

Seriál: Elektrochemie 5 – přenos hmoty a rotační disková elektroda

Dostali jsme se už do pátého dílu našeho letošního seriálu. Trochu sjednotíme informace z předchozích dvou dílů, které se týkají IV křivky. Předtím ale zjistíme, že nám do kompletního popisu stále něco chybí, a začneme se zabývat *přenosem hmoty* v elektrolytu. V této části se seznámíme s *difúzí*, což je pojem, který prostupuje velmi mnoha oblastmi fyziky. Také si představíme metodu, díky které dokážeme v experimentu přesně kontrolovat přesun reaktantů k elektrodě, tedy *rotační diskovou elektrodou*. V souvislosti s ní ukážeme trochu pro změnu něco z *hydrodynamiky*.

Pohyb iontů

Ve třetím díle seriálu jsme při odvozování Butler-Volmerovy rovnice poměrně striktně rozlišovali mezi koncentrací produktů a reaktantů u povrchu elektrody, kde dochází k elektrochemickým reakcím, a v objemu roztoku. Připomeňme například tvar

$$j = j_0 \left(\frac{c_r^s}{c_r^b} \exp\left(-\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) - \frac{c_p^s}{c_p^b} \exp\left(\frac{(1 - \alpha) z F}{RT} \eta\right) \right),$$

kde je velikost jednotlivých složek proudové hustoty j úměrná podílu koncentrace na povrchu elektrody c^s a v objemu c^b , přičemž spodní indexy r a p značí reaktanty, resp. produkty. Připomeňme, že η značí přepětí definované ve třetím dílu, z je počet elektronů na jednu reakci, F Faradayova konstanta, R molární plynová konstanta, T termodynamická teplota, α faktor symetrie energetické bariéry a j_0 výměnný proud, taktéž definovaný dříve.

Z rovnice je zřejmé, že pokud se ionty nebudou doplňovat z objemu roztoku do blízkosti elektrody, tak proud začne klesat, protože nebude mít co reagovat. Právě tímto problémem se budeme v tomto dílu nadále zabývat a osvětlíme si procesy, díky kterým se při *přenosu hmoty* dostávají reaktanty z elektrolytu k elektrodě.

Jmenujme tři základní mechanismy, a to difúzi, migraci a konvekci. Jedná se o pojmy, které nejsou omezeny jenom na elektrochemii, ale uplatňují se v celé řadě dalších fyzikálních odvětví. *Difúze* je pohyb částic na základě prostorové změny jejich koncentrace, *migrace* se projevuje u nabitých částic, které se pohybují pod vlivem elektrického pole, a při *konvekci* dochází k pohybu kapaliny jako celku, takže jsou uvažované částice jednoduše unášeny proudy v elektrolytu.

Obecně tyto jevy vystihuje parciální diferenciální *Nernstova-Planckova rovnice*¹, která pohyb iontů v elektrolytu popisuje jako

$$\mathbf{J} = -D\nabla c - \frac{zF}{RT} Dc\nabla\varphi + c\mathbf{v},$$

¹Při představení Nernstovy rovnice ve druhém dílu seriálu jsme se zapomněli zmínit o jejím objeviteli, německému chemikovi Waltherovi Nernstovi, který v roce 1920 obdržel Nobelovu cenu za chemii. Ve fyzice je dokonce jedna z formulací třetího termodynamického zákona známá jako Nernstův postulát.

Oproti tomu, Max Planck je známým zakladatelem kvantové fyziky, přičemž Nobelovu cenu obdržel v roce 1918. Mimořádně i on uvedl svou vlastní formulaci 3. zákona termodynamiky.

kde \mathbf{J} je tok těchto částic, tedy kolik iontů projde za jednotku času jednotkovou plochou. Pravá strana rovnice má tři členy. První z nich popisuje difúzi, druhý migraci a třetí konvekci. U difúze se zastavíme hned v následující podkapitole, konvekci se zase budeme zabývat u rotační diskové elektrody. Migraci bude věnována samostatná kapitola posledního dílu seriálu, přestože tematicky se stále nejvíce hodí do této série. Využijeme ale příležitosti a uděláme si krátkou odbočku do elektrických vlastností materiálů. Zde proto jenom zmiňme, že migrace popisuje pohyb iontů pod vlivem elektrického pole, a úzce tak souvisí s ohmickým odporem roztoku, na který jsme narazili už v minulém dílu. Jednotlivé veličiny zmíněné v této rovnici si představíme dále v textu.

V Nernstově-Planckově rovnici vystupuje operátor ∇ . Když působí na skalární veličinu (např. koncentraci částic c nebo elektrický potenciál φ), tak výsledek této operace popisuje, jak rychle se daná veličina mění s prostorovými souřadnicemi

$$\nabla\varphi = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}, \frac{\partial\varphi}{\partial y}, \frac{\partial\varphi}{\partial z} \right).$$

Ze skalární veličiny tedy udělá vektor se třemi složkami, které jsou derivacemi této veličiny. Takové operaci se říká *gradient*. Intuitivně si jej můžeme představit na 2D mapě, která udává nadmořskou výšku nějakého území. V tomto případě vektor gradientu míří kolmo na vrstevnice a jeho velikost je úměrná stoupání v tomto směru.

Vidíme tedy, že komplexní popis všech tří mechanismů v obecném systému je matematicky natolik složitý, že si vystačíme s popisem těchto jevů zvlášť v jednoduchých případech.

Difúze

Jak jsme slíbili, seznámíme se nyní s difúzí. Všechny částice vykonávají náhodný tepelný pohyb a vyměňují si polohu se sousedními částicemi. Uvažujme například částice zeleného barviva ve vodě. Ačkoli jsou jednotlivé objemové elementy vody nehybné, barevné částice se v něm šíří, protože si s částicemi vody postupně vyměňují svá místa. Tam, kde byly barevné částice, se dostávají částice vody, a tam, kde předtím byla voda, se dostávají barevné částice. Z míst, kde je větší koncentrace našich barevných částic, tyto částice mizí rychleji, než jak rychle se tam dostávají z okolí, kde je jejich koncentrace nižší. Koncentrace se postupně v uzavřeném prostoru vyrovnává. Jako další příklad můžete uvažovat vonící kytici ve váze, kde vůně postupně vyplní celý prostor místnosti, ačkoli nikde není žádný průvan, který by vonné látky po pokoji rozptýlil. Tomuto procesu se říká *difúze* a setkáme se s ním v kapalinách, plynech, ale i v pevných látkách.

