala elektroneutralita filmu). Vidno, že je tu presná zhoda medzi po tom aniónov (na základe počtu odovzdaných elektrónov) a medzi  $\Delta m$ , vypočítaným na základe zmeny frekvencie  $\Delta f$ .

Pohľad na usporiadanie elektród pri experimentoch s EQCM elektródou je na obr. 6.3.

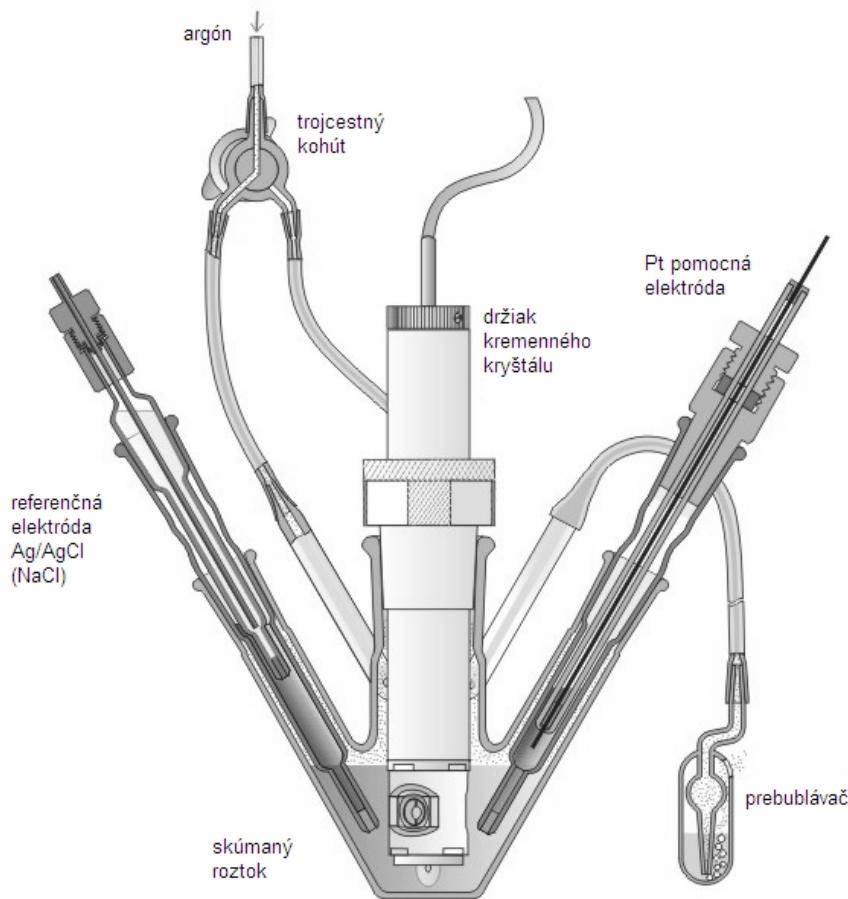


Obr. 6.1  
Kremenné kryštály pre EQCM.



Obr. 6.2

Cyklický voltampérogram (A) a závislos rezonan nej frekvencie od potenciálu (B) pre tenký film polyvinylferrocénu na zlatej elektróde. Základný elektrolyt 0,1 mol/l  $\text{KPF}_6$ , rýchlos záznamu  $v = 10 \text{ mV/s}$ .



Obr. 6.3

Prierez elektrochemickou nádobkou pri meraní s EQCM elektródou. Kremenný kryštál je umiestnený v držiaku tak, aby jedna plocha s napareným Au filmom slúžila ako pracovná elektróda. Pomocná a referenčná elektróda sú spojené s meraným roztokom cez so né mostíky.

(Pod a [http://ichf.edu.pl/offers/instrum/quartz\\_pliki/5410/a\\_mnu.htm](http://ichf.edu.pl/offers/instrum/quartz_pliki/5410/a_mnu.htm))

## 7 CHRONOCOULOMETRIA

Pod a Faradayovho zákona je množstvo vylú eného (rozosteného, alebo iná premeneného) materiálu  $m$  po as elektrolýzy priamo úmerné prúdu  $i$  a asu  $t$ , t.j. elektrickému náboju  $Q$ , ktorý roztokom prešiel (pozri kap. 2.1). Množstvo vzniklého produktu je úmerné ekvivalentovej hmotnosti elektrolyzovanej látky. Faradayov zákon odzrkad uje základný zákon zachovania hmoty aj zachovania náboja.

$$\text{Platí: } m = \frac{M}{n F} Q = \frac{M i t}{n F} \quad (7-1)$$

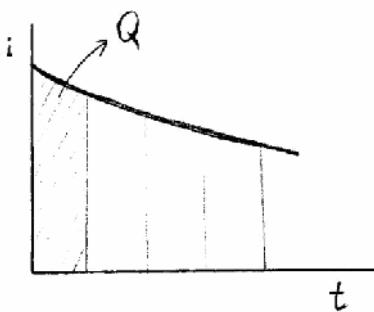
kde  $Q$  je množstvo spotrebovaného elektrického náboja,  $n$  je po et vymenených elektrónov (nábojové islo reakcie),  $i$  je prúd a  $t$  je doba trvania elektrolýzy.

Ak je prúdová ú innos 100%-ná, všetok náboj sa spotrebuje iba pri dobre definovanej elektrodoovej reakcii a výsledky experimentu možno využi pre kvalitatívnu aj kvantitatívnu analýzu. Napríklad ke poznamé  $m$  aj  $Q$ , môžeme zisti elektrochemický ekvivalent  $M/n$ , charakteristický pre danú látku a jej elektrodoovú reakciu.

