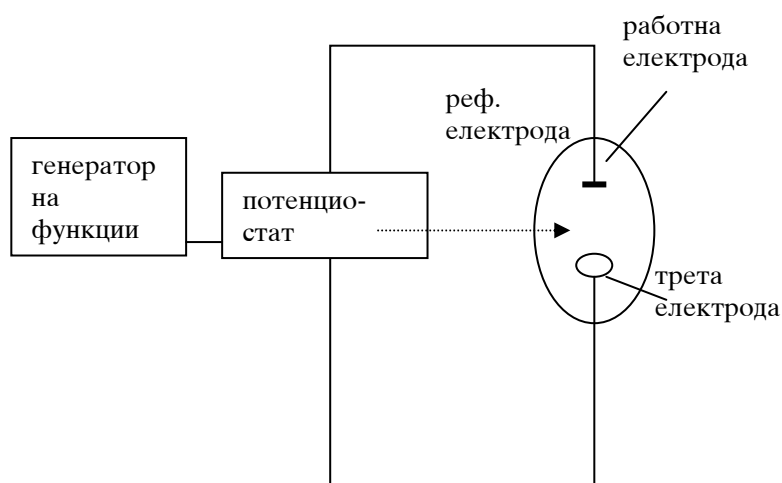


Основни електрохемиски техники

Хроноамперометрија

Хроноамперометријата е една од наједноставните, но истовремено и најважна електрохемиски техники. Техниката вклучува мерење на струјата во текот на времето при некој константен потенцијал приложен на електродата.

Експериментот секогаш се изведува со работна електрода чија работна површина е многупати помала во споредба со волуменот на растворот, такашто во текот на експериментот, составот на растворот практично не се менува. Експериментот може да се изведува стотици пати во еден ист раствор, а сепак составот на растворот практично да остане непроменет.



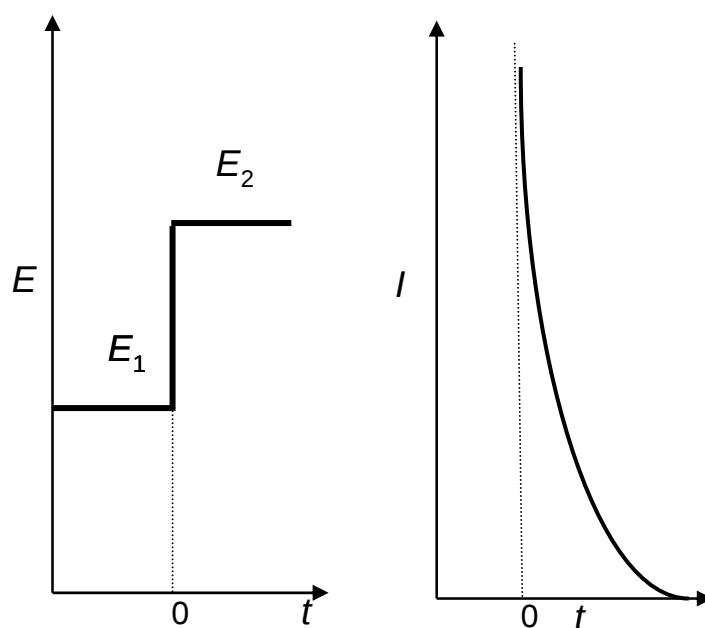
Сл. 1 Шематски приказ на експерименталниот систем за експериментни изведени при контролиран потенцијал

Експериментот се изведува користејќи уред наречен **потенциостат** кој прецизно го контролира потенцијалот помеѓу референтната и работната електрода.

Генераторот на функции е уред кој го дефинира обликот на потенцијалот во текот на времето (потенцијалот може да биде константен, или да се менува во текот на времето според некоја законитост).

Електрохемиската ќелија се состои од три електроди, што е уште посовршен дизајн отколку ќелиите кои претходно беа дискутирани. Референтната електрода служи само за прецизна контрола на потенцијалот на работната електрода на која се одвива посакуваната фарадеева реакција.