Uvažujme závislost koncentrace částic $c(\mathbf{r})$ na polohovém vektoru \mathbf{r} . *Tok částic $\mathbf{J}(\mathbf{r})$* je vektor, který udává, jakým směrem a kolik částic projde jednotkovou plochou za jednotku času v bodě prostoru \mathbf{r} . Pro jeho výpočet platí jednoduchý vztah, kterému se říká *1. Fickův zákon*

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = -D\nabla c(\mathbf{r}),$$

kde D je *difúzní koeficient*, jehož hodnota závisí na daných látkách a podmínkách. Záporné znaménko značí, že částice difundují z místa s vyšší koncentrací do míst s nižší koncentrací. Význam operátoru ∇ jako gradientu² jsme vysvětlili o několik odstavců výše – popisuje změnu koncentrace se souřadnicemi v daném místě. Podle tohoto zákona je tedy tok částic úměrný změně koncentrace v prostoru, což bychom intuitivně očekávali.

²Tento symbol se používá i pro operátor rotace a divergence, ale u vektorových veličin.

Pro jednoduchost dále uvažujme jednorozměrný případ, kdy koncentrace částic závisí pouze na jedné souřadnici x , tedy například když jsme blízko rovinné elektrody s velkou plochou. Gradient zde přejde na derivaci podle této souřadnice

$$J_x(x) = -D \frac{dc(x)}{dx},$$

přičemž složky J_y a J_z vektoru toku částic jsou nulové, neboť v těchto směrech se koncentrace částic nemění.

Existuje ještě 2. Fickův zákon, který udává, jak se mění koncentrace v čase, ten využijeme v textu seriálu později. Nyní budeme uvažovat stacionární stav, kdy se koncentrace částic v žádném bodě prostoru nemění. Budeme pracovat v aproximaci, kdy je objem elektrolytu (v nějaké vzdálenosti od elektrody) natolik velký a dobře promíchaný, že je v něm koncentrace reaktantů vždy a všude stejná a rovna c_r^b . Směrem k elektrodě ale předpokládejme, že se snižuje. Podle 1. Fickova zákona se tedy tímto směrem pohybují reaktanty. Protože ale uvažujeme stacionární stav, tak tyto částice musí na povrchu elektrody reagovat na produkty, protože jinak by se jejich koncentrace u elektrody zvyšovala. Za těchto podmínek tedy můžeme spojit profil koncentrace s tím, kolik reaktantů na elektrodě reaguje.

Pro názornost model dále zjednodušíme. Uvažujme, že u elektrody ($x = 0$) je koncentrace reaktantů $c_r(0) = c_r^s$. Naopak ve vzdálenosti $x \geq \delta$ je to zmíněných $c_r(\delta) = c_r^b > c_r^s$ a mezi těmito krajními body se koncentrace mění lineárně (obrázek 1). Můžeme proto pro profil koncentrace psát

$$c_r(x) = c_r^s + \frac{c_r^b - c_r^s}{\delta} x.$$

Tok reaktantů směrem k elektrodě pak je

$$J_x(x) = -D \frac{dc(x)}{dx} = -D \frac{c_r^b - c_r^s}{\delta},$$

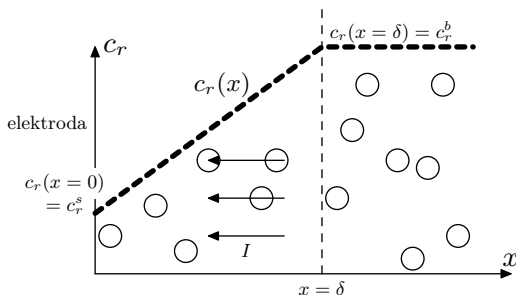
nezávisí tedy v tomto modelu na vzdálenosti od elektrody. Jak jsme uvedli výše, koncentrace se s časem nemění, takže musí všechny tyto částice na povrchu elektrody zreagovat na produkty. Pro tyto elektrochemické reakce je potřeba, aby přes elektrodu putovaly elektrony (ať už z reaktantů, nebo do nich). Počet procházejících elektronů, a tedy proud, je úměrný počtu reagujících reaktantů, a tedy jejich toku k elektrodě

$$I = -zFAJ_x = zFAD \frac{c_r^b - c_r^s}{\delta},$$

kde z je opět počet elektronů na jednu reakci, F je Faradayova konstanta a A je plocha elektrody. Je zřejmé, že proud I , který měříme, je závislý na koncentraci c_r^s . S klesající hodnotou c_r^s roste. Existuje tak jeho maximální hodnota pro $c_r^s = 0$, kterou označíme jako *limitní proud* I_{lim} . Pro něj platí $I_{\text{lim}} = zFADc_r^b/\delta$. Definicí této veličiny a přeskupením členů proto můžeme psát

$$\frac{I}{I_{\text{lim}}} = 1 - \frac{c_r^s}{c_r^b}.$$

V celé situaci předpokládáme, že všechny reaktanty jsou ihned přeměněny na produkty a že proud je určen tím, jak rychle se dostávají reaktanty k elektrodě. Podobným způsobem bychom mohli odvodit i vztah pro produkty odváděné od elektrody.



Obrázek 1: Model, v němž se koncentrace reaktantů lineárně snižuje směrem k elektrodě.

Našli jsme, jak spolu souvisí proud a povrchová koncentrace. Je ale tento popis v souladu s Butlerovou-Volmerovou rovnicí? Jaký je vůbec nyní vztah mezi proudem a napětím?

