

Elektrokémiai fémleválasztás

Az elektródfolyamatok kinetikájának alapjai

Péter László

Elektrokémiai fémleválasztás – Az elektródfolyamatok kinetikájának alapjai - 1
Péter László, MTA SZFKI

Összehasonlítás: ideálisan polarizálható és „reaktív” elektródok

Ideálisan polarizálható elektród:

Töltésátlépés nincs, vagy legalább is a felületi atomrétegre korlátozódó mértékben lép csak fel. A töltések felhalmozódása a felület közvetlen közelében, ill. a kettősrétegben lehetséges igen korlátozott mértékben.

Következmény: igen csekély mennyiségű töltés áthaladása árán meg tudjuk változtatni az elektród potenciálját.

„Reaktív” elektród:

Töltésátlépés történhet. A töltésátlépés mellett a kettősréteg-jelenség mindig fellép, noha értelemeszerűen azt nem a más reakciók okozta viszonylag nagy áram mellett érdemes tanulmányozni.

Egy igen egyszerű elektrokémiai reakció:



O: oxidált forma, R: redukált forma (a töltéseket az egyszerűség kedvéért nem jelöltük)

Elektrokémiai fémleválasztás – Az elektródfolyamatok kinetikájának alapjai - 2
Péter László, MTA SZFKI

Elektrokémiai kinetika – A kezdetek

Tapasztalat: A Tafel egyenlet (1900)

$$\eta = a + b \lg |j| \quad \eta: \text{„túlfeszültség”};$$

a, b: tapasztalati állandók (akkor még magyarázat nélkül)

Reakciósebességi elmélet: kapcsolat az aktiválási energia és a reakció sebességi állandója között

$$k = k^0 \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right)$$

Problémafelvetés: Alkalmazható-e ugyanez elektrokémiai folyamatokra?

Erdey-Grúz és Volmer (1930-as évek eleje):

$$k = k_A^0 \exp\left(\frac{\alpha_A z F E}{RT}\right) \quad k = k_C^0 \exp\left(\frac{-\alpha_C z F E}{RT}\right) \quad \alpha_A + \alpha_C = 1$$

(A mai angolszász irodalomban: sokszor Butler nevét említik...)

Elektrokémiai fémleválasztás – Az elektródfolyamatok kinetikájának alapjai - 3
Péter László, MTA SZFKI

Elektrokémiai kinetika – Erdey-Grúz és Volmer

Kapcsolat a Tafel egyenlet, valamint Erdey-Grúz és Volmer mérései között:

$$\eta = a + b \lg |j| \quad k = k_A^0 \exp\left(\frac{\alpha_A z F E}{RT}\right)$$
$$b = \frac{2.3 RT}{\alpha z F} \quad a = \frac{2.3 RT \lg k}{\alpha z F}$$

Első közelítés: Az átlépési paraméter (α) független a potenciáltól (valójában nem, de a függés olyan gyenge, hogy más effektusok miatt a gyakorlatban nyugodtan konstansnak tekinthető)

Az átlépési tényező jelentése: Az elektródpotenciál változása mennyiben csökkenti a katód folyamat és az anód folyamat aktiválási energiáját.

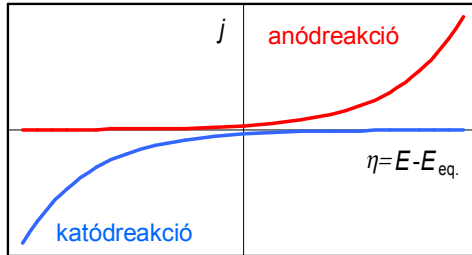
Az elektródon megvalósuló egyensúlyi folyamat kinetikai megközelítése:

$$j = c_R k_A^0 \exp\left(\frac{\alpha z F E}{RT}\right) - c_O k_C^0 \exp\left(\frac{-(1-\alpha) z F E}{RT}\right) = 0$$

Polarizációs görbe: kapcsolat az elektród potenciálja és az elektródon kialakuló áramsűrűség között. (Állandósult állapot – de sokszor nem úgy mérjük...)

