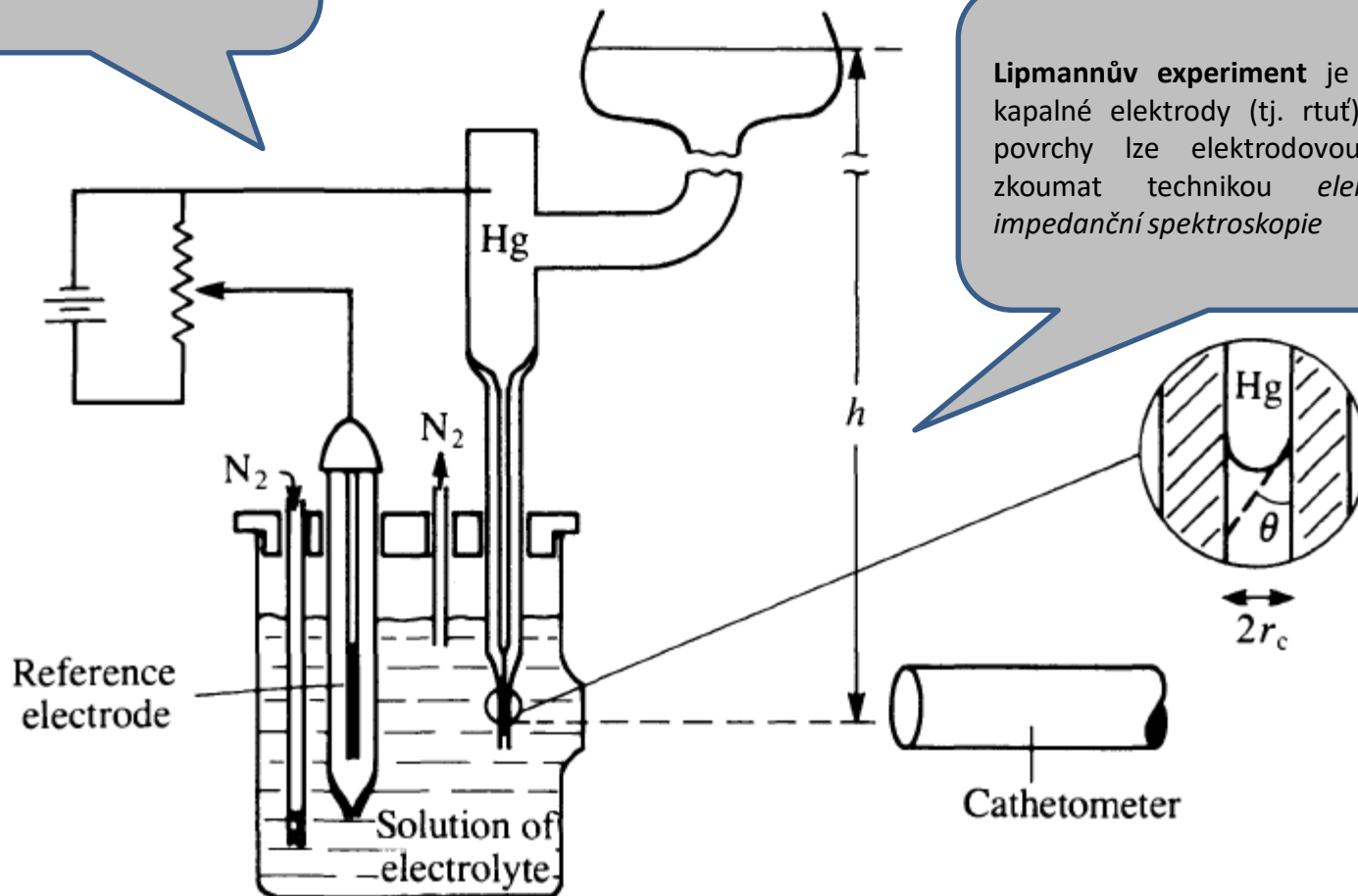


Elektrodová dvojvrstva

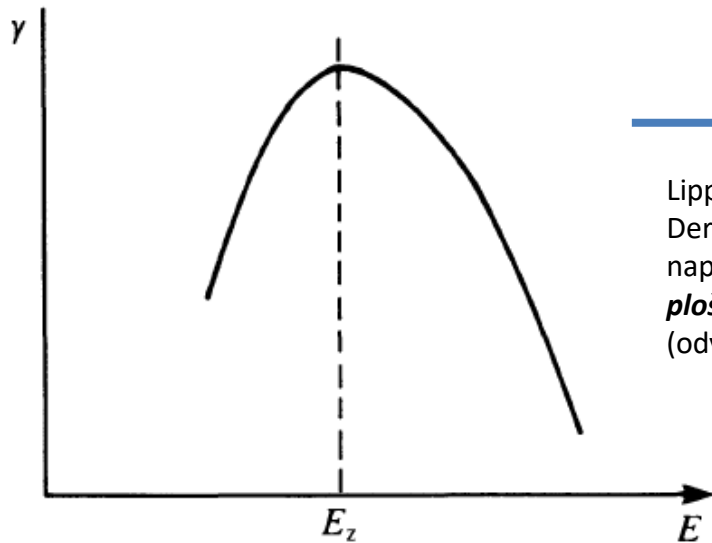
Lippmannova aparatura – sleduje se **povrchové napětí** rtuti v závislosti na **vloženém potenciálu**. Povrchové napětí závisí na potenciálu, protože na rozhraní existuje elektrodová dvojvrstva.

Elektrodová dvojvrstva se vytváří na rozhraní mezi vodičem I. typu (tj. kovem či podobným materiálem – nosičem náboje jsou elektrony) a II typu (elektrolytem – nosičem náboje jsou ionty)

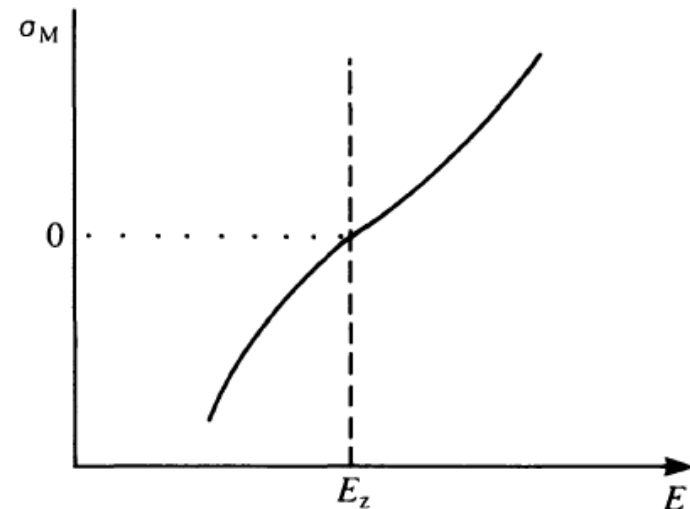
Lipmannův experiment je vhodný pro kapalné elektrody (tj. rtuť), pro pevné povrchy lze elektrodovou dvojvrstvu zkoumat technikou *elektrochemické impedanční spektroskopie*



Elektrodová dvojvrstva



Lippmannova rovnice:
Derivace povrchového
napětí podle potenciálu je
plošná hustota náboje
(odvození není triviální)

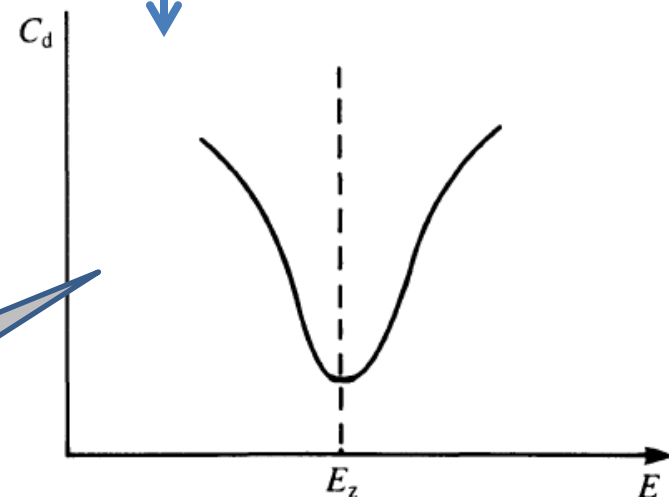


Derivace plošné hustoty náboje
podle potenciálu udává
**diferenciální kapacitu elektrodové
dvojvrstvy** (jde o druhou derivaci
povrchového napětí podle
potenciálu)

Takto vypadá typický výsledek měření na Lippmannově aparatuře. Závislost se nazývá **elektrokapilární křivka**.