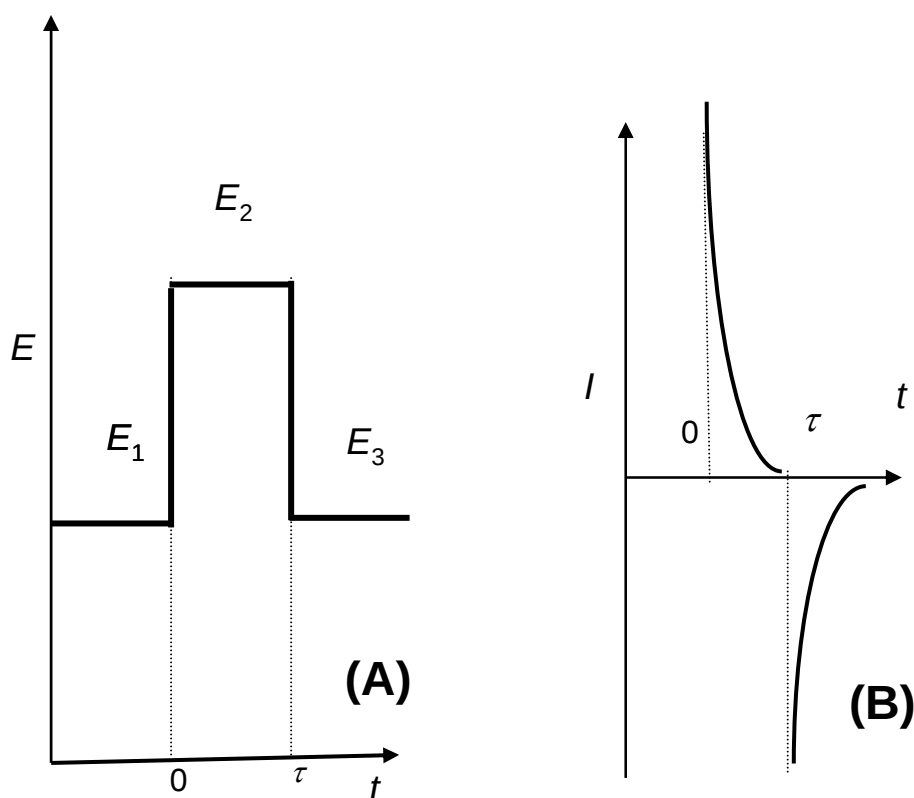
- На третата електрода се одвива втората фарадеева полуреакција од целокупниот електрохемиски процес во ќелијата. Третата електрода има многу поголема површина од работната. Струјата која тече низ ќелијата е целосно диктирана од фарадеевиот процес на малата работна електрода.
- Сликата 2 ја прикажува зависноста на потенцијалот од времето и зависноста на струјата од времето во хроноамперометрискиот експеримент. E_1 е потенцијал при кој не се случува фарадеев процес. E_2 е потенцијал кој е доволно голем за да се одвива дифузионо лимитиран фарадеев процес на активната компонента присутна во растворот. Кривата $I-t$ се нарекува **хроноамперометриска крива**.



Сл. 2. Зависноста на потенцијалот и струјата од времето во текот на хроноамперометрискиот експеримент.

Да ја рзгледаме реакцијата $R - ne \rightleftharpoons O$, во раствор кој не се меша, во кој има основен електролит, и во кој има вронето планарна работна електрода. Во текот на експериментот, потенцијалот се менува како што е прикажано на сл. 3A.

R се оксидира на електродата при потенцијал E_2 со брзина диктирана од процесот на дифузија. Како резултат на оксидацијата, во приелектродниот слој се создава продуктот O. После време τ , потенцијалот се менува на вредност E_3 , која е доволно негативна да предизвика дифузионо лимитирана редукција на продуктот O. Оваа техника е позната како хроноамперометрија со **двоен потенцијален чекор**. Таа е извонреден метод за проучување на механизмот на електродната реакција (сл. 3B).



Сл. 3. Хроноамперометрија со двоен потенцијален чекор

Хроноамперометрија на планарна електрода во услови кога струјата е контролирана од преносот на маса со дифузија

Да ја разгледаме истата електродна реакција како на претходната страна. Потенцијалот се менува како на сл. 2. Кога потенцијалот ќе се промени на вредност E_2 , целокупното количество од реактантот R што доаѓа до електродата наеднаш се оксидира во O, такашто $c_R(x=0) = 0$. Струјата која при ова се добива се нарекува дифузионски контролирана струја, I_d . Преносот на маса е опишан со вториот фиков закон и математички е претставен со диференцијалната равенка (1). Оваа равенка треба да се реши за следниве гранични услови: $c_R(t=0, x) = c_R^*$. Ова значи дека на почетокот од експериментот, концентрацијата на R насекаде во растворот е еднаква и изнесува c_R^* . Вториот услов е дефиниран со р-ката (2) и значи дека на големо растојание од електродата (во внатрешноста на растворот, или на растојание поголемо од дифузионскиот слој), концентрацијата на електроактивниот облик не се менува во текот на експериментот. Овој услов укажува дека се работи за дифузија во т.н. полубесконечен простор (од едната страна просторот е ограничен со позицијата на електродата, во $x = 0$, а од страната на растворот просторот се протега до, практично, “бескрајност”. Третиот услов е даден со р-ката (3), а истиот е дискутиран на почетокот на овој пасос. На електродната површина ($x = 0$) важи и условот (4), што значи дека флуksот на електродната површина на електроактивната компонента е пропорционален на струјата.