Elektrokémiai fémleválasztás – Az elektródfolyamatok kinetikájának alapjai - 4
Péter László, MTA SZFKI

Polarizációs görbék



Egyensúlyban:
A reakciósebesség a folyamat két irányába nézve azonos.

$$j_{\text{EXCH.}} = j_A = c_R k_A^0 \exp\left(\frac{\alpha z F E_{\text{eq.}}}{RT}\right)$$

$$j_{\text{EXCH.}} = |j_C| = c_O k_C^0 \exp\left(\frac{-(1-\alpha) z F E_{\text{eq.}}}{RT}\right)$$

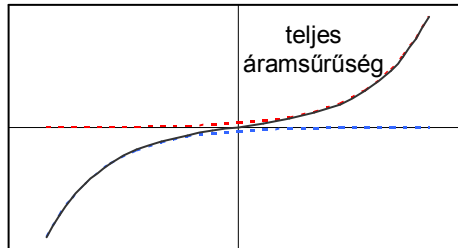
Általános eleme a megfordítható folyamatok, ill. több elektródreakció kezelésének:

Parciális polarizációs görbék

Távol az egyensúlytól:

$$j = c_R k_A^0 \exp\left(\frac{\alpha z F E}{RT}\right) \quad \text{vagy}$$

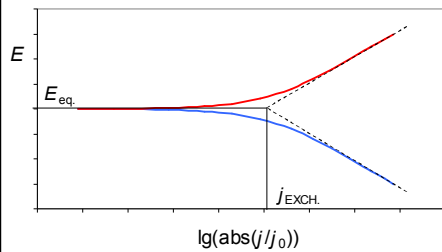
$$j = -c_O k_C^0 \exp\left(\frac{-(1-\alpha) z F E}{RT}\right)$$



Elektrokémiai fémleválasztás – Az elektród folyamatok kinetikájának alapjai - 5
Péter László, MTA SZFKI

Egyszerű elektródreakció lehetséges polarizációs görbéi

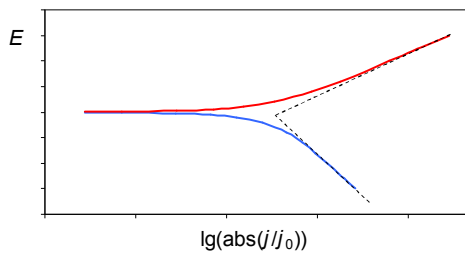
Hagyományos Tafel-féle ábrázolás:
tengelyek fordított helyzetben
(régí mérés technika és fogalomrendszer)



Átírva a túlfeszültséggel és a csereáramsűrűséggel:

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

A Tafel-féle ábrázolás abban az esetben, ha az átlépési tényező nem 0,5.



Elektrokémiai fémleválasztás – Az elektród folyamatok kinetikájának alapjai - 6
Péter László, MTA SZFKI

Barangolás a reverzibilitás fogalma körül...

Egyensúly és kinetika – A Nernst-egyenlet és a reverzibilitás fogalma

$$j = c_R k_A^0 \exp\left(\frac{\alpha z F E}{RT}\right) - c_O k_C^0 \exp\left(\frac{-(1-\alpha) z F E}{RT}\right) = 0$$

$$\frac{c_R}{c_O} = \frac{k_C^0}{k_A^0} \exp\left(\frac{-(1-\alpha) z F E}{RT} - \frac{\alpha z F E}{RT}\right)$$

$$\frac{c_R}{c_O} = \exp\left(\frac{z F E}{RT} - K\right)$$

$$\frac{c_R}{c_O} = \exp\left(\frac{z F (E - E^0)}{RT}\right)$$

Reverzibilitás

Általános egyszerűsítéssel: "Amikor egy kémiai folyamat mindkét irányba végbe mehet".

Az elektrokémiában: Az az eset, amikor a reakciók és reakciótermékek felületi koncentrációját és az elektród potenciálját ténylegesen a Nernst-egyenlet kapcsolja össze.

Ez sokszor csak a vizsgálat sebességétől függ!

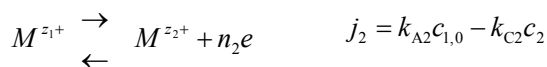
Elektrokémiai fémleválasztás – Az elektród folyamatok kinetikájának alapjai - 7
Péter László, MTA SZFKI

Egy kissé bonyolultabb elektrokémiai reakció: két egymást követő töltésátlépés

Példa: fémoldódás/leválás két lépésben, a komponensek transzportját elhanyagolva



$$j = j_1 + j_2 \quad j_i = j \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$



$$j \frac{n_1}{\sum_i n_i} + k_{C1} c_{1,0} = k_{A1} c_0$$

$$j \frac{n_2}{\sum_i n_i} - k_{A2} c_{1,0} = -k_{C2} c_2$$

Az egyenletrendszer egyszerűen megoldható (pl. Cramer-szabály).