Hodnota E_z (též PZC) znamená **potenciál nulového náboje** - při tomto potenciálu elektrodová dvojvrstva neexistuje a povrchové napětí rtuti je maximální.

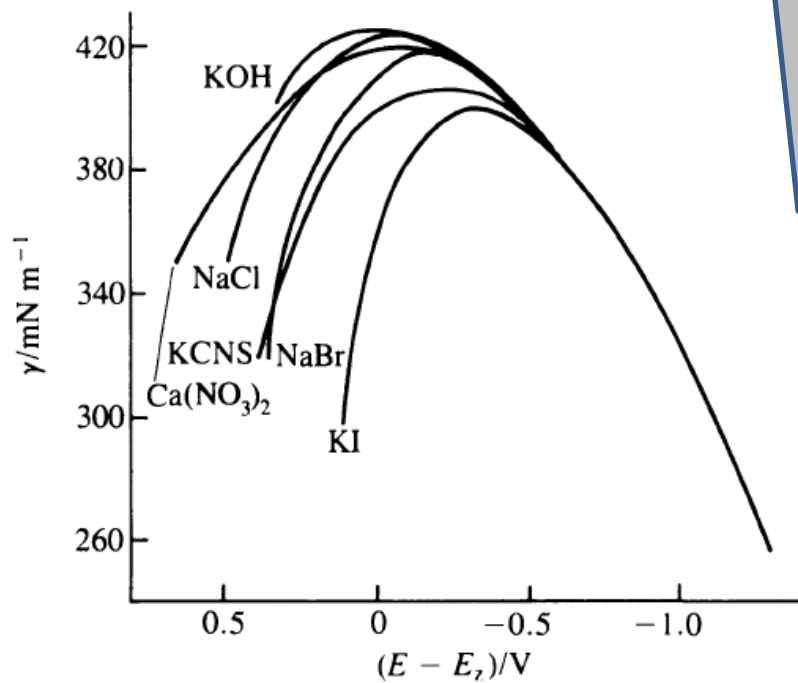
Od E_z nalevo je Hg nabitá záporně a ze strany roztoku jsou k elektrodě přitahovány kladné ionty. Od E_z napravo je situace opačná.



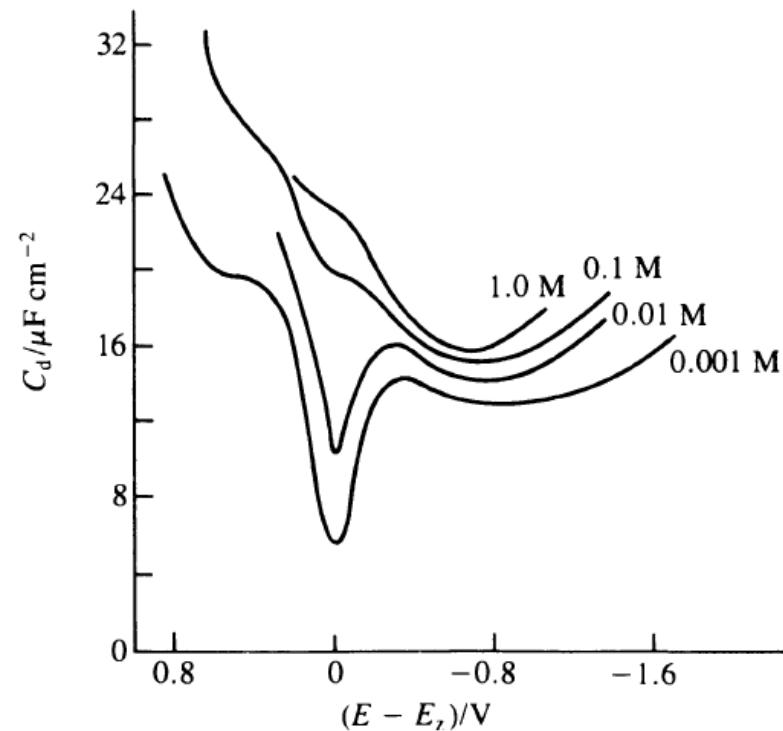
Pro interpretaci průběhů závislostí C_d na E byly vytvořeny různé **modely el. dvojvrstvy**

Elektrodová dvojvrstva

Průběhy elektrokapilárních křivek závisejí na druhu iontů, koncentraci apod. Odrážejí totiž **strukturu elektrodové dvojvrstvy**, která se liší případ od případu



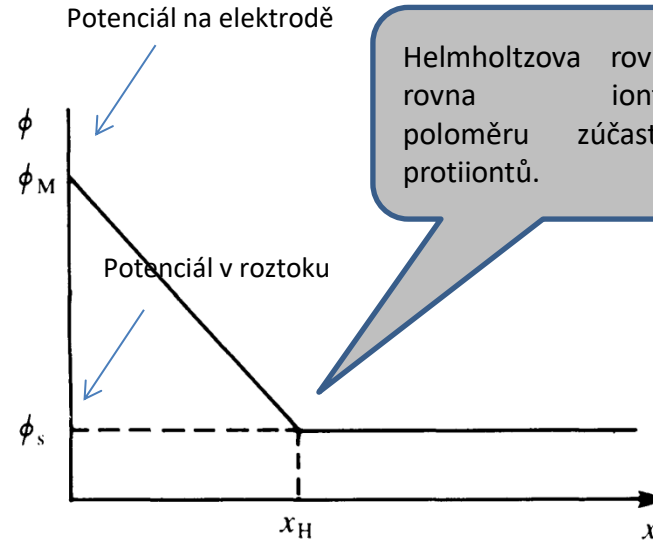
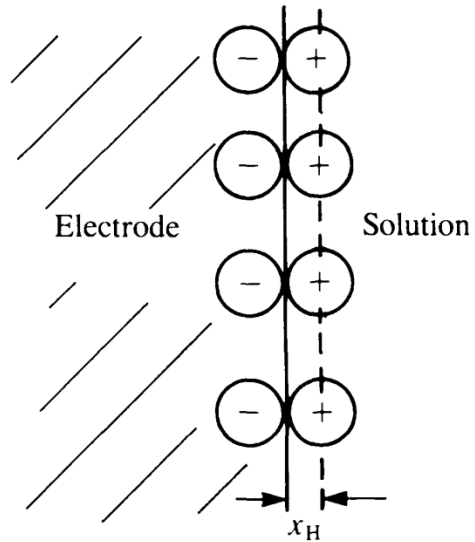
Ez pro NaF



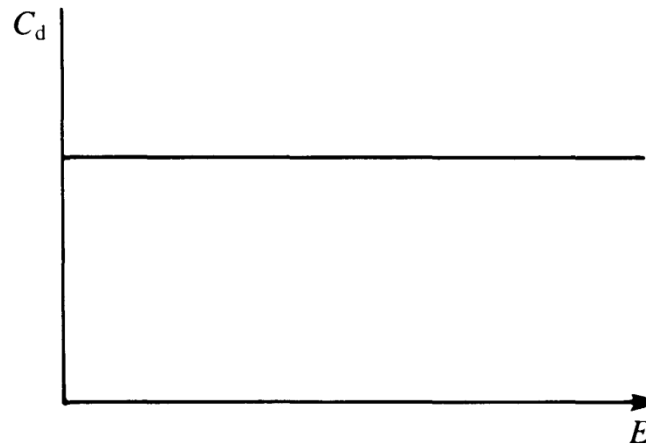
NaF

Helmholtzův model (1873)

Jde o jednoduchý model, odpovídající deskovému kondenzátoru. Monovrstva protiiontů kompenzuje náboj elektrody.