Následující část nebude na pochopení úplně jednoduchá a věřte, že pokud vás při rozmyšlení začne bolet hlava, tak nejste jediní. Napětí, proud a difúze jsou totiž spolu vzájemně svázané a není jednoduché najít správný konec, od kterého se v našich úvahách vydat. Zajímavé však na tom je, že je to čistě klasický fyzikální problém, nemusíme řešit žádné kvantové vlivy ani relativitu, a situace je navíc poměrně dobře představitelná. I tak se ale v našich úvahách dostaneme dokonce do fyzikálního paradoxu!

Abychom směle vykročili vstříc našemu problému, připomeňme Butlerovu-Volmerovu rovnici ve tvaru

$$I = j_0 A \left(\frac{c_r^s}{c_r^b} \exp\left(-\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) - \frac{c_p^s}{c_p^b} \exp\left(\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta\right) \right).$$

Rovnice popisuje proud vnějším obvodem v závislosti na několika parametrech. Jednak jsou to objemové koncentrace reaktantů a produktů, které v celém našem odvozování považujeme za stálé. Z nich a z vlastností samotné reakce (hodnota k^\ominus) je odvozena hustota výměnného proudu j_0 . Přepětí η pak závisí na standardním redukčním potenciálu reakce a opět na objemových koncentracích. Napětí na cele můžeme volit zvnějšíku. Všechno toto jsou parametry našeho systému, které umíme dobře kontrolovat. Proud je ale úměrný také povrchovým koncentracím c_r^s a c_p^s , nad kterými takovou kontrolu nemáme.

Uvažujme náš systém s počátečními povrchovými koncentracemi $c_{r,0}^s$ a $c_{p,0}^s$. Když reakce začnou probíhat, tak se reaktanty začnou spotřebovávat a produkty tvořit. Tím se začnou ovlivňovat povrchové koncentrace, které zase zpátky ovlivní rychlost reakce, a tedy proud. Právě to, jakým způsobem se (ne)mění povrchové koncentrace, ovlivňuje následnou klasifikaci.

Pokud v systému dokážeme pomocí nějakého mechanismu rozdílného od difúze (např. promícháváním roztoku) udržet v čase konstantní povrchové koncentrace nezávisle na přiloženém přepětí, jsme v režimu reakce, který je limitován její *kinetikou*. Reaktanty se z objemu roztoku stíhají doplňovat a produkty odvádět dostatečně rychle. To je zpravidla případ, kdy je kinetika reakce pomalá (nízké j_0) a přepětí dostatečně malé. Proud v tomto režimu není limitován difúzí, převládají jiné mechanismy vedení iontů, např. zmíněné promíchávání. Takový systém jsme pro jednoduchost předpokládali při odvozování ve třetím dílu seriálu.

Může se ovšem stát, že rychlost doplňování reaktantů a odvádění produktů nebude dostatečná, aby se udržely povrchové koncentrace $c_{r,0}^s$ a $c_{p,0}^s$. Povrchová koncentrace reaktantů c_r^s

se bude v čase snižovat. Tím se zvýší rozdíl oproti objemové koncentraci c_r^b , čímž naroste koncentrační gradient a difúzí se zvýší tok reaktantů k elektrodě. Analogicky se změní povrchová koncentrace produktů. Situace se ustálí na nových hodnotách $c_{r,1}^s$ a $c_{p,1}^s$ a proud bude stále dán Butlerovou-Volmerovou rovnicí s novými povrchovými koncentracemi. Koncentrace reaktantů je ale u elektrody nyní nižší oproti $c_{r,0}^s$, u produktů zase vyšší než $c_{p,0}^s$, takže proud I bude nižší. Nyní jsou navíc koncentrace a proud (a tedy i tok reaktantů) svázány pomocí rovnice pro difúzi. Při změně přepětí se tak změní jak proud, tak i povrchové koncentrace, tyto veličiny nejsou navzájem nezávislé, jak tomu bylo v předchozím případě.

Hraničním případem předchozího případu je situace, kdy je povrchová koncentrace reaktantů natolik malá a produktů natolik velká, že i přes jisté přepětí η je celkový proud I již nulový. V takovém případě dostáváme pro hodnotu přepětí z Butlerovy-Volmerovy rovnice

$$\frac{c_r^s}{c_r^b} \exp\left(-\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) = \frac{c_p^s}{c_p^b} \exp\left(\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta\right) \Rightarrow$$

$$\eta = \frac{RT}{zF} \left(\ln\left(\frac{c_r^s}{c_r^b}\right) + \ln\left(\frac{c_p^b}{c_p^s}\right) \right).$$

Pokud připomeneme definici přepětí ze třetího dílu seriálu

$$\eta = \Delta E + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{c_p^b}{c_r^b}\right),$$

dostáváme, že v takové situaci je napětí reakce dáno povrchovými koncentracemi

$$E = E_{\text{reac}}^{\circ} + \Delta E = E_{\text{reac}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{c_{p,N}^s}{c_{r,N}^s}\right),$$

tedy v souladu s Nernstovou rovnicí, což nás vedlo k označení daných koncentrací indexem N. Je potřeba dávat pozor, protože přepětí η jsme také definovali pomocí Nernstovy rovnice, ale v reakčním kvocientu jsme použili poměr *objemových*, nikoli *povrchových* koncentrací. To, že je napětí reakce dáno Nernstovou rovnicí, je v souladu s tím, že neteče žádný proud.

Zde nám ale vzniká paradox. Dané koncentrace $c_{r,N}^s$ a $c_{p,N}^s$ jsou udržovány pomocí difúzního toku. Protože se v elektrolytu přesouvají ionty a probíhá přenos náboje při reakcích, tak naopak proud teče a je definován pomocí povrchových koncentrací a rovnice difúze. Je tedy nutné si uvědomit, že právě odvozený případ je limitním případem předchozí části a že v reálném prostředí nemůže nastat. K dalšímu výkladu jej ale použijeme, protože dobře a jednoduše ilustruje chování systému v podmínkách, které jsou limitovány difúzí.