ismeretlen mennyiségek: j , $c_{1,0}$

$$j = \frac{k_{A1} k_{A2} c_0 - k_{C1} k_{C2} c_2}{k_{A2} n_1 + k_{C1} n_2} \sum_i n_i$$

Elektrokémiai fémleválasztás – Az elektród folyamatok kinetikájának alapjai - 8
Péter László, MTA SZFKI

Lehetőségek az egyenlet linearizálására

A polarizációs görbe egyenlete:

$$j = \frac{k_{A1}k_{A2}c_0 - k_{C1}k_{C2}c_2}{k_{A2}n_1 + k_{C1}n_2} \sum n_i$$

Feltétel: legalább 1 nagyságrend különbség a nevező két tagja között.
Az anódos és katódos polarizációra eltérő eredményt kapunk!

Példa, 1:

Az első reakció oda-vissza igen gyors – előegyensúlyt valósít meg. A második folyamat lassú. Ekkor: $k_{C1} \gg k_{A2}$; $n_1 = n_2 = 1$, legyen most anódos polarizáció:

$$j = 2 \frac{k_{A1}k_{A2}c_0 - k_{C1}k_{C2}c_2}{k_{C1}}$$

$$j = 2 \frac{k_{A1}k_{A2}c_0}{k_{C1}}$$

$$j = k' \exp\left[\frac{(1 + \alpha_2)FE}{RT}\right]$$

A Tafel-egyenlettel analóg matematikai forma, de természetesen a mennyiségek jelentése más, és az átlépési tényező helyén álló mennyiség sem elemi reakcióra vonatkozik.

Elektrokémiai fémleválasztás – Az elektród folyamatok kinetikájának alapjai - 9
Péter László, MTA SZFKI

Lehetőségek az egyenlet linearizálására

Példa, 2:

A második reakció igen gyors, az első lassú (gyakorlatilag amint az első reakcióban létrejön az átmeneti termék, a második reakcióban el is fogy); ekkor $k_{C1} \ll k_{A2}$; $n_1 = n_2 = 1$, anódos polarizáció esetén:

$$j = \frac{k_{A1}k_{A2}c_0 - k_{C1}k_{C2}c_2}{k_{A2}n_1 + k_{C1}n_2} \sum n_i$$

$$j = 2k_{A1}c_0 = k' \exp\left(\frac{n_1 \alpha_1 FE}{RT}\right)$$

Példa, 3:

A második reakció gyors, az első lassú (mint a 2. példában); ekkor $k_{C1} \ll k_{A2}$; $n_1 = n_2 = 1$, katódos polarizáció:

$$j = 2 \frac{k_{A1}k_{A2}c_0 - k_{C1}k_{C2}c_2}{k_{A2}n_1}$$

$$j = 2 \frac{-k_{C1}k_{C2}c_2}{k_{A2}n_1} = -k' \exp\left[-\frac{(2 - \alpha_1)FE}{RT}\right]$$

Példa, 4:

Az első reakció gyors, a második lassú, ekkor $k_{C1} \gg k_{A2}$; $n_1 = n_2 = 1$, katódos polarizáció:

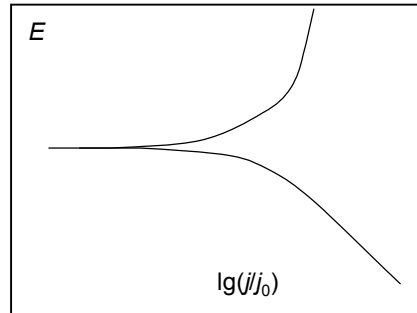
$$j = -k' \exp\left(\frac{(1 - \alpha_2)FE}{RT}\right)$$

Elektrokémiai fémleválasztás – Az elektród folyamatok kinetikájának alapjai - 10
Péter László, MTA SZFKI

Összetett elektrokémiai folyamat – a polarizációs görbe

A polarizációs görbe lehetséges alakja:

(A katódos és anódos ág meredekségének eltérése nem feltétlenül az át lépési tényező értékéből adódik!!)



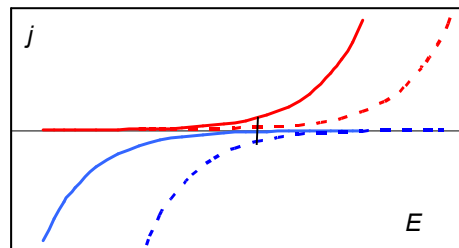
A közti termék felületi koncentrációja is kifejezhető az eredeti egyenletekből.