Решението на равенката (1), при граничните услови (2-4), е дадено со р-ката (5). Последнва равенка се нарекува **котрелова равенка (Cottrell equation)**, која покажува дека струјата е обратно-пропорционална од времето. Опаѓањето на струјата во текот на времето е резултат на осиромашување на приелектродниот слој со електроактивна компонента.

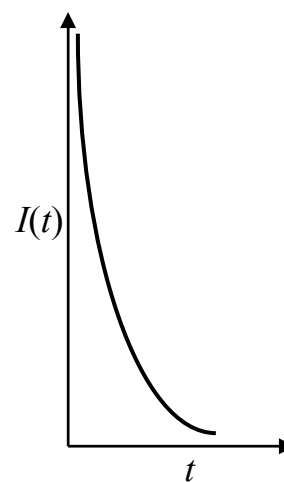
$$\frac{\partial c_R(x, t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R(x, t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c_R(x, t) = c_R^* \quad (2)$$

$$c_R(0, t) = 0 \quad (3)$$

$$\frac{I(t)}{nFA} = D_R \left(\frac{\partial c_R(0, t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (4)$$

$$I(t) = I_d(t) = nFAc_R^* \sqrt{\frac{D_R}{\pi t}} \quad (5)$$



Сл. 4. Зависноста на струјата од времето дефинирана со р-ката (5).

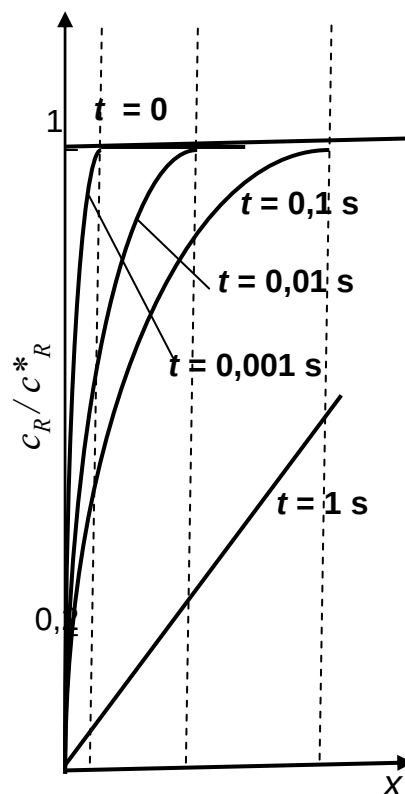
Концентрацискиот профил на компонентата R во текот на времето е дефиниран со р-ката (6). Равенката 6 ја дава зависноста на концентрацијата од растојанието x за различни временски периоди од експериментот. Симболот erf во равенката (6) означува специјална математичка функција наречена **“функција на грешка” (error function)**. Дефиницијата на функцијата на грешка е дадена со р-ката (7).

$$c_R(x, t) = c_R^* \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_R t}} \right) \quad (6)$$

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-y^2} dy \quad (7)$$

На сликата 5 е прикажана промената на концентрацијата со времето, според р-ката (6). Овие криви се наречени концентрациски профили. Тие покажуваат како со текот на времето се зголемува ширината на дифузиониот слој, опаѓа нагибот на кривата, а со тоа опаѓа и концентрацискиот градиент или флуksот, што конечно доведува до опаѓање на струјата со текот на времето.

Ординатата ја прикажува нормализираната бездимензионална концентрација на R, (c_R/c_R^*) односно, реалната концентрација поделена со концентрацијата во внатрешноста на растворот (почетна концентрација). На почетокот ($t = 0$) $c_R/c_R^* = 1$, односно c_R е насекаде во растворот еднаква со почетната концентрација c_R^* . Затоа концентрацискиот профил е прикажан со права хоризонтална линија. Кога започнува експериментот ($t = 0,001$ s) концентрацијата на R близу до електродата нагло опаѓа, но близу до електродата, неговата концентрација е повторно еднаква на c_R^* . Првата испрекината вертикална линија покажува колкава е дебелината на дифузиониот слој во времето $t = 0,001$ s. Нагибот на кривата е голем, што значи дека нејзиниот прв извод, односно флуksот е многу голем на почетокот. Тоа значи дека брзината на пренос на маса е голема, зошто постои значителна разлика во концентрацијата на мало растојание од електродата. Од овие причини, на почетокот на експериментот низ системот тече голема струја. Со порастот на времето, дебелината на дифузиониот слој се зголемува (види ја втората вертикална испрекината линија). Сега нагибот на кривата е помал, со тоа е помал и флуksот, односно струјата. Причината е што приелектродниот слој започнал сериозно да се осиромашува со електроактивна компонента. Дифузијата е спор процес и не успева од внатрешноста на растворот да донесе доволно количество на електроактивна компонента.



Сл. 5. Концентрациски профил на електроактивната компонента за различно време од хронометрискиот експеримент пресметани според равенката (6).