Shrnuto, budeme se dále věnovat režimu, kdy je proud I dán povrchovými koncentracemi a napětí reakce je určeno Nernstovou rovnicí

$$E = E_{\text{reac}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{c_p^s}{c_r^s}\right).$$

Sem dosadíme za povrchové koncentrace ze závislosti proudu, limitního proudu a objemových koncentrací. Pro názornost a jednoduchost ale předpokládáme, že koncentrace produktů je

v celém roztoku vždy rovna c_p^b . Dosazením do Nernstovy rovnice za povrchové koncentrace dostáváme

$$E = E_{\text{reac}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{c_p^b}{c_r^b \left(1 - \frac{I}{I_{\text{lim, r}}} \right)} \right) = E_{\text{reac}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{c_p^b}{c_r^b} \right) + \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{I}{I_{\text{lim, r}}} \right),$$

$$E = E_{\text{reac}} + E_{\text{dif}},$$

kde jsme v souladu s druhým dílem seriálu označili

$$E_{\text{reac}} = E_{\text{reac}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{c_p^b}{c_r^b} \right),$$

a zavedli značení

$$E_{\text{dif}} = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{I}{I_{\text{lim, r}}} \right)$$

pro změnu napětí danou difúzí a limitním proudem.

Závěrem celého tohoto dlouhého rozmýšlení je konstatování, že se můžeme dostat do stavu, kdy zvyšujeme napětí na elektrodě, ale proud již neroste. To je dramatický rozdíl oproti Tafelově režimu, kdy proud s napětím roste dokonce exponenciálně. Každý systém ale má své vlastní limitující faktory a je otázkou jeho designu, jak se jich zbavit, nebo jestli je možné je nějak využít.

Části IV křivky

Nyní už víme vše, abychom mohli IV křivku elektrochemického systému načrtnout v celé její složitosti. Zkusme obecně spočítat napětí v závislosti na proudu.³ Navíc přejdeme od proudových hustot j k proudu I .

Uvažujme redukci jako naši elektrochemickou reakci a jako kladný berme redukční proud, který tak podle Butlerovy-Volmerovy rovnice roste se záporným přepětím. Pro jednoduchost uvažujme, že jsme již na tak vysokém proudu, že se nacházíme v Tafelově režimu, kde

$$\exp \left(-\frac{\alpha z F}{RT} \eta \right) \gg \exp \left(\frac{(1 - \alpha) z F}{RT} \eta \right),$$

takže proud s klesajícím přepětím roste exponenciálně

$$I = I_0 \exp \left(-\frac{\alpha z F}{RT} \eta \right) = I_0 \exp \left(-\frac{\eta}{\beta} \right) \Rightarrow \eta = -\beta \ln \left(\frac{I}{I_0} \right).$$

Parametr β je z vyjádření Butlerovy-Volmerovy rovnice roven $RT/(\alpha z F)$. Přepětí tedy klesá s proudem logaritmicky. Pro nulový a nízké proudy do $I < I_0$ dostáváme nesmyslné výsledky, což je ale dáno tím, že předpokládáme Tafelův režim, který tuto oblast nepopisuje správně.

V praxi se místo parametru β používá spíše tzv. *Tafelův sklon* b , pro který platí

$$b = \ln 10 \cdot \beta,$$

³Doposud jsme počítali spíše proud v závislosti na napětí, nyní ale bude opačné vyjádření matematicky jednodušší.

má jednotku mV/dec (milivoly na dekádu). Popisuje, o jaké napětí je potřeba zvýšit přepětí, aby proud vzrostl desetkrát, tedy o jednu dekádu.

Bohužel, kinetika chemické reakce na elektrodě není to jediné, co ovlivňuje její rychlost a účinnost. Ionty musejí projít částí elektrolytu, aby se vůbec k elektrodě dostaly a mohly prodělat elektrochemickou reakcí. Jak jsme již zmínili v předchozím i tomto dílu, musejí při této cestě překonat ohmický odpor R_Ω . Na to se ale spotřebuje napětí, které je podle Ohmova zákona

$$E_\Omega = -R_\Omega I.$$

Ohmický odpor je tedy vnitřním rezistorem galvanické cely.

Zároveň na vysokých proudech dochází k limitaci reakce vlivem difúze. Označme I_{lim} jako nižší hodnotu z limitního proudu reaktantů a produktů. Stačí totiž, aby se proud I blížil limitnímu proudu jen jednoho druhu částic, abychom museli použít přiblížení limitování difúze. Pro názornost předpokládejme, že $I_{\text{lim}} = I_{\text{lim,r}}$, a $c_p^s \approx c_p^b$ (tedy jen přenos reaktantů je limitován). Výše jsme uvedli, že změna napětí oproti stavu bez difúze je

$$E_{\text{dif}} = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{I}{I_{\text{lim}}} \right),$$

Pokud neteče proud, je napětí na cele dáno Nernstovou rovnicí

$$E_{\text{reac}} = E_{\text{reac}}^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{c_p^b}{c_r^b} \right).$$

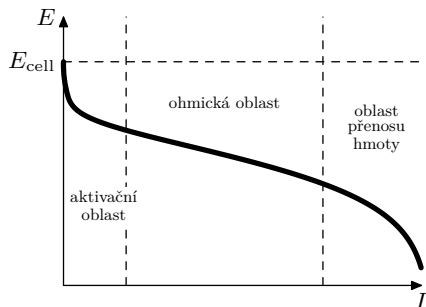
Nyní všechny předchozí části spojíme do jedné rovnice, abychom našli napětí na cele E v závislosti na proudu I . Všechny příspěvky jednoduše sečteme

$$E = E_{\text{reac}} + \eta + E_\Omega + E_{\text{dif}} = E_{\text{reac}} - \beta \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) - R_\Omega I + \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{I}{I_{\text{lim}}} \right).$$