**Coulometrickými** meraniami, ke poznamé  $M/n$ , môžeme zisti koncentráciu elektroaktívnej látky v roztoku. Pri **coulometrických titráciách** generujeme známe definované množstvo reaktantu elektrolyzou, pri om tento reaktant reaguje s niektorou zložkou v roztoku. Koniec titracie zis ujeme obvykle pomocou nejakého indikátora.

**Chronocoulometria** patrí k tzv. „step“ technikám, ktorých spolo nou rtou je zmena potenciálu skokom a sledovanie pretekajúceho náboja v závislosti od asu. Kým pri chronoampérometrii nás zaujíma závislos  $i - t$ , chronocoulometria sleduje integrovanú formu tejto závislosti, a sice  $Q - t$  (obr. 7.1). Z experimentálneho h adiska je výhodnejšie chronocoulometrické meranie, pretože

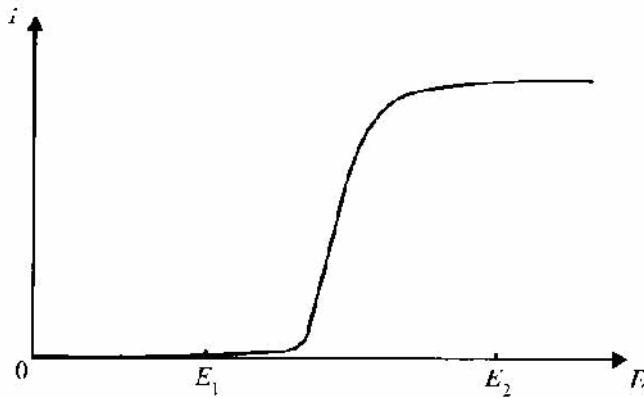
- kým prúd  $i$  s asom klesá, náboj  $Q$  s asom rastie a dá sa presnejšie zmera ,
- má lepší pomer signál/šum,
- môže lepšie odlísi kapacitný prúd od difúzneho.



Obr. 7.1  
Porovnanie chronoampérometrie s chronocoulometriou.

## 7.1 Základné teoretické úvahy

Majme elektrochemickú oxidáciu  $R \rightarrow Ox + e^-$ , priom za stacionárnych podmienok je znázornená jej  $i - E$  križka na obr. 7.2.



Obr. 7.2

Závislos prúdu od potenciálu pri elektrooxidácii za stacionárnych podmienok. Pri potenciáli  $E_1$  je prúd prakticky nulový, pri potenciáli  $E_2$  je prúd limitovaný transportom reaktantu (difúziou).

V prípade lineárnej difúzie reaktantu k plošnej elektróde v nemiešanom roztoku bude prúd, ktorý preteká systémom po skokovej zmene z potenciálu  $E_1$  na  $E_2$  popísaný **Cottrellovou rovnicou** (kde  $n$  je počet vymenených elektrónov,  $F$  Faradayova konštanta,  $A$  plocha elektródy,  $D_R$  difúzny koeficient,  $c_R^*$  objemová koncentrácia reaktantu,  $t$  je čas):

$$i_L(t) = n F A D_R^{1/2} c_R^* \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \quad (7-2)$$

Integrovaním prúdu z Cottrellovej rovnice dostaneme nahromadený náboj, ktorý prešiel pri oxidácii reaktantu  $R$ :

$$Q_{diff}(t) = \int_0^t n F A D_R^{1/2} c_R^* \pi^{-1/2} t^{-1/2} dt = 2 n F A D_R^{1/2} c_R^* \pi^{-1/2} t^{1/2} \quad (7-3)$$

Pravda, musíme zobrať do úvahy aj ďalšiu prúdovú zložku, a sice nabítie elektrickej dvojvrstvy pri zmene potenciálu  $E_1 \rightarrow E_2$ .

Pre závislos kapacitného prúdu na čase  $i_C - t$  platí

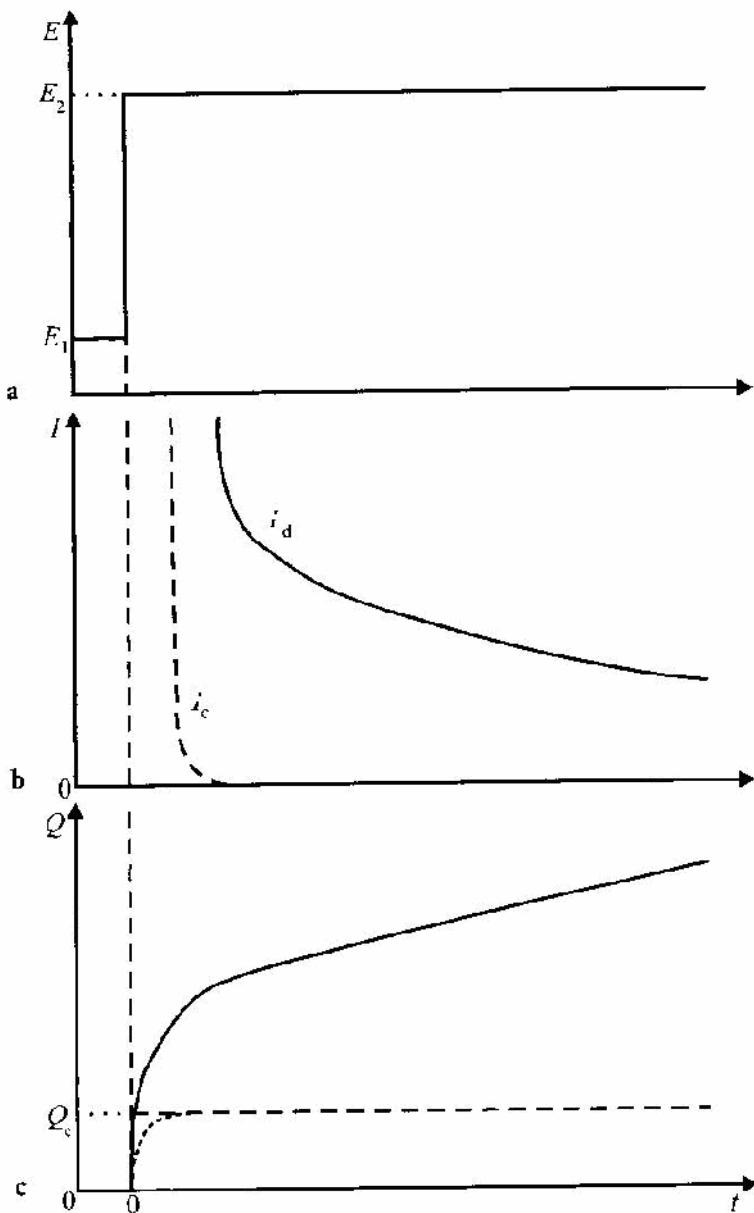
$$i_C = \frac{E}{R_s} \exp\left(-\frac{t}{R_s C_d}\right) \quad (7-4)$$