Hasonló linearizáció bonyolultabb folyamatok estén is lehetséges.

Elektrokémiai fémleválasztás – Az elektród folyamatok kinetikájának alapjai - 11
Péter László, MTA SZFKI

Párhuzamos elektródreakciók – Példa: korrózió

Párhuzamos egyszerű elektród folyamatok



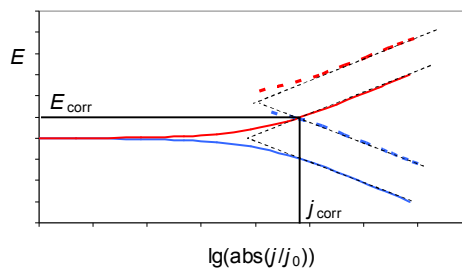
Tipikus példa: korrózió

Fontos különbség:

EGYENSÚLY



ÁLLANDÓSULT ÁLLAPOT



Elektrokémiai fémleválasztás – Az elektród folyamatok kinetikájának alapjai - 12
Péter László, MTA SZFKI

A transzportfolyamatok hatása az elektródfolyamatok kinetikájára

$$j = c_{R,0} k_A^0 \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - c_{O,0} k_C^0 \exp\left(\frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right)$$

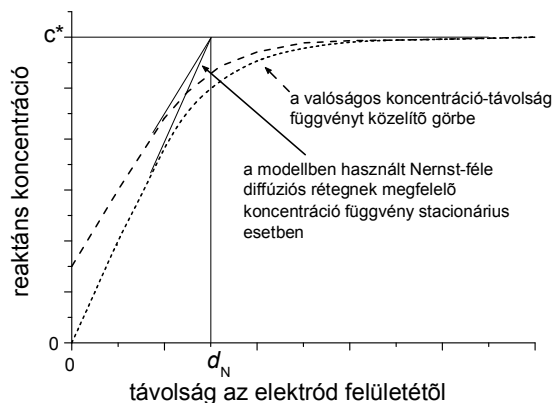
$$J_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} \quad J_R = -D_R \frac{\partial c_R}{\partial x} \quad \text{Fick 1. törvénye az összes szoba jöhető reaktánsra és termékre}$$

A leggyakoribb egyszerűsítő feltételek:

- A diffúziós együtthatók függetlenek a reakciósebességtől és az elektród felület közeli oldatréteg állapotától;
- A reakcióegyenletekben szereplő anyagok az elektromos vezetésben gyakorlatilag nem vesznek részt (az átviteli számuk közel zérus, nagy vezetőségi koncentrációt alkalmazunk);
- A diffúziós folyamat egy jól meghatározott vékony oldatrétegben zajlik, amin túl az összes komponens koncentrációja megegyezik az oldat tömbi koncentrációjával: Nernst-féle diffúziós réteg
- Egyetlen hely szerinti változót tekintünk (az elektród planáris)

Elektrokémiai fémleválasztás – Az elektródfolyamatok kinetikájának alapjai - 13
Péter László, MTA SZFKI

Diffúzió: koncentráció az elektródtól mért távolság függvényében



Stacionárius eset igazából csak jól meghatározott hidrodinamikai feltételek esetén alakulhat ki (kevert oldat, forgó korong-elektrod).

A transzportra vonatkozó összefüggések ekkor:

$$J_R = -D_R \frac{\partial c_R}{\partial x} = -D_A \frac{c_R^* - c_{R,0}}{d_N}$$

$$J_O = -D_O \frac{\partial c_O}{\partial x} = -D_O \frac{c_O^* - c_{O,0}}{d_N}$$

Megjegyzés: d_N nem feltétlenül azonos minden komponensre, de ettől általában eltekintenek.

Elektrokémiai fémleválasztás – Az elektródfolyamatok kinetikájának alapjai - 14
Péter László, MTA SZFKI

Diffúzió, transzportsebesség és áramsűrűség

Összefüggés az anyagtranszport sebessége és az áramsűrűség között (állandósult állapotban):

$$J_O = -J_R = \frac{j}{zF}$$

Az áram-potenciál összefüggésből és a transzportegyenletekből álló egyenletrendszert kell megoldani, kiküszöbölve a felületi koncentrációkat. Csak egyirányú folyamatot tekintve:

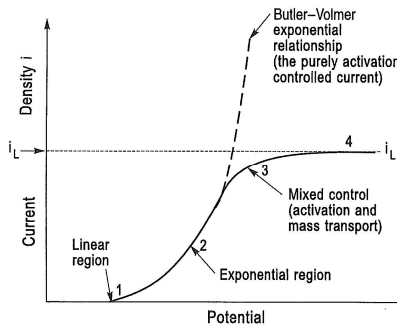
$$\frac{j}{zF} = D \frac{c^* - c_0}{d_N} \quad \text{Diffúziós határáram:} \quad j_L = zFD \frac{c^*}{d_N}$$

$$\frac{c_0}{c^*} = 1 - \frac{j}{j_L} \quad (\text{vigyázat, ez NEM reverzibilis folyamatot jelent!})$$

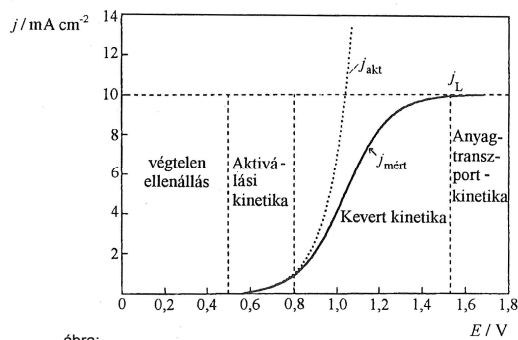
$$j = c^* k_A^0 \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) \left(1 - \frac{j}{j_L}\right) \quad \text{illetve} \quad j = j_L \frac{c^* k_A^0 \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right)}{j_L + c^* k_A^0 \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right)}$$

Elektrokémiai fémleválasztás – Az elektród folyamatok kinetikájának alapjai - 15
Péter László, MTA SZFKI

Aktiválási és diffúziós kontroll, diffúziós határáram



ábra:
M. Paunovic, M. Schlesinger,
Fundamentals of Electrochemical Deposition
John Wiley and Sons, 1998; p.91.

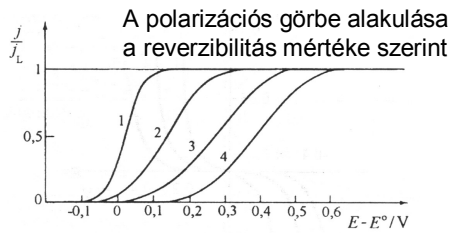
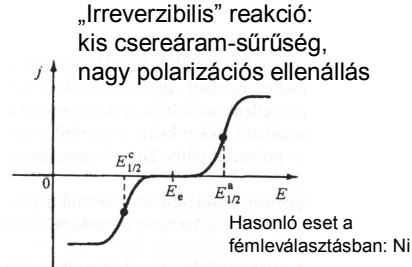
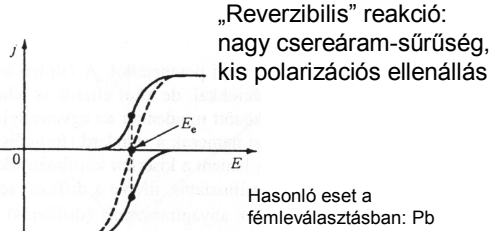


ábra:
Inzelt György,
Az elektrokémiai korszerű elmélete és módszerei I.
Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1999; p.69.

Elektrokémiai fémleválasztás – Az elektród folyamatok kinetikájának alapjai - 16
Péter László, MTA SZFKI

„Reverzibilitás” és „irreverzibilitás”: A csereáram-sűrűség szerepe

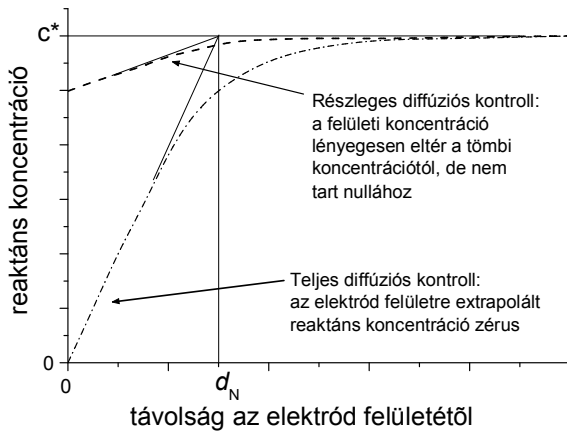
Ha az összes, a reakcióban részt vevő komponens oldott állapotban van:



ábrák:
Inzelt György,
Az elektrokémiai korszerű elmélete és módszerei I.
Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1999; p.70-76.