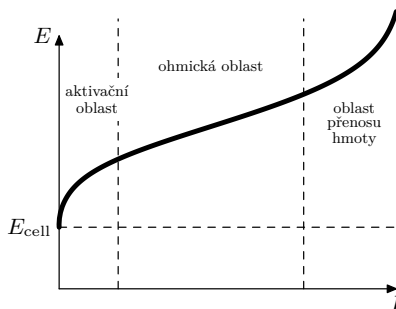
IV křivku tedy můžeme rozdělit do tří částí podle toho, který člen v rovnici dominuje, jak je vidět na obrázku 2. Pro malé proudy je $I \ll I_{\text{lim}}$, limitní člen je tedy zanedbatelný. Zároveň proud je ještě malý, takže napětí vlivem ohmického odporu je také malé. Napětí na galvanické cele tedy klesá pouze logaritmicky a této části se říká *aktivační*. S rostoucím proudem se ale více projevuje vliv ohmického odporu, křivka se linearizuje, ale limitní proud je stále ještě daleko. Jsme v *ohmické* oblasti. Jakmile se ale s proudem začneme přibližovat k limitnímu, začne dominovat třetí člen. Čím blíže se dostáváme k limitnímu proudu, tím rychleji klesá napětí, až je nakonec nulové. Jsme v *oblasti přenosu hmoty*.

Uvažujme, že celkové napětí na cele naopak budeme zvyšovat, reakce poběží v opačném směru jako elektrolytická a absolutní hodnota proudu s rostoucím napětím poroste. V aktivační oblasti to bude opět logaritmicky. I zde ovšem máme ohmický odpor, takže se další část napětí spotřebuje na jeho překonání. Nakonec se opět dostaneme do limitní části, kde potřebné napětí prudce roste jen s malou změnou proudu (viz obrázek 3).

Všechny tyto jevy mají samozřejmě vliv na účinnost, jak jsme ji popsali na závěr třetího dílu seriálu. Přišli jsme na smutný fakt, že se zvyšujícím se proudem klesá účinnost nejen vlivem kinetiky, ale hlavně ohmickým odporem a limitním difúzním chováním. Pro mnoho aplikací je však důležité umět pracovat s vysokými proudy, proto je ve výzkumu elektrochemických systémů stále mnoho možností ke zlepšení jejich fungování.



Obrázek 2: Tvar IV křivky pro galvanickou celu.



Obrázek 3: Tvar IV křivky pro elektrolytickou celu.

Konvekce a rotační disková elektroda

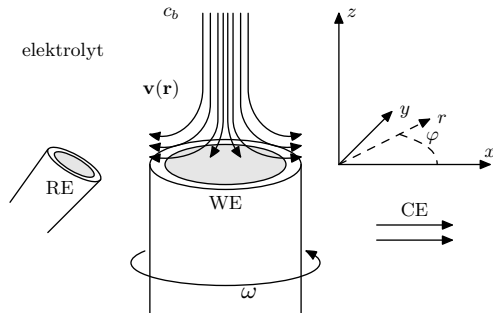
Uvedeme si zde další experimentální metodou, jak získávat elektrochemická data o daném systému. *Rotační disková elektroda* (RDE) je přístroj, ve kterém probíhá měření ve stacionárním, avšak velmi dynamickém stavu systému. Elektroda je zde umístěna na motoru, který se otáčí velmi vysokou rychlostí. Rychlý pohyb povrchu elektrody vůči roztoku vytvoří proudění, které přináší ionty z objemu roztoku přímo k elektrodě.

RDE tedy spadá mezi hydrodynamické metody. V nich hraje významnou roli pohyb roztoku, čehož se dá v některých případech dobře využít. Systém rychleji nabude svého stacionárního stavu, měření tak mohou být provedena přesněji. Velmi dobře je kontrolován přenos hmoty v rámci elektrolytu. Časové změny, jako může být např. nabíjení elektrické dvojvrstvy při změně potenciálu, jsou nyní ukryté v rychlosti proudění. Nevýhodou těchto metod je složitější konstrukce měřících zařízení a problematické matematické řešení rychlostního profilu elektrolytu, které je klíčové pro správné popsání elektrochemických procesů na elektrodě.

Jedním z mála systémů, kde lze proudění přesně popsat v relativně jednoduché podobě, je právě RDE. Pracovní elektroda (WE, z angl. *working electrode*), na které probíhá zkoumaná elektrochemická reakce, má tvar kruhu, který je zapuštěn v nevodivém, inertním pouzdře. Plocha vodivé elektrody je zarovnaná s povrchem pouzdra (viz obrázek 4). Tento konec elektrody se nachází na tyči vedoucí k motoru, který celou elektrodu může roztočit na vysoké otáčky, např. stovky Hz. Samotná elektroda je umístěna v elektrolytu spolu se dvěma dalšími – *pomocnou* elektrodou (CE, z angl. *counter electrode*) a *referenční* RE (*reference electrode*).

Jedná se tedy o tříelektrodový systém. Na WE a CE probíhá dvojice elektrochemických poloreakcí, přičemž ta zkoumaná je na pracovní elektrodě. V takovém systému ale není známo napětí na WE, například kvůli jeho úbytku vlivem ohmického odporu roztoku. Přidává se proto referenční elektroda, která je vyrobená tak, že je na ní konstantní potenciál a reakce probíhá jen ve velmi malé míře. Zavedením této elektrody poblíž WE pak můžeme měřit napětí mezi WE a RE, což je, jak jsme si již všimli, velmi důležitý parametr pro všechna elektrochemická data. CE se zde nachází pouze proto, aby na ní mohla probíhat druhá poloreakce. Tříelektrodové zapojení je v elektrochemickém výzkumu velmi časté a výhodné.