kde  $R_s$  je ohmický odpor,  $C_d$  je diferenciálna kapacita dvojvrstvy. Exponenciálny pokles prúdu s časom (po zmene  $E_1 \rightarrow E_2$ ) bude závisieť od kapacity dvojvrstvy a od odporu roztoku  $R_s$ , t.j. od asovej konštanty  $= R_s C_d$ .

Ak predpokladáme, že  $C_d = \text{konšt.}$  a kondenzátor, ktorým je elektrická dvojvrstva, nie je nabitý ( $Q = 0$  pri  $t = 0$ ), pre kapacitívny náboj dostaneme

$$Q_c = E C_d \left(1 - e^{-\frac{t}{R_s C_d}}\right) \quad (7-5)$$

Typická chronoampérometrická, resp. chronocoulometrická krivka v prípade, ke formu  $R$  nie je elektroaktívna pri potenciáli  $E_1$ , ale pri potenciáli  $E_2$  sa oxiduje, pri om elektrooxidácia je limitovaná difúziou, je na obr. 7.3.



Obr. 7.3abc

Typická zmena potenciálu, prúdu a náboja (potenciály  $E_1$ ,  $E_2$  sú volené v súlade s obr. 7.2.

a) - typická zmena potenciálu skokom  $E_1 \rightarrow E_2$ ,

b) - chronoampérometrická odozva,

c) - chronocoulometrická odozva.

Iarkované krivky zodpovedajú kapacitívemu prúdu (b) alebo náboju (c), ktoré získame tak, že experiment opakujeme v istom základnom elektrolyte.

Ak by sme v roztoku nemali elektroaktívnu látku  $R$ , pozorovali by sme iba nabíjací prúd  $i_c$  a tomu zodpovedajúci náboj  $Q_c$  – pozri iarkované krivky pre základný elektrolyt.

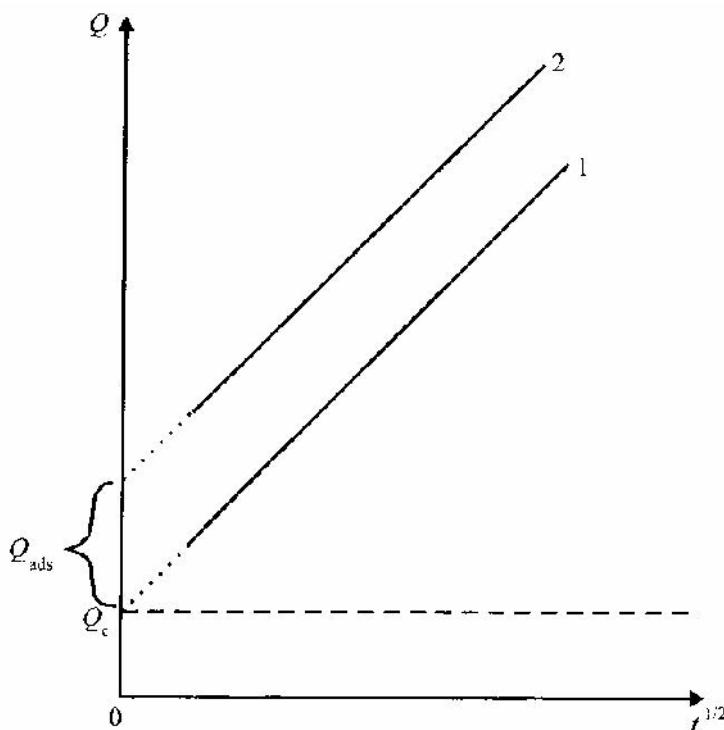
Ak sa  $R$  adsorbuje pri potenciáli  $E_1$  na povrchu elektródy, aj toto naadsorbované množstvo sa pri zmene potenciálu skokom na  $E_2$  zoxiduje. Tento proces sa však udeje ve mi rýchlo

v porovnaní s elektrooxidáciou, ktorá je limitovaná difúziou  $R$  k elektróde. Preto celkový náboj za prítomnosti adsorbovaného reaktantu bude:

$$Q(t) = Q_{diff}(t) + Q_c(t) + Q_{ads}(t) \quad (7-6)$$

Pomocou náboja spotrebovaného na oxidáciu adsorbovaného reaktantu môžeme určiť povrchový nadbytok  $R$ , t.j. adsorbované množstvo  $R$  ( $Q_{ads} = n F R$ ).

Podľa rovnice (7-3) je závislosť  $Q_{diff}$  vs.  $\sqrt{t}$  lineárna ( $Q_{diff} \sim k \sqrt{t}$ ), pričom smernica  $k$  závisí od objemovej koncentrácie reaktantu  $c_R^*$ , počtu vymených elektrónov  $n$ , plochy elektródy  $A$  a odmocniny z difúzneho koeficienta  $\sqrt{D_R}$ . V mnohých prípadoch bola pozorovaná nasledujúca experimentálna závislosť (obr. 7.4).



Obr. 7.4

Závislosť chronocoulometrického náboja od  $\sqrt{t}$ . Priese níky s osou  $Q$  dostaneme extrapoláciu. Viac v texte.

Krivku 1 (obr. 7.4) dostaneme v prípade, keď sa reaktant neadsorbuje, krivku 2 v prípade adsorpce reaktantu (pri rovnakých hodnotách  $c_R^*$  a  $D_R$ ). Hodnoty  $Q_c$  a  $Q_{ads}$  získavame extrapoláciou závislosti  $Q$  vs.  $\sqrt{t}$  pre najmenšie namerané a sústredené hodnoty. Na obr. 7.4 predstavuje nábojovú odozvu bez prítomnosti reaktantu (iba základný elektrolyt). Túto odozvu potrebujeme zistiť, aby sme mohli rozlísiť, či sa reaktant adsorbuje alebo nie.

#### Praktické problémy:

Aby sme dostali lineárnu závislosť  $Q$  vs.  $\sqrt{t}$  pre pomerne široký interval asú – o je podmienkou pre správnu interpretáciu výsledkov – musíme zabezpečiť pomerne strmý pokles kapacitného prúdu. Preto je vhodné zabezpečiť a zvoliť :

- malý odpor  $R_S$  (treba pridať viac základného elektrolytu),

- malú plochu elektródy (protože iná by neboli splnené podmienky pre Cottrellovu rovnicu),
- výkonný potenciostat,
- adsorciu najlepšie len 1-vrstvovú, t.j.  $\leq 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ .

Pri vylu ovaní hrubých filmov (polymérne povlaky), ke  $> 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$  sa situácia komplikuje.

## 7.2 Dvojstup ová (double-step) chronocoulometria

Dvojstup ová alebo reverzná chronocoulometria je užito ným nástrojom na zis ovanie adsorp ných javov, pomáha sledova kinetiku spriahnutých chemických reakcií a ur i kapacitívny príspevok k celkovému náboju.

Majme elektrooxidáciu  $R \rightarrow Ox + e$ . Me me potenciál spôsobom „double step“ (v 2 krokoch nazna ených na obr. 7.5a) tak, že sa vrátíme na za iato nú hodnotu  $E_1$ . V nazna enom prípade sa produkt  $Ox$  v druhom stupni redukuje naspä na  $R$  ( $R \rightarrow Ox + e \rightarrow R$ ) pri zmene potenciálu z  $E_1$  na  $E_2$ .

Chronocoulometrická krivka v prvom stupni je identická s prípadom jednostup ovej chronocoulometrie a platia pre u vyššie uvedené vz ahy. Ke je as trvania prvého stup a, potom ( $t > \tau$ ) je as, v ktorom prebieha druhý stupe chronocoulometrie. asovú závislos prúdu a náboja v druhom stupni popisujú rovnice:

$$i_{diff}(t > \tau) = \frac{n F A D_R^{1/2} c_R^*}{\sqrt{\tau}} \left[ \frac{1}{\sqrt{t - \tau}} - \frac{1}{\sqrt{t}} \right] \quad (7-7)$$

$$Q_{diff}(t > \tau) = 2 n F A D_R^{1/2} c_R^* \pi^{-1/2} [\sqrt{t} - \sqrt{t - \tau}] \quad (7-8)$$

(Predpokladáme, že celý proces je limitovaný difúziou.) Treba poznamena , že kapacitívny príspevok k celkovému náboju je nulový, lebo súhrnná zmena potenciálu je nulová.

Množstvo náboja vymeneného (spotrebovaného) v 2. stupni predstavuje rozdiel

$$Q(\tau) - Q(t > \tau)$$

protože v druhom stupni sa jednoducho vracia náboj vymenený v prvom stupni. Reverzný náboj môžeme zapísa ako

$$Q_{diff,r}(t > \tau) = 2 n F A D_R^{1/2} c_R^* \pi^{-1/2} [\sqrt{\tau} + \sqrt{t - \tau} - \sqrt{t}] \quad (7-9)$$