Elektrokémiai fémleválasztás – Az elektród folyamatok kinetikájának alapjai - 17
Péter László, MTA SZFKI

Diffúziós kontroll a koncentráció-profilal megfogalmazva



Stacionárius esetben mindig:

$$v \text{ (reakció)} = v \text{ (transzport)}$$

A reaktáns transzportjának sebessége Fick 1. törvényéből számolható:

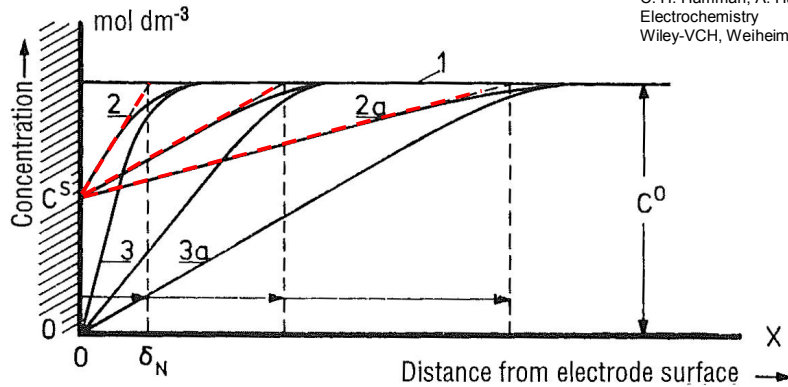
$$\frac{j}{zF} = J = -D \text{ grad}c \approx -D \frac{c^* - c_0}{d_N}$$

Elektrokémiai fémleválasztás – Az elektród folyamatok kinetikájának alapjai - 18
Péter László, MTA SZFKI

Diffúzió: a reaktáns koncentrációprofilja különböző polarizációs módozatoknál

Potenciosztatikus módszer, nyugvó oldat

ábra:
C. H. Hamman, A. Hamnett, W. Viellich
Electrochemistry
Wiley-VCH, Weinheim, 2007; p.187.



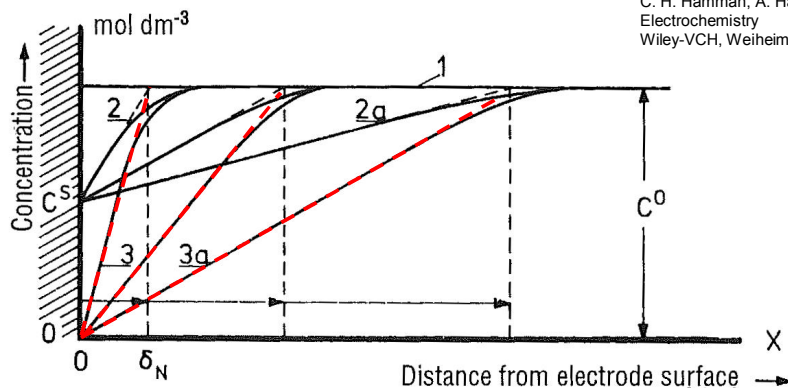
Polarizáció kis túlfeszültséggel: nem érünk el diffúziókontrollált áramsűrűséget (ábrán: 2)
Időbeni változás: az elektród felület körüli részben kiürített zóna növekszik, a koncentráció gradiens az elektród körül csökken, az áram időben csökken

Elektrokémiai fémleválasztás – Az elektród folyamatok kinetikájának alapjai - 19
Péter László, MTA SZFKI

Diffúzió: a reaktáns koncentrációprofilja különböző polarizációs módozatoknál

Potenciosztatikus módszer, nyugvó oldat

ábra:
C. H. Hamman, A. Hamnett, W. Viellich
Electrochemistry
Wiley-VCH, Weinheim, 2007; p.187.



Polarizáció nagy túlfeszültséggel: amikor elérjük a diffúziókontrollált áramsűrűséget (ábrán: 3)
Időbeni változás: az elektród felület körüli részben kiürített zóna növekszik, a koncentráció gradiens az elektród körül csökken, az áram időben csökken (u.a. mint korábban)

Elektrokémiai fémleválasztás – Az elektród folyamatok kinetikájának alapjai - 20
Péter László, MTA SZFKI

Matematikai leírás: potenciállépcső alkalmazása, diffúziókontroll

Körülmények:

Kiindulási állapotban: nincs polarizáció (az elektród a nyugalmi potenciálon van), a reaktáns koncentrációja az oldatban mindenütt azonos.