Kromě této poznámky však existuje ještě jeden důvod, proč si zde tento přístroj uvádíme. Celý seriál se snažíme vyzdvihnout fyzikální efekty, které se v elektrochemii uplatňují. Měli jsme vsuvku z termodynamiky i střídavých obvodů. Zde (alespoň lehce) zabrousíme do řeše-



Obrázek 4: Schematický náčrt systému rotační diskové elektrody. WE je uprostřed a otáčí se kolem své osy úhlovou rychlostí ω . Blízko této elektrody je RE, díky které je možné měřit napětí reakce na WE. Elektrochemickou reakci uzavírá CE. V objemu je koncentrace reaktantů c^b , jsou unášeny proudící kapalinou k elektrodě. Pro řešení rovnic je zaveden souřadný systém.

ní hydrodynamických rovnic, důležitější však pro nás budou získané výsledky. Všechny části následujícího odvození tedy nejsou pro řešení seriálových úloh klíčové, jsou však zajímavé jak z hlediska fyzikálního, tak matematického.

Uvažujme, že koncentrace reaktantů v objemu roztoku je c^b , jejich koncentraci v obecné poloze popíšeme písmenem $c(\mathbf{r})$ (budeme se zabývat pro jednoduchost pouze pohybem reaktantů, takže spodní index r pro přehlednost vypustíme). Reaktanty jsou k elektrodě unášeny pohybující se kapalinou. U elektrody samotné se vytvoří tenká vrstva, přes kterou se ale reaktanty nedostávají konvekci, ale difúzí. Pokud se všechny produkty okamžitě přemění na elektrodě na reaktanty, je proud limitován pouze jejich přísunem k elektrodě. Ten je podle difúzního zákona úměrný změně koncentrace u elektrody a difúznímu koeficientu. Pro proud tedy dostáváme

$$I_{\text{lim}} = nFAD \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z=0}.$$

Proud je tedy úměrný počtu elektronů na jednu reakci n , ploše A , přísunu reaktantů a Faradayově konstantě kvůli přepočtu z molů na coulomby. Jediné, co nyní potřebujeme zjistit, je změna koncentrace u elektrody. Kvůli ní budeme muset najít profil koncentrace. Protože budeme uvažovat souřadný systém, počet elektronů v následující části budeme značit právě n oproti z , jak jsme byli zvyklí v minulých dílech.

Při výpočtu vyjdeme z výše zmíněné Nernstovy-Planckovy rovnice pro pohyb iontů v elektrolytu

$$\mathbf{J} = -D\nabla c - \frac{zF}{RT} Dc\nabla\varphi + c\mathbf{v},$$

Migraci zanedbáme, protože měříme s referenční elektrodou, takže se neprojeví ztráta napětí vlivem ohmického odporu. Třetí člen, o kterém jsme konstatovali, že je konvekční, je závislý na koncentraci c , kterou unáší proudící kapalina rychlostí $\mathbf{v}(x, y, z)$, která se v elektrolytu může měnit bod od bodu. Rychlostní profil kapaliny pro daný systém teoreticky dokážeme přesně

najít. Na levé straně máme tok \mathbf{J} , na pravé koncentraci c , stále jsou tedy dvě neznámé v jedné rovnici. Doplňme je tedy 2. Fickovým zákonem ve tvaru

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}.$$

V tomto vztahu se setkáváme s operátorem *divergence*. Když totiž jako jeho argument použijeme vektor \mathbf{u} , dostaneme skalární číslo nebo funkci podle definice

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial u}{\partial z}.$$

Všimněte si spojitosti s operátorem gradient. Ten také vyjadřuje parciální derivace podle jednotlivých souřadnic. Zde je ale po znaku ∇ ještě tečka, která je stejná jako znak pro skalární součin dvou vektorů. Značení dává smysl, protože jak operátor ∇ , tak vektor \mathbf{u} mají tři složky (u toho operátoru jsou to parciální derivace), jen místo násobení dochází k působení (v tomto případě k derivaci). Intuitivně totiž divergence vyjadřuje, jak se mění tok dané veličiny ve vybraném bodě. Samozřejmě není v možnostech tohoto textu vysvětlit veškerou matematiku použitou při řešení, zvědavé čtenáře proto odkážeme na nepřehledné množství internetových zdrojů.

Na obě strany Nernstovy-Planckovy rovnice nyní aplikujeme divergenci a z takto upravené rovnice dosadíme do právě uvedeného 2. Fickova zákona za $\nabla \cdot \mathbf{J}$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J} = D\Delta c - \mathbf{v} \cdot \nabla c - c\nabla \cdot \mathbf{v},$$

kde Δ je Laplaceův operátor⁴, který rozepíšeme za malý moment. Protože elektrolyt je nestlačitelná kapalina, platí pro něj *rovnice kontinuity* ve tvaru

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0,$$

kteřá nám na pravé straně vynuluje jeden člen. Do daného bodu vždy stejný objem elektrolytu vtéká, jako z něj vytéká.

Máme parciální diferenciální rovnici, která popisuje, jak se vyvíjí koncentrace reaktantů v čase i prostoru. V našem případě RDE však při měření předpokládáme stacionární stav, kdy se s časem koncentrace nikde nemění. Díky tomuto předpokladu je časová derivace koncentrace nulová a rovnice přejde do ještě jednoduššího tvaru

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0 \quad \Rightarrow \quad D\Delta c = \mathbf{v} \cdot \nabla c.$$

Laplaceův operátor aplikovaný na c má ve válcových souřadnicích obecně tvar⁵

$$\Delta c = \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 c}{\partial \varphi^2}.$$

Situace je ale zřejmě osově symetrická, koncentrace nemůže záviset na úhlu φ , a tedy $\frac{\partial^2 c}{\partial \varphi^2} = 0$. Dále předpokládejme, že na povrchu elektrody, který nás zajímá, je všude konstantní

⁴Při dosazení byla použita matematická formule $\Delta c = \nabla \cdot (\nabla c)$, tedy že divergence aplikovaná na gradient nějaké skalární funkce je to stejné jako právě zmíněný Laplaceův operátor.

⁵V kartézských souřadnicích je to jednodušší – suma druhých parciálních derivací skalární funkce podle jednotlivých souřadnic.

koncentrace. Reaktanty a produkty jsou unášeny proudem a jen malá část z nich reaguje, takže se koncentrace se vzdáleností od středu nemění, a tedy $\frac{\partial c}{\partial r} = 0$. Z aplikace operátoru gradientu na koncentraci nám tedy zůstává pouze první člen

$$\mathbf{v} \cdot \nabla c = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}.$$

Podobně rozepišme člen na levé straně

$$\mathbf{v} \cdot \nabla c = v_r \frac{\partial c}{\partial r} + v_z \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{v_\varphi}{r} \frac{\partial c}{\partial \varphi} = v_z \frac{\partial c}{\partial z},$$

kde opět zbyl pouze jediný člen z důvodů zmíněných v předchozím odstavci. Z původního třírozměrného časově proměnného systému jsme se dostali k pouze obyčejné diferenciální rovnici, kterou nyní vyřešíme.

Nyní musíme pro další pokrok najít rychlostní profil kapaliny blízko elektrody. Ten je dán jednak výše zmíněnou (a použitou) rovnicí kontinuity, jednak Navierovou-Stokesovou rovnicí⁶. Ta je vyjádřením Newtonova pohybového zákona a bere v potaz síly, které v kapalině působí. Řešení tohoto problému bohužel přesahuje rámec našeho textu, proto zde uvedeme pouze výsledek v okolí elektrody

$$\begin{aligned} v_z &= -a\omega^{3/2}\nu^{-1/2}z^2, \\ v_r &= a\omega^{3/2}\nu^{-1/2}rz, \\ v_\varphi &= \omega r, \end{aligned}$$

kde $a \doteq 0,51023$ je bezrozměrná konstanta a ν je kinematická viskozita elektrolytu. Vidíme, že ve v_z není závislost na vzdálenosti r , a proto můžeme naši diferenciální rovnici s koncentrací přepsat do tvaru

$$\frac{d^2 c}{dz^2} = \frac{v_z}{D} \frac{dc}{dz} = -\frac{a\omega^{3/2}\nu^{-1/2}}{D} z^2 \frac{dc}{dz}.$$

Označme $f = \frac{dc}{dz}$ a upravme na

$$\frac{df}{f} = -\frac{a\omega^{3/2}\nu^{-1/2}}{D} z^2 dz,$$

odkud integrací

$$f = \frac{dc}{dz} = \left(\frac{dc}{dz}\right)_{z=0} \exp\left(-\frac{a\omega^{3/2}\nu^{-1/2}}{3D} z^3\right),$$

kde jsme zapsali $\left(\frac{dc}{dz}\right)_{z=0}$ jako integrační konstantu. Právě toto je údaj, který celou dobu chceme vypočítat! Nyní opět obě strany rovnice zintegrujeme. Na pravé straně je to od $z = 0$ do $z = \infty$,

⁶Francouz Claude-Louis Navier a Ir George Gabriel Stokes postupně vybudovali teorii pohybu v kontinuu v první polovině 19. století.

na levé je to od $c = 0$ do $c = c_b$ (uvažujeme nulovou povrchovou koncentraci reaktantů). Nižší meze odpovídají povrchu elektrody, vyšší objemu roztoku. Máme

$$\begin{aligned} c^b &= \int_{c=0}^{c=c^b} dc = \left(\frac{dc}{dz} \right)_{z=0} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{a\omega^{3/2}\nu^{-1/2}}{3D} z^3 \right) dz = \\ &= \left(\frac{dc}{dz} \right)_{z=0} \sqrt[3]{\frac{3D}{a\omega^{3/2}\nu^{-1/2}}} \int_0^\infty \exp(-u^3) du = \\ &\doteq \left(\frac{dc}{dz} \right)_{z=0} 0,8934 \sqrt[3]{\frac{3D}{a\omega^{3/2}\nu^{-1/2}}}, \end{aligned}$$

kde jsme provedli substituci $z \cdot \sqrt[3]{\frac{a\omega^{3/2}\nu^{-1/2}}{3D}} = u$, abychom mohli dosadit za výsledek bezrozměrného integrálu $\int_0^\infty \exp(-u^3) du \doteq 0,8934$. V závislosti na parametrech systému tak dokážeme vyjádřit

$$\left(\frac{dc}{dz} \right)_{z=0} = 0,62\omega^{1/2} D^{-1/3} \nu^{-1/6} c^b$$

a konečně dosadit do rovnice pro limitní proud, abychom dostali náš hledaný výsledek

$$I_{\text{lim}} = 0,62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}c^b.$$

Tato rovnice se nazývá *Levičova* podle sovětského fyzikálního chemika Benjamina Grigorieviče Leviče, který rotační diskovou elektrodu poprvé využil pro elektrochemická měření.

Předchozí odvození bylo poměrně zdouhavé a dokazuje tak tvrzení ze začátku kapitoly, že matematický popis hydrodynamických metod je náročný. Důležité pro nás jsou ale jeho výsledky. Experiment využívající Levičovu rovnici pro nalezení důležitých parametrů reakce probíhá následovně. Při rychlosti rotace ω se mění napětí na elektrodě tak, aby se zvětšoval proud. Od nějaké hodnoty ale proud přestane narůstat, protože při dané rychlosti otáčení není možné dodávat k elektrodě více reaktantů – dosáhneme limitního proudu. Právě tento stav popisuje Levičova rovnice, a pro danou rychlost ω tak naměříme limitní proud I_{lim} . Poté změníme rychlost otáčení elektrody a naměříme jinou hodnotu I_{lim} . Vyneseme-li závislost převrácené hodnoty limitního proudu $1/I_{\text{lim}}$ na $1/\sqrt{\omega}$, dostaneme přímku procházející počátkem se sklonem $(0,62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}c^b)^{-1}$. Ze znalosti ostatních parametrů a tohoto sklonu můžeme spočítat např. difúzní konstantu D pro daný systém.

Pokud napětí na elektrodě není dostatečné, aby se spotřebovávaly všechny reaktanty, může nastat situace, kdy $c(z=0) = c^s \neq 0$. V takovém případě můžeme odvodit *Kouteckého-Levičovu rovnici*

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_{\text{kin}}} + \frac{1}{I_{\text{lim}}},$$

kde

$$I_{\text{kin}} = FAk(E)c^b.$$

Zde $k(E)$ je rychlostní konstanta, jak jsme si ji zavedli ve třetím díle seriálu. Závisí tedy na napětí a popisuje kinetiku reakce. Naměřením I_{kin} pro různá napětí můžeme získat Tafelův sklon, počet přenesených elektronů v reakci nebo hustotu výměnného proudu, tedy parametry, se kterými jsme při odvozování Butler-Volemrovy rovnice celý třetí díl seriálu manipulovali. Kouteckého-Levičova analýza je tak mocný nástroj při zkoumání kinetiky elektrochemických

reakcí. Z tohoto rozšíření Levíčovy rovnice je nyní patrné, proč jsme před chvílí vynášeli do grafu převrácenou hodnotu limitního proudu. V takovém grafu se totiž přičtením kinetického proudu jen data posunou po svislé ose vzhůru.

Zde se setkáváme s významnou českou stopou, protože rovnice je pojmenovaná po rodáku z Kroměříže, profesoru Jaroslavu Kouteckém. Světově uznávaný odborník v oblasti elektrochemie, fyzikální a kvantové chemie nebo fotochemie a fyzice klastřů strávil část života v emigraci v USA a Německu, po sametové revoluci se ale jako předseda Grantové agentury Akademie věd zasloužil o budování vědeckého systému v České republice. Jeden z nejvýznamnějších československých vědců druhé poloviny dvacátého století zemřel v roce 2005 v Berlíně.

Něco navíc – profesor Jaroslav Heyrovský

Ještě většího věhlasu než Jaroslav Koutecký dosáhl během svého života jeho jmenovec Jaroslav Heyrovský (1890–1967), který jako dosud jediný vědec české národnosti získal Nobelovu cenu.⁷ Světově uznávaný odborník v oboru fyzikální chemie byl na toto ocenění nominován celkem osmnáctkrát, až ji získal v roce 1959 v oblasti chemii za objev a rozpracování *polarografie*.

Rodák z Prahy po absolvování gymnázia odešel na studia do Londýna kvůli svému zájmu o fyzikální chemii. Ačkoli jeho studia narušila první světová válka, získal v roce 1918 titul doktora filosofie. Po válce začal pracovat na Ústavu analytické chemie Univerzity Karlovy, kde postupně začal přednášet, stal se docentem a v roce 1926 i profesorem. V roce 1922 přišel s myšlenkou a realizací metody, která následně dostala název polarografie.

Již během několika let se polarografie dočkala širokého rozmachu. Za druhé světové války mu bylo umožněno pokračovat v práci na stejném ústavu, kdy pokročil ve svých objevech. Po konci války ale bylo toto období vnímáno částí jeho okolí jako kolaborace, a Heyrovskému trvalo téměř dva roky, než se mohl plně vrátit ke své původní práci.

Postupně zastával významné vědecké posty jako např. místopředsedy Mezinárodní unie pro fyziku, přesto byl stále jeho vědecký život spjat s pražskou univerzitou. Stál v čele Polarografického ústavu, jenž dodnes funguje pod názvem Ústav fyzikální chemie a elektrochemie Jaroslava Heyrovského. Jeho celoživotní práce se rtutí mu však kromě vědeckých úspěchů přinesla i dlouhodobé zdravotní problémy, následkem kterých v roce 1967 zemřel. Pohřben je po boku dalších nejvýznamnějších českých osobností na Vyšehradském hřbitově.

Princip polarografie dokážeme pochopit s tím, co jsme si zatím v průběhu seriálu vysvětlili. Jako WE je použita *rtuťová kapající elektroda*. Na konci kapiláry se vytváří rtuťová kapka, která se po čase oddělí a vznikne nová. Výhodou tedy je, že elektrochemické děje probíhají vždy na čistém a dobře definovaném povrchu. V rámci metody se měří proud v závislosti na přiloženém napětí, takže dostáváme IV křivku, na které můžeme rozlišit výše zmíněné části. Napětí, při kterém začne růst proud, odpovídá redukčním potenciálům zmíněným ve druhém dílu, a je tedy možné díky němu udělat kvalitativní analýzu roztoku. Velikost proudu je zase úměrná koncentraci reaktantů, takže je možná i kvantitativní analýza. Heyrovský spolu se svým japonským kolegou Masuzó Šikatou sestrojili v roce 1924 první polarograf, který umožňoval automatické zaznamenávání naměřených křivek, přičemž se již během několika let stal komerčně dostupným.

Práce se rtutí je ale nebezpečná pro zdraví a okolní prostředí. S nástupem nových technologií byla postupně polarografie nahrazena jinými metodami založenými na podobném principu.

⁷ Jediným dalším českým nositelem Nobelovy ceny byl Jaroslav Seifert, který ji v roce 1984 získal za literaturu. Na českém území se narodilo také několik dalších nobelistů, zpravidla německé národnosti.

Ačkoli se dnes s polarografií setkáme spíše sporadicky, ve vývoji elektrochemie a vlastně celého světa kolem nás má své nezpochybnitelné místo.

Několik slov závěrem

Text pátého dílu seriálu byl opět vyčerpávající, ale podařilo se nám dokončit mnoho práce spojené s IV křivkami. V posledním čísle se ještě vrátíme k migraci a zamyslíme se nad elektrickým odporem trochu hlouběji, představíme si ještě jednu metodu, která opět nese českou stopu, a znovu se vrátíme k Nernstově rovnici a jejímu využití ve zkoumání materiálů.

Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty MFF UK. Je zastřešen Oddělením propagace a mediální komunikace MFF UK a podporován Ústavem teoretické fyziky MFF UK, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků. Realizace projektu byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy.

Toto dílo je šířeno pod licencí Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported.
Pro zobrazení kopie této licence navštivte <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>.