Ke vynesieme závislosti

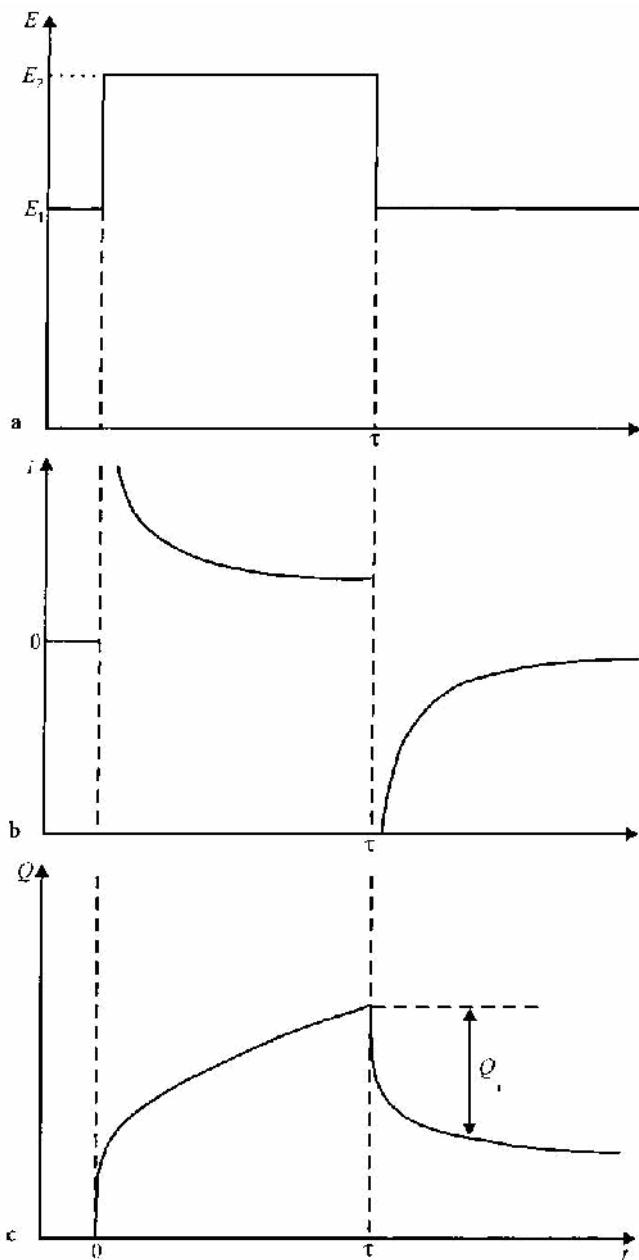
$$Q(t < \tau) \text{ vs. } \sqrt{t}$$

$$Q_r(t > \tau) \text{ vs. } [\sqrt{\tau} + \sqrt{t - \tau} - \sqrt{t}]$$

dostaneme 2 priamky (obr. 7.6).

Priamky 1, 2 dostaneme v prípade, ke sa neadsorbuje ani reaktant, ani produkt a v takom prípade sú úseky na osi  $Q$  rovnaké a predstavujú  $Q_c$ . Priamky 3, 4 dostaneme v prípade, ke sa adsorbuje len reaktant, ale neadsorbuje sa produkt.

Závislosti  $Q(t < \tau)$  vs.  $\sqrt{t}$  (krivka 1) a  $Q_r(t > \tau)$  vs.  $[\sqrt{\tau} + \sqrt{t-\tau} - \sqrt{t}]$  (krivka 2) majú vlastne aj rovnako ve kŕdeľ smernice. Tu treba poznamena, že koncentra né profilu na za iatku druhého stupňa sa nemosia zhodova s ideálnymi podmienkami, pre ktoré platí Cottrellova rovnica, treba to mať na zreteli najmä v prípade adsorpcie.



Obr. 7.5 Dvojstupňová chronocoulometria (bližšie v texte)

a) – asová zmena potenciálu  $E_1$     $E_2$     $E_3$

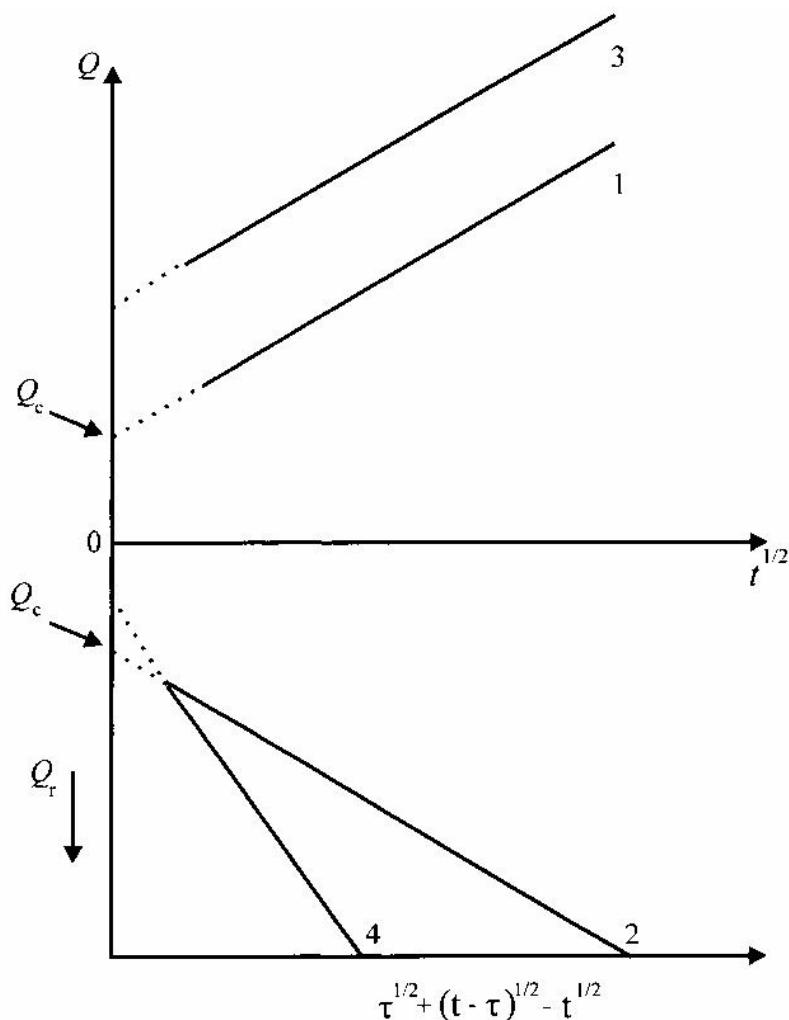
b) – asová zmena prúdu

c) – asová zmena náboja

Význam  $Q_r$  a je vysvetlený v texte.

V prípadoch, keď sa adsorbuje iba reaktant, ale neadsorbuje sa produkt elektródovej reakcie, odítame úsek  $Q_c$  pre druhý stupeň (reverse step) chronocoulometrickej závislosti v prítomnosti adsorbovaného reaktantu, a z rozdielu oboch úsekov získaných v prvom aj druhom stupni získame

hodnotu  $(n F R)$ , t.j. množstvo adsorbovaného reaktantu. Túto situáciu ukazuje obr. 7.6, priamky 3 a 4.



Obr. 7.6  
Vyhodzovanie výsledkov dvojstupňovej chronocoulometrie (bližšie v texte).

Za priaznivých podmienok možno zmera úseky coulometrických priamkových závislostí s presnosou cca  $0,5 \mu\text{C cm}^{-2}$ , o korešponduje s chybou približne  $5 \cdot 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$  pre jednoelektrónový proces.

Double-step chronocoulometria je veľmi užitočná aj pre charakterizáciu spriahnutých homogénnych chemických reakcií. Každá odchýlka od coulometrických odpovedí popísaných rovnicami (7-3) a (7-8) – za predpokladu, že proces je kontrolovaný difúziou – svedčí o chemickej komplikácii.

Príklad:

Produkt *Ox* rýchlosť reaguje s niektorou zložkou roztoku, pričom táto homogénna chemická reakcia vedie k tvorbe elektrochemicky neaktívnej látky. V takom prípade  $Q_{diff}(t > \tau)$  bude klesať pomalšie, ako sa o akávalo, môže sa stať aj to, že všetok *Ox* stihne chemicky zreagovať a v druhom stupni sa neukáže žiadna spätná redukcia.

Pre rýchlu kontrolu tohto javu slúži pomer  $\frac{Q_{diff} (t = 2 \text{ s})}{Q (t = 0 \text{ s})}$ . Pre stabilné systémy má tento pomer hodnotu 0,45 až 0,55.

## DODATKY

### Hyperbolické funkcie\*

V praxi sa často stretávame s kombináciou exponenciálnych funkcií typu  $\frac{1}{2}(e^x - e^{-x})$  a pod., preto boli zavedené tzv. hyperbolické funkcie:

$$\sinh(x) = \frac{1}{2}(e^x - e^{-x}) \quad (\text{D-1})$$

$$\cosh(x) = \frac{1}{2}(e^x + e^{-x}) \quad (\text{D-2})$$

Pomocou týchto funkcií sú definované ďalšie, napr.:

$$\tanh(x) = \frac{\sinh(x)}{\cosh(x)} \quad (\text{D-3})$$

Z charakteru uvedených funkcií vyplýva nasledovné (porovnaj obr. D.1):

$$\sinh(-x) = -\sinh(x) \quad \cosh(-x) = \cosh(x) \quad (\text{D-4})$$

$$\int \sinh(x) dx = \cosh(x) \quad \int \cosh(x) dx = \sinh(x) \quad (\text{D-5})$$

Hyperbolické funkcie môžeme vyjadriť ako Taylorov rad:

$$\sinh(x) = x + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} + \frac{x^7}{7!} + \dots \quad (\text{D-6})$$

$$\cosh(x) = 1 + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} + \frac{x^6}{6!} + \dots \quad (\text{D-7})$$

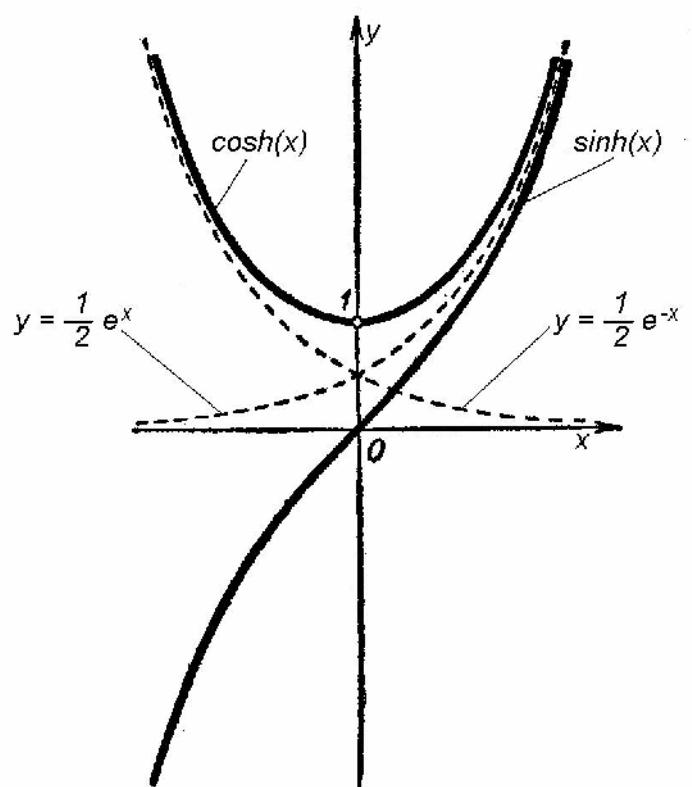
V prípade veľmi malých hodnôt argumentu  $x$  platí

$$\sinh(x) \approx x \quad \text{ke } x \rightarrow 0 \quad (\text{D-8})$$

$$\cosh(x) \approx 1 \quad \text{ke } x \rightarrow 0 \quad (\text{D-9})$$

---

\* Viac pozri odbornú literatúru, napr. N.S. Piskunov: Differenciaľnoje i integraľnoje isklenenja I, Izd. Nauka, Moskva 1964, str. 100 a ďalej.



Obr. D.1

Grafy exponenciálnych funkcií a pomocou nich definovaných hyperbolických funkcií  $\sinh(x)$  a  $\cosh(x)$ .

## ZOZNAM SKRATIEK A SYMBOLOV

### Skratky:

EC	elektrochemická reakcia s nasledujúcou chemickou reakciou
EMN	elektromotorické napätie ( lánku)
EQCM	elektrochemické kremennokryštálové mikrováhy
DMF	dimetylformamid
dmpe	1,2-tris(dimetylfosfín)etán
GCT	Gouyova a Chapmanova teória
GCST	spojená Gouyova-Chapmanova a Sternova teória
IHP	vnútorná Helmholtzova rovina
INPE	ideálne nepolarizovate ná elektróda
IPE	ideálne polarizovate ná elektróda
MSA	teoretická metóda pracujúca s modelmi z tuhých gu o ok
OHP	vonkajšia Helmholtzova rovina
OTE	opticky transparentná elektróda
P	palivový lánok
PEMFC	protónvymenný membránový palivový lánok
rds	rýchlos ur ujúci krok
SCE	nasýtená kalomelová elektróda
SHE	štandardná vodíková elektróda

### Symboly:

$a, a_i$	aktivita (meranej i – tej zložky)
$A$	plocha elektródy [ $\text{m}^2$ ] alebo absorbancia
$c$	koncentrácia [ $\text{mol dm}^{-3}$ ]
$c_{ad}$	koncentrácie ad-iónov (ad-atómov) [ $\text{mol dm}^{-2}$ ]
$c_{i,0}$	koncentrácia i – tej zložky v blízkom okolí elektródy [ $\text{mol dm}^{-3}$ ]
$c_i^s$	koncentrácia i – tej zložky vnútri roztoku [ $\text{mol dm}^{-3}$ ]
$c_{ox}, c_{red}$	koncentrácie reaktantov [ $\text{mol dm}^{-3}$ ]
$C$	kapacita kondenzátora [ $\text{F m}^{-2}, \mu\text{F cm}^{-2}$ ]
$C_d$	diferenciálna kapacita dvojvrstvy [ $\text{F m}^{-2}, \mu\text{F cm}^{-2}$ ]
$d$	vzdialenos medzi doskami kondenzátora [m, cm]
$d_1$	vzdialenos najtesnejšieho priblženia [m, nm]
$D, D_i$	difúzny koeficient (meranej i – tej zložky) [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}, \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ]
$E$	potenciál [V], relatívna hodnota vzh adom na inú elektródu (referen nū)
$E^0$	štandardný redox potenciál [V]
$E_{(j)}$	potenciál polarizovanej elektródy [V]
$E_{pzc}, E_{q=0}$	potenciál nulového náboja [V]
$E_r$	rovnovážny potenciál [V]
$E_{vyl}$	potenciál elektrolytického vylu ovania kovu [V]
$f$	frekvencia [ $\text{s}^{-1}$ alebo Hz]
$f_0$	základná rezonan ná frekvencia [ $\text{s}^{-1}$ alebo Hz]

$F$	Faradayov náboj ( $F = 96\ 484,56\ \text{C mol}^{-1}$ )
$F_x$	x-ová zložka intenzity elektrického po a [ $\text{V m}^{-1}$ ]
$g$	gravita né zrýchlenie ( $g = 9,806\ 65\ \text{m s}^{-2}$ )
$G$	Gibbsova energia [J]
$h$	výška st pca kvapaliny (rezervoára) [m, cm]
$H$	entalpia [J]
$H_{ox}$	aktiva né entalpie oxida nej (anodickej) alebo reduk nej (katodickej)
$H_{red}$	elektródovej reakcie [J]
$H_{ox}^0$	aktiva né entalpie chemickej reakcie [J]
$H_{red}^0$	
$i$	prúd [ $\text{A}, \mu\text{A}$ ]
$i_{A,\text{lim}}, i_{C,\text{lim}}$	limitný difúzny prúd (meraného iónu) [ $\text{A}, \mu\text{A}$ ]
$i_{ox}$	prúd anodický (anódový) [ $\text{A}, \mu\text{A}$ ]
$i_{red}$	prúd katodický (katódový) [ $\text{A}, \mu\text{A}$ ]
$I$	iónová sila elektrolytu [ako koncentrácia]
$j$	prúdová hustota [ $\text{A m}^{-2}, \mu\text{A cm}^{-2}$ ]
$j_0$	výmenná prúdová hustota [ $\text{A m}^{-2}, \mu\text{A cm}^{-2}$ ]
$j_A, j_C$	prúdová hustota anodická, katodická [ $\text{A m}^{-2}, \mu\text{A cm}^{-2}$ ]
$j_{ox}, j_{red}$	parciálne prúdové hustoty [ $\text{A m}^{-2}, \mu\text{A cm}^{-2}$ ]
$j_{i,\text{lim}}$	limitná prúdová hustota i – tej zložky [ $\text{A m}^{-2}, \mu\text{A cm}^{-2}$ ]
$j_{r,C,\text{lim}}$	limitná reak ná prúdová hustota [ $\text{A m}^{-2}, \mu\text{A cm}^{-2}$ ]
$J_i$	difúzny tok (meranej i – tej zložky) [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ]
$k$	rýchlosná konštanta chemickej reakcie n-tého poriadku [ $(\text{mol}^{-1} \text{m}^3)^{n-1} \text{s}^{-1}$ ], ke n = 1, 2, ...
$k_{ad}$	heterogénna rýchlosná konštanta súvisiaca s pohybom ad-iónov (ad-atómov) po povrchu kovu
$k_{ox}$	heterogénna rýchlosná konštanta oxidácie [ $\text{m s}^{-1}$ ]
$k_{red}$	heterogénna rýchlosná konštanta redukcie [ $\text{m s}^{-1}$ ]
$k_{ox}, k_{red}$	rýchlosné konštanty anodickej, resp. katodickej elektródovej reakcie [ $\text{m s}^{-1}$ ]
$k^0$	heterogénna rýchlosná konštanta (elektródového procesu) [ $\text{m s}^{-1}$ ]
$K$	integrálna kapacita [ $\text{F m}^{-2}, \mu\text{F cm}^{-2}$ ] alebo rovnovážna konštanta
$l$	hrúbka absorp nej vrstvy [cm]
$m$	hmotnos [kg, g]
$M$	molekulová hmotnos [ $\text{kg kmol}^{-1}, \text{g mol}^{-1}$ ]
$n$	po et mólov reaktantu [mol] alebo po et vymenených elektrónov alebo overtonové íslo
$q$	plošná hustota náboja [ $\text{C m}^{-2}, \text{C cm}^{-2}$ ]
$q_{M, S, IHP, OHP}$	plošná hustota náboja na elektróde ( $M$ ) alebo v roztoku ( $S$ ) alebo na Helmholtzových rovinách (IHP, OHP) [ $\text{C m}^{-2}, \text{C cm}^{-2}$ ]
$Q$	náboj [C] alebo teplo [J]
$r$	polomer kapiláry alebo vzájomná vzdialenos koloidných astíc [m]
$R$	plynová konštanta ( $R = 8,314\ 4\ \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) alebo ohmický odpor [ $\Omega$ ]
$P_{ox}, P_{red}$	predexponenciálne faktory
$S$	entropia [ $\text{J K}^{-1}$ ]
$t$	as [s]
$t_1$	doba kvapky [s]

$t_{K,i}$	prevodové íslo (meraného kovového katiónu)
$T$	absolútna alebo termodynamická teplota [K]
$v$	rýchlos elektródovej reakcie [ $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$ ]
$v_{ox}, v_{red}$	rýchlos iastkovej anodickej a katodickej elektródovej reakcie [ $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$ ]
$v_0$	výmenná homogénná reak ná rýchlos [ $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-3}$ ]
$W (W_{el})$	práca [J] (elektrická práca)
$x$	vzdialenos od elektródy [m]
$z, z_i$	po et vymenených elektrónov alebo nábojové íslo (meranej) i – tej zložky
$\alpha$	koeficient prenosu náboja
$\beta_{ML}$	konštanta stability komplexu
$\chi$	povrchový potenciál [V]
	hrúbka Nernstovej difúznej vrstvy [m]
$\varepsilon$	permitivita prostredia $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ [ $\text{F m}^{-1}$ ]
$\varepsilon_0$	permitivita vákuu $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
$\varepsilon_r$	relatívna permitivita
$\varepsilon_\lambda$	molárny absorp ný koeficient [ $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]
$\phi$	vnútorný potenciál aj potenciál nevzahovaný k referen nému potenciálu [V] (absolútny potenciál)
$\phi_{pzc}, \phi_{q=0}$	potenciál nulového náboja (absolútny) [V]
$\gamma$	povrchové napätie [ $\text{N m}^{-1}, \text{J m}^{-2}$ ]
$\gamma^\rightarrow, \gamma^\leftarrow$	po et elektrónov v rýchlych elektródových reakciách, ale zárove aj po et reak ných krokov, ktoré predchádzajú alebo nasledujú krok limitujúci celkovú rýchlos (rds)
$\Gamma$	povrchový nadbytok [ $\text{mol m}^{-2}, \text{mol cm}^{-2}$ ]
$\eta$	nadpätie [V] alebo dynamická viskozita [ $\text{Pa s}$ ] alebo modul pružnosti [ $\text{kg m}^{-1} \text{ s}^2, \text{g cm}^{-1} \text{ s}^2$ ] alebo únos tepelného stroja
$\eta_d, \eta_r$	nadpätie difúzne, reak né [V]
$\kappa'$	efektívna hrúbka dvojvrstvy alebo efektívny polomer iónovej atmosféry [m]
$\mu_i$	chemický potenciál i – tej zložky [ $\text{J mol}^{-1}$ ]
$\tilde{\mu}_i$	elektrochemický potenciál i – tej zložky [ $\text{J mol}^{-1}$ ]
$\nu$	stechiometrické íslo
	medzný alebo kontaktný uhol
$_{ox}$	relatívne pokrytie jednotkového povrchu
$\rho$	hustota [ $\text{kg m}^{-3}, \text{g cm}^{-3}$ ] aj priestorová hustota náboja [ $\text{C m}^{-3}, \text{C cm}^{-3}$ ]
$\sigma$	polomer iónov a dipólov [m, cm] alebo povrchová hustota náboja [ $\text{C m}^{-2}, \text{C cm}^{-2}$ ]
$\psi$	vonkajší potenciál [V]
$\zeta$	elektrokinetický potenciál [V]

## ZOZNAM ODPORÚ ANEJ LITERATÚRY

- J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy: Modern Electrochemistry, Macdonald, London 2002
- A.J. Bard, L.R. Faulkner: Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications, J. Wiley and Sons, New York 1980, 2001
- E. Scholz (Ed.): Electroanalytical Methods. Guide to Experiments and Applications, Springer Vrlg., Berlin 2002, 2005
- J. Koryta, J. Dvo ák and L. Kavan: Principles of Electrochemistry, J.Wiley and Sons, New York 1993
- B.B. Damaskin, O.A. Petrij: Vvedenie v elektrochimi eskuju kinetiku, Izd. Vysšaja škola, Moskva 1975
- T. Erdey-Grúz: Kinetics of Electrode Processes, Akadémiai Kiadó, Budapest 1972
- M. Malinovský, I. Roušar a kol: Teoretické základy pochod anorganické technologie I, SNTL/ALFA, Praha 1987
- J. Dvo ák, J. Koryta: Elektrochemie, Academia, Praha 1983
- A. Regner: Technická elektrochemie 1, Academia, Praha 1967
- H.H. Girault: Analytical and Physical Electrochemistry (1st ed.), EPFL Press, Marcel Dekker (2004) ISBN: 0-8247-5357-7
- K. Markušová: Elektrochemické metódy (skriptá PF UPJŠ, 2003, ISBN: 80-7097-513-X, alternatívne na [www.elektrochemia.sk](http://www.elektrochemia.sk))
- R. Ori áková, K. Markušová: Cvi enie z pokro ilej elektrochémie (skriptá PF UPJŠ, 2005, ISBN 80-7097-594-6)

alšia špeciálna literatúra je uvedená pri niektorých kapitolách a pod iarovou.