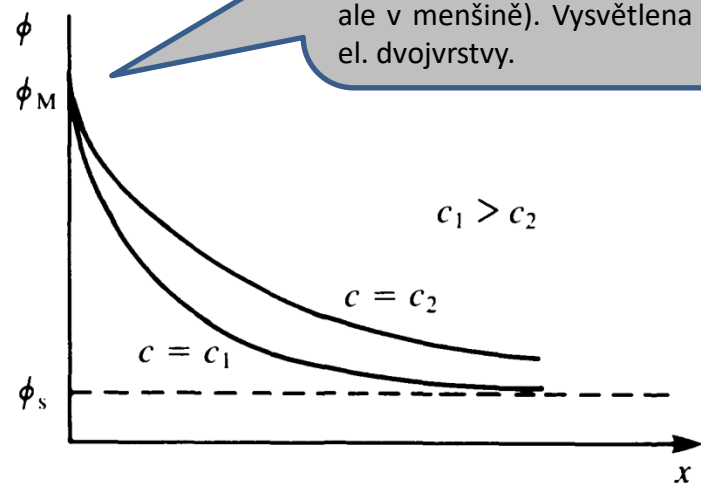
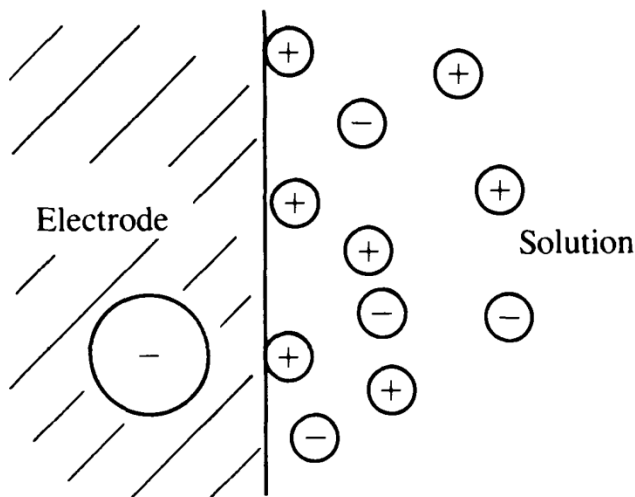


V realitě:
0.1 nm ze strany elektrody
1-10 nm ze strany elektrolytu



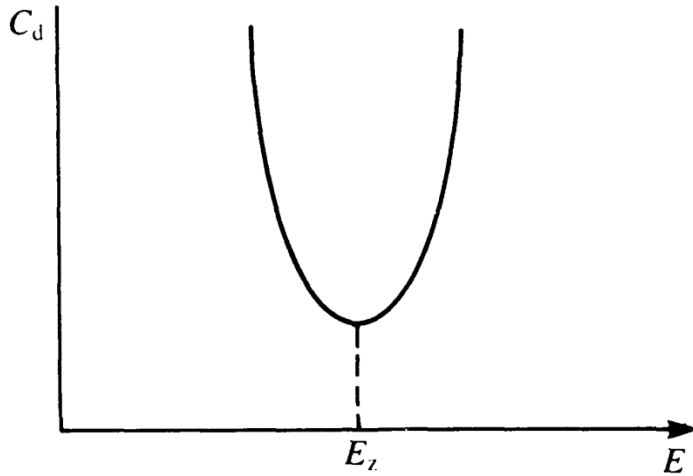
Model vůbec nevysvětluje průběh elektrokapilárních křivek

Guy-Chapmanův model (1910-1913)



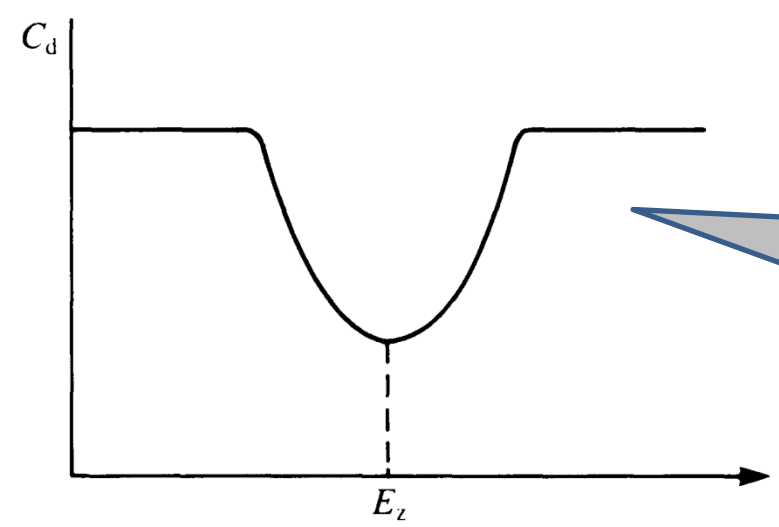
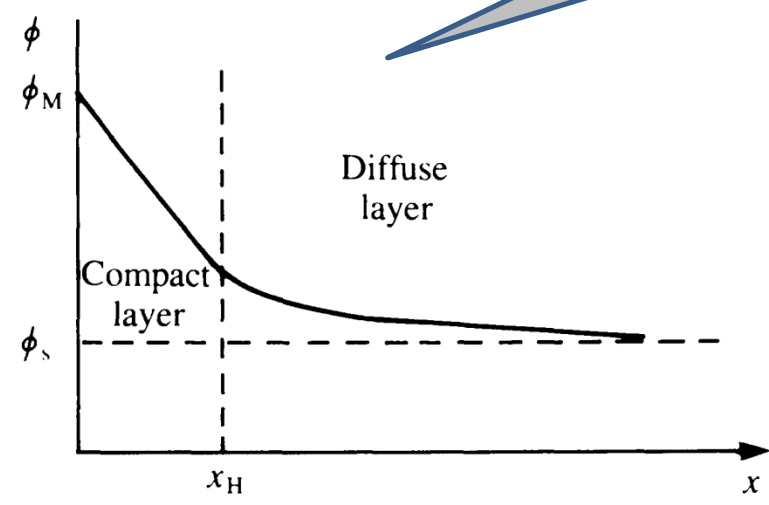
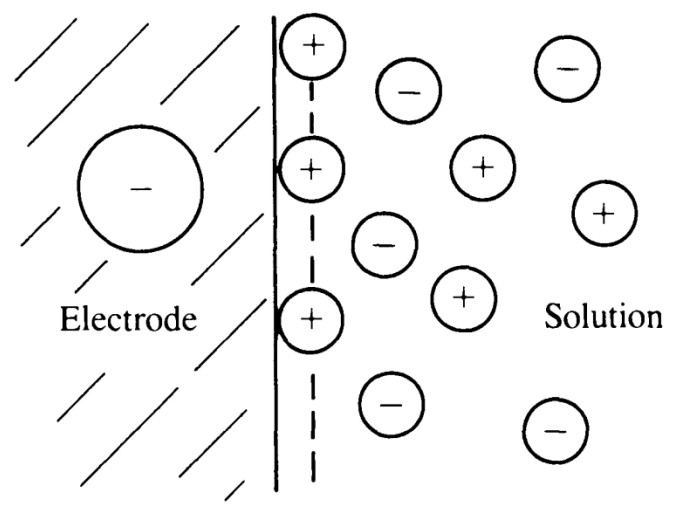
Guy Chapmanův model předpokládá volný pohyb iontů v okolí elektrody. Do rozhraní mohou pronikat i ionty se stejným nábojem jako má elektroda (jsou ale v menšině). Vysvětlena je šířka el. dvojvrstvy.

Odvození je podobné jako u Debye-Huckelovy teorie, centrální ion je nahrazen nabitou rovinou (elektrodou)



Sternův model (1924)

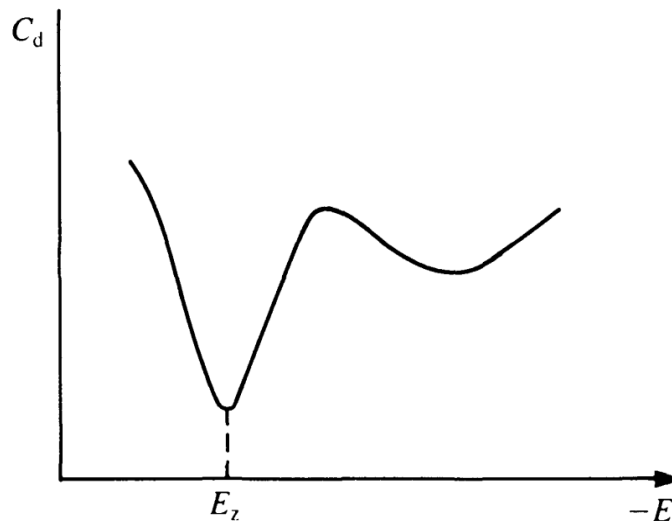
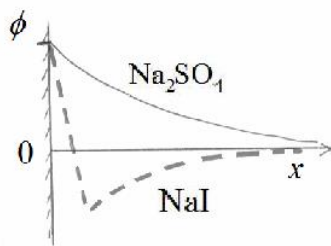
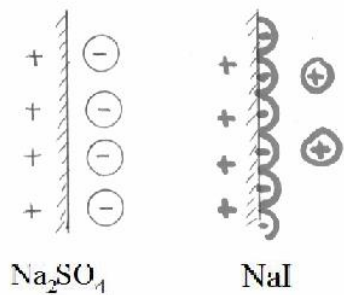
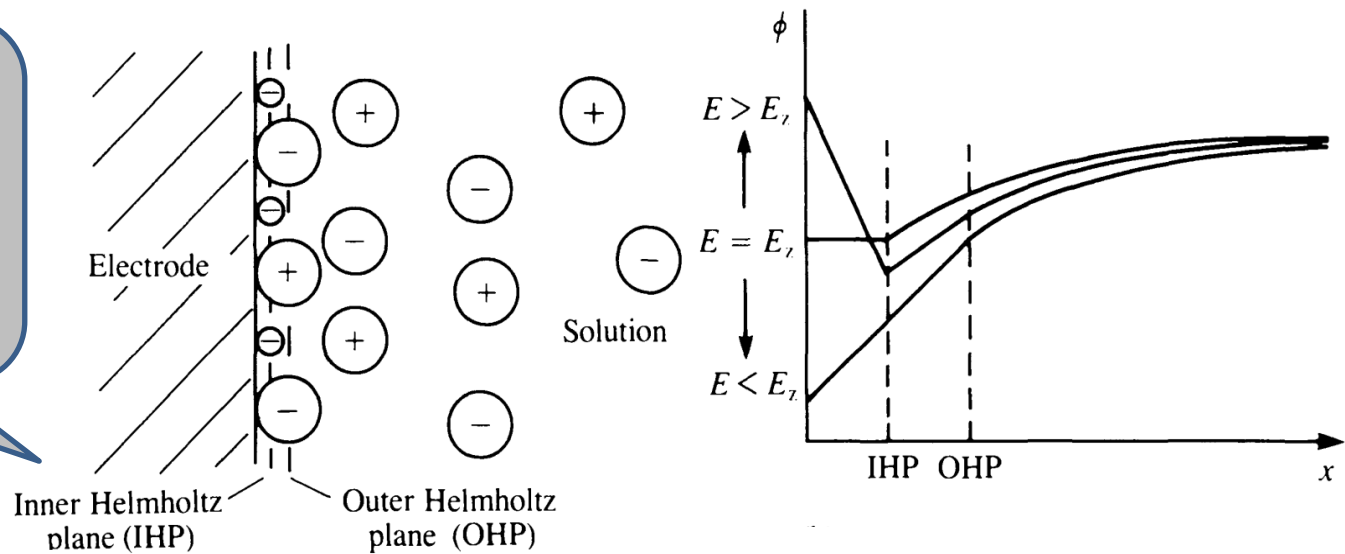
Model je kombinací předchozích modelů.



U vysokých potenciálů převládá přitažlivá síla elektrody na protionty, které jsou poutány na rozhraní. V okolí E_z není silové působení tak velké s převládá difúzní dvojvrstva dle Guy-Chapmana.

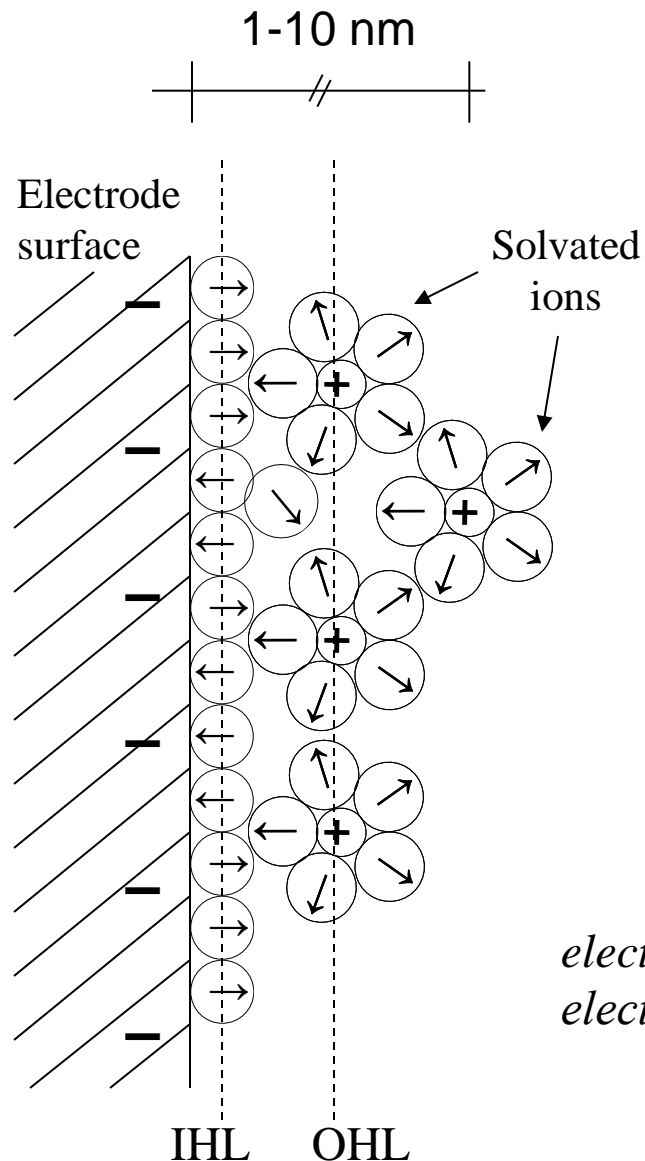
Grahamův model (1947)

Grahamův model uvažuje tzv. specifickou adsorpci, tj. adsorpci iontů na elektrodu spojenou se ztrátou solvatačního obalu. Iont může být specificky adsorbován i na souhlasně nabitou elektrodu



Při každé změně potenciálu na rozhraní elektroda – elektrolyt se reorganizuje el. dvojvrstva. Přitom nastává **dočasný** průběh proudu – jde o tzv. **kapacitní proud**

Přenos náboje



Elektrodová dvojrstva je místem, kde je elektrické pole o vysoké intenzitě

Potenciálový rozdíl 1V odpovídá při tloušťce dvojrstvy 1-10 nm potenciálovému spádu

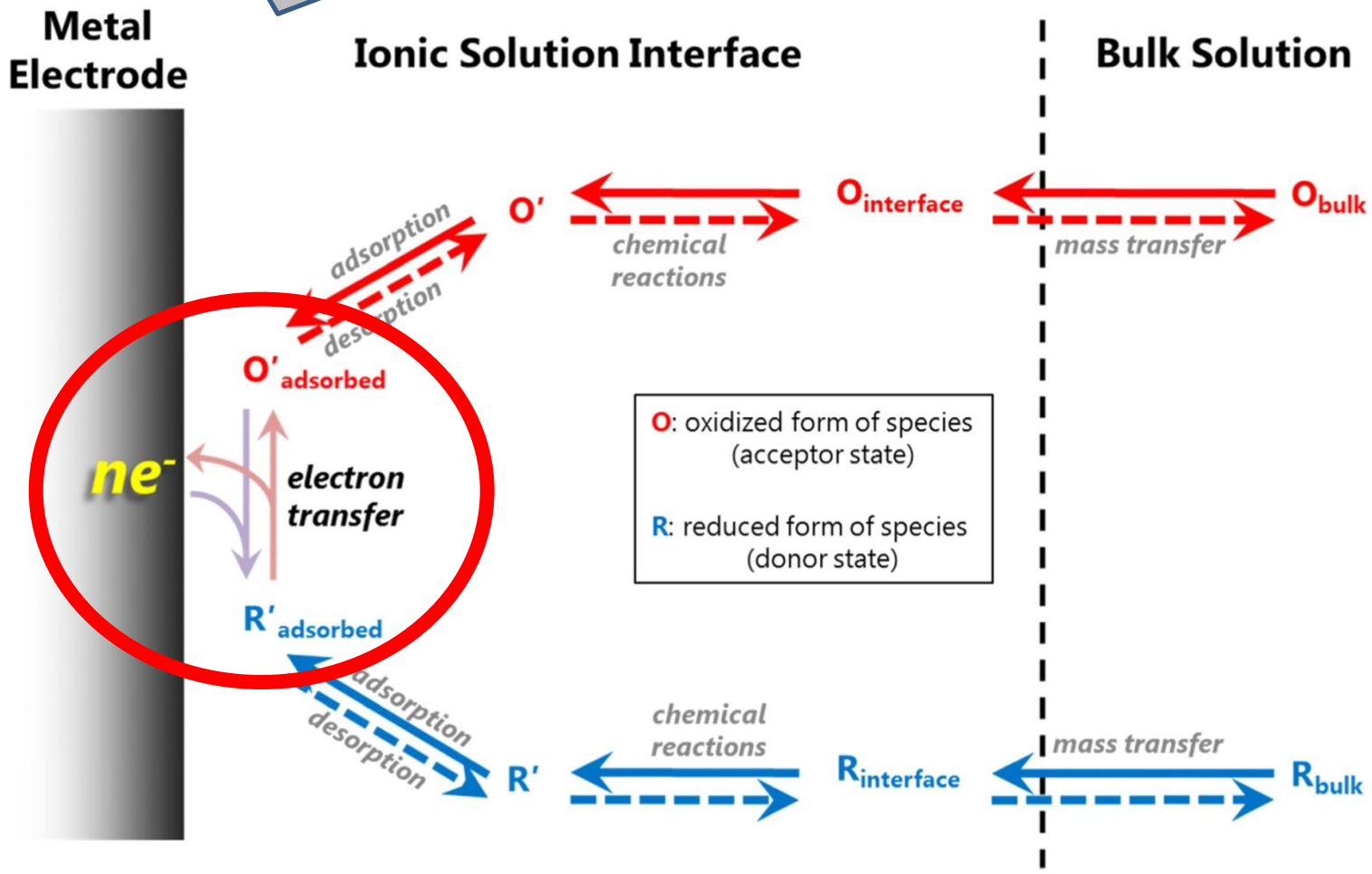
10^8 až 10^9 V/m ... což je hodně

Mnoho látek se při vystavení takto silnému el. poli začne přeměňovat – oxidovat či redukovat → probíhají elektrochemické přeměny

Látka odevzdává elektron elektrodě při oxidaci, pokud jej přijímá, podléhá redukci

“The effect of this enormous field at the electrode-electrolyte interface is, in a sense, the essence of electrochemistry.” [1]

Průběh elektrochemické reakce je registrován jako elektrický proud, který má stálější povahu. Jde o tzv. **Faradayický proud**. Jeho velikost závisí na mnoha faktorech, jako je přístup (transport) elektroaktivní látky k elektrodě, produktu od elektrody, navázané chemické transformace apod. Pokud je u elektrody k dispozici vždy dostatečné množství látky, je proud určen rychlostí **reakce přenosu náboje**.



Butler – Volmerova a Tafelova rovnice

BV rovnice = fenomenologický popis reakce přenosu náboje

BV rovnice byla odvozena v přednášce.



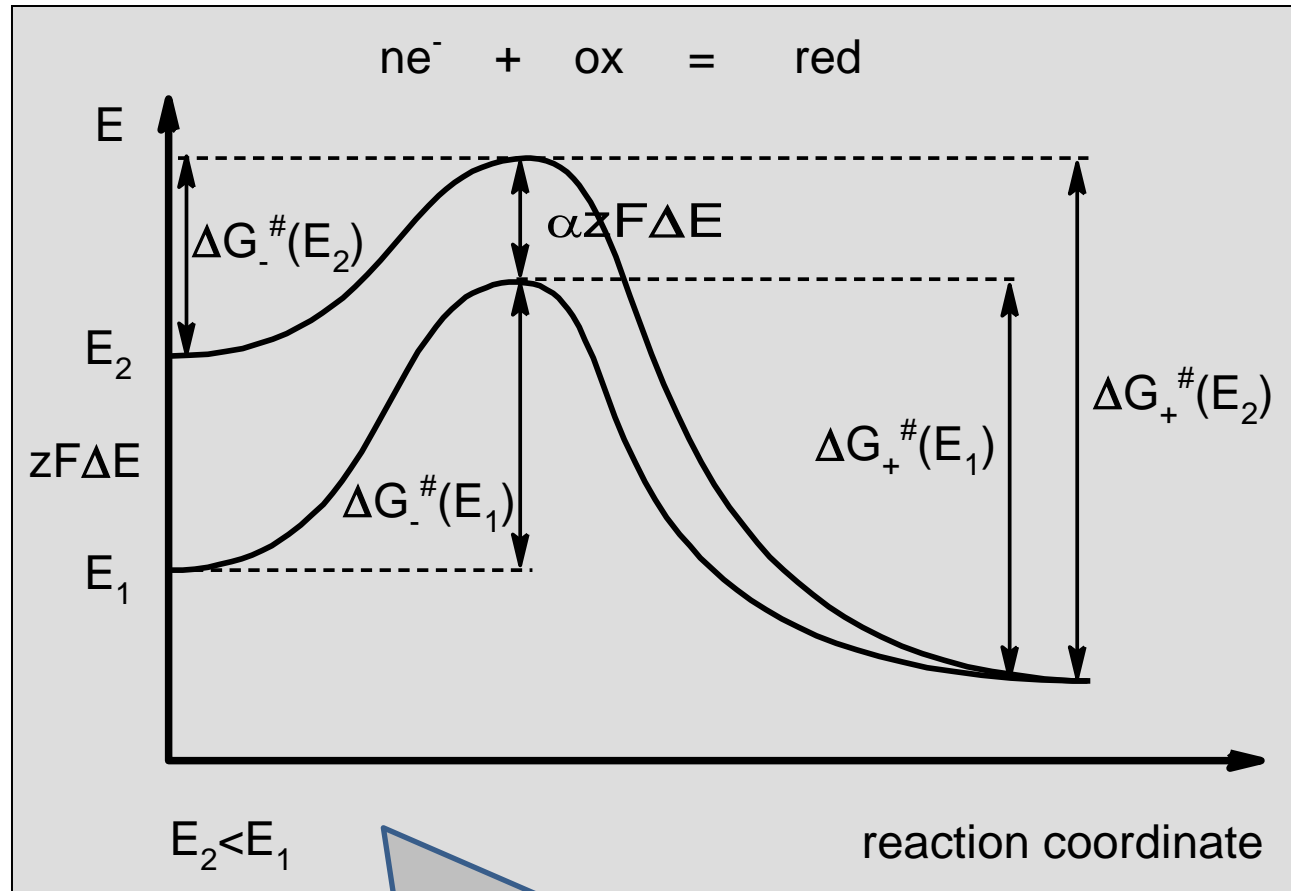
Volmer



Butler



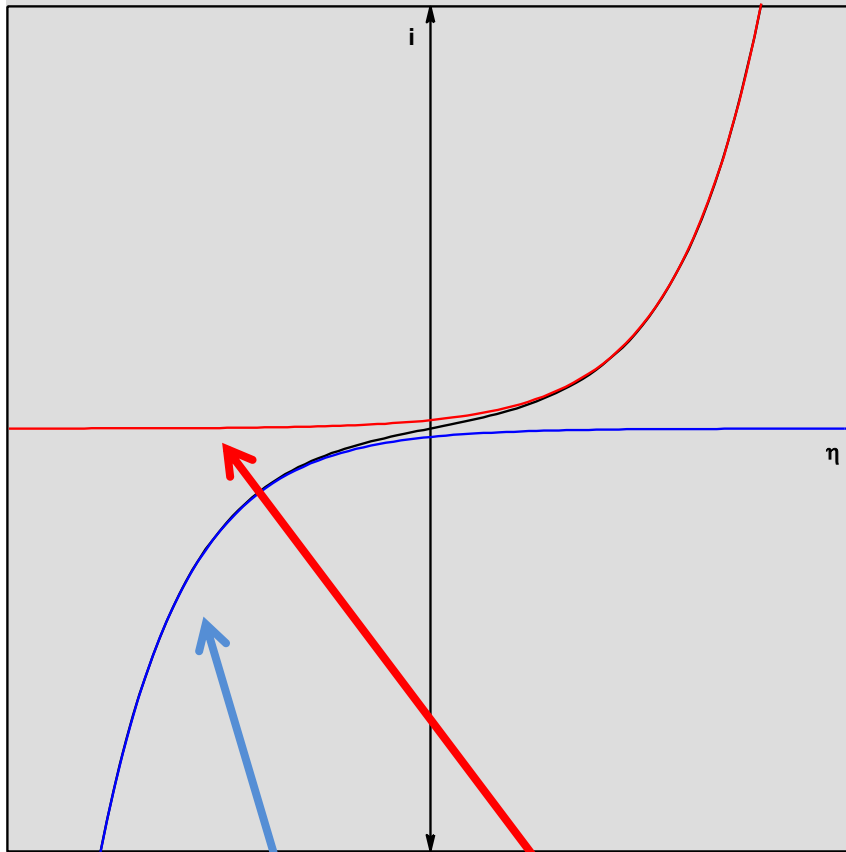
Tafel



Pro jednoduchost výkladu jsme při odvození zvolili $E_1 = 0$ (tj. potenciál použité ref. elektrody)

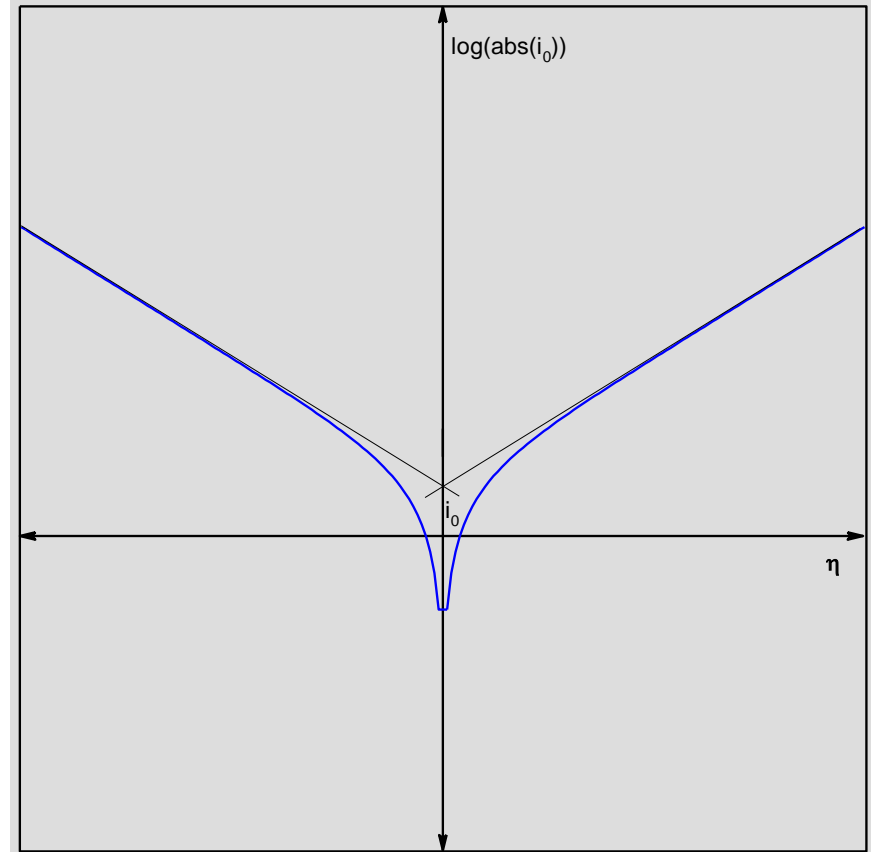
Butler – Volmerova a Tafelova rovnice

V přednášce jsme ještě diskutovali průběh při malých přepětích, odvození vede ke konceptu charge transfer resistance.



$$i = i_0 \left(\exp\left(\frac{(1-\alpha)zF}{RT}\eta\right) - \exp\left(\frac{-\alpha zF}{RT}\eta\right) \right)$$