A polarizáció kezdete után:

- a reaktáns extrapolált koncentrációja az elektród felületén nulla (ami eléri az elektród felületét, az azonnal reagál is);
- a reaktáns transzportját az oldatban kizárólag a diffúzió határozza meg.

Megoldási módszer (általában is):

- Felírjuk a diffúzióra vonatkozó egyenletet és a peremfeltételeket
- Megoldjuk a diffúziós egyenletet
- Kiszámítjuk a koncentráció gradiensét az elektród felületénél
- A koncentráció-gradiensből származtatjuk az áramot

Amit ebben nehéz megérteni: bár a komponens diffúzióját a felületi reakció következtében közvetve a polarizáció idézi elő, mégis úgy kezeljük az áramot az egyenletek megoldása során, mintha az csupán a diffúzió következménye volna.

Elektrokémiai fémleválasztás – Az elektródfolyamatok kinetikájának alapjai - 21
Péter László, MTA SZFKI

Matematikai leírás: potenciállépcső alkalmazása, diffúziókontroll

Megoldás részletes menete (elolvasandó!):

Inzelt György: Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei I., 1.2.2. fejezet

Vázlatosan:

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

egy térbeli változó szerinti diffúziós probléma, planáris elrendezés

Ha a diffúzió lehatárolt: az egyenlet megoldható klasszikus módszerekkel

Ha a diffúzió nem lehatárolt (az egyik féltérben nem korlátozott): Laplace-transzformáció

A koncentráció Laplace-transzformáltja:

$$\bar{c} = \int_0^{\infty} c(x,t) \exp(-st) dt$$

A t szerinti határozott integrál miatt az idő mint változó helyébe az s integrációs változó lép, ennek segítségével a kétváltozós parciális differenciálegyenletből egyváltozós közönséges másodrendű differenciálegyenlet lesz:

$$s\bar{c}(x,s) - c^* = D \frac{\partial^2 \bar{c}(x,s)}{\partial x^2}$$

Elektrokémiai fémleválasztás – Az elektródfolyamatok kinetikájának alapjai - 22
Péter László, MTA SZFKI

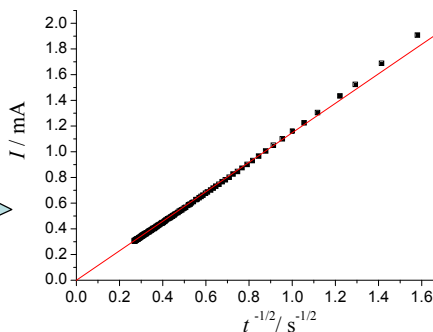
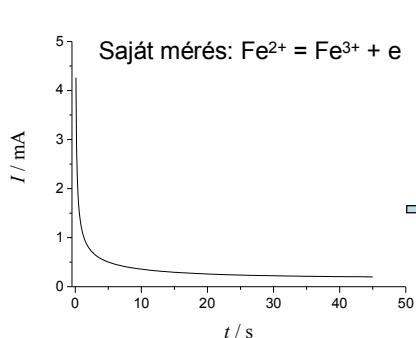
Matematikai leírás: potenciállépcső alkalmazása, diffúziókontroll

$$s\bar{c}(x,s) - c^* = D \frac{\partial^2 \bar{c}(x,s)}{\partial x^2}$$

Az egyenletet megoldjuk $\bar{c}(x,s)$ -re, majd megkeressük az inverz Laplace transzformáltat. Végül megkapjuk az áram időfüggését:

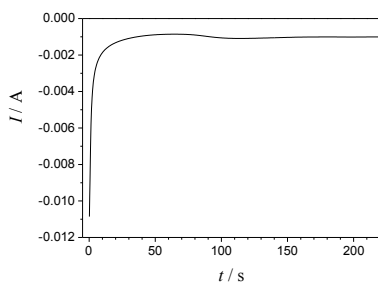
$$I(t) = zFAc^* \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2}$$

Cottrell-egyenlet



Elektrokémiai fémleválasztás – Az elektródfolyamatok kinetikájának alapjai - 23
Péter László, MTA SZFKI

Példa: kronoamperometria fémleválásor



Cu leválása
 $c(\text{Cu}^{2+}) = 10 \text{ mM}$

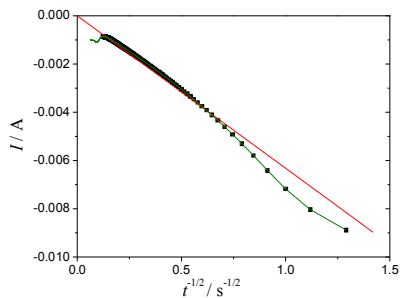
Eltérések a klasszikus esettől:

Valós galvánfürdőkben a fémion koncentráció jóval nagyobb, mint tisztán tudományos kísérleteknél általában.