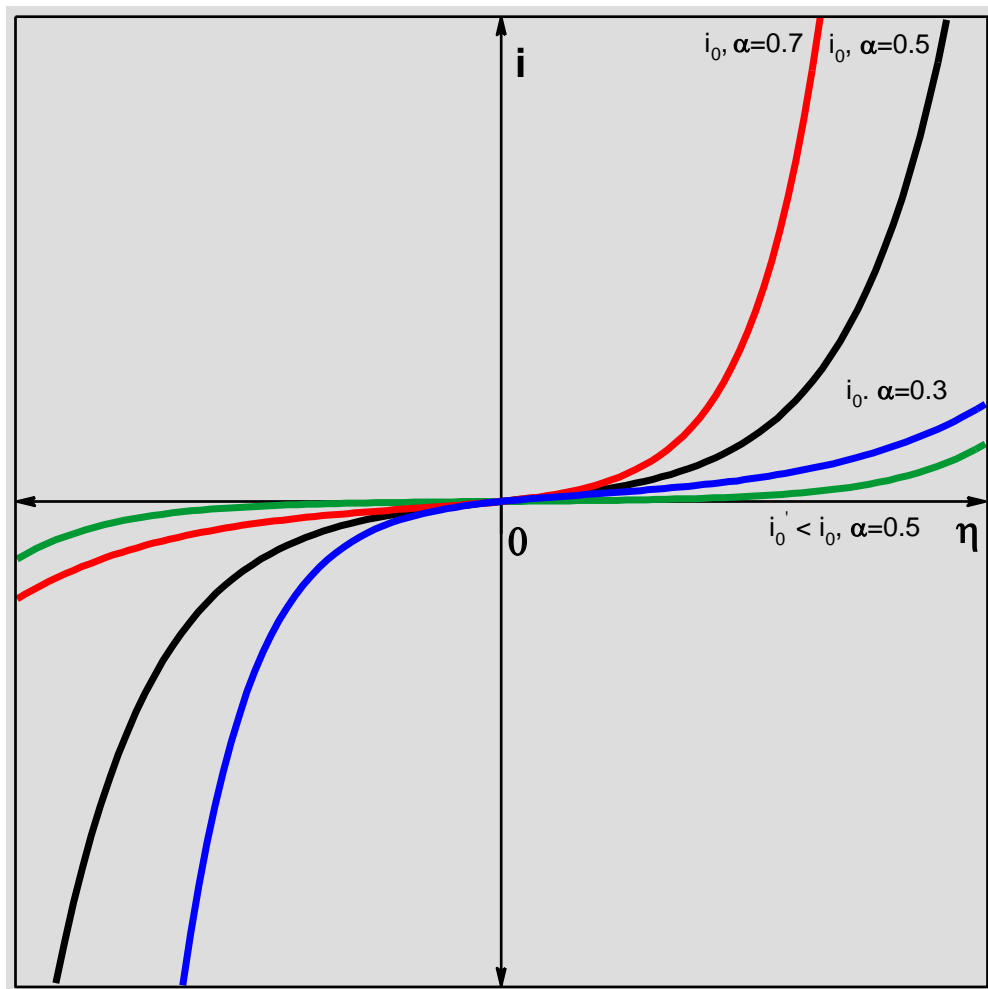
Butler-Volmerova rovnice udává závislost proudové hustoty na přepětí. Jednotlivé exponenciální členy patří **dílčím elektrodovým reakcím** (redukci a oxidaci). Výsledný proud je daný vektorovým součtem obou dílčích proudů. Při nízkých hodnotách přepětí se uplatňují obě reakce, jinak jedna převládá (viz. Tafelova rovnice).



$$\log(i) = \log(i_0) - \left(\frac{2.303\alpha zF}{RT}\eta \right)$$

Tafelova rovnice uvažuje jednu dílčí reakci, vznikne zanedbáním jednoho z exponenciálních členů BV rovnice a zlogaritmováním. Pro vysoká přepětí jde o lineární závislost. Extrapolací na nulové přepětí lze získat hodnotu i_0 .

Butler – Volmerova a Tafelova rovnice



$$i = i_0 \left(\exp \left(\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta \right) - \exp \left(\frac{-\alpha zF}{RT} \eta \right) \right)$$

V BV rovnici vystupují dva parametry: **výměnná proudová hustota** a **koeficient přenosu náboje**

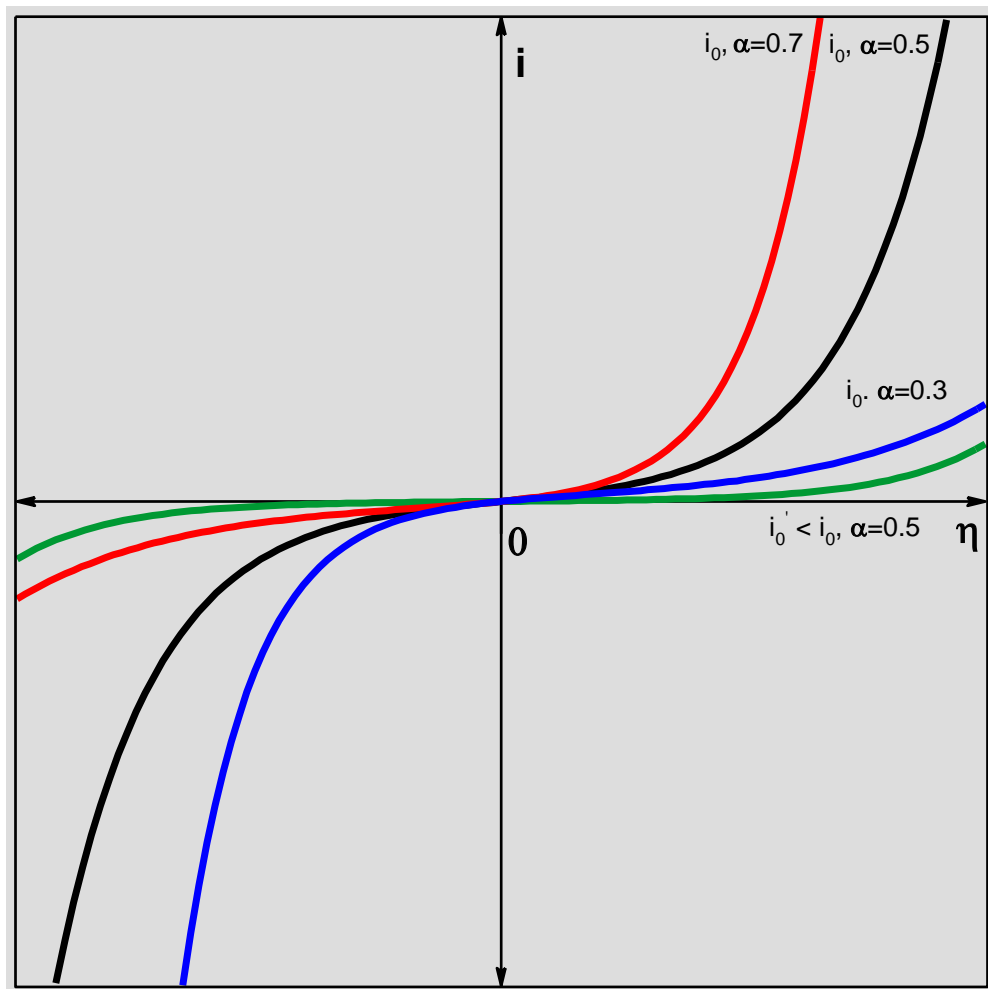
Výměnná proudová hustota určuje **strmost** BV závislosti – je-li malá, je nutné působit vysokým přepětím, aby redox reakce poskytovala zvolený proud. Zelená křivka v grafu má nižší hodnotu i_0 než černá.

Výměnná proudová hustota závisí na druhu a koncentraci elektroaktivní látky a materiálu elektrody.

Uváděli jsme si příklad – zatímco na platině je vysoká hodnota i_0 pro redukcí vodíkových iontů, na Hg je extrémně malá. Tím je vůbec umožněn polarografický experiment.

Současné výzkumy v oblasti elektrochemie jsou často zaměřeny na nalezení vhodného elektrodového materiálu, při kterém je proudová hustota vysoká pro danou elektrochemickou přeměnu – takový materiál označujeme jako elektrokatalyticky aktivní. Zpravidla je nanášen ve formě vrstvy na povrch elektrody – „chemicky modifikované elektrody“.

Butler – Volmerova a Tafelova rovnice



$$i = i_0 \left(\exp \left(\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta \right) - \exp \left(\frac{-\alpha zF}{RT} \eta \right) \right)$$

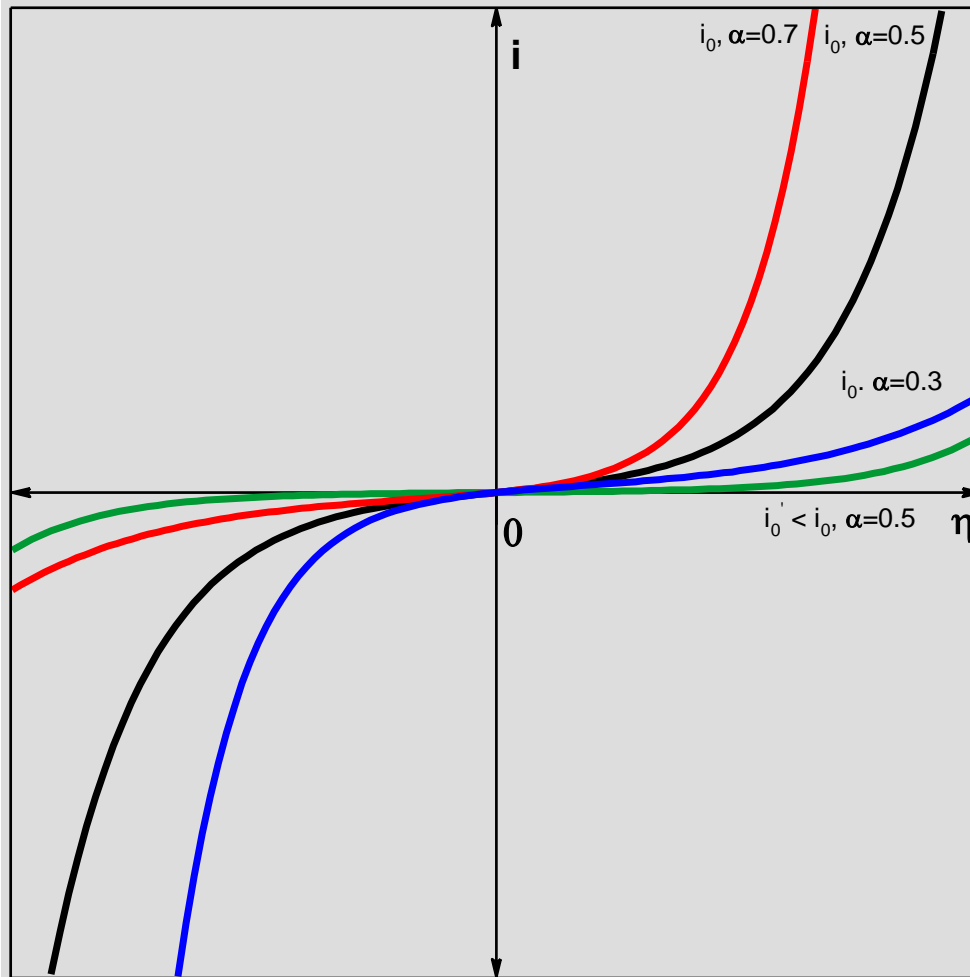
V BV rovnici vystupují dva parametry: **výměnná proudová hustota** a **koeficient přenosu náboje**

Koeficient přenosu náboje určuje **symetrii** závislosti – je-li 0.5 (což je nejčastější případ), je závislost symetrická. Případy, kdy $\alpha \neq 0.5$ jsou ilustrovány červenou a modrou křivkou.

Koeficient přenosu náboje je nejčastěji vysvětlován jako míra podobnosti tranzitního stavu vzhledem k oxidované a redukované formě elektroaktivní látky.

Je-li 0.5, pak tranzitní stav je přesně uprostřed (např. délka vazby či úhel mezi atomy či jiný parametr, který se při redox přeměně mění je průměrem hodnot pro oxidovanou a redukovanou formu)

Butler – Volmerova a Tafelova rovnice



polarizační křivky odpovídající BV rovnici

$$i = i_0 \left(\exp \left(\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta \right) - \exp \left(\frac{-\alpha zF}{RT} \eta \right) \right)$$

S výměnnou proudovou hustotou se pojí důležité elektrochemické pojmy:

Elektrochemická reverzibilita Zelená křivka přísluší méně reverzibilní elektrochemické přeměně než křivka černá. Pokud je reakce reverzibilní, přenos elektronu probíhá rychle – prakticky okamžitě se ustaví poměr koncentrací oxidované a redukované formy elektroaktivní látky tak, aby vyhovoval Nernstově rovnici pro vložený potenciál.

Polarizovatelnost x nepolarizovatelnost elektrody

Jako ideálně **polarizovatelnou** elektrodu označujeme takovou, kdy při vložení potenciálu **neprobíhá** žádná elektrodová reakce (tj. neprobíhá faradayický proud). Jde např. o rtuťovou elektrodu v záporné oblasti potenciálů, pokud je roztok zbaven kyslíku a není v něm žádná elektroaktivní látka.

Naopak ideálně **nepolarizovatelná elektroda** se brání změně potenciálu tím, že začnou probíhat elektrochemické přeměny, tj. **probíhá** faradayický proud.

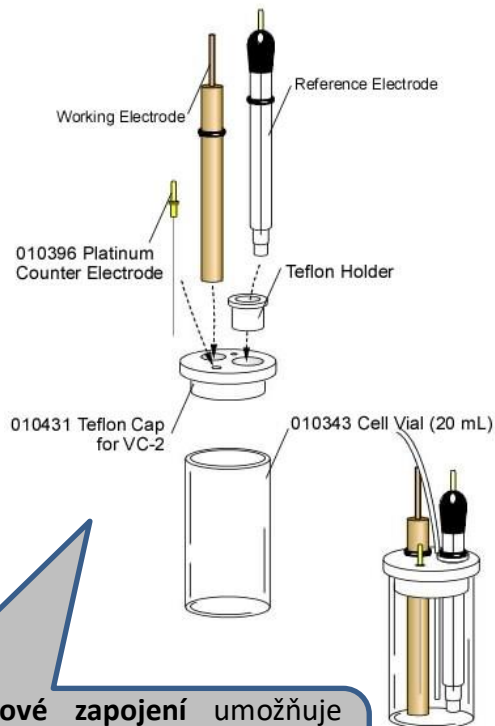
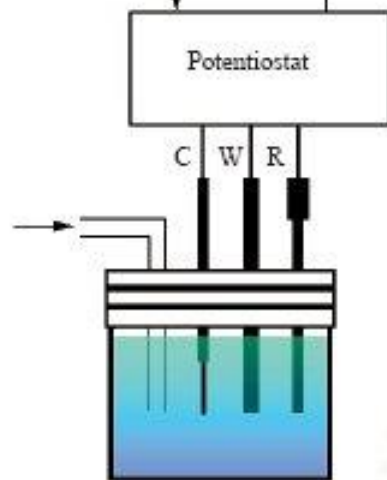
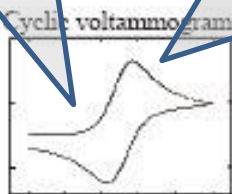
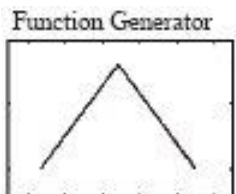
V této souvislosti se elektroaktivní látky označují jako **depolarizátory**. Závislosti proud – potenciál pak jako **polarizační křivky**.

Měření elektrochemických závislostí

BV rovnice platí za předpokladu, že faktorem určujícím probíhající proud je rychlost přenosu náboje. To je splněno při malých přepětích a na začátku experimentu.

Velmi brzy se elektroaktivní látka vyčerpá z okolí elektrody a proud již není dán BV rovnicí, ale transportem látky k elektrodě. Proud klesá, pokud je dodáváno stále menší množství látky.

Polarizační křivky se obvykle měří sofistikovanějším zařízením, než je Lipmannova aparatura. Přístroj se jmenuje **potenciostat** a používá tříelektrodevé zapojení.



Tříelektrodevé zapojení umožňuje zkoumat jen elektrochemickou reakci, která probíhá na pracovní elektrodě.