A fémion átviteli száma messze nem elhanyagolhatóan kicsi!

A fémleválás idegen hordozón nukleációval kezdődik (lásd később): a kis időpontokhoz tartozó áramértékeket ez befolyásolja.

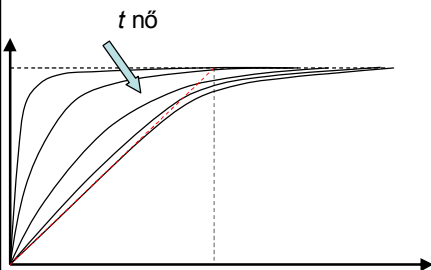
A fémlerakódás változat az elektród felületén: nagy t értékekhez tartozó áramot befolyásolja.



Elektrokémiai fémleválasztás – Az elektródfolyamatok kinetikájának alapjai - 24
Péter László, MTA SZFKI

Matematikai leírás: potenciállépcső alkalmazása, diffúziókontroll

Potenciosztatikus módszer, kevert oldat (ill. forgó korongelektrod)



A diffúziós egyenlet ilyenkor klasszikus módszerekkel is megoldható Laplace-transzformáció nélkül (a honlapra majd felkerül, elolvasni!). Eredmény:

$$c(x,t) = c^* \left[\frac{x}{d} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2}{m\pi} \sin\left(\frac{m\pi}{d}x\right) \exp\left(-\frac{m^2\pi^2}{d^2}Dt\right) \right]$$

A koncentráció-gradiens az elektrod felület közelében:

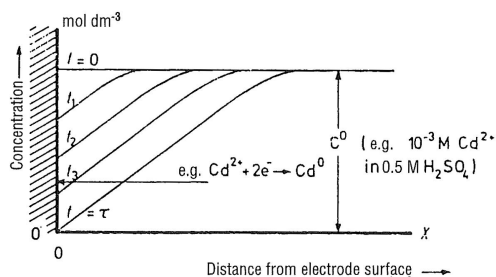
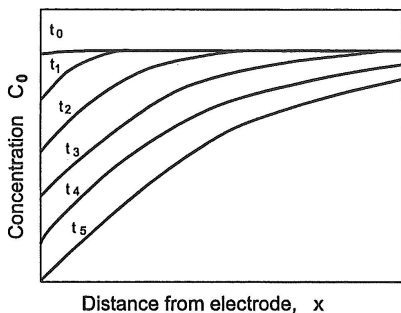
$$\left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{c^*}{d} \left[1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{m^2\pi^2}{d^2}Dt\right) \right]$$

és ebből az áram a szokásos módon számolható

Elektrokémiai fémleválasztás – Az elektrod folyamatok kinetikájának alapjai - 25
Péter László, MTA SZFKI

Diffúzió: a reaktáns koncentrációprofilja állandó áram alkalmazásakor

(az ábrák nyugvó oldat esetére vonatkoznak)



ábra:
M. Paunovic, M. Schlesinger,
Fundamentals of Electrochemical Deposition
John Wiley and Sons, 1998; p.91.

ábra:
C. H. Hamman, A. Hamnett, W. Vielstich
Electrochemistry
Wiley-VCH, Weinheim, 2007; p.187.

Elv: állandó áram alkalmazásakor az elektrod felületén fennálló koncentráció-gradiensnek kell állandónak lennie, azaz a koncentráció-profil függvény meredeksége állandó (amíg a felületi koncentráció el nem éri a nulla értéket)

Részletes leírás (elolvasandó!):

Inzelt György: Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei I., 1.2.2. fejezet

Elektrokémiai fémleválasztás – Az elektrod folyamatok kinetikájának alapjai - 26
Péter László, MTA SZFKI

Diffúzió: a reaktáns profilja állandó áram alkalmazásakor

A reaktáns koncentrációja az elektród felületénél (Sand egyenlet):

$$c(0,t) = c^* - \frac{2I}{zFA} \left(\frac{t}{\pi D} \right)^{-1/2}$$

Az áramlépcsőt követően a potenciál időfüggése egyszerű esetben katódos folyamatra:

