

A-21-7

K-g-170

K-L-245

INSTYTUT CHEMII FIZYCZNEJ
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Lesław Bieniasz

RÓWNANIA KINETYCZNE RÓŻNYCH SCHEMATÓW PROCESU
ANODOWEGO UTLENIANIA PALIWA C-H-O W STOPIONYCH
WĘGLANACH W WARUNKACH NIESTACJONARNYCH
(POSZUKIWANIE OGÓLNEGO FORMALIZMU, ROZWIĄZANIA
TEORETYCZNE I SYMULACJA KOMPUTEROWA)

Praca wykonana w Samodzielnej Pracowni
Fizykochemii Soli Stopionych I.Ch.F. PAN,
pod kierunkiem prof.dr hab. Leszka Suskiego
przedstawiona Radzie Naukowej Instytutu
Chemii Fizycznej PAN jako rozprawa doktorska.

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.259/1987



70000000002270

Kraków, 1986 r.



B. 259/87

Serdecznie dziękuję promotorowi ,
Panu Prof. dr hab. Leszkowi Suskiemu , za
wskazanie tematu pracy oraz wszechstronną ,
życzliwą opiekę i cenne sugestie w trakcie
jej wykonywania.

Kolegom z Samodzielnej Pracowni
Fizykochemii Soli Stopionych dziękuję za
koleżeńską atmosferę i przychylność.

Autor

SPIS TREŚCI

	str.
WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ	6
1. WSTĘP	11
1.1. Wprowadzenie	11
1.2. Cel pracy	12
1.3. Podstawowe reakcje chemiczne z udziałem gazu C-H-O w układzie : gaz C-H-O, stopione wę- glany, elektroda	14
2. KRÓTKI PRZEGLĄD LITERATURY ZWIĄZANEJ Z KINETYKĄ REAKCJI UTLENIANIA WODORU W STOPIONYCH WĘGLA- NACH	19
2.1. Literatura dostępna do połowy roku 1980	19
2.2. Wyniki badań kinetyki reakcji elektrody wo- dorowej, opublikowane od połowy roku 1980 ..	22
2.3. Wyniki badań kinetycznych, dotyczących elek- trod zasilanych gazem $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ + gaz obojęt- ny, opublikowane od połowy roku 1980	29
3. SCHEMATY KINETYCZNE INSPIROWANE PRZEZ RÓWNANIA RÓWNOWAG CHEMICZNYCH	39
3.1. Krytyczna analiza interpretacji wyników doś- wiadczalnych, dotyczących kinetyki reakcji utleniania wodoru w stopionych węglanach, dostępnych w literaturze do połowy roku 1980	39
3.2. Ocena możliwości zastosowania opracowanego formalizmu do interpretacji wyników doświad- czalnych omówionych w rozdziale 2.	32
4. SCHEMATY KINETYCZNE INSPIROWANE PRZEZ NAJNOWSZE DOŚWIADCZALNE WYNIKI KINETYCZNE	47
4.1. Mechanizm sprzężony reakcji elektrody wodo- rowej w stopionych węglanach	47

	str.
4.1.1. Interpretacja wyników doświadczalnych uzyskanych metodą skoku potencjału przez Anga i Sammellsa (1980) oraz Lu i Selmana (1984a), (1984b)	52
4.1.2. Interpretacja wyników doświadczalnych uzyskanych przez Vogla i Smitha (1982) w warunkach wirowania elektrody drutowej	59
4.1.3. Określenie reagentów w proponowanym mechanizmie sprzężonym	62
4.1.4. Interpretacja wczesnych wyników doświadczalnych, dostępnych w literaturze do połowy roku 1980	63
4.2. Interpretacja wyników doświadczalnych uzyskanych przez White'a i Twardoch (1984a) metodą woltametrii cyklicznej, przy zasilaniu elektrody gazem $H_2O + CO_2 + Ar$	66
4.2.1. Zastrzeżenia dotyczące interpretacji podanej przez White'a i Twardoch (1984a)	66
4.2.2. Interpretacja wyników White'a i Twardoch (1984a) w oparciu o schemat reakcji i założenia przyjęte w rozdziale 4.1	69
4.3. Próba interpretacji wyników doświadczalnych Suskiego i współpr. (1982), uzyskanych metodą woltametrii liniowej ze wstępną polaryzacją potencjostatyczną, przy zasilaniu elektrody gazem $CO_2 + H_2O + N_2$ - w oparciu o schemat reakcji i założenia przyjęte w rozdziale 4.1.	82

	str.
5. PODSUMOWANIE	86
DODATEK I.: FORMALIZM KINETYCZNY DLA SCHEMATÓW KINETYCZNYCH INSPIROWANYCH PRZEZ RÓW- NANIA RÓWNOWAG CHEMICZNYCH	94
I.1. Formalizm metody skoku potencjału, metody skoku prądu oraz woltometrii liniowej dla reakcji $O_1 + O_2 + ne \rightleftharpoons R + A$	94
I.2. Formalizm metody skoku potencjału i woltometrii liniowej dla schematu katalitycznego $O + ne \rightleftharpoons R,$ $R + Z \rightarrow O + P$	103
DODATEK II.: FORMALIZM KINETYCZNY METODY SKOKU PO- TENCJAŁU DLA REAKCJI SUMARYCZNEJ $R \leftrightarrow O + e$ O MECHANIZMIE SPRZĘŻONYM $R \leftrightarrow R_{ad} \leftrightarrow O + e$	113
DODATEK III.: FORMALIZM KINETYCZNY METODY WOLTA- METRII CYKLICZNEJ DLA SCHEMATU Z RE- AKCJĄ ADSORPCJI - DESORPCJI TYPU RE- AKCJI TAFELA : $O + e \leftrightarrow R_{ad},$ $2R_{ad} \leftrightarrow R$	121
WYKAZ LITERATURY	135

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

- a parametr w teorii woltametrii liniowej równy FV/RT lub nFV/RT
- c_X stężenie reagentu X w elektrolicie ($X = O, R, H_2, H_2O, CO_2, HCO_3^-,$ itp.)
- c_X^0 początkowe stężenie reagentu X w elektrolicie
- c_X^* stężenie reagentu X w elektrolicie w stanie równowagi danej reakcji elektrodowej
- $c_X(x, t)$ stężenie reagentu X w elektrolicie w funkcji odległości od elektrody i czasu
- D_X współczynnik dyfuzji reagentu X w elektrolicie
- erf(z) funkcja błędu
- erfc(z) $1 - \text{erf}(z)$, uzupełniająca funkcja błędu
- E potencjał elektrody badanej względem danej elektrody odniesienia
- E_i potencjał początkowy elektrody badanej względem danej elektrody odniesienia w metodzie woltametrii liniowej lub cyklicznej
- E_p potencjał piku mierzony względem danej elektrody odniesienia
- $E_{p/2}$ potencjał półpiku mierzony względem danej elektrody odniesienia

$E_{1/2}$	potencjał półfali mierzony względem danej elektrody odniesienia
E_{λ}	wartość potencjału elektrody badanej, względem danej elektrody odniesienia, przy której następuje zmiana kierunku polaryzacji w metodzie woltametrii cyklicznej
E°	potencjał formalny danej reakcji elektrodowej względem danej elektrody odniesienia
E^*	potencjał elektrody badanej względem danej elektrody odniesienia, w stanie równowagi danej reakcji elektrodowej
$E(t)$	zależność od czasu potencjału elektrody badanej względem danej elektrody odniesienia
F	stała Faraday'a
i	gęstość prądu
i_{ex}	wartość gęstości prądu uzyskana na drodze ekstrapolacji krzywej gęstość prądu-czas do początkowej chwili czasu w metodzie skoku potencjału
i_1	gęstość prądu granicznego
i_{1d}	gęstość granicznego prądu dyfuzyjnego
i_{1r}	gęstość granicznego prądu reakcyjnego
i_0	gęstość prądu wymiany
i_S	gęstość prądu w określonym stanie ustalonym

i_{Sl}	gęstość prądu granicznego w określonym stanie ustalonym
i^*	gęstość prądu wymiany jednoetapowej reakcji przeniesienia ładunku
i_{ad}^*	gęstość prądu wymiany jednoetapowej reakcji adsorpcji
$i(t)$	gęstość prądu w funkcji czasu
$i_{ad}(t)$	szybkość jednoetapowej reakcji adsorpcji w funkcji czasu, wyrażona w jednostkach gęstości prądu
I	prąd
I_l	prąd graniczny
I_{ld}	graniczny prąd dyfuzyjny
I_{lr}	graniczny prąd reakcyjny
I_X	graniczny prąd dyfuzyjny związany z transportem reagentu X
$I(\eta)$	prąd w funkcji nadnapięcia
k	$k_f c_Z$
k_f	stała szybkości nieodwracalnej reakcji homogennej
\mathcal{L}	transformata Laplace'a
n	liczba elektronów wymienianych w danej reakcji elektrodowej
p_X	ciśnienie cząstkowe reagentu X w fazie gazowej nad elektrolitem

P_X^*	cisnienie cząstkowe reagentu X w fazie gazowej nad elektrolitem, w stanie równowagi danej reakcji elektrodowej
Q	ładunek elektryczny odpowiadający pełnemu pokryciu elektrody monowarstwą zaadsorbowanego reagentu przejściowego, biorącego udział w reakcji przeniesienia ładunku
R	stała gazowa
s	zmienna Laplace'a
t	czas
t_p	czas trwania polaryzacji potencjostatycznej
t_{tr}	czas przejścia
t_λ	czas, po którym następuje zmiana kierunku polaryzacji w woltametrii cyklicznej
T	temperatura w skali bezwzględnej
V	szybkość liniowych zmian potencjału
x	współrzędna przestrzenna określająca odległość od elektrody wewnątrz fazy elektrolitu
α_A	anodowy współczynnik przejścia
α_C	katodowy współczynnik przejścia
β	anodowy współczynnik symetrii jednoetapowej reakcji przeniesienia ładunku
δ	D_O / D_R

δ_1	$D_{O_1}^{1/2} c_{O_1}^* / D_R^{1/2} c_R^*$
δ_2	$D_{O_2}^{1/2} c_{O_2}^* / D_R^{1/2} c_R^*$
η	nadnapięcie
$\eta(t)$	zależność nadnapięcia od czasu
θ	stopień pokrycia elektrody monowarstwą zaadsorbowanego reagentu
θ^*	stopień pokrycia elektrody monowarstwą zaadsorbowanego reagentu, w stanie równowagi danej reakcji elektrodowej
$\theta(t)$	zależność od czasu stopnia pokrycia elektrody monowarstwą zaadsorbowanego reagentu
λ	k / a
ν	liczba stechiometryczna etapu limitującego szybkość danej reakcji
σ	$\exp[(nF/RT)(E - E^0)]$
τ	$k t$
$\chi(at)$	funkcja prądowa w teorii metody woltametrii liniowej lub cyklicznej
χ_p	wartość wysokości pików funkcji prądowej

1. WSTĘP

1.1. Wprowadzenie

Wysokotemperaturowe ogniwo paliwowe z elektrolitem węglanowym (WWOP) jest jednym z niekonwencjonalnych elektrochemicznych źródeł energii. W ogniwie tym rolę elektrolitu pełnią wzajemne roztwory stopionych węglanów metali alkalicznych (Li_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3), topiące się w temperaturze około 800K. Elektrody zasilane są odpowiednio: anoda - gazem paliwowym, tak zwanym gazem C-H-O, katoda - gazem utleniaczowym. Gaz C-H-O to mieszanina reagujących ze sobą chemicznie gazów: H_2 , H_2O , CO_2 , CO , CH_4 , rozcieńczona azotem. Gaz utleniaczowy to mieszanina tlenu (lub powietrza) i CO_2 .

Prace nad WWOP prowadzone są od dawna w wielu czołowych uprzemysłowionych krajach świata. W USA powstał przed kilku laty projekt budowy elektrowni działającej na zasadzie dużej baterii ogniw WWOP. Poważne prace badawcze podjęto też ostatnio w Japonii. W Polsce badania związane z WWOP prowadzone są w skromnym zakresie w Instytucie Chemii Fizycznej PAN, w Samodzielnej Pracowni Fizykochemii Soli Stopionych w Krakowie (SPFSS).

Realizacja na skalę technologiczną poprawnie działającego WWOP wciąż napotyka na liczne trudności. Nie rozwiązany pozostaje na przykład problem optymalizacji działania elektrod porowatych, mających zastosowanie w WWOP. Obejmuje on między innymi kwestie: doboru materiału elektrody, katalizatorów reakcji utleniania gazu C-H-O, doboru warunków

transportu reagentów, składu gazu C-H-O. Aby umożliwić postęp w tej dziedzinie, tworzy się złożone modele matematyczne elektrod porowatych. W modelach tych istotną rolę odgrywają informacje i założenia dotyczące kinetyki reakcji utleniania gazu C-H-O. Informacje takie w chwili obecnej są niezadowalające i niekompletne. Wynika stąd potrzeba prowadzenia dalszych badań nad kinetyką reakcji utleniania gazu C-H-O, szczególnie na gładkich elektrodach metalicznych, dla których opis teoretyczny uzyskiwanych wyników doświadczalnych jest znacznie prostszy niż dla elektrod porowatych. Tematyki tej dotyczy niniejsza praca.

1.2. Cel pracy

Obecny stan badań nad kinetyką reakcji utleniania gazu C-H-O w stopionych węglanach charakteryzuje się licznymi sprzecznościami interpretacyjnymi pomiędzy pracami różnych autorów. Równocześnie szereg faktów doświadczalnych pozostaje nie wyjaśnionych. Układ : gaz C-H-O, stopione węglany, elektroda , należy przy tym do bardzo złożonych. Występują w nim liczne i skomplikowane reakcje chemiczne, a przeprowadzenie prostych z pozoru pomiarów jest często niemożliwe lub utrudnione, ze względu na wysoką temperaturę, chemicznie agresywne środowisko, brak odpowiednich materiałów izolacyjnych itp. . W tej sytuacji szczególnie pożądane staje się podejmowanie prac modelowych o charakterze teoretycznym, dotyczących kinetyki reakcji elektrodowych zachodzących z udziałem gazu C-H-O w stopionych węglanach. Niniejsza pra-

ca ma taki właśnie charakter. Jej cele są następujące :

- (a) Przeprowadzenie krytycznej analizy obecnych poglądów literaturowych na temat kinetyki reakcji elektrodowych zachodzących z udziałem wodoru w stopionych węglanach. Ograniczenie rozważań do tych reakcji wynika stąd, że odgrywają one główną rolę w kinetyce utleniania gazu C-H-O w warunkach działania WWOP. Po pierwsze, w warunkach tych wodór jest zwykle głównym składnikiem gazu C-H-O. Po drugie, utlenianie wodoru jest procesem znacznie szybszym niż utlenianie CO i CH₄. Po trzecie, zużywanie się CO w trakcie działania WWOP zachodzi głównie na skutek występującej w układzie konwersji części CO do wodoru i bezpośredniego elektrodowego utleniania tego wodoru. Jedynie niewielka część CO podlega bezpośredniemu elektrodowemu utlenianiu.
- (b) Zaproponowanie hipotez teoretycznych dotyczących schematów* kinetycznych dla reakcji wymienionych w punkcie (a). Zgromadzony dotąd materiał doświadczalny jest na

* W niniejszej pracy termin "schemat" oznacza zbiór reakcji, których obecność, przy danych założeniach, należy uwzględnić przy interpretacji wyników doświadczalnych uzyskanych kinetycznymi metodami elektrochemicznymi. Termin ten należy więc odróżnić od terminu "schemat" ("sieć") stosowanego w kinetyce chemicznej dla oznaczenia zbioru wszystkich reakcji zachodzących z udziałem trwałych reagentów znajdujących się w układzie [patrz np. Barański (1980), Boudart (1968)]. W kinetycznych metodach elektrochemicznych takich jak metoda skoku potencjału, skoku prądu, woltametria liniowa, rejestruje się niekiedy równocześnie trwałe reagenty znajdujące się w układzie oraz nietrwałe produkty pośrednie. Dlatego też w niniejszej pracy schemat może obejmować reakcje, których produktami lub substratami są trwałe reagenty, bądź nietrwałe produkty pośrednie. W ramach każdego schematu poszczególne reakcje traktowane są formalnie jako jednoetapowe.

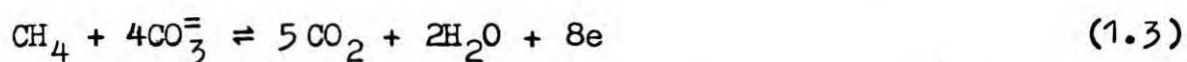
tyle obszerny, że należy pokusić się o przewyżczenie sprzeczności i trudności interpretacyjnych.

- (c) Rozwiązanie równań kinetycznych dla proponowanych schematów w warunkach niestacjonarnych typowych dla wybranych metod impulsowych takich jak metoda skoku potencjału, skoku prądu, woltametrii liniowej. Metody te stosowane były dotychczas w badaniach rozważanego układu i prawdopodobnie stosowane będą nadal. Wykorzystanie innych, bardziej zaawansowanych metod w stopionych węglanach jest bowiem utrudnione. Zastosowanie np. metody wirującej elektrody dyskowej jest niemożliwe, ze względu na brak odpowiedniego materiału izolacyjnego.
- (d) Zastosowanie uzyskanych rozwiązań i wniosków teoretycznych do interpretacji dostępnych w literaturze wyników doświadczalnych dotyczących kinetyki reakcji wymienionych w punkcie (a), w tym wyników uzyskanych w zespole SPFSS.

1.3. Podstawowe reakcje chemiczne z udziałem gazu C-H-O
w układzie : gaz C-H-O, stopione węglany, elektroda

Składniki gazu C-H-O biorą udział w następujących reakcjach elektrochemicznych, zachodzących w stopionych węglanach :





Między składnikami gazu C-H-O zachodzą następujące reakcje chemiczne:



Część wyników doświadczalnych potwierdzających reakcje (1.1) - (1.3), uzyskanych w warunkach pracy ogniwa paliwowego, dotyczy tych reakcji przebiegających w kierunku anodowym, w warunkach znacznie odbiegających od stanu równowagi termodynamicznej w układzie [patrz np. Webb i współpr. (1965)]. W tych wypadkach mówi się zwykle o reakcjach (1.1) - (1.3) jako o reakcjach utleniania gazu C-H-O w stopionych węglanach. Część wyników doświadczalnych dotyczy natomiast warunków, w których badano stany bliskie równowagi termodynamicznej w układzie. W tych przypadkach można mówić o reakcjach (1.1) i (1.2) jako o reakcjach odpowiednio - elektrody wodorowej $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2$ oraz elektrody CO/CO_2 w stopionych węglanach [patrz np. Vogel i Iacovangelo (1977), Borucka (1968)]. Jak dotąd w niewielu pracach badano reakcje (1.1), (1.2) przebiegające w kierunku katodowym.

Występowanie reakcji (1.4), (1.5) stwierdzono doświadczalnie dla reagentów w fazie gazowej. Mogą one mieć charakter reakcji homogennych. Mogą być także katalizowane na powierzchni elementów konstrukcyjnych układu, pozostającej

w kontakcie z fazą gazową. Reakcja (1.5) jest bardzo wolna w nieobecności powierzchni katalitycznych i można jej uniknąć przez odpowiedni dobór materiałów konstrukcyjnych [Selman i Maru (1981)]. Ponadto, jak wykazują obliczenia termodynamiczne [patrz np. Jewulski i Suski (1985)], w warunkach typowych dla pracy WWOP, przy zasilaniu elektrody równowagową mieszaniną składników gazu C-H-O, stężenie metanu jest bardzo małe. Uważa się też, że metan jest mało aktywny elektrodowo [Selman i Maru (1981)]. Dlatego też w rozważaniach teoretycznych reakcje (1.3) i (1.5) zwykle pomija się z dobrym przybliżeniem. Postąpiono tak i w niniejszej pracy.

Składniki gazu C-H-O wchodzą ponadto w następujące reakcje ze stopionymi węglanami :

Reakcja termicznego rozkładu węglanów



Reakcja hydrolizy węglanów



Obecność reakcji (1.6) sprawia, że procesy elektrochemiczne w stopionych węglanach należy badać uwzględniając określone ciśnienia cząstkowe CO_2 w fazie gazowej nad elektrolitem. Fakt ten komplikuje badania reakcji (1.1). Po wprowadzeniu H_2 do atmosfery zawierającej CO_2 , w wyniku reakcji (1.4) w układzie pojawia się bowiem również CO , przez co należy się liczyć z możliwością wystąpienia w układzie także i reakcji (1.2). W związku z tym w badaniach reakcji (1.1) można wyróż-

nić dwa przypadki składu atmosfery gazowej nad węglanami :
(a) CO_2 , H_2O , brak H_2 , CO ; (b) CO_2 , CO , H_2O , H_2 - tj.
wszystkie główne składniki gazu C-H-O .

Reakcje (1.6) i (1.7) interpretuje się jako procesy chemicznego rozpuszczania gazów CO_2 i H_2O w stopionych węglanach. Równowaga reakcji (1.7) w rozważanych temperaturach przesunięta jest w prawo. Jon OH^- nie jest przy tym jedynym produktem rozpuszczania wody. Na podstawie wyników doświadczalnych, które zostaną omówione w rozdziale 2.3 , White i Twardoch (1984a) przyjmują, że trwałym produktem rozpuszczania wody jest również kwaśny jon węglanowy HCO_3^- , powstający w reakcji :



i pozostający w równowadze z jonami OH^- . Brak jest obecnie zgodności poglądów na temat chemicznej rozpuszczalności CO w stopionych węglanach. Borucka i Appleby (1977) twierdzą, że produktem chemicznej rozpuszczalności CO jest trwały jon $\text{CO}_2^{=}$ powstający w reakcji :



Równowaga reakcji (1.9) jest przesunięta w prawo, tak że stężenie jonu $\text{CO}_2^{=}$ w węglanach jest w typowych warunkach około 10 x większe niż stężenie CO. Vogel i współpr. (1980) proponują zamiast reakcji (1.9) reakcję tworzenia trwałego jonu szczawianowego



Powyższy zbiór reakcji traktuje się tradycyjnie jako zbiór wyjściowy do badań kinetycznych reakcji elektrodowych przebiegających z udziałem gazu C-H-O. Nie stanowi on jednak, ściśle biorąc, "sieci" reakcji w sensie stosowanym w kinetyce chemicznej [patrz np. Boudart (1968), Barański (1980)], mimo że reakcje (1.1)-(1.10) zachodzą między trwałymi składnikami układu. Symbole H_2 , H_2O , CO_2 , CO , CH_4 oznaczają tutaj reagenty znajdujące się w fazie gazowej (pomiar stężeń składników gazu C-H-O zwykle wykonywano w tej fazie i podawano w wartościach ciśnień cząstkowych). Dlatego też reakcje takie jak np. (1.1)-(1.3) mogą być kombinacjami reakcji należących do "sieci" reakcji w cytowanym wyżej sensie, wśród których są np. reakcje rozpuszczania gazu C-H-O (1.6)-(1.10).

2. KRÓTKI PRZEGLĄD LITERATURY ZWIĄZANEJ Z KINETYKĄ REAKCJI UTLENIANIA WODORU W STOPIONYCH WĘGLANACH

Poniższy przegląd literaturowy omawia jedynie te publikacje, które mają istotne znaczenie dla rozważań niniejszej pracy. Szczegółowe i obszerne podsumowanie literatury dotyczącej problematyki, która stanowi kontekst niniejszej pracy zawiera np. opracowanie monograficzne Selmana i Maru (1981).

2.1. Literatura dostępna do połowy roku 1980

Większość autorów tych prac doświadczalnych poświęconych kinetyce anodowej reakcji (1.1), które dostępne były do połowy roku 1980 wyraża pogląd, że elektrochemiczny etap tej reakcji jest bardzo szybki [Selman i Maru (1981)]. Obserwowane efekty polaryzacji dyfuzyjnej wiązano z transportem reagentów H_2 , H_2O i CO_2 w elektrolicie.

Poniżej przedstawiono wyniki kilku wybranych prac doświadczalnych, reprezentatywnych dla powyższego wczesnego okresu badań.

Volgin i Lvov (1971a), (1971b) opublikowali wyniki badań doświadczalnych, dotyczących kinetyki reakcji anodowego utleniania wodoru (1.1) na płaskiej, gładkiej elektrodzie platynowej, zanurzonej w eutektyce $Na_2CO_3/LiCO_3$, w temperaturze 823 K. Do pomiarów wykorzystano metodę chronopotencjometryczną [Volgin i Lvov (1971a)], przy wartościach gęstości prądu 0.14 - 1.2 mA/cm², wyznaczając wartości czasu przejścia, oraz metodę skoku potencjału [Volgin i Lvov (1971b)] w warunkach prądu granicznego, rejestrując krzywe prąd - czas. Elektroda badana zasilana była kilkoma gazami, zawierającymi (jak podano) H_2 ,

CO₂ oraz 2% H₂O, o różnych zawartościach wodoru : 81%, 63%, 40% i 26% obj. H₂. Do analizy uzyskanych wyników zastosowano formalizm teoretyczny właściwy dla jednoetapowej, kontrolowanej dyfuzyjnie reakcji przeniesienia ładunku :



Uzyskano dobrą zgodność wyników doświadczalnych z równaniem Sanda, równaniem na zależność potencjał-czas w chronopotencjometrii oraz równaniem Cotrella (w zakresie czasu rzędu 0.04-16.0 s.). Na tej podstawie wyciągnięto wniosek, że na platynie anodowa reakcja (1.1) jest kontrolowana dyfuzyjnie.

Wyznaczono doświadczalnie wartości iloczynu $C_R^0 D_R^{1/2}$ występującego we wzorach Sanda i Cotrella (C_R^0 i D_R oznaczają odpowiednio : początkowe stężenie i współczynnik dyfuzji reagentu R, utożsamianego z wodorem cząsteczkowym). Obie metody prowadzą do praktycznie identycznych wartości $C_R^0 D_R^{1/2}$, które zależą liniowo od ciśnienia cząstkowego wodoru w fazie gazowej. Zapostulowano, że współczynnik dyfuzji wodoru nie zależy od stężenia i że w związku z tym zależność ta świadczy o braku oddziaływania rozpuszczonego wodoru cząsteczkowego ze składnikami roztworu.

W późniejszej pracy [Volgin i współpr.(1973)] analogiczne pomiary wykonano dla różnych temperatur z zakresu 783 - 973 K, przy stałym składzie gazu, zawierającego H₂ i CO₂ w stosunku 17 : 3 oraz 2% obj. H₂O. Zastosowano chronopotencjometrię i woltometrię liniową. W ostatnim przypadku zaobserwowano każdorazowo pik prądu, który zależał liniowo

od pierwiastka z szybkości zmian potencjału w całym zakresie pomiarowym $V : 3 \cdot 10^{-2} - 5 \text{ V/s}$. Do analizy przyjęto wzory na potencjał i prąd pikowy, właściwe dla jednoetapowej reakcji (2.1) kontrolowanej dyfuzyjnie. Uzyskano dobrą zgodność wartości iloczynu $C_R^0 D_R^{1/2}$ wyznaczonych na podstawie wzoru Sanda i wzoru na prąd pikowy w voltametrii liniowej.

Vogel i współpr. (1980) uzyskali między innymi doświadczalne krzywe polaryzacji prąd - nad napięcie ($I - \eta$) dla anodowej reakcji (1.1), przebiegającej na elektrodach: niklowych, złotych, platynowych, palladowych, oraz ze stopu platyny z rodem. Elektrody zanurzone były w mieszaninie $\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{K}_2\text{CO}_3$ w temperaturze 923 K. Badane elektrody drutowe pracowały w warunkach pokrycia cienką warstwą elektrolitu. Wykonano też pomiary dla elektrody niklowej w kształcie rurki. Elektrody zasilane były gazami o składach: 0.512 atm. H_2 , 0.285 atm. H_2O , 0.106 atm. CO_2 , 0.097 atm. CO (gaz I) oraz 0.799 atm. H_2 , 0.140 atm. H_2O , 0.014 atm. CO_2 , 0.047 atm. CO (gaz II). Uzyskane krzywe polaryzacji zostały opisane przy pomocy równania:

$$\eta = (RT/2F) \ln [(1 - I/I_{\text{H}_2\text{O}})(1 - I/I_{\text{CO}_2})(1 - I/I_{\text{H}_2})^{-1}] \quad (2.2)$$

gdzie symbole $I_{\text{H}_2\text{O}}$, I_{CO_2} , I_{H_2} oznaczają dyfuzyjne prądy graniczne związane odpowiednio z reagentami H_2O , CO_2 , H_2 . Wartości I_{H_2} były mierzone bezpośrednio, natomiast wartości $I_{\text{H}_2\text{O}}$ i I_{CO_2} , niedostępne dla pomiaru przy zastosowanych składach gazów, uzyskiwano na drodze dopasowania krzywych danych równaniem (2.2) do punktów pomiarowych. Przykładowo,

dla drutowej elektrody niklowej zasilanej gazem I uzyskano :
 $I_{H_2} = 75 \mu A$, $I_{H_2O} = I_{CO_2} \ll -I_{H_2}$ a gazem II : $I_{H_2} = 120 \mu A$,
 $I_{H_2O} = -65 \mu A$, $I_{CO_2} = -100 \mu A$. Dla rurki niklowej zasilanej
gazem II uzyskano : $I_{H_2} = 1.55 mA$, $I_{H_2O} = -0.84 mA$, $I_{CO_2} =$
 $= -1.29 mA$. Wartości dla innych metali elektrod były zbli-
żone, z wyjątkiem elektrody palladowej, gdzie nie zaobserwo-
wano anodowych prądów granicznych ($I_{H_2} = \infty$) .

2.2. Wyniki badań kinetyki reakcji elektrody wodorowej, opublikowane od połowy roku 1980

Począwszy od połowy roku 1980, w literaturze ukazało się kilka prac, w których podjęto próby wyjaśnienia mechanizmu * reakcji (1.1), zakładając, że jest to reakcja wieloetapowa. W pracach tych badano reakcję (1.1) przebiegającą w warunkach elektrody wodorowej, tj. przy zasilaniu elektrody gazem zawierającym porównywalne, równowagowe ilości H_2 , H_2O , CO_2 , CO , przy niewielkich odchyleniach stanu elektrody od stanu równowagi określonego równaniem Nernsta dla reakcji (1.1). Aby umożli-

* W niniejszej pracy termin "mechanizm" oznacza wyszczególnienie etapów elementarnych danej reakcji, wraz z założeniami określającymi ich szybkości i własności limitowania szybkości reakcji sumarycznej. W przypadku reakcji (1.1) znaczenie tego terminu nie musi pokrywać się ściśle ze znaczeniem często przyjmowanym w kinetyce chemicznej [patrz np. Barański (1980), Boudart (1968)]. Istnieje bowiem możliwość, że reakcję tę da się rozłożyć na sumę reakcji zachodzących wyłącznie między trwałymi składnikami układu, jak np. reakcje (1.7) i (1.8). W danych warunkach doświadczalnych, wyszczególnione w mechanizmie etapy elementarne mogą wchodzić w skład schematu reakcji, w znaczeniu określonym w rozdziale 1.2.

wie identyfikację tych etapów reakcji (1.1), które zachodzą bezpośrednio na elektrodzie (etapy przeniesienia ładunku, adsorpcji, desorpcji), konieczne było wyeliminowanie dominującego wpływu dyfuzji reagentów, jako czynnika kontrolującego szybkość tej reakcji. W tym celu należało zastosować odpowiednio "szybkie" metody pomiarowe.

Ang i Sammells (1980) wykorzystali metodę skoku potencjału. Badali oni reakcję (1.1) przebiegającą w temperaturze 923K na złocie, niklu i kobalcie, w mieszaninach eutektycznych $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$, $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$, $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$. Badane elektrody drutowe, pracujące w warunkach dyfuzji półnieskończonej reagentów, zasilane były równowagową mieszaniną gazów H_2 , CO_2 , H_2O , CO , CH_4 i polaryzowane impulsami skoku potencjału w zakresie nad napięć $-200\text{mV} < \eta < 200\text{mV}$ wokół początkowych wartości potencjałów równowagowych. Rejestrowano krzywe gęstość prądu-czas dla różnych wartości η . Krzywe te były ekstrapolowane do początkowej chwili czasu przy zastosowaniu ekstrapolacji liniowej pomiędzy punktami czasowymi 0.3 - 0.5 ms. Zdaniem autorów, uzyskane w ten sposób wartości gęstości prądu i_{ex} są nieobciążone prądem ładowania warstwy podwójnej. Są one również wolne od wpływu dyfuzji reagentów, ponieważ w chwili początkowej wartości stężeń wszystkich reagentów podlegających dyfuzji w fazie elektrolitu bądź elektrody równe są początkowym, równowagowym wartościom. Przyjęto, że wartości i_{ex} można opisać równaniem Butlera - Volmera :

$$i_{\text{ex}} = i_0 [\exp(\alpha_A F \eta / RT) - \exp(-\alpha_C F \eta / RT)] \quad (2.3)$$

w którym i_0 oznacza gęstość prądu wymiany, α_A i α_C - odpowiednio anodowy i katodowy współczynnik przejścia ($\alpha_A + \alpha_C = n/v$, gdzie n oznacza liczbę elektronów wymienianych w procesie sumarycznym, a v - liczbę stechiometryczną etapu limitującego szybkość procesu sumarycznego). Uzyskane wyniki przedstawiono w postaci tzw. wykresów Allena-Hicklinga [Allen i Hickling (1957)], to znaczy w postaci zależności $\log\{i_{ex}[\exp((\alpha_A + \alpha_C)F\eta/RT) - 1]^{-1}\}$ od η . Przyjęto ponadto, że reakcja (1.1) jako proces dwuelektronowy ($n = 2$) złożona jest z dwóch elementarnych etapów przeniesienia ładunku, z których jeden jest etapem limitującym szybkość procesu całkowitego. W tym przypadku $v = 1$, $\alpha_A + \alpha_C = 2$ i wykres zależności $\log\{i_{ex}[\exp(2F\eta/RT) - 1]^{-1}\}$ od η powinien być linią prostą o współczynniku nachylenia $-\alpha_C F/2.303 RT$ i wartości $\log i_0$ dla $\eta = 0$. Wykresy doświadczalne [Ang i Sammells (1980)] nie mają jednak tej własności. W anodowym zakresie nadnapięcia bezwzględna wartość nachylenia tych wykresów jest większa niż w katodowym zakresie nadnapięcia. Ang i Sammells zasugerowali, że katodowa reakcja (1.1) może zachodzić według innego mechanizmu niż anodowa reakcja (1.1), co powoduje powyższą różnicę nachyleń. Stwierdzono, że gęstość prądu wymiany i_0 spełnia przybliżoną zależność :

$$i_0 = \text{const} (p_{H_2}^*)^{0.25} (p_{H_2O}^*)^{0.25} (p_{CO_2}^*)^{0.25} \quad (2.4)$$

gdzie $P_{H_2}^*$, $P_{H_2O}^*$ i $P_{CO_2}^*$ oznaczają równowagowe ciśnienia cząstkowe gazów H_2 , H_2O i CO_2 w fazie gazowej nad elektrolitem. Wartości i_0 zmieniały się od 6.5 mA/cm² dla kobaltu zasilanego gazem o składzie 11.71% H_2 , 5.71% CO_2 , 4.40% H_2O , 7.75% CO , 0.57% CH_4 , 69.86% N_2 , zanurzonego w eutektyce Li_2CO_3/K_2CO_3 , do 78.0 mA/cm² dla niklu zasilanego gazem o składzie 40.5% H_2 , 16.4% CO_2 , 32.8% H_2O i 10.3% CO , zanurzonego w eutektyce $Li_2CO_3/Na_2CO_3/K_2CO_3$. Zaproponowano następujący mechanizm anodowej reakcji (1.1):

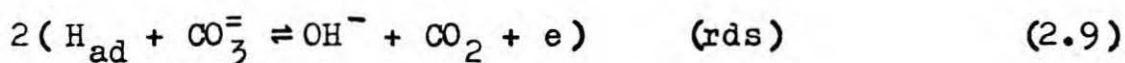


W sekwencji (2.5) – (2.7) reakcja (2.5) spełnia z założenia warunki izotermi Langmuira dla małych stopni pokrycia elektrody zaadsorbowanym wodorem atomowym H_{ad} . Mechanizm powyższy spełnia zależność (2.4) przy założeniu, że równowagowe stężenia reagentów H_2 , H_2O , CO_2 w elektrolicie są proporcjonalne do ciśnień cząstkowych tych reagentów w fazie gazowej. Ponadto dobrze przewiduje on wartości współczynników α_A, α_C , wyznaczone z nachylenia wykresu Allena-Hicklinga w dodatnim zakresie nadnapięcia.

Nie zaproponowano mechanizmu katodowej reakcji (1.1).

Jewulski i Suski (1984) zwrócili uwagę, że liczba stechiometryczna ν etapu limitującego szybkość anodowej reakcji (1.1) niekoniecznie musi wynosić 1. Przyjmując

$\nu = 2$ (i w związku z tym $\alpha_A + \alpha_C = 1$ w równaniu (2.3)), zaproponowali następujący mechanizm anodowej reakcji (1.1):



W sekwencji (2.8) - (2.10) reakcja (2.8) spełnia z założenia warunki izotermy Langmuira dla małych stopni pokrycia elektrody zaadsorbowanym wodorem atomowym H_{ad} . Mechanizm ten spełnia zależność (2.4) przy założeniu, że równowagowe stężenia reagentów H_2 , H_2O , CO_2 są proporcjonalne do ciśnień cząstkowych tych reagentów w fazie gazowej. W odróżnieniu od mechanizmu (2.5)-(2.7), mechanizm (2.8)-(2.10) zawiera etap homogeny. Jest to stwierdzona doświadczalnie już dawno reakcja hydrolizy węglanów, w postaci (1.7) podanej przez Busson i współpr. (1967). Brak jest jednakże, jak dotąd, niezależnych dowodów na zachodzenie reakcji (2.9). Przy sporządzaniu wykresów Allena-Hicklinga dla $\nu = 2$, wartości gęstości prądu i_{ex} opisane wzorem (2.3) należy podzielić raczej przez $\exp(F\eta/RT) - 1$, a nie przez $\exp(2F\eta/RT) - 1$. Wykres zależności $\log\{i_{\text{ex}}[\exp(F\eta/RT) - 1]^{-1}\}$ od η powinien być linią prostą o współczynniku nachylenia $-(1-\beta)F/2.303RT$, gdzie β oznacza anodowy współczynnik symetrii dla etapu (2.9) i powinien przyjmować wartość $\log i_0$ dla $\eta = 0$. Krzywe doświadczalne Anga i Sammellsa (1980), przed-

stawione w taki sposób, nadal posiadają jednak różne nachylenia, odpowiednio w katodowym i anodowym zakresie nadnapięcia, mimo że w tym przypadku różnice nachyleń są nieco mniejsze niż w przypadku mechanizmu (2.5)-(2.7).

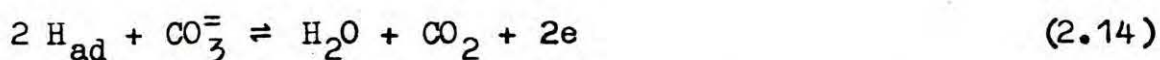
Vogel i Smith (1982), badając wpływ siarkowodoru na kinetykę reakcji (1.1), wykonali pomiary w stanie ustalonym, w warunkach mieszania elektrolitu. Mieszanie uzyskiwano poprzez wirowanie badanej elektrody drutowej. Uzyskano krzywe polaryzacji prąd-nadnapięcie ($I-\eta$) dla wirującej, niklowej elektrody w kształcie litery L, zasilanej gazem o składzie: 0.534 atm. H_2 , 0.110 atm. CO_2 , 0.103 atm. CO i 0.253 atm. H_2O , w temperaturze 923 K. Elektroda zanurzona była w eutektyce Li_2CO_3/K_2CO_3 i polaryzowana w zakresie nadnapięć anodowych $0 < \eta < 175 mV$. Stwierdzono, że anodowy prąd graniczny I_1 spełnia równanie:

$$I_1^{-1} = I_{1d}^{-1} + I_{1r}^{-1} \quad (2.11)$$

W równaniu tym symbol I_{1d} oznacza graniczny prąd dyfuzyjny, który można w przybliżeniu opisać przy pomocy teorii dla wirującej elektrody dyskowej w roztworach wodnych. Wielkość I_{1r} została zinterpretowana jako graniczny prąd reakcyjny, związany z reakcją adsorpcji-desorpcji wodoru typu reakcji Tafela. Dla elektrody o geometrycznej powierzchni $0.56 cm^2$ uzyskano $I_{1r} = 14 mA$. Oznacza to, że wartość gęstości granicznego prądu reakcyjnego wynosiła w przybliżeniu $25 mA/cm^2$. Doświadczalne krzywe polaryzacji zostały z dobrym przybliżeniem opisane przy pomocy równania teoretycznego:

$$\eta = -(RT/2F) \ln(1-I/I_1) \quad (2.12)$$

Przyjmując równanie (2.12) założono, że ewentualne katodowe prądy graniczne są nieskończenie duże. Na podstawie powyższych rezultatów zaproponowano następujący mechanizm anodowej reakcji (1.1) :



Przyjęto, że reakcja (2.13) spełnia równanie kinetyczne właściwe dla małych stopni pokrycia elektrody wodorem atomowym. Uzyskane wartości I_{1r} można traktować jako wartości prądu wymiany reakcji (2.13) [patrz np. Vetter (1967)] .

Lu i Selman (1984a), (1984b) przeprowadzili badania kinetyki reakcji (1.1) dla walcowej elektrody miedzianej. Zastosowana metoda pomiarowa i warunki doświadczalne były analogiczne jak w pomiarach Anga i Sammellsa (1980). Zastosowano ulepszoną metodę ekstrapolacji prądu niezaburzonego przez efekt ładowania warstwy podwójnej do początkowej chwili czasu. Ekstrapolacja oparta była na zakładanej, przybliżonej zależności prądu od pierwiastka z czasu. Uzyskane wyniki są zbliżone do wyników Anga i Sammellsa (1980) dla niklu, kobaltu i złota. Zostały one zinterpretowane w oparciu o mechanizm (2.5)-(2.7) .

2.3. Wyniki badań kinetycznych, dotyczących elektrod zasilanych gazem $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{gaz obojętny}$, opublikowane od połowy roku 1980

Poza wynikami omówionymi w rozdziale 2.2, w ostatnich latach opublikowano też kilka prac, które dostarczają następujących, ważnych wyników doświadczalnych na temat reakcji (1.1), uzyskanych przy zasilaniu badanej elektrody gazem nie zawierającym wodoru.

Suski i współpr. (1982) przedstawili niektóre uzyskane w zespole SPFSS wyniki doświadczalnych badań kinetyki reakcji elektrodowych, przebiegających na elektrodzie platynowej zasilanej gazem $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$. Do pomiarów, przeprowadzonych w temperaturze 850 K, wykorzystano układ laboratoryjnego WWOP. Elektrolit (mieszanina eutektyczna $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$) znajdował się w matrycach porowatych, wykonanych z MgO lub Li Al O_2 . Badana elektroda sferyczna była częściowo zagłębiona w matrycach i pracowała w warunkach dyfuzji cienkowarstwowej reagentów. Do polaryzacji elektrod zastosowano impulsy podwójne, złożone ze wstępnej części potencjostatycznej o czasie trwania t_p od 0 do 100 s. i następującej po niej części z liniową zmianą potencjału. Większość wyników uzyskano dla wstępnej polaryzacji przy potencjale katodowym -2 V, względem standardowej elektrody odniesienia O_2/CO_2 i dla zakresu liniowych zmian potencjału od -2 V do $+1$ V. Szybkość liniowych zmian potencjału wynosiła 0.1 V/s. W tych warunkach obserwowano dwa piki anodowe I i II, o wysokości wzrastającej ze

wzrostem czasu t_p . Pik I, zlokalizowany wokół potencjału -1.4 V , wzrastał ze wzrostem ciśnienia cząstkowego wilgotnego azotu w gazie zasilającym elektrodę. Kilku godzinne przepuszczanie czystego CO_2 przez komorę elektrody, prowadzące do "osuszenia" układu ze śladów wody, powodowało zmniejszenie się lub zniknięcie pików I, oraz wzrost pików II. Pik II obserwowany był przy potencjale -0.3 V . Natomiast po długotrwałym przepuszczaniu pary wodnej przez układ nie obserwowano żadnych pików. W przypadku matrycy LiAlO_2 pik I posiadał dwa, blisko siebie położone maksima, których względne proporcje zależały od czasu t_p . Dla małych wartości t_p widoczne było głównie maksimum I_a , leżące w zakresie bardziej ujemnych potencjałów. Natomiast dla dużych wartości t_p dominowało maksimum I_b . W przypadku matrycy MgO obserwowano pojedynczy pik I, w zakresie potencjału odpowiadającym maksimum I_a dla matrycy LiAlO_2 . Rysunki 2.1 i 2.2 przedstawiają typowe krzywe anodowe, natomiast rysunek 2.3 typową zależność prądu od czasu w trakcie wstępnej, potencjostatycznej polaryzacji katodowej. Rysunki 2.1 i 2.2 wykonano na podstawie rys 2 i 5 z pracy Suskiego i współpr. (1982). Rysunek 2.3 nie był dotąd publikowany. Zaproponowano następującą, jakościową interpretację powyższych wyników. Przy polaryzacji wstępnej na elektrodzie wydziela się węgiel stały, zgodnie z reakcjami:

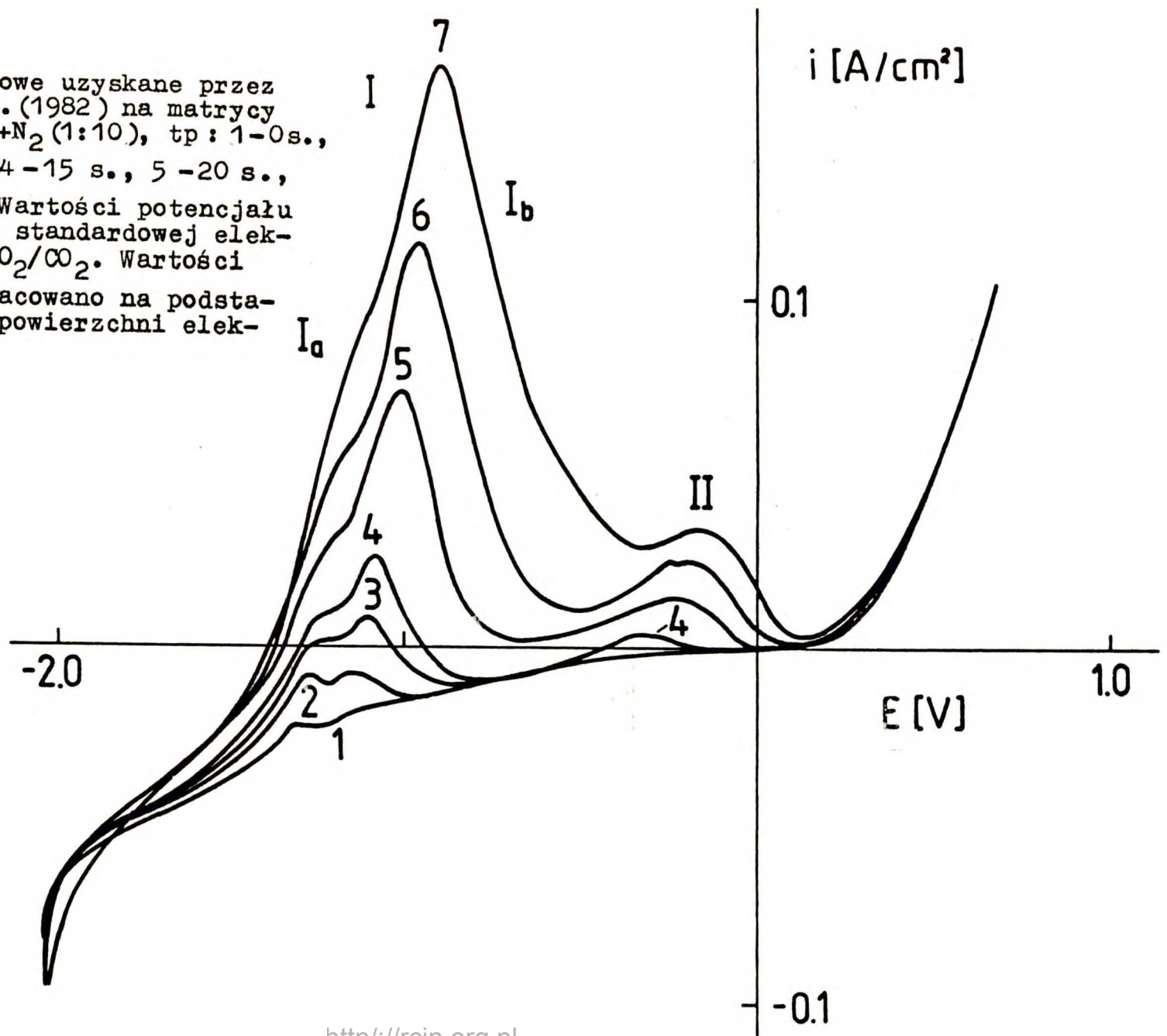


lub



Rys. 2.1.

Typowe krzywe anodowe uzyskane przez Suskiego i współprac. (1982) na matrycy LiAlO_2 . Gaz : $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ (1:10), tp: 1-0s., 2 - 5s., 3-10s., 4-15s., 5 -20s., 6 -35s., 7-60s.. Wartości potencjału podane są względem standardowej elektrody odniesienia O_2/CO_2 . Wartości gęstości prądu oszacowano na podstawie geometrycznej powierzchni elektrody.



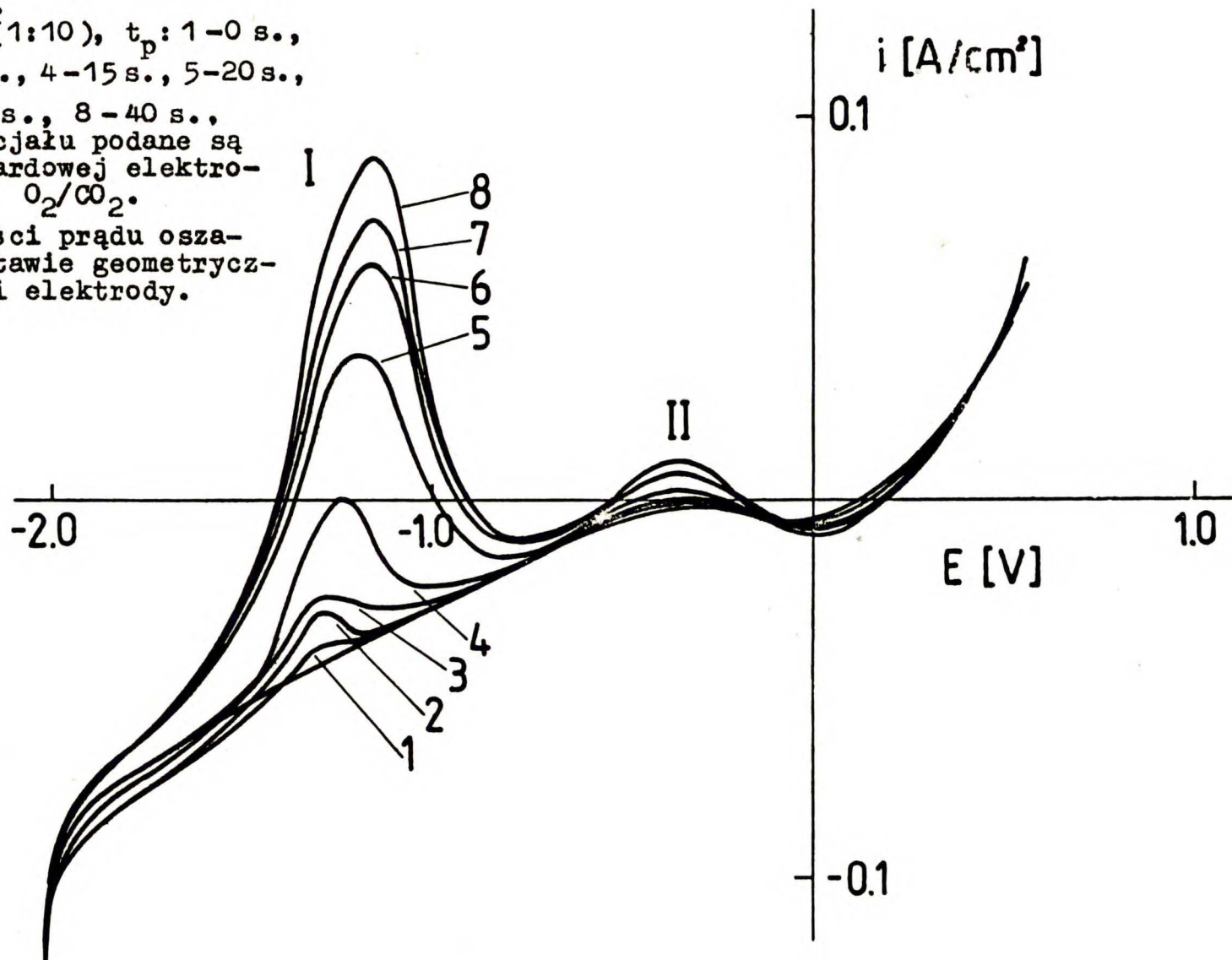
Rys. 2.2.

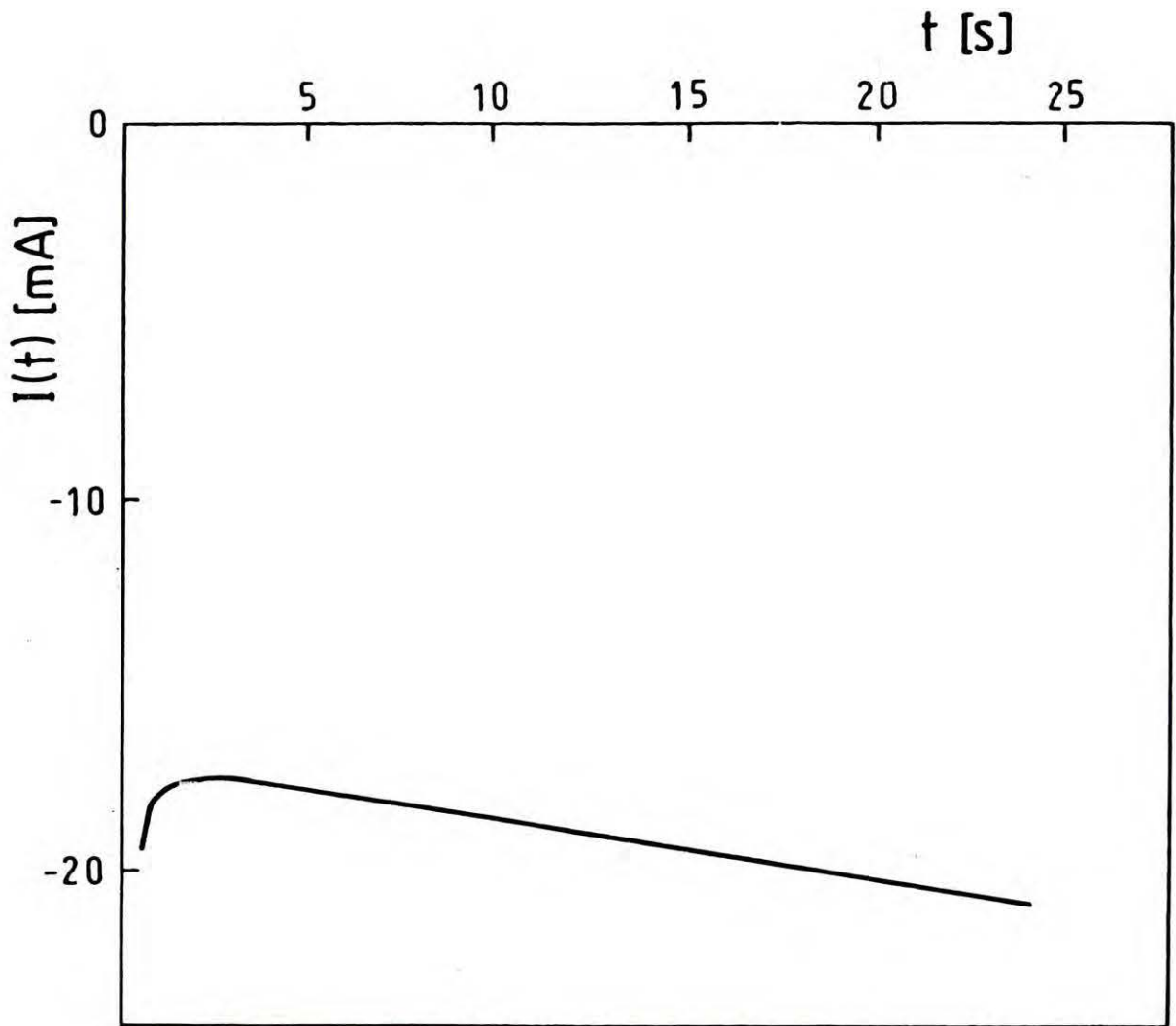
Typowe krzywe anodowe uzyskane przez Suskiego i współprac. (1982) na matrycy MgO.

Gaz : $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ (1:10), t_p : 1-0 s., 2-5 s., 3-10 s., 4-15 s., 5-20 s.,

6-25 s., 7-35 s., 8-40 s.,
Wartości potencjału podane są względem standardowej elektrody odniesienia O_2/CO_2 .

Wartości gęstości prądu oszacowano na podstawie geometrycznej powierzchni elektrody.





Rys. 2.3.

Typowa zależność prądu od czasu w trakcie wstępnej polaryzacji potencjostatycznej.

Matryca : LiAlO_2 , Gaz : $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Ponadto zachodzić też może reakcja :



Dzięki obecności wilgoci, wprowadzanej do układu głównie wraz z azotem, wydzielony węgiel podlega reakcji :



Reakcja ta prowadzi do powstania wodoru w pobliżu elektrody. Przyjęto, że wodór powstaje także bezpośrednio w katodowej reakcji (1.1). Pik I związane z utlenianiem wodoru cząsteczkowego, wydzielonego na elektrodzie wskutek obu reakcji (1.1) i (2.18), natomiast pik II - z utlenianiem produktów redukcji CO_2 , najprawdopodobniej CO. Aby zinterpretować złożoną strukturę piku I w przypadku matrycy LiAlO_2 , przyjęto że maksima odpowiednio I_a i I_b powstają w wyniku utleniania wodoru wydzielonego odpowiednio w reakcjach (1.1) i (2.18). "Opóźnienie" maksimum I_b na skali potencjału tłumaczono adsorpcją reagentów w matrycy LiAlO_2 . Zasugerowano [Suski i współpr. (1984)], że reagentem ulegającym tej adsorpcji może być CO, który desorbując się wchodzi w reakcję (1.4) i odtwarza z "opóźnieniem" część wodoru.

White i Twardoch (1984a) przedstawili wyniki doświadczalne badań kinetyki reakcji elektrodowych przebiegających na elektrodzie złotej zasilanej gazem $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$. Do pomiarów, przeprowadzonych na płaskiej elektrodzie zanurzonej w mieszaninie eutektycznej $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$, zastosowali oni metodę cyklicznej woltametrii liniowej. Szybkość zmian potencjału przyjmowała wartości z zakresu 0.05-200 V/s.

Pomiary przeprowadzono w temperaturze 733 K, przy różnych, kontrolowanych ciśnieniach cząstkowych wody w gazie zasila-
lającym elektrodę. Dzięki odpowiedniej komputerowej obrób-
ce wyników doświadczalnych wyeliminowano prądy tła.

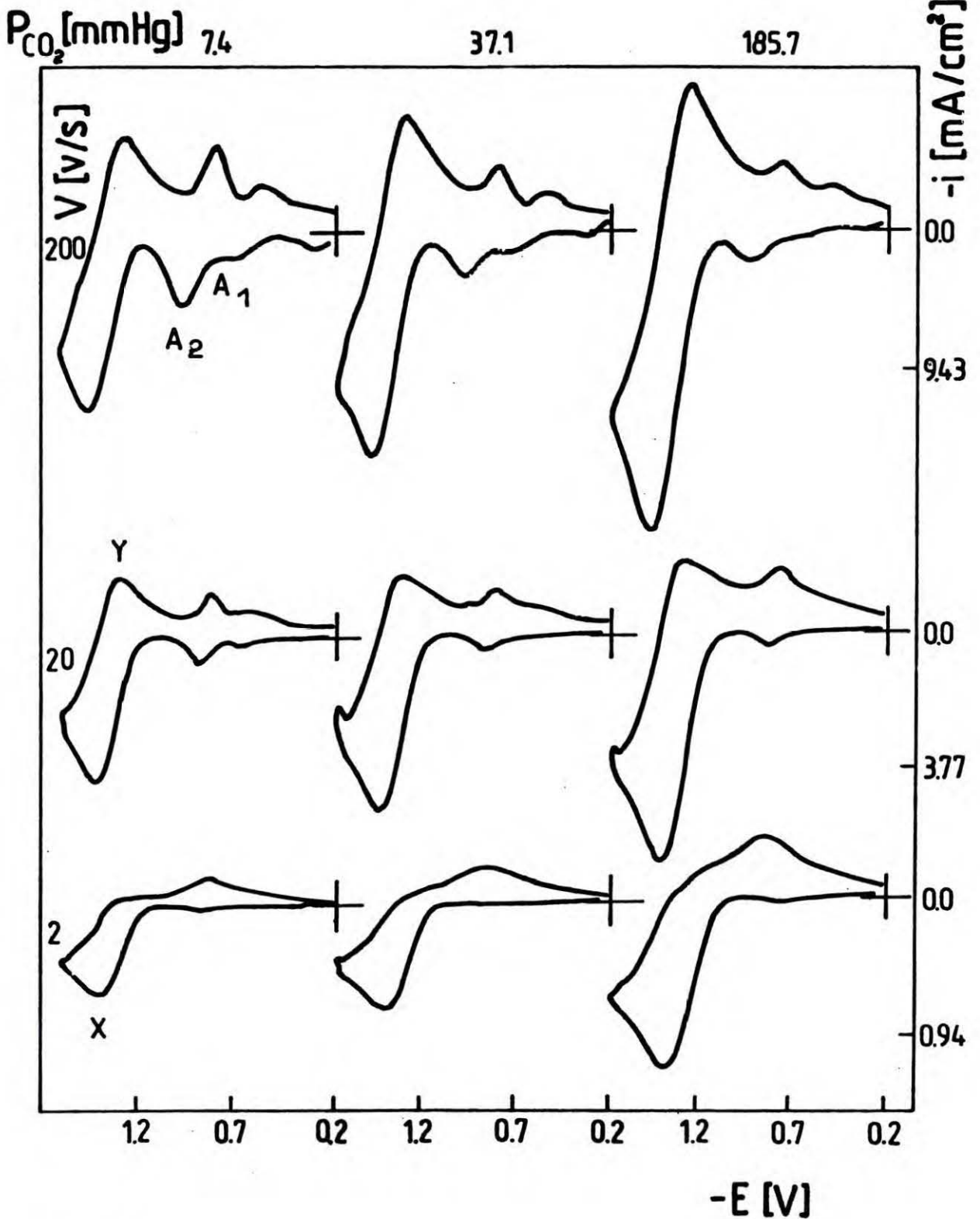
W pierwszej części impulsów potencjałowych potencjał zmie-
niał się w kierunku katodowym, a w drugiej części - w kie-
runku anodowym. Potencjał badanej elektrody mierzony był
względem standardowej elektrody odniesienia O_2/CO_2 . Rysun-
ki 2.4 i 2.5 przedstawiają typowe uzyskane krzywe zależnoś-
ci gęstości prądu od potencjału. Przy wysokich ciśnieniach
cząstkowych CO_2 (patrz rys. 2.5) obserwowano jeden pik kato-
dowy (X) i dwa piki anodowe (Y,Z). Przy niskich ciśnieniach
cząstkowych CO_2 (patrz rys. 2.4) widoczne były ponadto dwa
piki katodowe (A_1, A_2), wraz z odpowiadającymi im pika-
mi anodowymi. W celu wyjaśnienia uzyskanych wyników doświad-
czalnych zaproponowano złożony schemat reakcji, który podsu-
mować można następująco. Pik X związany jest z reakcją re-
dukcji jonu HCO_3^- (obecnego w elektrolicie dzięki reakcji
(1.8)):



a pik Y - z utlenianiem wodoru atomowego H w reakcji od-
wrotnej do (2.19). Wodór atomowy podlega nieodwracalnej
reakcji dimeryzacji :



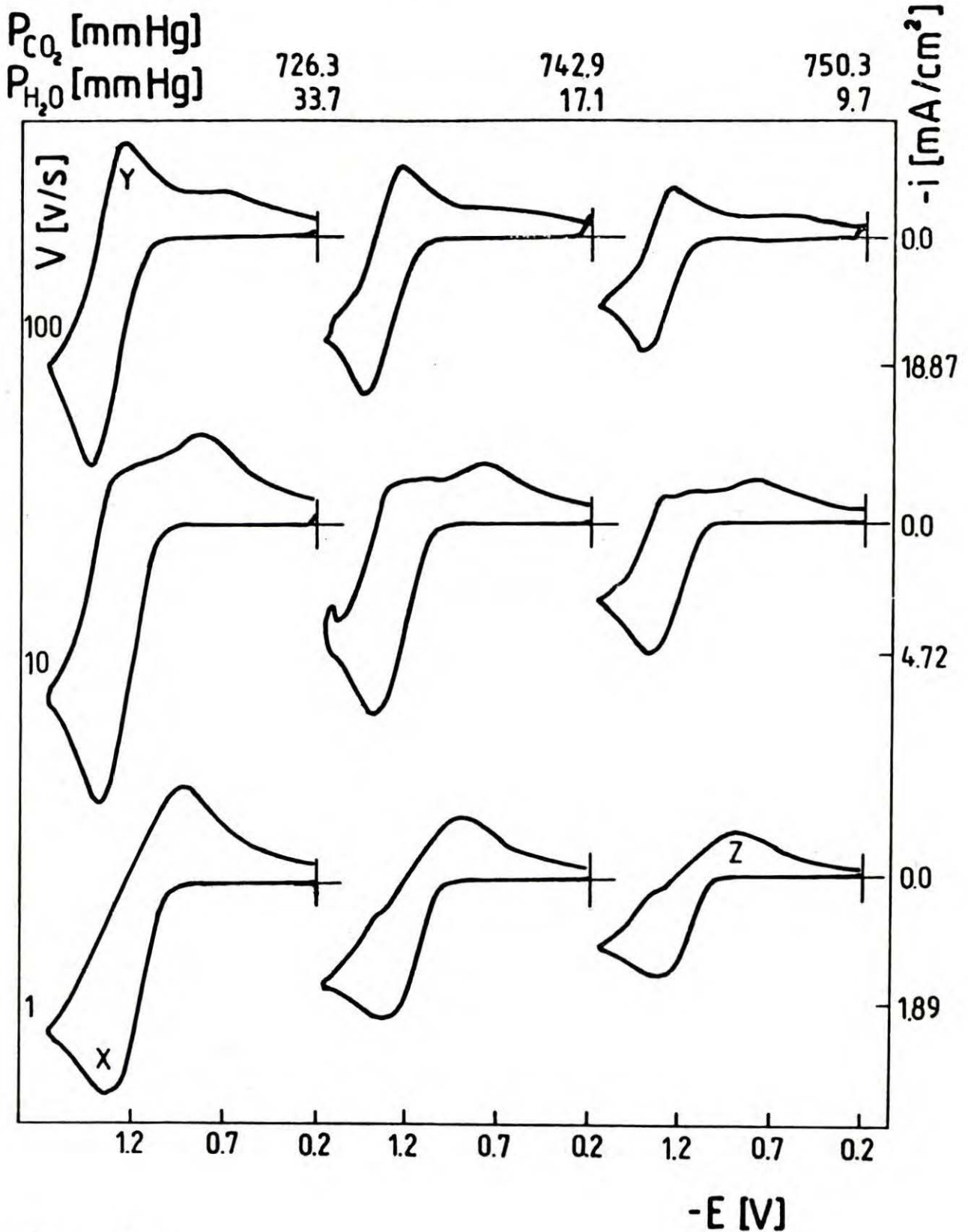
Powstały wodór cząsteczkowy podlega utlenianiu w reakcji



Rys. 2.4.

Typowe woltammogramy cykliczne uzyskane przez White'a i Twardoch (1984a), przy ciśnieniu cząstkowym H_2O

17.1 mm Hg i różnych ciśnieniach cząstkowych CO_2 i Ar, oraz różnych szybkościach zmian potencjału. Wartości potencjału podane są względem standardowej elektrody odniesienia O_2/CO_2 .



Rys. 2.5.

Typowe woltammogramy cykliczne uzyskane przez White'a i Twardoch (1984a) przy różnych szybkościach zmian potencjału i różnych składach gazu. Wartości potencjału podane są względem standardowej elektrody odniesienia O_2/CO_2 .

elektrodowej związanej z pikiem Z. Ponadto reagenty H i H₂ podlegają reakcjom silnej adsorpcji na elektrodzie :



Elektrodowa redukcja jonu HCO₃⁻, której produktami są silnie zaadsorbowane formy wodoru H_{ad}^{*} i (H₂)_{ad}^{*}, prowadzi do powstania prepików adsorpcyjnych A₁ i A₂.

Zdaniem White'a i Twardoch (1984a), ich wyniki dowodzą, że CO₂ a także jony OH⁻ są elektrochemicznie nieaktywne na złotej elektrodzie w stopionych węglanach i w zakresie elektroaktywności elektrolitu nie podlegają reakcjom elektrodowym. Twierdzą oni, że jony OH⁻ mogą występować w stopionych węglanach dzięki reakcji:



której obecności dowodzi stwierdzona liniowa zależność prądu piku katodowego X od ciśnienia cząstkowego wody, w przypadku zasilania elektrody gazem o bardzo niskiej zawartości CO₂ i dużej zawartości H₂O [White i Twardoch(1984b)]. W przypadku dużych ciśnień cząstkowych CO₂, jony OH⁻ zużywałyby się w reakcji:



3. SCHEMATY KINETYCZNE INSPIROWANE PRZEZ RÓWNANIA RÓWNOWAG CHEMICZNYCH

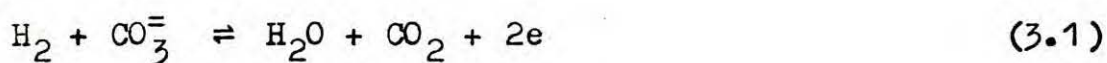
3.1. Krytyczna analiza interpretacji wyników doświadczal- nych, dotyczących kinetyki reakcji utleniania wodoru w stopionych węglanach, dostępnych w literaturze do połowy roku 1980

W chwili rozpoczęcia realizacji niniejszej pracy, w literaturze dostępne były publikacje omówione w rozdziale 2.1. Dla prac tych typowe jest przyjmowanie niewypowiedzianego założenia, że reakcja (1.1) zachodzi na elektrodzie z udziałem tych samych reagentów H_2 , H_2O i CO_2 , które są wyjściowymi substratami i produktami znajdującymi się w fazie gazowej nad węglanami. Przyjmowano, że reagenty te są "fizycznie" rozpuszczone w elektrolicie. Reakcję (1.1) traktowano przy tym formalnie jako reakcję jednoetapową. Mimo, że oparte na tych założeniach równania pozostają w zgodności z wynikami doświadczalnymi omówionymi w rozdziale 2.1, nie uniknięto sprzeczności i niejasności interpretacyjnych. I tak na przykład, uwzględniając obecność znanych już wówczas reakcji (1.4) - (1.7), trudno było się zgodzić z poglądem, że cząsteczki H_2O i CO_2 mogą swobodnie dyfundować w elektrolicie, nie podlegając żadnym następczym reakcjom chemicznym. Trudno też było zaakceptować stosowanie formalizmu właściwego dla reakcji (2.1) w stosunku do reakcji (1.1), tak jak to uczyniono w niektórych pracach cytowanych w roz-

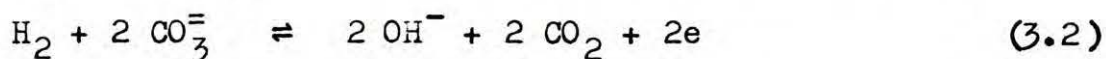
dziale 2.1. W reakcji (1.1) występują bowiem dwa produkty utleniania (H_2O i CO_2) dyfundujące w elektrolicie, podczas gdy w reakcji (2.1) tylko jeden. Ponadto początkowe stężenia produktów utleniania muszą być różne od zera, ze względu na reakcje (1.4) i (1.6), co nie jest zgodne z założeniami, przy których wyprowadzono niektóre wzory teoretyczne (np. wzór na prąd piku w woltametrii liniowej), zastosowane w pracach omawianych w rozdziale 2.1 [patrz np. Galus(1971) i cytowana tam literatura].

Punktem wyjścia do rozważań niniejszej pracy są schematy reakcji postulowane w zespole SPFSS [Suski i współpr. (1982), (1984)]. Schematy te inspirowane są przez formalne równania równowag chemicznych, wchodzące w skład podstawowego zbioru reakcji przedstawionego w rozdziale 1.3. Propozycje te można traktować jako próbę przezwyciężenia powyższych trudności interpretacyjnych. Podsumowując prezentację schematów przedstawioną w wyżej cytowanych pracach można stwierdzić, że opiera się ona na następujących założeniach (a) - (d) :

(a) Anodową reakcję (1.1) można traktować jako jednoetapową reakcję przeniesienia ładunku. Może ona przebiegać według wzoru kinetycznego:



tj. jako reakcja dwucząsteczkowa o dwóch produktach utleniania, z udziałem "fizycznie" rozpuszczonych reagentów H_2 , H_2O , CO_2 , lub też według wzoru kinetycznego:



tj. jako reakcja trójcząsteczkowa o czterech cząsteczkach będących produktami utleniania.

- (b) Reakcję (1.7) można traktować jako jednoetapową, homogeniczną reakcję chemiczną. Przebiega ona według wzoru kinetycznego :



w zależności od kierunku jako reakcja dwu- lub trójcząsteczkowa, towarzysząca reakcji przeniesienia ładunku (3.1) lub (3.2).

- (c) Reakcja (1.4) przebiega nie tylko w fazie gazowej, ale też w fazie elektrolitu. Homogenną reakcję (1.4) przebiegającą w elektrolicie można traktować jako reakcję jednoetapową, przebiegającą według wzoru kinetycznego :



w obu kierunkach jako reakcja dwucząsteczkowa, lub też według wzoru kinetycznego :



w zależności od kierunku jako reakcja dwu- lub trójcząsteczkowa.

- (d) Reagent CO jest "fizycznie" rozpuszczony w elektrolicie i jest elektroobojętny.

Łącząc na wszystkie możliwe sposoby reakcję (3.1) lub (3.2) z reakcjami (3.3) oraz (3.4) lub (3.5) można otrzymać

schematy przedstawione w pracach Suskiego i współpr. (1982), (1984), a także kilka innych. Schematy obejmujące reakcję (3.4) lub (3.5) mają własność schematu katalitycznego - substrat H_2 reakcji elektrodowej (3.1) lub (3.2) podlega chemicznej regeneracji w elektrolicie z produktów utleniania H_2O lub OH^- , dzięki obecności CO - reagentu z założenia nieczynnego elektrodowo.

Aby umożliwić zastosowanie powyższych założeń do opisu doświadczalnych wyników kinetycznych, należało opracować odpowiedni formalizm dla warunków niestacjonarnych, wymienionych w rozdziale 1.2, w punkcie (c). W ramach niniejszej pracy opracowano taki formalizm dla dwóch najprostszyc z proponowanych schematów, tj. dla :

- (aa) schematu jednoetapowego, obejmującego reakcję (3.1), przy założeniu, że wartości stężeń H_2O i CO_2 w elektrolicie są porównywalne, a potencjał początkowy elektrody jest potencjałem równowagowym, określonym równaniem Nernsta.
- (bb) dwuetapowego schematu katalitycznego, obejmującego reakcje (3.1) i (3.4). Założono, że reagenty CO_2 i CO są w nadmiarze, a reakcja (3.4) jest nieodwracalna, tj. szybkość reakcji (3.4) przebiegającej w lewo można zaniedbać, przy czym rząd reakcji (3.4) ze względu na reagent H_2O wynosi 1.

W obu schematach założono, że reakcja (3.1) znajduje się w quasi-równowadze, a współczynniki dyfuzji H_2 , H_2O i CO_2 są różne. Zakres różnic między wartościami tych współczyn-

ników dyfuzji można oszacować, posługując się zalecanym w literaturze dotyczącej stopionych węglanów równaniem teoretycznym Wilke-Changa [patrz np. Selman i Maru (1981)]. Przykładowo, dla temperatury 873K i eutektyki potrójnej $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$; równanie to przewiduje [Selman i Maru (1981)] : $D_{\text{H}_2} = 1.12 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{\text{CO}_2} = 0.66 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. W rozważaniach zaniedbano ewentualną dyfuzję wodoru w materiale elektrody. Wydaje się, że za wyjątkiem elektrody palladowej [Vogel i współpr.(1980)] wpływ tego efektu istotnie jest niewielki w przypadku dotychczas badanych geometrii elektrod.

Formalizm powyższy opracowano etapami w latach 1980-1983. Został on szczegółowo przedstawiony w publikacjach : Bieniasz L. i Suski L. (1983), "Kinetics of anodic processes in molten carbonate fuel cell. Part II. Equations for non-stationary diffusion controlled second order electrochemical process : $\text{Red} + \text{A} \rightleftharpoons \text{Ox}_1 + \text{Ox}_2 + n\text{e}$ ", Pol.J.Chem. 57, 161; Bieniasz L. (1984a), "Influence of diffusion coefficient ratio D_0/D_R on potential - step chronoamperometric and linear voltammetric current at stationary planar electrodes in the case of a pseudo-first-order EC catalytic reaction scheme", J. Electroanal. Chem. 170, 77 ; Bieniasz L. (1985a), "Linear voltammetric current functions for a pseudo-first-order EC catalytic reaction scheme with $D_0 \neq D_R$: series expansion algorithm", J. Electroanal. Chem. 188, 13. ; a także zaprezentowany na V Konferencji Państw Socjalistycznych na temat Chemii Soli Stopionych

w Kijowie w 1984 r. [Bieniasz L. (1984b), "Reszenije kine-
tyczeskich uravnenij w niestacjonarnych uslovijach dla
elektrochimiczeskoj reakcji soprovozdajemoj chimiczeskoj
kataliticzeskoj reakcije", V Konferencija socjalisticzes-
kich stran po chimii rasplavennyh solej-tezisy dokladov,
Kijev, Naukova Dumka, str.6.]

W DODATKU I zestawiono najważniejsze dla niniejszej
pracy uzyskane wzory i wyniki.

3.2. Ocena możliwości zastosowania opracowanego formaliz- mu do interpretacji wyników doświadczalnych omówio- nych w rozdziale 2.

Rozwiązania teoretyczne podsumowane w DODATKU I zos-
taną obecnie skonfrontowane z dostępnymi wynikami doświad-
czalnymi uzyskanymi w warunkach odpowiadających przyjętym
założeniom teoretycznym. Praktycznie można tutaj brać pod
uwagę jedynie wyniki opublikowane przez Volgina i Lvova
(1971a), (1971b) oraz Volgina i współpr. (1973), omówione
w rozdziale 2.1.

Jak przewiduje formalizm wyprowadzony dla jednoetapo-
wego schematu obejmującego reakcję (3.1), do analizy wa-
runków granicznych anodowej reakcji (1.1) można stosować
równanie Cotrella (I.17) i Sanda (I.19), natomiast wartoś-
ci współczynnika liczbowego występującego we wzorze na prąd
piku w woltametrii liniowej są zbliżone do wartości obowią-
zujących w przypadku reakcji (2.1). Własności powyższe po-

zostają w zadowalającej zgodności z wyżej wymienionymi wynikami doświadczalnymi. Jeśli chodzi o pozostałe przewidywania teoretyczne, wyrażone równaniami (I.13), (I.18) i zależnością przedstawioną na rys. I.1 (patrz DODATEK I), to dostępne wyniki doświadczalne są niewystarczające do ich weryfikacji.

Rozważany schemat katalityczny budził zainteresowanie ze względu na nie wyjaśniony dotąd problem kinetycznych współzależności między reakcjami (1.1), (1.2) i (1.4). Problem ten może mieć duże znaczenie dla optymalizacji działania WWOP. Elektrodowe utlenianie produktów rozpuszczenia CO w węglanach zachodzi bowiem powoli [Borucka i Appleby (1977)]. Proces utleniania gazu C-H-O można by jednak przyspieszyć, gdyby poznano sposób kinetycznej realizacji reakcji (1.4) w fazie stopionych węglanów. Reakcja ta umożliwia bowiem konwersję części CO do wodoru, ulegającego szybkiemu utlenieniu. Rozważany schemat katalityczny zakłada jedną z hipotetycznych form realizacji reakcji (1.4) - jako reakcji homogennej (3.4). Inne propozycje wysuwają Vogel i współpr. (1980). Badania doświadczalne powyższych efektów nie były dotąd prowadzone. Porównanie zależności teoretycznych przedstawionych na rys. I.4 i I.5 w DODATKU I z wynikami doświadczalnymi uzyskanymi przez Volgina i Lvova (1971a), (1971b) oraz Volgina i współpr. (1973) wskazuje, że homogenna reakcja regeneracji wodoru (3.4) nie zachodziła, bądź zachodziła bardzo powoli w warunkach pomiarowych z tych prac. Wyraźnego wpływu homogen-

nej reakcji (3.4) na prąd utleniania wodoru w reakcji (3.1) można by oczekiwać przy dużym nadmiarze CO w stosunku do H_2 w fazie elektrolitu. W publikacjach [Bieniasz (1984a), (1984b), (1985a)] i w DODATKU I zaproponowano sposoby doświadczalnego wyznaczania wartości stałej szybkości homogennej reakcji regeneracji depolaryzatora oraz stosunku współczynników dyfuzji reagentów.

Pojawienie się w literaturze i w zespole SPFSS nowych wyników doświadczalnych, omówionych w rozdziałach 2.2 i 2.3, spowodowało rezygnację z początkowych planów rozważenia pozostałych, bardziej złożonych schematów omawianych w rozdziale 3.1. Wyniki te ujawniają bowiem, że reakcje dotychczas traktowane zgodnie z założeniami (a) - (d) z rozdziału 3.1 jako jednoetapowe, są w rzeczywistości wieloetapowe. Mogą ponadto przebiegać z udziałem reagentów nie przewidywanych przez wyżej wymienione schematy. W rozdziale 4 zaproponowany zostanie formalizm oparty o nowe założenia, umożliwiający, jak się zdaje, spójny opis wszystkich wyników doświadczalnych omówionych w rozdziale 2. Niektóre z wyników teoretycznych uzyskanych w ramach rozdziału 3 zostaną wówczas wykorzystane, lecz w innym kontekście.

4. SCHEMATY KINETYCZNE INSPIROWANE PRZEZ NAJNOWSZE DOŚWIADCZALNE WYNIKI KINETYCZNE

4.1. Mechanizm sprzężony* reakcji elektrody wodorowej w stopionych węglanach

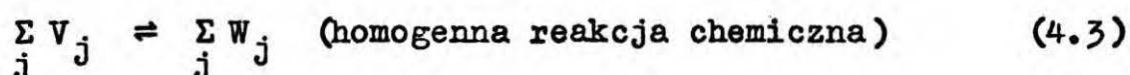
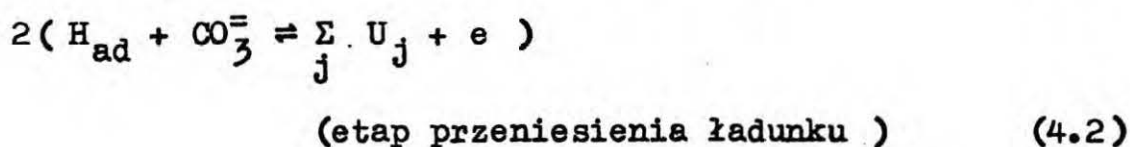
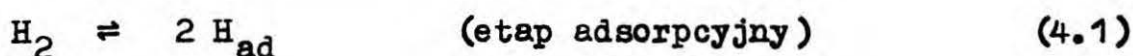
Przy lekturze prac omówionych w rozdziale 2.2 zwraca uwagę rozbieżność między mechanizmem (2.5) - (2.7) oraz mechanizmem (2.13) - (2.14). W przypadku mechanizmu (2.5) - (2.7) przyjęto, że etapem limitującym szybkość anodowej reakcji (1.1) jest etap przeniesienia ładunku, przy czym etap Tafela (2.5) pozostaje w quasi-równowadze. Natomiast w przypadku mechanizmu (2.13) - (2.14) właśnie etap Tafela limituje szybkość reakcji (1.1), a pozostałe etapy są w quasi-równowadze. Oba mechanizmy odnoszą się przy tym do bardzo podobnych układów elektrochemicznych (elektroda niklowa, ta sama temperatura, zbliżone wartości ciśnień cząstkowych gazów zasilających elektrodę, ten sam zakres nad napięć anodowych, stężenia reagentów przy powierzchni elektrody równe stężeniom równowagowym). Zwraca również uwagę niewyjaśniona dotąd różnica nachyleń między anodowymi i katodowymi częściami wykresów Allena-Hicklinga, uzyskanych przez Anga i Sammellsa (1980) oraz Lu i Selmana (1984a), (1984b). Bezwzględna wartość współczynnika nachylenia tych wykresów w anodowym zakresie nad napięcia jest w przybliżeniu dwa razy większa niż w katodowym zakresie nad napięcia. Różnice nachyleń mają zdecydowanie cha-

* W pracy przyjęto powyższą nazwę jako tłumaczenie terminu angielskiego "linked mechanism", użytego przez Enyo (1983).

rakter systematyczny i występują dla wszystkich zbadanych metali elektrod.

Powyższe trudności interpretacyjne można pokonać przy pomocy przedstawionych poniżej propozycji teoretycznych. Zostały one opublikowane i omówione w pracy: Bieniasz L.K. (1986a), "The linked mechanism of the hydrogen electrode reaction in molten carbonates", J.Electroanal.Chem. 197, 387. Przyjęto następujące założenia:

(a) Reakcja elektrody wodorowej (1.1) złożona jest z sekwencji reakcji o następującej, wspólnej tak dla kierunku anodowego jak i katodowego postaci, stanowiącej uogólnienie sekwencji (2.8) - (2.10) proponowanej w zespole SPFSS [Jewulski i Suski (1984)]:



gdzie H_{ad} oznacza wodór atomowy w postaci zaadsorbowanej na powierzchni elektrody - produkt pośredni reakcji (1.1), wspólny tylko dla etapów (4.1) i (4.2) a U_j , V_j , W_j oznaczają reagenty podlegające dyfuzji w elektrolicie. Reagenty te zostaną określone w rozdziale 4.1.3. Reakcja (4.3) może być złożona z kilku etapów homogennych.

Dzięki powyższemu założeniu proponowany mechanizm

nie zawiera niekonsekwencji, jaką kryją mechanizmy (2.5) - (2.7) czy (2.8) - (2.10), polegającej na założeniu, że wszystkie reakcje (2.5) - (2.10) mogą przebiegać w obu kierunkach, z jednoczesnym zastrzeżeniem, że dany mechanizm dotyczy tylko anodowej reakcji (1.1).

(b) Gęstości prądów wymiany etapów (4.1) i (4.2) mają zwykle porównywalne wartości. Oznacza to, że reakcja (1.1) nie posiada, jak przyjmowano dotychczas, pojedynczego etapu limitującego jej szybkość. Reakcje tego typu znane są w literaturze [patrz np. Enyo (1979), (1983)]. Jako przykład może służyć reakcja elektrody wodorowej, przebiegająca na aktywnych elektrokatalitycznie metalach w roztworach wodnych, zarówno kwaśnych jak i alkalicznych [Enyo (1983)].

Do przyjęcia powyższego założenia upoważnia fakt, że przytoczone w rozdziale 2.2 wartości gęstości prądu wymiany $6.5 \text{ mA/cm}^2 \cong i_0 \cong 78.0 \text{ mA/cm}^2$, wiązane przez Anga i Sammellsa (1980) z etapem przeniesienia ładunku reakcji (1.1) oraz wartość 25 mA/cm^2 gęstości prądu wymiany wiązanej z etapem Tafela, oszacowana w rozdziale 2.2, mają zbliżony rząd wielkości. Założenie to pozwala na przewyższenie rozbieżności poglądów dotyczących identyfikacji etapu limitującego szybkość reakcji (1.1), wspomnianych na początku niniejszego rozdziału. W proponowanym obecnie mechanizmie zarówno etap adsorpcyjny jak i etap przeniesienia ładunku mogą być jednocześnie najwolniejszymi etapami reakcji (1.1).

(c) Równowagowa wartość θ^* stopnia pokrycia θ elektrody wodorem atomowym H_{ad} jest znacznie mniejsza od 1.

Podobnie jak w pracach cytowanych w rozdziale 2.2 założono, że ewentualny wpływ reakcji (1.2) i (1.4) na kinetykę reakcji (1.1) można zaniedbać. W świetle uwag przedstawionych w rozdziale 3.2 może to oznaczać, że obecne rozważania ograniczone są do przypadku zasilania elektrod gazem C-H-O o niskiej zawartości CO. Ponadto, podobnie jak w rozdziale 3, zaniedbano ewentualny wpływ dyfuzji wodoru w materiale elektrody. Oczywiście dyfuzja wszystkich reagentów H_2 , U_j , V_j , W_j w elektrolicie musi być brana pod uwagę przy rozważaniu kinetyki reakcji (1.1), jako jeden z czynników limitujących szybkość tej reakcji.

Jeżeli pominąć obecność etapu (4.3) i dyfuzję reagentów U_j , to proponowany mechanizm podobny jest do mechanizmu Tafela-Volmera reakcji elektrody wodorowej w roztworach wodnych. Dlatego też, w dalszych rozważaniach można wykorzystać z niewielkimi modyfikacjami niektóre wzory dostępne w literaturze dla tego mechanizmu [patrz np. Vetter (1967)]. W szczególności można zastosować następujące równania na szybkości reakcji (4.1) i (4.2) :

$$i_{ad}(t) = i_{ad}^* \left[\frac{c_{H_2}^{(0,t)}}{c_{H_2}^*} \left(\frac{1-\theta(t)}{1-\theta^*} \right)^2 - \left(\frac{\theta(t)}{\theta^*} \right)^2 \right] \quad (4.4)$$

dla reakcji (4.1) oraz

$$i(t) = i^* \left\{ \frac{\theta(t)}{\theta^*} \exp \left[\frac{\beta F}{R T} \eta(t) \right] - \frac{1-\theta(t)}{1-\theta^*} \exp \left[-\frac{(1-\beta) F}{R T} \eta(t) \right] g[c_{U_j}(0,t), c_{U_j}^*] \right\} \quad (4.5)$$

dla reakcji (4.2). W równaniach (4.4), (4.5) symbole $i_{ad}(t)$ oraz $i(t)$ oznaczają szybkości reakcji, odpowiednio (4.1) i (4.2) w jednostkach gęstości prądu. Symbole i_{ad}^* oraz i^* oznaczają gęstości prądów wymiany, spełniające równania:

$$i_{ad}^* = \text{const}_1 c_{H_2}^* \quad (4.6)$$

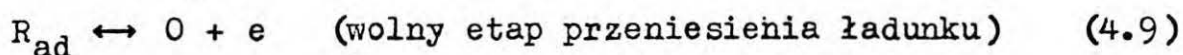
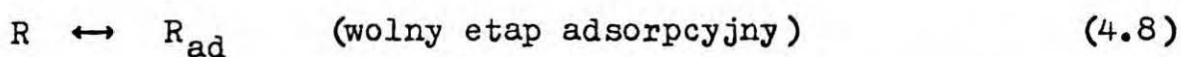
w przypadku etapu (4.1) [patrz np. Vetter (1967)] oraz

$$i^* = \text{const}_2 (c_{H_2}^* c_{H_2O}^* c_{CO_2}^*)^{1/4} \quad (4.7)$$

w przypadku etapu (4.2). Uzasadnienie użycia wzoru (4.7) zostanie podane w rozdziale 4.1.3. Symbole $c_{H_2}(0,t)$, $c_{U_j}(0,t)$ oraz $c_{H_2}^*$, $c_{U_j}^*$ oznaczają stężenia na powierzchni elektrody oraz stężenia równowagowe reagentów H_2 , U_j . Funkcja $g[c_{U_j}(0,t), c_{U_j}^*]$ wyraża zależność szybkości katodowej reakcji (4.5) od stężeń reagentów U_j . Winna ona przyjmować wartość równą 1 gdy $c_{U_j}(0,t) = c_{U_j}^*$. Symbol β oznacza anodowy współczynnik symetrii dla etapu (4.2) ($0 < \beta < 1$).

4.1.1. Interpretacja wyników doświadczalnych uzyskanych
metodą skoku potencjału przez Anga i Sammellsa(1980)
oraz Lu i Selmana(1984a) , (1984b)

Jeżeli badana reakcja elektrodowa posiada pojedynczy etap determinujący szybkość tej reakcji, będący etapem przeniesienia ładunku, to wówczas (tak jak przyjęli Ang i Sammells (1980) oraz Lu i Selman(1984a) , (1984b)) wartość i_{ex} gęstości prądu, uzyskaną na drodze ekstrapolacji do początkowej chwili czasu krzywych gęstość prądu-czas w metodzie skoku potencjału, można opisać równaniem(2.3). Twierdzenie to łatwo uzasadnić jakościowo. Ścisły dowód dostępny jest dla ograniczonej klasy reakcji [Barnartt i Johnson(1967)]. Jeżeli badana reakcja posiada jednak kilka wolnych etapów, to wzoru(2.3) nie można już, oczywiście, w powyższy sposób zastosować. Wniosek taki potwierdzają na przykład rozważania teoretyczne dla reakcji złożonej z dwóch wolnych etapów przeniesienia ładunku [Bachmann i Bertocci(1970), Bachmann(1971)]. Dla mechanizmów takich jak mechanizm(4.1) - (4.3) brak jest w literaturze analogicznych rozważań. Dlatego też, w celu wyjaśnienia, jak w przypadku mechanizmu sprzężonego tego typu należy interpretować wartość ekstrapolowaną i_{ex} gęstości prądu, opracowano formalizm teoretyczny metody skoku potencjału dla prostego mechanizmu sprzężonego :



reakcji sumarycznej:



Założono warunki dyfuzji półnieskończonej reagentów O, R do i od elektrody płaskiej oraz zawężono rozważania do przypadku bardzo małych wartości stopnia pokrycia elektrody produktem pośrednim R_{ad} . Opracowany formalizm został opublikowany w pracy: Bieniasz L.K. (1985b), "The potential-step method theory for a linked mechanism involving an adsorption step, a charge-transfer step and diffusion, in the case of very low coverages of the intermediate", J. Electroanal. Chem. 195, 419. Skróć rozważań i najważniejsze wnioski przedstawiono w DODATKU II.

Mechanizm (4.8) - (4.9) został wybrany do analizy ze względu na prostotę formalną rozważań. Uzyskane równania nie mogą być zastosowane w przypadku mechanizmu (4.1) - (4.3). Mechanizm (4.1) - (4.3) jest jednak analogiczny do prostego mechanizmu (4.8) - (4.9). Dzięki temu, przedstawione w DODATKU II wnioski, dotyczące sposobu interpretacji wartości i_{ex} gęstości prądu, słuszne są też w przypadku mechanizmu (4.1) - (4.3). Zgodnie z tymi wnioskami, wartości i_{ex} należy interpretować jako wartości i_S gęstości prądu w stanie ustalonym, określonym warunkiem $d\theta/dt \approx 0$, przy $c_{H_2}(0,t) \approx c_{H_2}^*$ oraz $c_{U_j}(0,t) \approx c_{U_j}^*$. Obecność etapu(etapów) homogenne (4.3) nie zmienia tej interpretacji, jeśli tylko wartość θ^* jest na tyle mała, że wartości gęstości prądu spełniające warunek stanu ustalonego $d\theta/dt \approx 0$ osiągane są zanim reakcja (4.3)

zaczyna w istotny sposób wpływać na gęstość prądu.

Aby uzyskać teoretyczną zależność i_S od η dla sekwencji (4.1) - (4.2), w równaniach (4.4) i (4.5) należy podstawić $c_{H_2}(0,t) = c_{H_2}^*$ i $c_{U_j}(0,t) = c_{U_j}^*$. Następnie, porównując prawe strony tych równań, należy wyrugować wartość θ odpowiadającą stanowi ustalonemu. Przekształcenia te są formalnie takie same jak w przypadku mechanizmu Tafela-Volmera reakcji elektrody wodorowej w roztworach wodnych i przy małych wartościach θ prowadzą do równania opublikowanego przez Hammetta (1933):

$$i_S^2 \left[\left(\frac{i_{ad}^*}{i^*} \right)^2 \exp(-2\beta F\eta / RT) \right] + i_S \left\{ 1 + 2 \left(\frac{i_{ad}^*}{i^*} \right) \exp[-(1+\beta) F\eta / RT] \right\} - i_{ad}^* \left[1 - \exp(-2F\eta / RT) \right] = 0 \quad (4.11)$$

Rozwiązanie równania (4.11) ma postać:

$$i_S = i^* \left\{ \exp\left(\frac{\beta F\eta}{RT}\right) \left[\sqrt{1 + \frac{i_{ad}^*}{i^*} \exp\left(-\frac{(1-\beta)F\eta}{RT}\right)} + \left(\frac{i_{ad}^*}{2i^*}\right)^2 \exp\left(\frac{2\beta F\eta}{RT}\right)} - \left(\frac{i_{ad}^*}{2i^*}\right) \exp(\beta F\eta / RT) \right] - \exp[-(1-\beta)F\eta / RT] \right\} \quad (4.12)$$

Równanie (4.12) przewiduje, że dla dużych nad napięć katodowych ($\eta \rightarrow -\infty$), przy $i_{ex} = i_S$:

$$\log\{i_{ex} [\exp(F\eta / RT) - 1]^{-1}\} \approx \log i^* - (1-\beta)F\eta / 2.303 RT \quad (4.13)$$

$$\log\{i_{ex} [\exp(2F\eta / RT) - 1]^{-1}\} \approx \log i^* - (1-\beta)F\eta / 2.303 RT \quad (4.14)$$

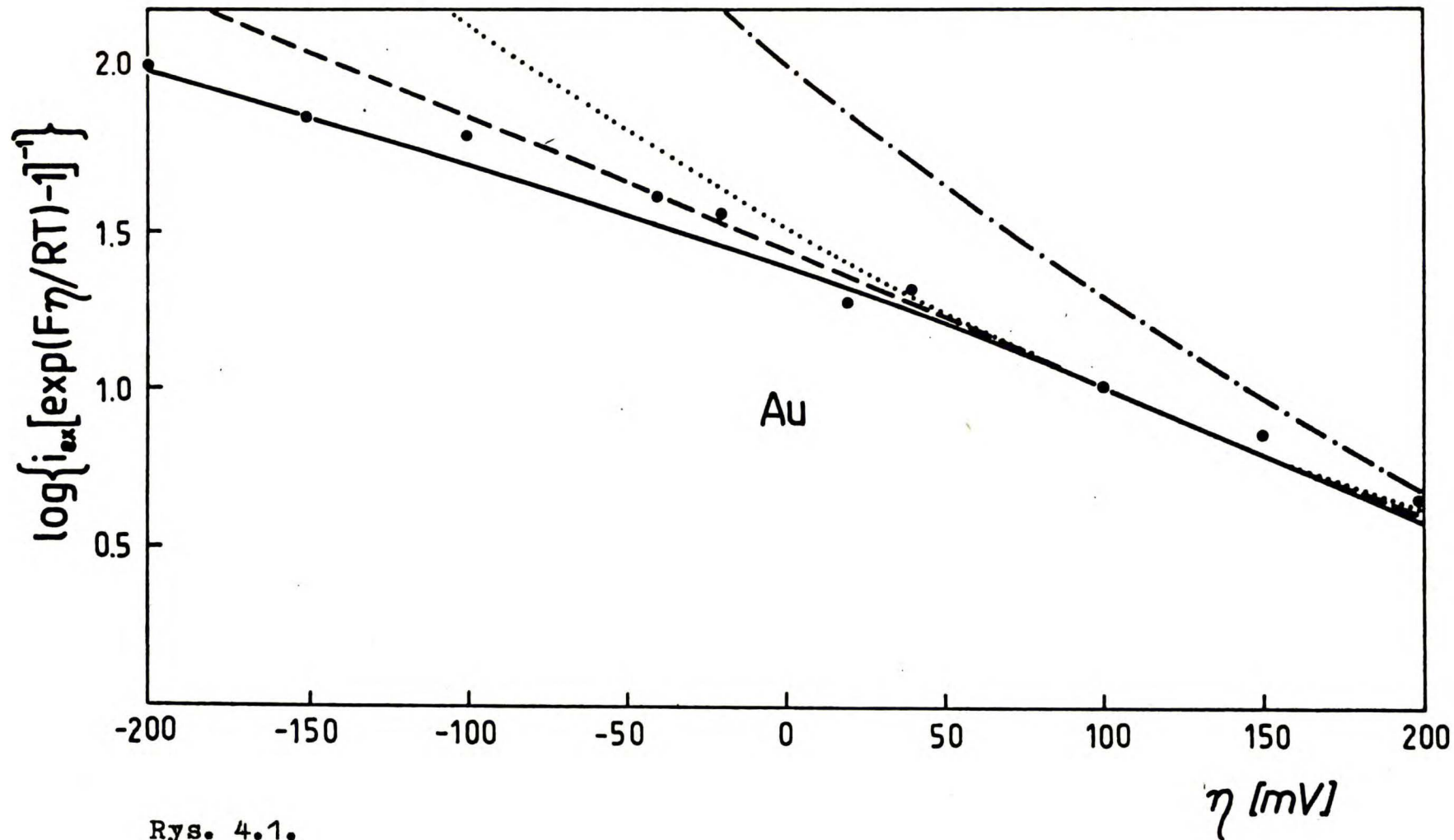
Natomiast dla dużych nad napięć anodowych ($\eta \rightarrow +\infty$):

$$\log\{i_{\text{ex}} [\exp(F\eta/RT) - 1]^{-1}\} \approx \log i_{\text{ad}}^* - F\eta / 2.303 RT \quad (4.15)$$

$$\log\{i_{\text{ex}} [\exp(2F\eta/RT) - 1]^{-1}\} \approx \log i_{\text{ad}}^* - 2F\eta / 2.303 RT \quad (4.16)$$

Równania (4.14) i (4.16) ujawniają więc, że proponowany w niniejszej pracy mechanizm sprzężony umożliwia wyjaśnienie różnic między nachyleniami anodowych i katodowych części wykresów Allena-Hicklinga, takich jak podane na rys. 7 i 9 w pracy Anga i Sammellsa (1980) oraz na rys. 7 i 9 w pracy Lu i Selmana (1984a), na które zwrócono uwagę w rozdziale 2.2 i na początku rozdziału 4.1. Należy wyraźnie podkreślić, że nachylenia te nie są tym razem interpretowane poprzez współczynniki przejścia α_A, α_C występujące w równaniu (2.3).

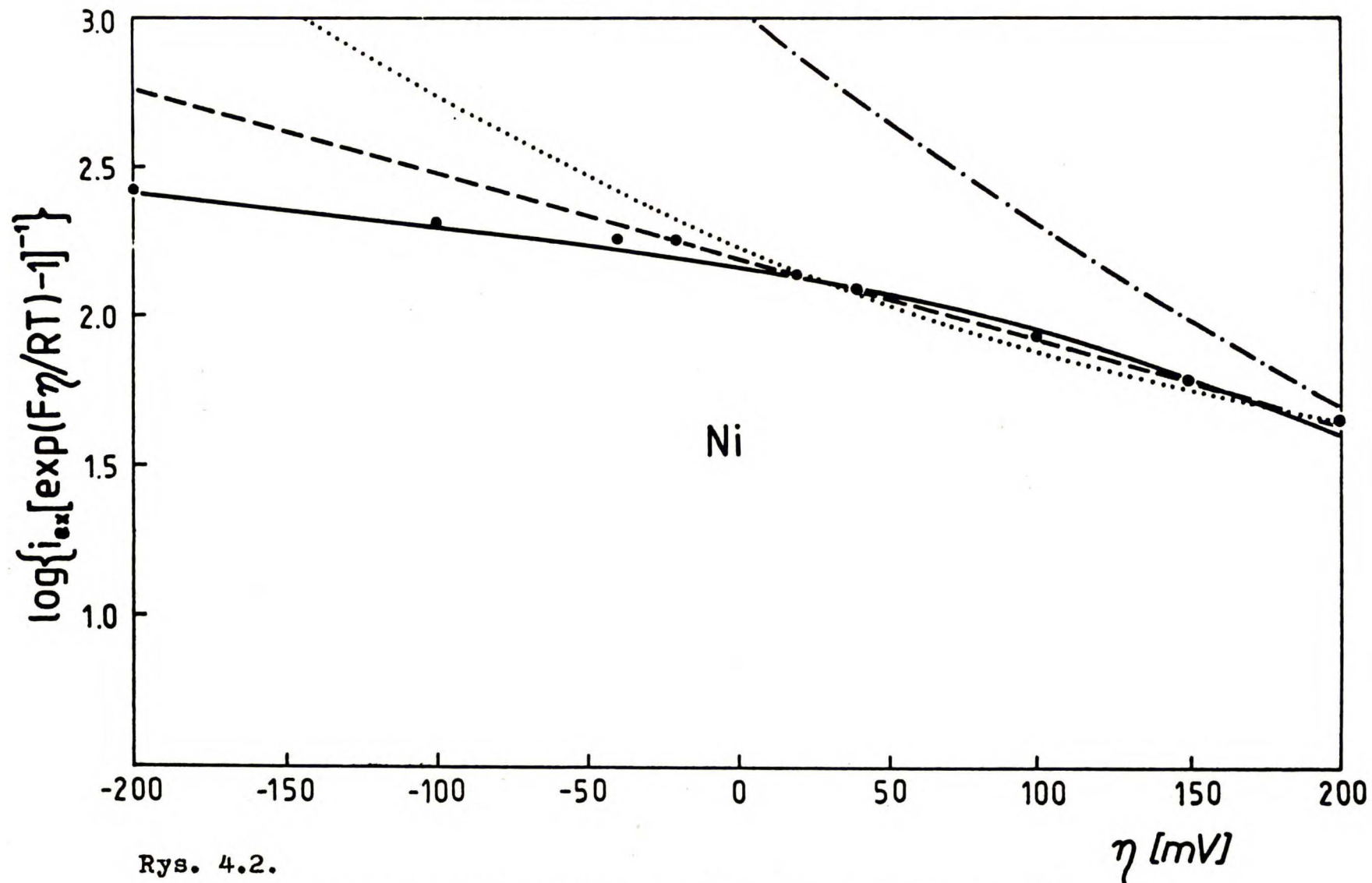
Równanie (4.12) zostało wykorzystane do interpretacji dostępnych doświadczalnych zależności i_{ex} od η . Dla przykładu, rysunki 4.1 i 4.2 przedstawiają krzywe zależności $\log\{i_{\text{ex}} [\exp(F\eta/RT) - 1]^{-1}\}$ od η , obliczone na podstawie równania (4.12), dla wyników doświadczalnych podanych przez Anga i Sammellsa (1980) dla elektrod złotej i niklowej oraz dla gazu o składzie: 40.5% H_2 , 16.4% CO_2 , 32.8% H_2O , 10.3% CO . Przyjęte wartości parametrów: $\beta = 0.51$, $i_{\text{ad}}^* = 53.09 \text{ mA/cm}^2$, $i^* = 31.62 \text{ mA/cm}^2$ (Au), oraz $\beta = 0.81$, $i_{\text{ad}}^* = 549.54 \text{ mA/cm}^2$, $i^* = 169.98 \text{ mA/cm}^2$ (Ni) zostały oszacowane na drodze graficznego dopasowania równań (4.13) i (4.15) do wyników doświadczalnych. Krzywe teoretyczne dla kobaltu i miedzi są analogiczne. Dobierając powyższe wartości założono, że gęstość prądu osiąga anodową wartość graniczną już dla $\eta = 200 \text{ mV}$ na rys. 4.1 i 4.2.



Rys. 4.1.

Wykresy teoretycznej zależności $\log\{i_{ex} [\exp(F\eta/RT) - 1]^{-1}\}$ od η , dla elektrody złotej, przewidywane przez mechanizmy ex : (2.5) - (2.7) (.....), (2.8) - (2.10) (-----), (2.13) - (2.14) (-·-·-·-), (4.1) - (4.3) (————)

Punkty oznaczają wyniki doświadczalne Anga i Sammelsa (1980). Gęstość prądu i_{ex} wyrażono w mA/cm^2 .



Rys. 4.2.

Wykresy teoretycznej zależności $\log\{i_{\text{ex}}[\exp(F\eta/RT)-1]^{-1}\}$ od η , dla elektrody niklowej, przewidywane przez różne mechanizmy.

Oznaczenia takie same jak na rys. 4.1.

Założenie to jest dobrze spełnione dla złota (por. rys.8 w pracy Anga i Sammellsa (1980)). Dla niklu anodowa gęstość prądu dla rozważanej mieszaniny gazów była prawdopodobnie zwiększona o gęstość prądu związaną z utlenianiem elektrody (por. szybki wzrost prądu dla $\eta \approx 100 \text{ mV}$ na rys. 3 w pracy Anga i Sammellsa (1980)), toteż dokładne oszacowanie wartości i_{ad}^* nie jest w tym przypadku możliwe. Na rysunkach 4.1 i 4.2 wartości i_{ex} zostały podzielone przez $\exp(F\eta/RT) - 1$, aby wykres miał charakter linii prostej, gdyby etap (4.2) był etapem limitującym przy $\nu = 2$, podobnie jak przyjmują Jewulski i Suski (1984). Porównanie powyższych wartości i^* i i_{ad}^* potwierdza raczej założenie (b). Równanie (4.12) pasuje bardzo dobrze do punktów doświadczalnych, w porównaniu z wcześniejszymi próbami teoretycznymi. Krzywe obliczone zgodnie z mechanizmami (2.5)-(2.7), (2.8)-(2.10) i (2.13)-(2.14) dla anodowej reakcji (1.1) zostały również przedstawione na rys. 4.1 i 4.2 dla porównania. Krzywe dla mechanizmu (2.5) - (2.7) obliczono na podstawie równania (2.3) dla $\alpha_A = 0.44$, $\alpha_C = 1.56$, $i_0 = 16 \text{ mA/cm}^2$ (Au) oraz $\alpha_A = 0.7$, $\alpha_C = 1.3$, $i_0 = 85 \text{ mA/cm}^2$ (Ni). Krzywe dla mechanizmu (2.8) - (2.10) obliczono na podstawie równania (4.12) dla $\beta = 0.24$, $i_{ad}^* = \infty$, $i^* = 28.18 \text{ mA/cm}^2$ (Au) i $\beta = 0.49$, $i_{ad}^* = \infty$, $i^* = 162.18 \text{ mA/cm}^2$ (Ni). Krzywe dla mechanizmu (2.13) - (2.14) obliczono na podstawie równania (4.12) dla $i_{ad}^* = 53.09 \text{ mA/cm}^2$, $i^* = \infty$ (Au) oraz $i_{ad}^* = 549.54 \text{ mA/cm}^2$, $i^* = \infty$ (Ni).

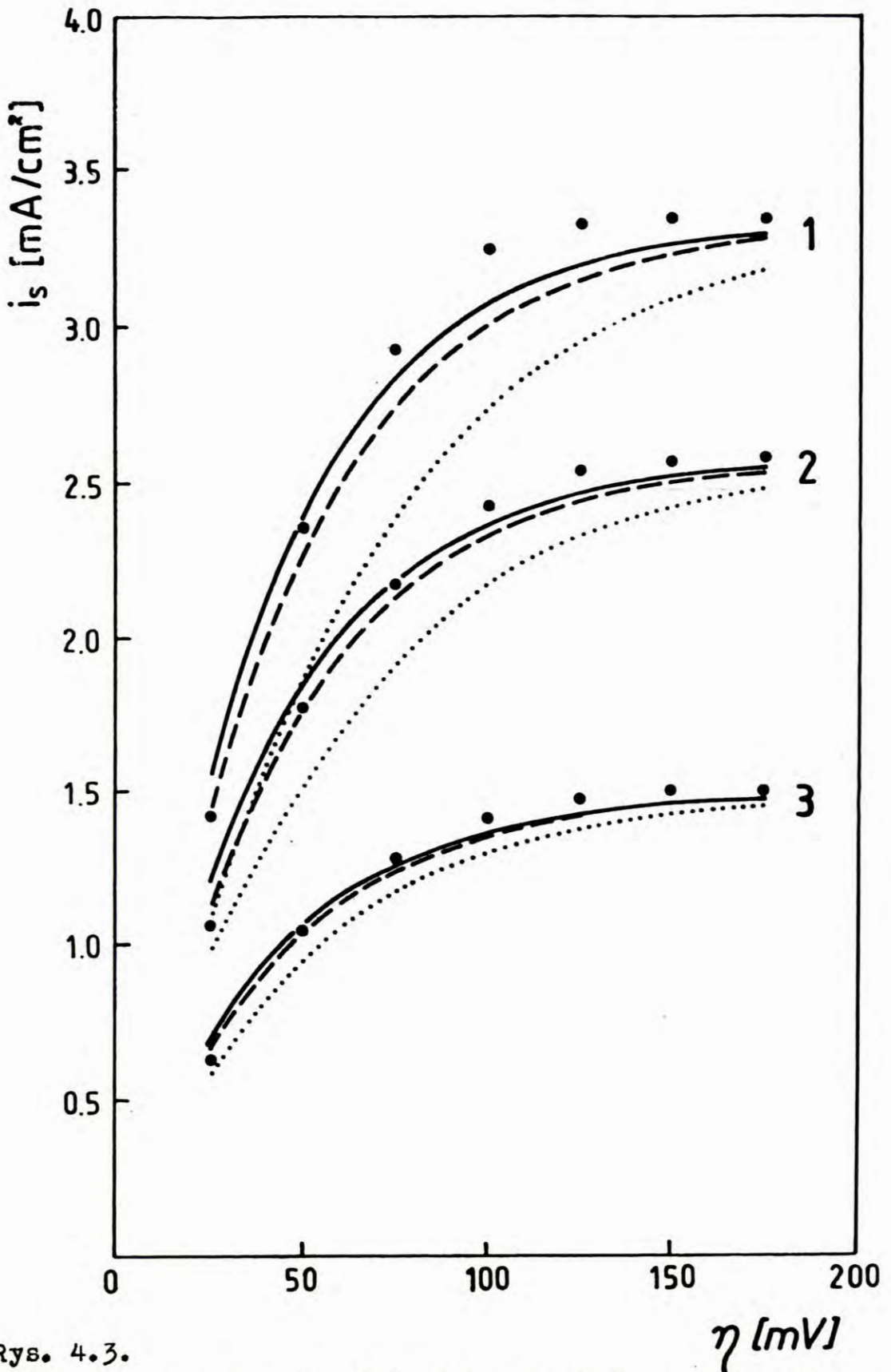
4.1.2. Interpretacja wyników doświadczalnych uzyskanych
przez Vogla i Smitha (1982) w warunkach wirowania
elektrody drutowej

Obecnie formalizm mechanizmu sprzężonego zastosowany zostanie do interpretacji wyników doświadczalnych uzyskanych przez Vogla i Smitha (1982). Dla uproszczenia rozważań i umożliwienia ich bezpośredniego porównania z opisem przyjętym przez powyższych autorów, założono nieskończenie duże wartości katodowego prądu granicznego, tzn. $c_{U_j}(0,t) = c_{U_j}^*$. Aby otrzymać teoretyczną zależność gęstości prądu i_S w stanie ustalonym na elektrodzie wirującej od nadnapięcia, równania (4.4) i (4.5) należy przyrównać do szybkości dyfuzji wodoru cząsteczkowego poprzez warstwę dyfuzyjną. Przy założeniu $c_{U_j}(0,t) = c_{U_j}^*$ niezbędne obliczenia są formalnie takie same jak w przypadku mechanizmu Tafela-Volmera dla reakcji elektrody wodorowej w elektrolitach wodnych. Obliczenia takie przeprowadzili Loshkarev i Essin (1938). W rezultacie otrzymuje się równanie formalnie identyczne z równaniem (4.12), w którym jednakże parametr i_{ad}^* należy zastąpić przez wypadkową gęstość anodowego prądu granicznego daną wzorem :

$$i_l = (i_{ld}^{-1} + i_{lr}^{-1})^{-1} \quad (4.17)$$

który wynika ze wzoru (2.11). Symbole i_{ld} i i_{lr} oznaczają odpowiednio graniczne gęstości prądu-dyfuzyjnego i reakcyjnego.

Rysunek 4.3 przedstawia krzywe gęstości prądu i_S w funkcji nadnapięcia, obliczone dla różnych wartości i^* na



Rys. 4.3.

Wykresy teoretycznej zależności gęstości prądu i_s od η na niklowej wirującej elektrodzie drutowej, obliczone dla wartości i^* : 100 mA/cm^2 (—), 50 mA/cm^2 (---), 10 mA/cm^2 (.....). Punkty oznaczają wyniki doświadczalne Vogla i Smitha (1982). Wartości i_l wynoszą: 3.35 mA/cm^2 , 2.58 mA/cm^2 , 1.49 mA/cm^2 , odpowiednio dla krzywych 1, 2, 3; $i_{lr} = i_{ad}^* = 25 \text{ mA/cm}^2$.

podstawie takiego równania. Doświadczalne wartości prądu z rys. 1 w pracy Vogla i Smitha (1982) zostały podzielone przez wartość geometrycznej powierzchni elektrody. Krzywe teoretyczne dla $i^* = 100 \text{ mA/cm}^2$ są praktycznie nieodróżnialne od krzywych dla $i^* = \infty$ danych równaniem (2.12), które pasuje dość dobrze do danych (punktów) doświadczalnych. Krzywe dla $i^* = 50 \text{ mA/cm}^2$ i $i^* = 10 \text{ mA/cm}^2$, odpowiadające przypadkom $i^* = 2 i_{ad}^*$ oraz $i^* \approx i_{ad}^*/2$ również nie różnią się zbyt od krzywej dla $i^* = \infty$. Jest tak dlatego, że równanie (2.12) stanowi postać graniczną równania (4.12) (z i_{ad}^* zastąpionym przez i_1) dla $i^*/i_1 \rightarrow \infty$. Równanie (4.17) ujawnia natomiast, że aby stosunek i^*/i_1 przyjmował duże wartości, wystarczy by ułamek i^*/i_{1d} miał dużą wartość, co istotnie ma miejsce dla wartości i^* oraz i_{1d} otrzymanych w pracy Vogla i Smitha (1982). Powyższe wartości i^* oraz wartość $i_{ad}^* = 25 \text{ mA/cm}^2$, która stanowi oszacowanie gęstości prądu wymiany reakcji (4.1) (por. rozdział 2.2) mają zbliżony rząd wielkości. Można więc uznać, że formalizm mechanizmu sprzężonego może być z powodzeniem zastosowany do interpretacji wyników Vogla i Smitha (1982). Przyjęte przez Vogla i Smitha (1982) założenie quasi-równowagi reakcji (2.14), która obecnie jest sumą etapów (4.2) i (4.3), nie jest wcale niezbędne do wyjaśnienia dobrej zgodności równania (2.12) z punktami doświadczalnymi.

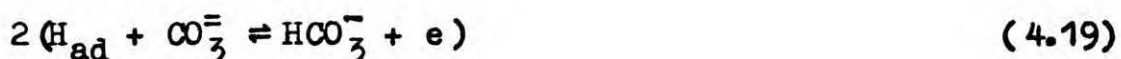
Ze względu na wprowadzone uproszczenia, ilościowe określenie wartości parametrów kinetycznych i^* , β na pod-

stawie analizy danych z rysunku 4.3 nie jest możliwe.

4.1.3. Określenie reagentów w proponowanym mechanizmie

sprzężonym.

W dotychczasowych rozważaniach z rozdziału 4.1 reagenty U_j , V_j , W_j nie zostały jednoznacznie określone. Widać zresztą, że nie jest to konieczne przy interpretacji wyników doświadczalnych omówionych w rozdziale 2.2. Reagenty te muszą spełniać co najmniej następujące warunki. Po pierwsze, etapy (4.1) - (4.3) muszą po zsumowaniu dawać reakcję (1.1). Po drugie, gęstość prądu wymiany etapu (4.2) powinna spełniać zależność (4.7), która odpowiada zależności doświadczalnej (2.4), jeżeli stężenia reagentów H_2 , H_2O i CO_2 w elektrolicie są proporcjonalne do ciśnień cząstkowych tych reagentów w fazie gazowej a $\beta \approx 0.5$. Wynika to stąd, że ekstrapolacja wykresów z rys. 4.1 i 4.2, opisanych równaniem (4.12), w kierunku $\eta \rightarrow 0$ prowadzi z dobrym przybliżeniem do wartości $\log i^*$. Właśnie taką ekstrapolację zastosowali Ang i Sammells (1980) do wyznaczenia wartości prądu wymiany - które choć interpretowane były inaczej niż w niniejszej pracy, to jednak spełniały zależność (2.4). Własności powyższe posiada, jak wykazali Jewulski i Suski (1984), sekwencja (2.8) - (2.10). Łatwo sprawdzić, że posiada je również następująca sekwencja :





podobna do schematu obejmującego reakcje (2.20), (2.19), (1.8), w której H_{ad} oznacza wodór atomowy w postaci zaadsorbowanej na powierzchni elektrody. Reakcja (4.20) może być przy tym reakcją złożoną z kilku homogennych etapów chemicznych, wśród których są na przykład reakcje takie jak (2.23), (2.24).

W uzupełnieniu założeń przedstawionych na początku rozdziału 4.1, w dalszej części niniejszej pracy przyjęto następujące założenia (d) - (e):

(d) Najbardziej prawdopodobną postacią sekwencji (4.1) - (4.3) jest sekwencja (4.18) - (4.20).

(e) W sekwencji (4.18) - (4.20) homogenna reakcja (4.20) jest na tyle wolna, że rozważając kinetykę reakcji (1.1) w warunkach odpowiadających pracom doświadczalnym cytowanym w rozdziale 2 można w pierwszym przybliżeniu zaniedbać obecność reakcji (4.20).

4.1.4. Interpretacja wczesnych wyników doświadczalnych, dostępnych w literaturze do połowy roku 1980

Przy powyższych założeniach (d),(e) efekty polaryzacji dyfuzyjnej, obserwowane np. przez Vogla i współpr. (1980) i omówione w rozdziale 2.1, należy przypisać raczej dyfuzji reagentów H_2 , HCO_3^- , a nie dyfuzji reagentów H_2 , H_2O , CO_2 . Dla warunków doświadczalnych z pracy Vogla i współpr. (1980) można założyć, że etapy (4.18) i (4.19) znajdowały

się w quasi-równowadze. Do opisu stacjonarnych krzywych polaryzacji można wówczas zastosować zamiast równania (2.2) wzór:

$$\eta = (RT/2F) \ln \left[\left(1 - I/I_{\text{HCO}_3^-} \right)^2 \left(1 - I/I_{\text{H}_2} \right)^{-1} \right] \quad (4.21)$$

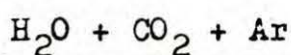
gdzie $I_{\text{HCO}_3^-}$ oznacza katodowy, dyfuzyjny prąd graniczny, związany z redukcją jonu HCO_3^- . Już Vogel i współpr. (1980) zauważyli, że nawet przy znacznie różniących się ciśnieniach cząstkowych H_2O i CO_2 w fazie gazowej, katodowe prądy graniczne $I_{\text{H}_2\text{O}}$ i I_{CO_2} wyznaczone na podstawie dopasowania równania (2.2) do krzywych doświadczalnych, mają zbliżone wartości (patrz wartości podane w rozdziale 2.1). Przemawia to na korzyść obecnej interpretacji, gdyż równanie (4.21) można formalnie otrzymać z równania (2.2) podstawiając za $I_{\text{H}_2\text{O}}$ i I_{CO_2} tą samą wartość $I_{\text{HCO}_3^-}$. Wartości nad napięć η wyliczone z równania (4.21) nie różnią się od wartości wyliczonych z równania (2.2) o więcej niż 0.4%, jeśli wartości parametru $I_{\text{HCO}_3^-}$ oszacować przyjmując, że I_{H_2} ma tą samą wartość w obu równaniach (2.2) i (4.21) oraz że równania te przewidują tą samą wartość nachylenia krzywej polaryzacji przy $I = 0$, tzn. że $2I_{\text{HCO}_3^-}^{-1} = I_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} + I_{\text{CO}_2}^{-1}$. W ten sposób uzyskuje się $I_{\text{HCO}_3^-} \ll -I_{\text{H}_2}$ dla niklowej elektrody drutowej zasilanej gazem I (składy gazów podano w rozdziale 2.1), $I_{\text{HCO}_3^-} = -79 \mu\text{A}$ dla niklowej elektrody drutowej zasilanej gazem II i $I_{\text{HCO}_3^-} = -1.02 \text{mA}$ dla niklowej elektrody rurkowej zasilanej gazem II. Stosunek $I_{\text{HCO}_3^-} / I_{\text{H}_2}$ wynosi -0.658 zarówno dla elektrody drutowej jak i rurkowej, zasilanych gazem II, co stanowi sprawdzian wewnętrznej spój-

ności obecnej interpretacji. Zgodność taka powinna wystąpić, jeżeli obie elektrody różnią się jedynie grubością warstwy dyfuzyjnej. Oporność polaryzacyjna przy $I = 0$, wyliczona z równania (4.21) dla elektrody drutowej zasilanej gazem I wynosi 787.8Ω . Wartość ta pozostaje w lepszej zgodności z wynikiem doświadczalnym (530Ω), uzyskanym przez Vogla i współpr. (1980), niż wartość 826.5Ω , wynikająca z równania (2.2). Powyższą wartość 787.8Ω oblicza się analogicznie jak w pracy Vogla i współpr. (1980). Należy przy tym założyć, że stosunek $I_{\text{HCO}_3^-}$ do równowagowego stężenia jonów HCO_3^- dla elektrody drutowej ma tą samą wartość przy zasilaniu elektrody gazami I i II, oraz że stężenia H_2O i CO_2 w elektrolicie są proporcjonalne do odpowiednich ciśnień cząstkowych w gazie zasilającym elektrodę.

W analogiczny sposób można zinterpretować wyniki doświadczalne Volgina i Lvova (1971a), (1971b) oraz Volgina i współpr. (1973) (patrz rozdział 2.1). W tym celu należy założyć, że rozległy przedział czasowy w metodzie skoku potencjału, małe wartości prądów w chronopotencjometrii, bądź też niewielkie szybkości zmian potencjału w woltametrii liniowej odpowiadały warunkom, w których etapy (4.18), (4.19) pozostawały w quasi-równowadze (wartości liczbowe tych wielkości podano w rozdziale 2.1). Przy takim założeniu, powyższa interpretacja wymaga zastosowania formalizmu właściwego dla reakcji (I.3), przy $m=2$ i $q=1$ (patrz DODATEK I), kontrolowanej dyfuzją reagentów O i R. Symbole O i R oznaczałyby odpowiednio reagenty HCO_3^- i H_2 .

Formalizm taki przedstawiono w pracach cytowanych w DO-DATKU I i rozwinięto w pierwszym etapie niniejszej pracy. W rozdziale 3.2 zwrócono uwagę, że wyniki doświadczalne Volgina i Lvova (1971a), (1971b) oraz Volgina i współpr. (1973) mogą być opisane przy pomocy takiego formalizmu.

4.2. Interpretacja wyników doświadczalnych uzyskanych przez White'a i Twardoch (1984a) metodą woltometrii cyklicznej, przy zasilaniu elektrody gazem



4.2.1. Zastrzeżenia dotyczące interpretacji podanej przez White'a i Twardoch (1984a).

Wyniki doświadczalne uzyskane przez White'a i Twardoch (1984a) dla elektrody złotej zasilanej gazem nie zawierającym wodoru, zostały skrótowo przedstawione w rozdziale 2.3. Analiza zależności wysokości pików X od ciśnień cząstkowych H_2O i CO_2 (przedstawiona na rys. 19 w pracy White'a i Twardoch (1984a)) wskazuje, że jedynym reagentem, którego redukcja na złotej elektrodzie prowadzi do powstania wodoru w stopionych węglanach jest jon HCO_3^- . Wniosek ten przemawia na rzecz założenia (d) z rozdziału 4.1.3. Postulowany przez autorów przebieg procesu redukcji tego jonu może jednak budzić zastrzeżenia. W celu wyjaśnienia obserwowanych zależności potencjału półpiku dla pików X od szybkości zmian potencjału, autorzy powołali się między

innymi na wyniki teoretyczne Olmsteada i współpr. (1969). Dotyczą one teorii woltametrii liniowej dla przypadku jednoetapowej, quasi-równowagowej reakcji przeniesienia ładunku (2.1), z następczą, homogeną reakcją dimeryzacji produktu, prowadzącą do powstania reagentu elektrodowo obojętnego. Z interpretacji takiej wynika, że wodór atomowy H biorący udział w reakcjach (2.19) i (2.20) ma charakter rodnika podlegającego dyfuzji w elektrolicie. Na rysunkach 2.4 i 2.5 widać, że pik Y był wyraźnie obserwowany już przy szybkości zmian potencjału $V = 10.0 \text{ V/s}$. Pozwala to oszacować czas życia hipotetycznego rodnika wodorowego jako czas 0.1 s., w którym potencjał zmieniał się od wartości około -1.0 V poprzez wartość minimalną około -1.5 V z powrotem do -1.0 V . Można uważać za mało prawdopodobne, by rodnik H mógł dyfundować w stopionych węglanach przez tak długi okres czasu, nie ulegając dimeryzacji. Przemawiają za tym znane własności rodnika wodorowego w gazach oraz wiedza o procesach elektrodowych zachodzących z udziałem wodoru w roztworach wodnych.

Dalsze zastrzeżenia budzi brak wyjaśnienia mechanizmu utleniania wodoru cząsteczkowego, zachodzącego według White'a i Twardoch (1984a) przy potencjale pików Z. Należy sądzić, że utlenianie wodoru w stopionych węglanach wymaga powstania jakiejś formy wodoru zaadsorbowanego na powierzchni elektrody, w charakterze produktu pośredniego reakcji (1.1). Pogląd ten był dotąd powszechnie przyjmowany (patrz rozdział 2.2) i został przyjęty także w rozdziale

4.1 niniejszej pracy. Tymczasem White i Twardoch(1984a) z wodorem zaadsorbowanym wiążą raczej piki A_1 , A_2 , a nie pik Z. Interpretacja pików A_1 i A_2 jako prepików silnej adsorpcji produktu jednoetapowej reakcji (2.19) redukcji jonu HCO_3^- jest przy tym nieprzekonywująca. Powołano się na pracę teoretyczną Wopschalla i Shaina(1967), z której wynika, że stosunek wysokości prepiku adsorpcyjnego (A_1 lub A_2) do wysokości piku dyfuzyjnego (X) powinien być liniową funkcją parametru $v^{1/2} / c_{\text{HCO}_3^-}^0$, gdzie $c_{\text{HCO}_3^-}^0$ oznacza początkowe stężenie jonu HCO_3^- w elektrolicie. Zgodnie z równowagą (1.8) parametr ten jest proporcjonalny do $v^{1/2} / (p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}_2})^{1/2}$, przy założeniu, że stężenia początkowe reagentów H_2O i CO_2 są proporcjonalne do ciśnień cząstkowych, odpowiednio $p_{\text{H}_2\text{O}}$ i p_{CO_2} . Równocześnie wartość prądu prepiku adsorpcyjnego powinna słabo zależeć od $c_{\text{HCO}_3^-}^0$, w znacznym zakresie wartości $c_{\text{HCO}_3^-}^0$. Wyniki doświadczalne wskazują, że stosunek wysokości pików A_1 i A_2 do wysokości pik X jest liniową funkcją parametru $v^{1/2} / (p_{\text{CO}_2})^{1/2}$ przy ustalonej wartości $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (patrz rys. 21 w pracy White'a i Twardoch(1984a)), jednakże nie przedstawiono analogicznej zależności od parametru $v^{1/2} / (p_{\text{H}_2\text{O}})^{1/2}$ przy ustalonej wartości p_{CO_2} , przez co związek pików A_1 i A_2 z jonem HCO_3^- , a więc i wodorem pozostaje nie udowodniony. Ponadto, jak widać na rys. 2.4, 2.5 prądy pików A_1 i A_2 silnie zależą od p_{CO_2} . Sugeruje to, że piki te są związane raczej z obecnością CO_2 , a nie z wodorem.

4.2.2. Interpretacja wyników White'a i Twardoch (1984a)

w oparciu o schemat reakcji i założenia przyjęte

w rozdziale 4.1.

W sekwencji (4.18) - (4.20) produktem redukcji jonu HCO_3^- nie jest rodnik wodorowy H podlegający dyfuzji w elektrolicie, lecz wodór atomowy H_{ad} zaadsorbowany na powierzchni elektrody. Dyfuzji w elektrolicie podlega dopiero wodór cząsteczkowy, będący produktem desorpcji adatomów H_{ad} w reakcji (4.18). Sekwencja (4.18) - (4.20) nie budzi więc zastrzeżeń związanych z rodnikiem H, przedstawionych w rozdziale 4.2.1. Wskazuje to na celowość podjęcia próby interpretacji wyników White'a i Twardoch w oparciu o założenia przyjęte w rozdziale 4.1.

W niniejszej pracy wyprowadzono formalizm metody woltametrii cyklicznej dla schematu reakcji (4.18) - (4.20), przy założeniach (b) - (c) z początku rozdziału 4.1 i (e) z rozdziału 4.1.3, dla warunków odpowiadających doświadczeniom White'a i Twardoch (1984a). Wobec braku szczegółowych informacji co do postaci równań na szybkości reakcji (4.18) i (4.19) w całym zakresie wartości θ , przyjęto że mają one postać analogiczną do równań (4.4) i (4.5), stosownych dla małych wartości θ . Wartości stałych szybkości reakcji (4.18) i (4.19) wygodnie jest oszacować na podstawie wyników rozważań z rozdziału 4.1, dotyczących danych doświadczalnych dostępnych w literaturze, uzyskanych dla warunków bliskich stanowi równowagi elektrody wodorowej

w stopionych węglanach. Dlatego też stałe te wyrażono poprzez parametry i^* , i_{ad}^* , θ^* , E^* , $c_{HCO_3^-}^*$, $c_{H_2}^*$, odnoszące się do stanu równowagi reakcji (4.18) - (4.20). Symbole i^* , i_{ad}^* , θ^* , E^* oznaczają odpowiednio wartości : gęstości prądów wymiany reakcji (4.19) i (4.18), równowagowego stopnia pokrycia elektrody wodorem H_{ad} i potencjału równowagowego elektrody, które występują wówczas, gdy równowagowe stężenia wodoru i jonu HCO_3^- mają wartości $c_{H_2}^*$ i $c_{HCO_3^-}^*$. Tak więc szybkość reakcji (4.18) wyrażono wzorem :

$$i_{ad}(t) = i_{ad}^* \left\{ \frac{c_{H_2}(0,t)}{c_{H_2}^*} \left[\frac{1-\theta(t)}{1-\theta^*} \right]^2 - \left[\frac{\theta(t)}{\theta^*} \right]^2 \right\} \quad (4.22)$$

a szybkość reakcji (4.19) wzorem :

$$i(t) = i^* \left\{ \frac{\theta(t)}{\theta^*} \exp \left[\frac{\beta F}{RT} (E(t) - E^*) \right] - \frac{1-\theta(t)}{1-\theta^*} \frac{c_{HCO_3^-}(0,t)}{c_{HCO_3^-}^*} \exp \left[\frac{-(1-\beta)F}{RT} (E(t) - E^*) \right] \right\} \quad (4.23)$$

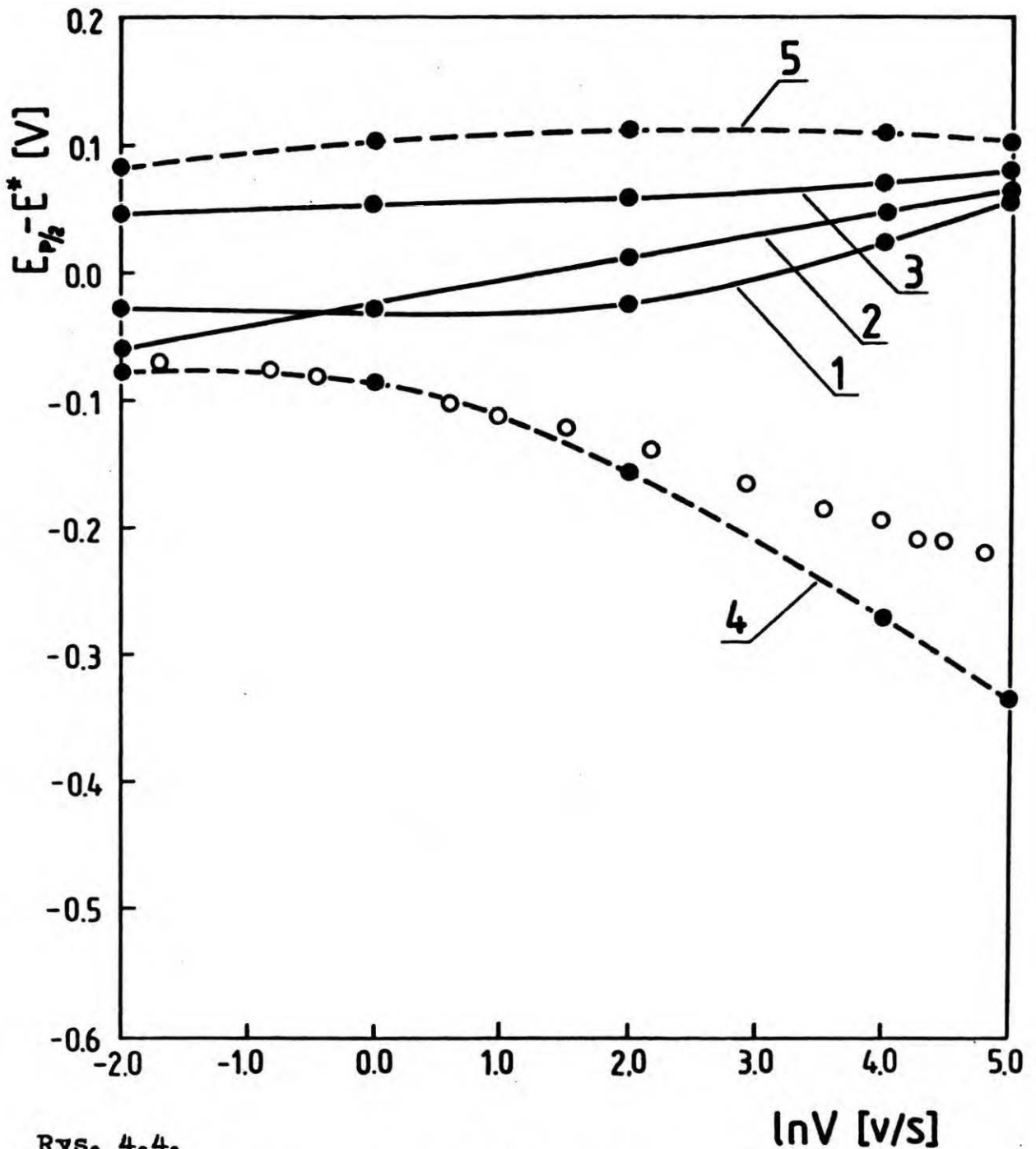
Powyższy formalizm przedstawiono szczegółowo w DODATKU III. Rozwiązane tam równania kinetyczne mają charakter wieloparametrowy, przy czym nie wszystkie wartości parametrów są obecnie znane, nawet co do rzędu wielkości. Konieczne więc było ograniczenie obliczeń do kilku, niekiedy arbitralnie wybranych wartości parametrów. Przy wyborze tych wartości kierowano się dążeniem do uzyskania możliwie jak najlepszej zgodności wyników obliczeniowych z wynikami doświadczalnymi White'a i Twardoch (1984a) oraz wynikami diskutowanymi uprzednio w rozdziale 4.1 , ale także i ko-

niecznością zminimalizowania kosztownego czasu obliczeń.

Wpływ szybkości zmian potencjału na wysokości pików funkcji prądowej ilustrują rys. III.5 - III.8 w DODATKU III. Wpływ ten jest podobny jak w przypadku reakcji przeniesienia ładunku z następczą, homogeną reakcją dimeryzacji [patrz Olmstead i współpr. (1969)].

Zależności tego typu były obserwowane dla pary pików X, Y (patrz rys. 2.4 i 2.5). Wartości parametrów i^* , i_{ad}^* mają duży wpływ na charakter obliczonych zależności wysokości piku katodowego, jego potencjału półpiku i szerokości połówkowej od V . Ilustrują to rysunki 4.4, 4.5 i 4.6, sporządzone na podstawie wyników obliczeniowych przedstawionych częściowo na rys. III.1 - III.8 w DODATKU III. Krzywe na rys. 4.4 - 4.6 wykonano metodą graficznej interpolacji pomiędzy punktami stanowiącymi wyniki obliczeń.

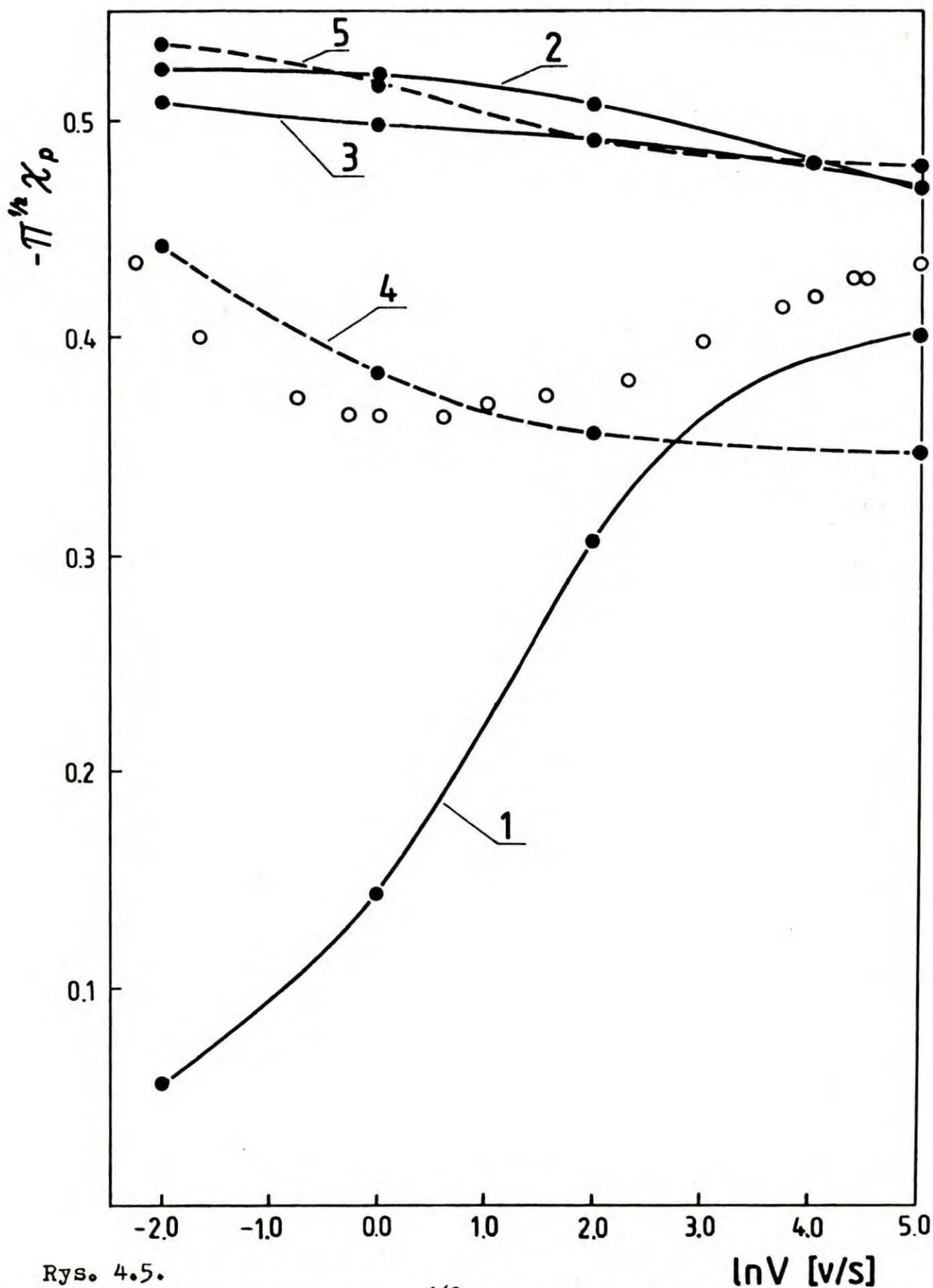
Analiza zależności teoretycznych przedstawionych na rys. 4.4 - 4.6 oraz ich porównanie z zależnościami wyznaczonymi doświadczalnie przez White'a i Twardoch (1984a) wskazuje, że przy założeniach przyjętych w niniejszym rozdziale możliwe jest uzyskanie niezłej zgodności teorii z wybranymi wynikami doświadczalnymi. Przykładowo na rys. 4.6 zamieszczono wybraną z pracy White'a i Twardoch (1984a) doświadczalną zależność szerokości połówkowej pików X od $\ln V$, uzyskaną przy $p_{CO_2} = 751 \text{ mmHg}$, $p_{H_2O} = 9.7 \text{ mmHg}$. Widać, że na rysunku tym wyniki doświadczalne najlepiej opisuje krzywa teoretyczna uzyskana w niniejszej pracy dla $i^* = i_{ad}^* = 1.2 \text{ mA/cm}^2$. Zdaje się to potwierdzać słuszność



Rys. 4.4.

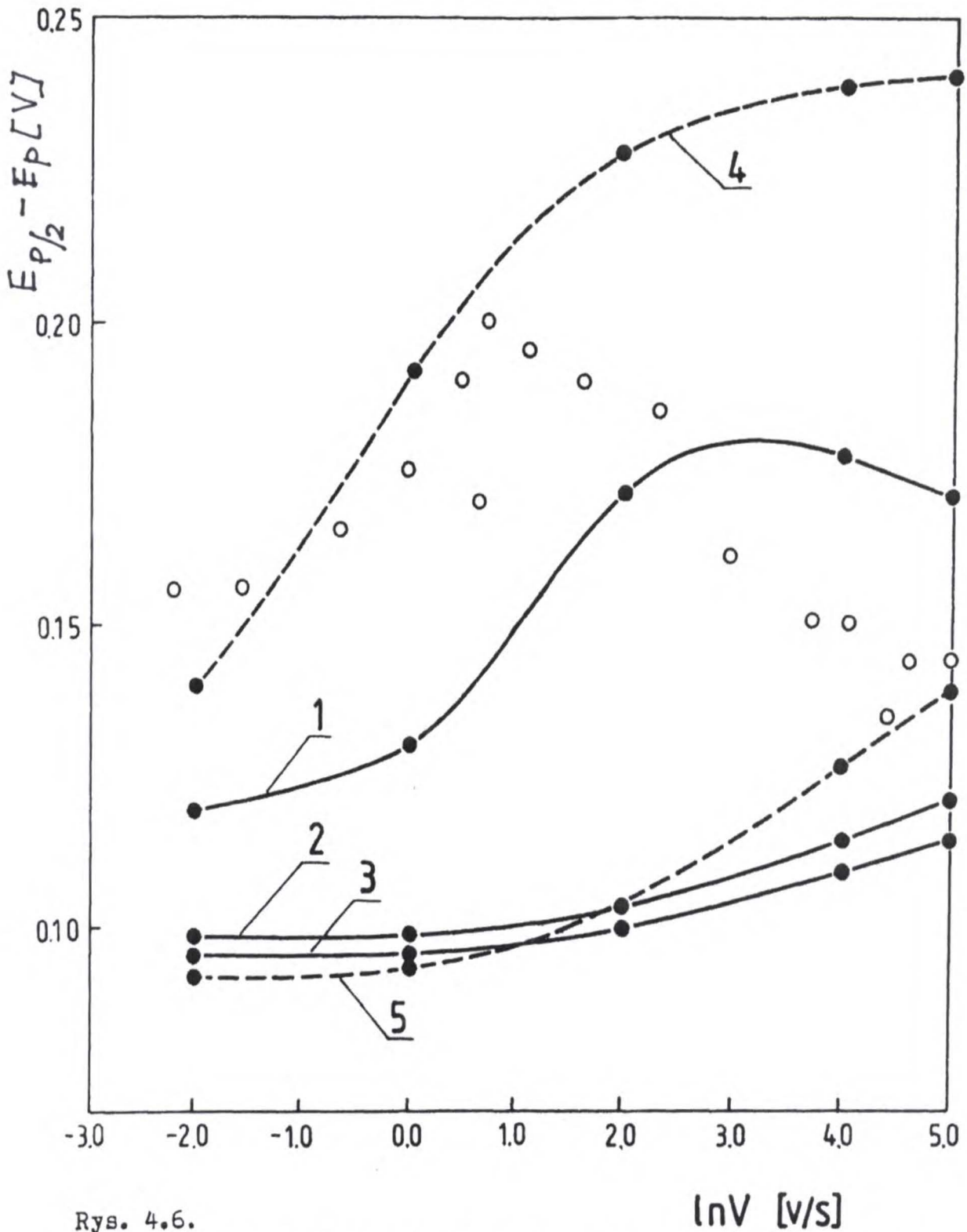
Zależności parametru $E_{p/2} - E^*$ dla pików X od szybkości zmian potencjału V , wyznaczone na podstawie wyników obliczeniowych (●) niniejszej pracy i zależność przeliczona z danych doświadczalnych (○) White'a i Twardoch (1984a). Wartości parametrów zmiennych są następujące :

- $i^* = \infty$, $i_{ad}^* = 0$ (1)
- $i^* = \infty$, $i_{ad}^* = 1.2 \text{ mA/cm}^2$ (2)
- $i^* = \infty$, $i_{ad}^* = 120 \text{ mA/cm}^2$ (3)
- $i^* = i_{ad}^* = 1.2 \text{ mA/cm}^2$ (4)
- $i^* = i_{ad}^* = 120 \text{ mA/cm}^2$ (5)



Rys. 4.5.

Zależności wysokości pików $\pi^{1/2}\chi_p$ dla pików X, od szybkości zmian potencjału V , wyznaczone na podstawie wyników obliczeniowych (●) niniejszej pracy i zależność przeliczona z danych doświadczalnych (○). Oznaczenia jak na rys. 4.4.



Rys. 4.6.

Zależności szerokości połówkowej $E_{p/2} - E_p$ piku X od szybkości zmian potencjału V , wyznaczone na podstawie wyników obliczeniowych (\bullet) niniejszej pracy i zależność doświadczalna (\circ). Oznaczenia jak na rys. 4.4.

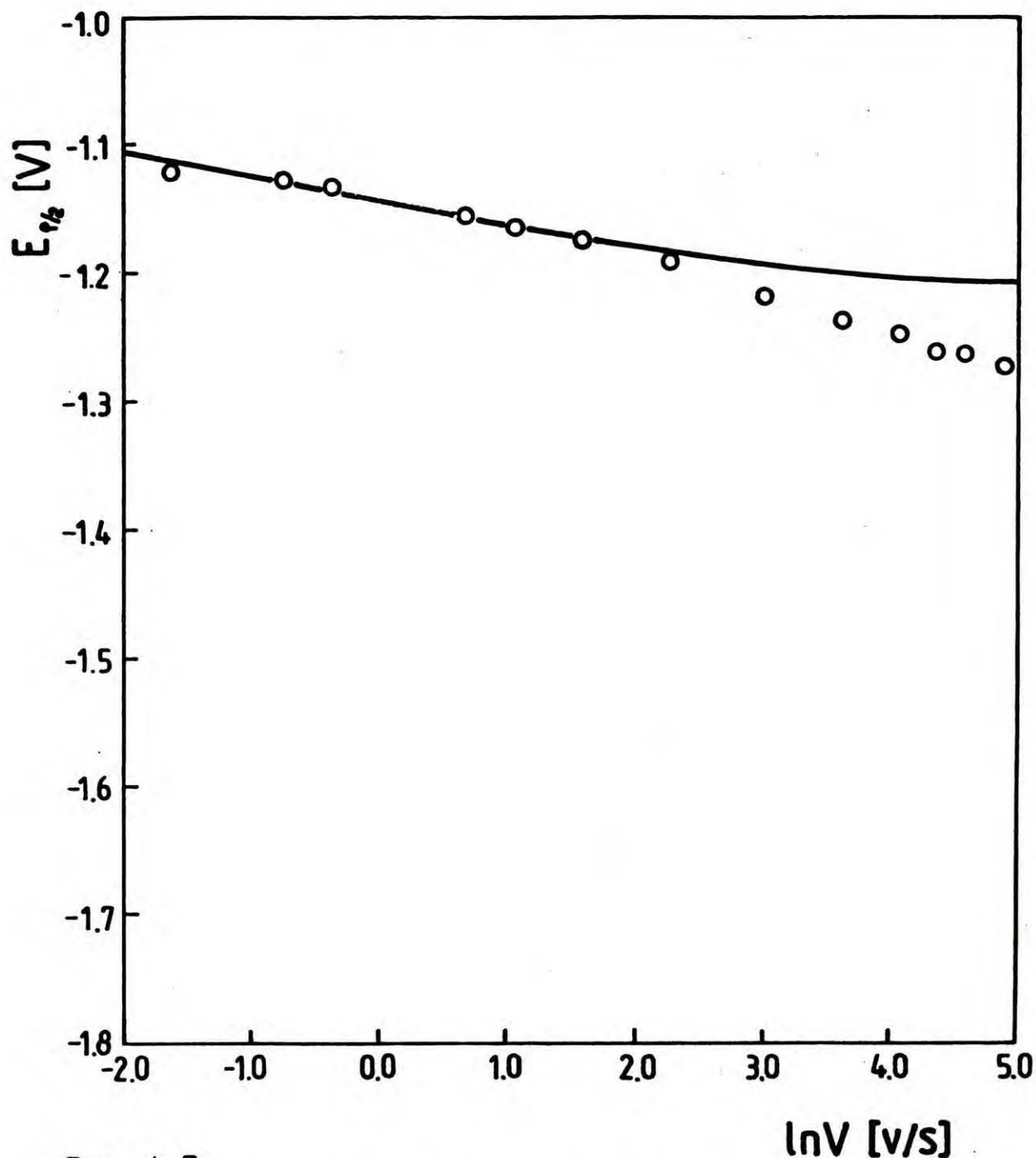
założenia (b) z początku rozdziału 4.1 , dotyczącego porównywalnych wartości i^* , i_{ad}^* . Powyższa zgodność teorii z doświadczeniem występuje na rysunku 4.6 dla $-2 \lesssim \ln V \lesssim 1$. Aby porównać przewidywania teoretyczne z wynikami doświadczalnymi w przypadku zależności przedstawionych na rys. 4.4 i 4.5 , należy wyliczyć wartości $\pi^{1/2} \chi_p$ oraz $E_{p/2} - E^*$ z doświadczalnych wartości prądu piku i potencjału półpiku. Wymaga to doboru nieznanymi wartości parametrów E^* i $c_{HCO_3^-}^0 D_{HCO_3^-}^{1/2}$, odpowiadających warunkom pomiarowym White'a i Twardoch (1984a) dla $p_{CO_2} = 751 \text{ mmHg}$, $p_{H_2O} = 9.7 \text{ mmHg}$. Przyjęto arbitralnie, że $E^* = -1.055 \text{ V}$, $c_{HCO_3^-}^0 D_{HCO_3^-}^{1/2} = 1.004 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1/2}$. Przy tym założeniu wartości $\pi^{1/2} \chi_p$ i $E_{p/2} - E^*$ wyliczone z danych doświadczalnych dla $\ln V = 1.0$ są dokładnie równe wartościom przewidywanym dla $\ln V = 1.0$ przez krzywe teoretyczne z rys. 4.4 i 4.5 dla $i^* = i_{ad}^* = 1.2 \text{ mA/cm}^2$. Jak widać na rysunkach 4.4 i 4.5, tak wyliczone z danych doświadczalnych wartości $\pi^{1/2} \chi_p$ oraz $E_{p/2} - E^*$ są dobrze opisane przez krzywe teoretyczne dla $i^* = i_{ad}^* = 1.2 \text{ mA/cm}^2$ w zakresie $-2 \lesssim \ln V \lesssim 1$, podobnie jak na rys. 4.6.

Druga z założonych wartości parametrów pozostaje, w pierwszym przybliżeniu, w dobrej zgodności z wartością $c_{HCO_3^-}^0 D_{HCO_3^-}^{1/2} = 1.581 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1/2}$, przyjętą w obliczeniach omówionych w DODATKU III. Stanowi to sprawdzian wewnętrznej spójności niniejszej interpretacji. Najgorsza zgodność teorii z doświadczeniem występuje na rys. 4.4-4.6 dla dużych wartości $\ln V$. Możliwe, że spowodowane to jest

wpływem efektu ładowania warstwy podwójnej, chociaż White i Twardoch (1984a) twierdzą, że zastosowana przez nich procedura odejmowania prądu tła eliminuje prąd ładowania warstwy podwójnej. Wartości gęstości prądów wymiany $i^* = i_{ad}^* = 1.2 \text{ mA} / \text{cm}^2$ są niewielkie, w porównaniu z wartościami wymienianymi w rozdziale 4.1. Pomiary White'a i Twardoch (1984a) przeprowadzane były jednak w niższej temperaturze niż pomiary analizowane w rozdziale 4.1. Ponadto, jak wspomniano w DODATKU III, powyższe wartości prądów wymiany uległyby zmianie, gdyby założyc inna niż przyjęto w obliczeniach wartość pojemności monowarstwy adsorpcyjnej Q .

Powyższe rezultaty wskazują, że interpretacja wyników doświadczalnych White'a i Twardoch (1984a) w oparciu o założenia proponowane w rozdziale 4.1 jest możliwa, nie prowadzi do sprzeczności i powinna być brana pod uwagę, jako uzasadniona alternatywa interpretacji podanej przez White'a i Twardoch (1984a).

Krzywe teoretyczne z rys. 4.4 - 4.6 warto porównać z analogicznymi zależnościami, odpowiadającymi założeniu, że reakcja (2.20) ma charakter homogenny, a reakcja (2.19) znajduje się w quasi-równowadze (jak wynika z interpretacji White'a i Twardoch (1984a)). Krzywe takie przedstawiają rysunki 4.7-4.9. Sporządzono je na podstawie rys. 6 z pracy Andrieux i współpr. (1970), zakładając arbitralnie że $\ln(k_f c_{\text{HCO}_3^-}^0 RT/F) \approx 5.0$, gdzie k_f oznacza stałą szybkości reakcji (2.20). Podobnie jak w przypadku rys.

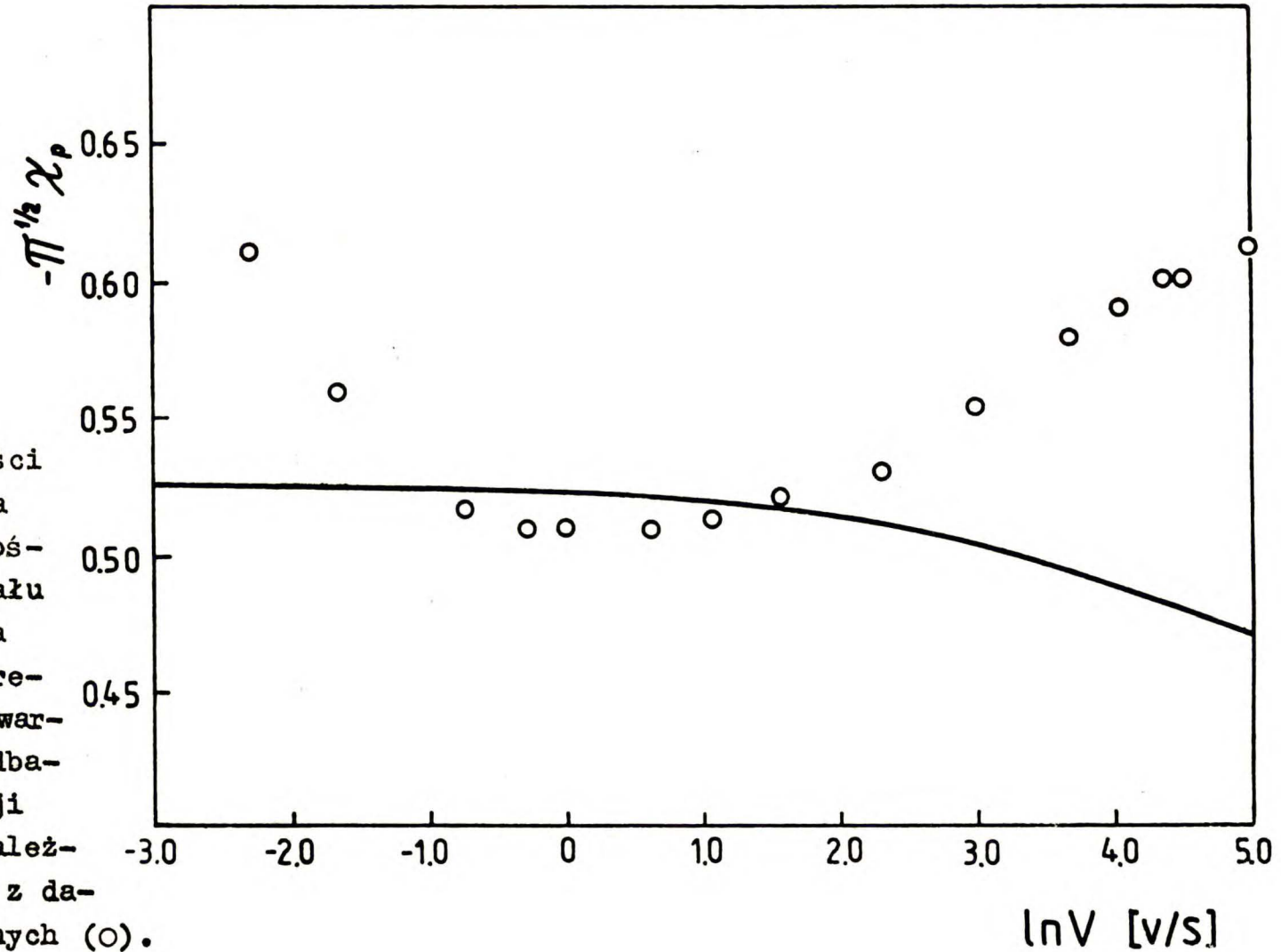


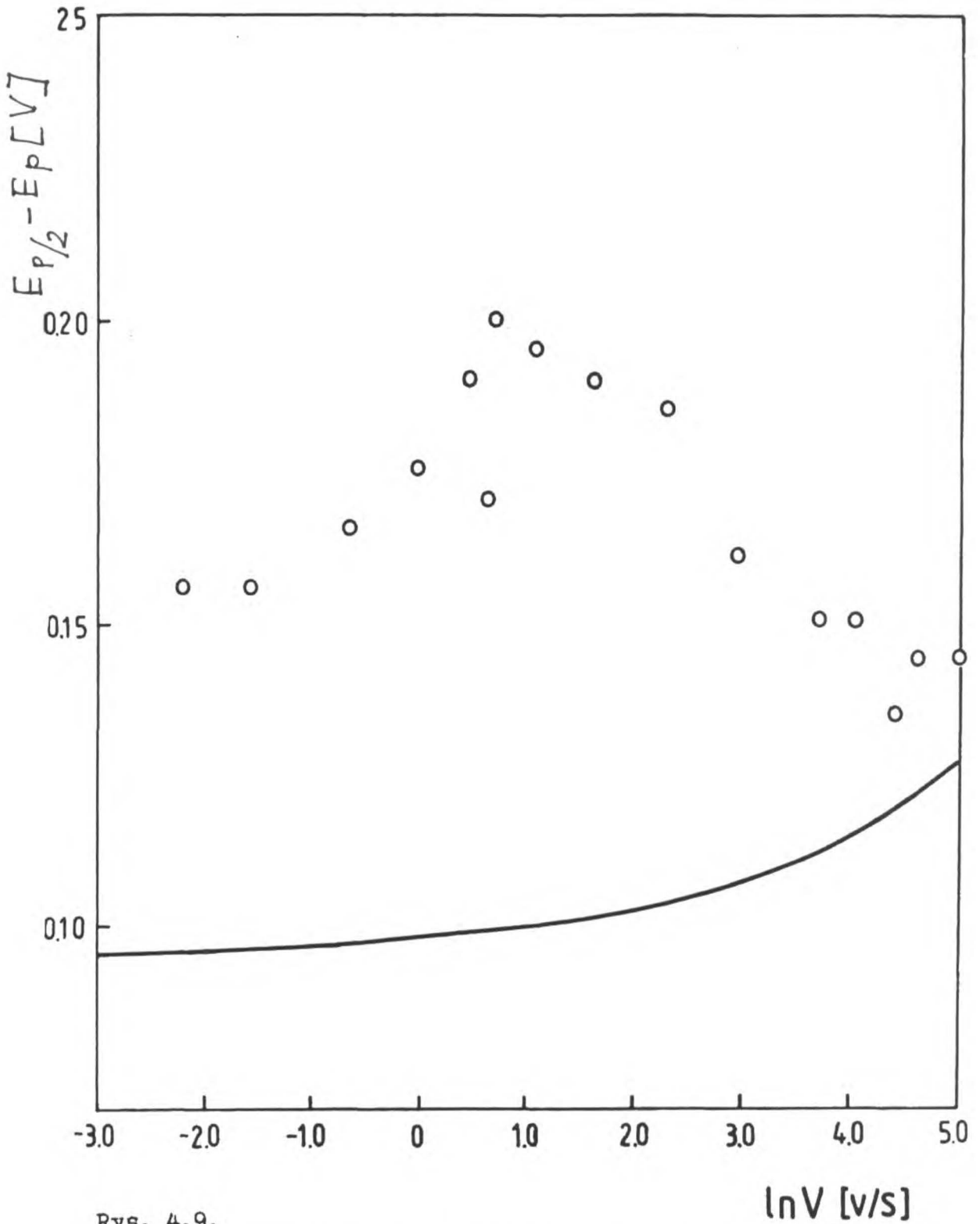
Rys. 4.7.

Zależność potencjału półpiku $E_{p/2}$ dla pików X od szybkości zmian potencjału V , sporządzona na podstawie interpretacji White'a i Twardoch, przy zaniedbaniu wpływu reakcji (1.8) (—) i zależność doświadczalna (o).

Rys. 4.8.

Zależność wysokości piku $\pi^{1/2} \chi_p$ dla piku X, od szybkości zmian potencjału V, sporządzona na podstawie interpretacji White'a i Twardoch, przy zaniedbaniu wpływu reakcji (1.8) (—) i zależność przeliczona z danych doświadczalnych (○).





Rys. 4.9.

Zależność szerokości połówkowej $E_{p/2} - E_p$ piku X od szybkości zmian potencjału V , sporządzona na podstawie interpretacji White'a i Twardoch, przy zaniedbaniu wpływu reakcji (1.8) (—) i zależność doświadczalna (O).

4.4-4.6, zanedbano wpływ reakcji (1.8). Krzywe teoretyczne z rys. 4.7-4.9 porównano z wynikami doświadczalnymi. Punkty doświadczalne z rys. 4.7 i 4.9 stanowią wyniki White'a i Twardoch (1984a) dla $p_{\text{CO}_2} = 751 \text{ mm Hg}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 9.7 \text{ mm Hg}$. Dopasowanie teoretycznej zależności potencjału półpiku od $\ln V$ do punktów doświadczalnych wymagało doboru nieznannej wartości E^0 potencjału formalnego reakcji (2.19). Na rysunku 4.7 dobrano ją arbitralnie w taki sposób, aby punkt doświadczalny dla $\ln V = 1.0$ leżał dokładnie na krzywej teoretycznej. Wartości wysokości piku funkcji prądowej, odpowiadające punktom przedstawionym na rys. 4.8, zostały wyliczone na podstawie doświadczalnych wartości prądu piku. Do tych przeliczeń przyjęto taką wartość parametru $c_{\text{HCO}_3^-}^0 D_{\text{HCO}_3^-}^{1/2}$, aby wartość $\pi^{1/2} x_p$ wyliczona z danych doświadczalnych dla $\ln V = 1.0$ leżała dokładnie na krzywej teoretycznej. Jak widać na rys. 4.7 - 4.9, przy powyższych założeniach można uzyskać zadowalającą zgodność teorii z doświadczeniem na rys. 4.7, lecz niezadowalającą na rys. 4.8 i 4.9. Rozbieżności te nie mogą być wyjaśnione dodatkowym wpływem procesów adsorpcyjnych (2.21) i (2.22), postulowanych przez White'a i Twardoch (1984a), ponieważ przy dużej wartości p_{CO_2} (751 mm Hg) piki A_1, A_2 są praktycznie zanedbywalne. Ogólnie biorąc, zgodność teorii z doświadczeniem zdaje się być gorsza na rys. 4.7-4.9 niż na rys. 4.4-4.6. Możliwe, że uwzględnienie wpływu reakcji (1.8), zakładanego w pracy White'a i Twardoch (1984a), poprawiłoby zgodność teorii z doświadczeniem na rys. 4.8, 4.9.

Na podstawie rysunku 4.7 można by jednak twierdzić, że wpływ ten jest raczej do zaniedbania. Uwzględnienie kinetycznego wpływu reakcji (1.8) wymagałoby opracowania złożonego formalizmu metody woltometrii liniowej dla schematu reakcji (1.8), (2.19) i (2.20). Należałoby przy tym uwzględnić prawdopodobną wieloetapowość reakcji (1.8) (patrz rozdział 4.1.3), a także zapewne związaną z tym dyfuzję jonów OH^- .

Proponowana w niniejszym rozdziale interpretacja dotyczy jedynie pary pików X, Y i nie przewiduje obserwowanej doświadczalnie obecności drugiego pików anodowego Z (patrz rys. 2.4 i 2.5). Można zasugerować, że pik ten związany jest z utlenianiem wodoru cząsteczkowego, przebiegającym według schematu (4.18) - (4.20), jednak poprzez inną formę zaadsorbowanego wodoru atomowego niż w przypadku pików Y. Oznaczałoby to, że adsorpcja wodoru na zlocie w stopionych węglanach ma charakter dwustanowy, a mechanizm (4.18) - (4.20) stanowi jedynie pierwsze przybliżenie złożonego procesu. Podobna sytuacja występuje niekiedy w roztworach wodnych, na przykład w przypadku elektrody platynowej [patrz np. Enyo (1983)]. Wprowadzenie drugiej formy H_{ad} komplikuje rozważania przedstawione w rozdziale 4, ale im nie zaprzecza. Przykładowo, wartości prądu rozważane w rozdziale 4.1 należałoby wówczas traktować jako sumę prądów odpowiadających dwóm różnym "kanałom" reakcji (4.19). Każda ze składowych prądów spełniałaby analogiczne zależności od $p_{\text{H}_2\text{O}}^*$, $p_{\text{CO}_2}^*$, $p_{\text{H}_2}^*$, η , co prąd w rozdziale 4.1.

4.3. Próba interpretacji wyników doświadczalnych

Suskiego i współpr. (1982), uzyskanych metodą wolta-
metrii liniowej ze wstępną polaryzacją potencjostaty-
czną, przy zasilaniu elektrody gazem $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ -
w oparciu o schemat reakcji i założenia przyjęte
w rozdziale 4.1

Dotychczasowa, jakościowa interpretacja wyników doświadczalnych uzyskanych w zespole SPFSS [Suski i współpr. (1982)], przedstawiona w rozdziale 2.3 opiera się między innymi na założeniach i schematach omawianych w rozdziale 3. Nie jest więc spójna z założeniami przyjętymi w rozdziale 4. Interpretacja ta budzić może ponadto zastrzeżenia, na przykład w części dotyczącej złożonej struktury piku I. Przyjęto, że oba maksima I_a , I_b piku I związane są z tą samą, jednoetapową reakcją przeniesienia ładunku (3.1). Przy interpretacji woltamogramów uzyskanych metodą liniowej zmiany potencjału zwykle jednak zakłada się, że pojedynczej reakcji przeniesienia ładunku odpowiada conajwyżej jeden pik prądu [patrz np. Delahay (1954), str. 129] .

Należy zauważyć, że rozważane wyniki dotyczą podobnego układu elektrochemicznego, jak wyniki White'a i Twardoch (1984a). W obu pracach badano procesy elektrodowe zachodzące w stopionych węglanach, w atmosferze gazu zawierającego jedynie CO_2 , H_2O oraz gaz obojętny. W obu przypadkach zastosowano wstępną polaryzację katodową (skok potencjału

w pracy Suskiego i współpr. (1982), przebieg liniowy potencjału w pracy White'a i Twardoch (1984a)), a następnie przebieg liniowy potencjału w kierunku anodowym. W trakcie tego przebiegu reagenty wytworzone dzięki polaryzacji wstępnej podlegały utlenianiu na elektrodzie. Wyniki doświadczalne uzyskane w SPFSS są jednak znacznie trudniejsze do interpretacji. Obserwowano bowiem jednocześnie kilka nakładających się efektów, takich jak wydzielanie węgla przy silnie ujemnym potencjale wstępnej polaryzacji potencjostaticznej, procesy elektrodowe związane z obecnością wody i wpływ rodzaju matrycy porowatej zawierającej elektrolit. Czynna powierzchnia elektrod nie była przy tym ściśle kontrolowana, a wyniki uzyskano w większości przy jednej tylko wartości szybkości zmian potencjału w przebiegu anodowym. Ponadto zastosowana metoda woltametrii liniowej ze wstępną polaryzacją potencjostaticzną nie jest wystarczająco szeroko opisana w literaturze, by można było skorzystać z gotowych kryteriów diagnostycznych.

Z powyższych względów zaproponować można jedynie następującą, jakościową interpretację omawianych wyników doświadczalnych, opartą o sekwencję (4.18) - (4.20). W trakcie wstępnej polaryzacji potencjostaticznej, w sumarycznych procesach (2.15) lub (2.16) na elektrodzie wydzielają się węgiel stały. Wskutek tego następuje wzrost bezwzględnej wartości prądu obserwowany na rys. 2.3, który jest charakterystyczny dla procesów elektrodowego wydzielania fazy stałej. Obok wydzielania węgla następuje redukcja jo-

nów HCO_3^- , znajdujących się w elektrolicie dzięki reakcji (4.20), co prowadzi do powstawania wodoru w reakcjach (4.18) i (4.19). W trakcie liniowej zmiany potencjału w kierunku anodowym, następuje utlenianie wydzielonego węgla i wodoru. Pik I, którego potencjał dobrze odpowiada zakresowi potencjału dla pików Y obserwowanego przez White'a i Twardoch (1984a) (patrz rys. 2.4, 2.5 i 2.1, 2.2), związany jest z utlenianiem wytworzonego wodoru w reakcjach (4.18) i (4.19). Jak wynika z równowagi (4.20), jon HCO_3^- występuje w układzie tylko przy jednoczesnej obecności H_2O i CO_2 , toteż przy braku H_2O lub CO_2 pik I nie jest obserwowany (patrz rozdział 2.3). Wzrost prądu pików I przy wzroście czasu t_p wstępnej polaryzacji potencjostatycznej może być związany ze wzrostem efektywnej powierzchni elektrody, dostępnej dla procesu redukcji jonu HCO_3^- , spowodowanym wydzielaniem węgla. Mogłoby to też tłumaczyć dość duże wartości ładunku elektrycznego odpowiadające scałkowanemu pikowi I. Obecność dwóch maksimumów pików I może być związana z występowaniem dwóch form wodoru atomowego, zaadsorbowanego na powierzchni elektrody, podobnie jak zasugerowano w rozdziale 4.2.2. Wielostanowa adsorpcja wodoru jest szczególnie charakterystyczna dla platyny [patrz np. Christmann i współpracownicy (1976), Nakamura i Kita (1976)]. Niewystępowanie maksimum I_D w przypadku matrycy MgO może być spowodowane różnicą w grubości cienkiej warstwy elektrolitu pokrywającej elektrodę. Grubość ta z pewnością zależała od rodzaju matrycy. Gdyby w przy-

w padku matrycy MgO warstwa ta była cieńsza niż dla LiAlO_2 , to ucieczka wodoru cząsteczkowego do fazy gazowej byłaby łatwiejsza. Dlatego też, w trakcie liniowej zmiany potencjału mniejsza ilość wodoru pozostałaby w warstwie elektrolitu do chwili, gdy potencjał osiąga wartości odpowiadające maksimum I_b . Przy odpowiednio cienkiej warstwie elektrolitu, maksimum I_b mogłoby nie być w ogóle obserwowane.

5. PODSUMOWANIE

Niniejsza praca omawia wyniki uzyskane przez autora w latach 1980-1986, w trakcie pracy w zespole Samodzielnej Pracowni Fizykochemii Soli Stopionych I.Ch.F. PAN (SPFSS). Praca dotyczy kinetyki reakcji elektrodowych przebiegających z udziałem wodoru na elektrodach gładkich w stopionych węglanach. Głównym jej zadaniem było znalezienie formalizmu umożliwiającego spójny opis teoretyczny dostępnych w literaturze (w tym także uzyskanych w SPFSS) wyników doświadczalnych, dotyczących kinetyki powyższych reakcji. Dotychczasowe interpretacje teoretyczne tych wyników, proponowane przez ich autorów, są w wielu miejscach wzajemnie sprzeczne. Ponadto nie wyjaśniają one niektórych faktów doświadczalnych.

W celu rozwiązania powyższego zadania, w pracy rozważono różne hipotezy dotyczące schematów kinetycznych związanych z wyżej wymienionymi reakcjami. Hipotezy te opracowano pod względem formalnym, rozwiązując odpowiednie równania kinetyczne, a uzyskane wyniki i wnioski teoretyczne zastosowano do interpretacji dostępnych wyników doświadczalnych. Opracowany formalizm kinetyczny nie wykracza poza warunki niestacjonarne, odpowiadające trzem metodom impulsowym stosowanym w badaniach procesów elektrodowych przebiegających z udziałem wodoru w stopionych węglanach: metody skoku potencjału, skoku prądu i woltometrii liniowej. Uzyskane rozwiązania nie były uprzednio dostępne w li-

teraturze. Wyniki pracy przedstawiono w rozdziałach 3 i 4 oraz w DODATKACH I, II, III, w kolejności zgodnej z czasową kolejnością ich uzyskiwania.

W pierwszym etapie pracy (rozdział 3, DODATEK I) opracowano formalizm dla dwóch schematów kinetycznych. Pierwszy z nich to schemat jednoetapowy, obejmujący reakcję $O_1 + O_2 + ne \rightleftharpoons R + A$, o dwóch produktach utleniania O_1 i O_2 , kontrolowaną dyfuzją reagentów O_1 , O_2 , R . Drugi to dwuetapowy schemat katalityczny $O + ne \rightleftharpoons R$, $R + Z \rightarrow O + P$, obejmujący quasi-równowagową reakcję przeniesienia ładunku i nieodwracalną reakcję homogeną pseudo-pierwszego rzędu. Przyjęto, że współczynniki dyfuzji wszystkich reagentów są różne, a dyfuzja do i od elektrody płaskiej ma charakter półnieskończony. Schematy powyższe wybrano z zaproponowanego w SPFSS zestawu schematów inspirowanych przez równania równowag chemicznych, występujących w układzie: gaz C-H-O, stopione węglany, elektroda. Rozwiązania uzyskane w pracy dla reakcji $O_1 + O_2 + ne \rightleftharpoons R + A$ pozostają w zgodności z wynikami doświadczalnymi Volgina i Lvova (1971a), (1971b) oraz Volgina i współpr. (1973), dotyczącymi reakcji utleniania wodoru w stopionych węglanach: $H_2 + CO_3^- \rightleftharpoons H_2O + CO_2 + 2e$. Wyniki te są reprezentatywne dla starszych literaturowych wyników doświadczalnych, dostępnych do połowy roku 1980. Rozwiązania uzyskane w pracy dla schematu katalitycznego stanowią próbę uwzględnienia wpływu reakcji $H_2O + CO \rightleftharpoons H_2 + CO_2$, traktowanej jako hipotetyczna, homogenna reakcja regeneracji

wodoru, zachodząca w elektrolizie, na kinetykę reakcji utleniania wodoru, traktowanej jako reakcja jednoetapowa. Badania doświadczalne tego efektu nie były dotąd prowadzone. Zaproponowano sposoby doświadczalnego-wyznaczania stałej szybkości ewentualnej, homogennej reakcji $H_2O + CO \rightleftharpoons H_2 + CO_2$. Schematy kinetyczne rozważane w rozdziale 3 nie pozwalają na interpretację najnowszych doświadczalnych wyników kinetycznych. Wyniki te wskazują na obecność reakcji i reagentów nie występujących w schematach inspirowanych przez równania równowag chemicznych.

W drugim etapie niniejszej pracy (rozdział 4, DODATKI II i III) zaproponowano formalizm oparty na innych założeniach. Umożliwia on, jak się zdaje, spójny opis większości dostępnych dotąd w literaturze wyników doświadczalnych, związanych z kinetyką reakcji elektrodowych, przebiegających z udziałem wodoru w stopionych węglanach.

W pierwszej kolejności zinterpretowano najnowsze wyniki doświadczalne, uzyskane w warunkach elektrody wodorowej w stopionych węglanach. Proponowany opis teoretyczny tych wyników opiera się na koncepcji mechanizmu sprzężonego, tj. na założeniu współmiernych wartości prądów wymiany dla etapów reakcji elektrody wodorowej w stopionych węglanach. Dzięki temu przezwyciężono trudność polegającą na braku zgodności różnych autorów (Anga i Sammellsa (1980) oraz Vogla i Smitha (1982)) co do etapu limitującego szybkość tej reakcji. Proponowana sekwencja etapów reakcji elektrody wodorowej jest analogiczna jak w mechanizmie Tafela-Volmera reakcji elektrody wodorowej w roztworach wodnych. Stanowi ona uogólnienie wcześ-

niejszych koncepcji proponowanych w SPFSS. Początkowo przedstawiono ją w postaci ogólnej, nie określając wszystkich występujących w niej reagentów. Opracowano formalizm metody skoku potencjału dla prostego mechanizmu sprzężonego $O + e \leftrightarrow R_{ad}$, $R_{ad} \leftrightarrow R$ reakcji sumarycznej $O + e \rightleftharpoons R$. Mechanizm ten obejmuje wolny etap przeniesienia ładunku i wolny etap adsorpcyjny, przy małych wartościach stopnia pokrycia elektrody θ zaadsorbowanym produktem pośrednim R_{ad} . Przyjęto warunki dyfuzji półnieskończonej reagentów O i R do i od elektrody płaskiej. Na podstawie uzyskanych rozwiązań otrzymano ogólne wnioski, dotyczące sposobu interpretacji wartości prądu uzyskiwanych na drodze ekstrapolacji do początkowej chwili czasu krzywych prąd-czas w metodzie skoku potencjału. Wartości te należy interpretować jako wartości prądu w stanie ustalonym, spełniającym formalny warunek $d\theta/dt = 0$, w którym stężenia reagentów przy powierzchni elektrody równe są stężeniom początkowym (równowagowym). W oparciu o powyższy wniosek wykazano, że przy pomocy proponowanego mechanizmu sprzężonego można wyjaśnić obserwowane różnice nachyleń między katodowymi i anodowymi częściami krzywych polaryzacji Allena-Hicklinga, uzyskanych metodą skoku potencjału przez Anga i Sammellsa (1980) (elektrody z Au, Ni, Co) oraz Lu i Selmana (1984a), (1984b) (elektroda z Cu). Różnice te pozostawały uprzednio nie wyjaśnione. Wykazano, że wyniki doświadczalne Vogla i Smitha (1982), uzyskane w warunkach wirowania nikłowej

elektrody drutowej mogą być także opisane przy pomocy formalizmu właściwego dla proponowanego mechanizmu sprzężonego. Aby umożliwić interpretację pozostałych wyników doświadczalnych zapostulowano, że w proponowanej ogólnej sekwencji etapów reakcji elektrody wodorowej bezpośrednim produktem utleniania atomowego wodoru, zaadsorbowanego na powierzchni elektrody w stopionych węglanach, jest jon HCO_3^- . Jon ten jest produktem reakcji chemicznego rozpuszczania wody w stopionych węglanach, której szybkość zaniedbano. Przy tych założeniach efekty polaryzacji dyfuzyjnej, obserwowane w starszych pracach doświadczalnych, dostępnych do połowy roku 1980, można wiązać z dyfuzją cząsteczek wodoru i jonów HCO_3^- a nie, jak przyjmowano uprzednio (w tym również i w pierwszym etapie niniejszej pracy), z dyfuzją cząsteczek H_2 , CO_2 i H_2O . Na przykładzie wyników doświadczalnych Vogla i współpr. (1980) wykazano wewnętrzną spójność takiej interpretacji i jej pewną przewagę nad dotychczasową. Podobnie można też interpretować wyniki doświadczalne Volgina i Lvova (1971a), (1971b) oraz Volgina i współpr. (1973).

W drugiej kolejności zinterpretowano doświadczalne wyniki kinetyczne uzyskane przy zasilaniu elektrod gazem nie zawierającym wodoru, stosując analogiczne założenia jak w przypadku warunków elektrody wodorowej. W celu interpretacji wyników uzyskanych przez White'a i Twardoch (1984a) metodą woltametrii cyklicznej, dla elektrody złotej zasilanej gazem $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$, opracowano formalizm kinetycz-

ny tej metody dla schematu $O + e \leftrightarrow R_{ad}$, $2R_{ad} \leftrightarrow R$.
Odpowiada on przyjętym założeniom. Założono warunki dyfuzji półnieskończonej reagentów O, R do i od elektrody płaskiej. Wykazano, że przewidywane przez ten formalizm kryteria diagnostyczne, takie jak zależność potencjału półpiku, wysokości pików i szerokości połówkowej pików dla pików katodowych od szybkości zmian potencjału, mogą pozostawać w dobrej zgodności z wybranymi wynikami doświadczalnymi White'a i Twardoch (1984a). Dla zgodności tej istotne jest przy tym założenie współmiernych wartości stałych szybkości reakcji $O + e \leftrightarrow R_{ad}$ oraz $2R_{ad} \leftrightarrow R$. Kryteria diagnostyczne, wynikające z dotychczasowej interpretacji, podanej przez White'a i Twardoch (1984a), która postuluje mało prawdopodobną dyfuzję rodnika wodorowego w stopionych węglanach, pozostają, jak się zdaje, w gorszej zgodności z wynikami doświadczalnymi. Część obserwacji doświadczalnych White'a i Twardoch (1984a) pozostaje niewyjaśniona przy założeniach przyjętych w rozdziale 4. Zaproponowano sposób częściowego pokonania tej trudności, poprzez dodatkowe założenie, dopuszczające możliwość wielostanowej adsorpcji wodoru na elektrodzie. Wyniki kinetycznych badań doświadczalnych uzyskane w SPFSS [Suski i współpr. (1982)] metodą woltametrii liniowej ze wstępną polaryzacją potencjostatyczną, dla elektrody platynowej zasilanej gazem $CO_2 + H_2O + N_2$, w warunkach zwilżania elektrody elektrolitem zawartym w matrycach porowatych, są najtrudniejsze do interpretacji. Przedstawiono jedynie ja-

kościową interpretację tych wyników. Są one zgodne z założeniami teoretycznymi przyjętymi w drugim etapie niniejszej pracy, w szczególności z założeniem dotyczącym roli jonu HCO_3^- .

Niezależnie od powyższych, głównych wyników pracy, związanych z kinetyką reakcji elektrodowych przebiegających z udziałem wodoru w stopionych węglanach, uzyskane rozwiązania teoretyczne mogą znaleźć zastosowanie w innych zagadnieniach kinetyki elektrochemicznej. Dążenie autora niniejszej pracy do zapewnienia maksymalnej uniwersalności uzyskanych rozwiązań znalazło wyraz w formie ich publikacji i prezentacji w DODATKACH I, II i III. I tak, wyniki uzyskane dla reakcji $\text{O}_1 + \text{O}_2 + ne \rightleftharpoons \text{R} + \text{A}$ stanowią rozszerzenie rozwiązań literaturowych dla reakcji $\text{O} + ne \rightleftharpoons \text{R}$ oraz reakcji $2\text{O} + ne \rightleftharpoons \text{R}$. Rozwiązania dla schematu katalitycznego $\text{O} + ne \rightleftharpoons \text{R}$, $\text{R} + \text{Z} \rightarrow \text{O} + \text{P}$ stanowią rozszerzenie rozwiązań uprzednio dostępnych w literaturze na przypadek różnych wartości współczynników dyfuzji reagentów O , R . Wnioski otrzymane z rozwiązań dla metody skoku potencjału w przypadku mechanizmu sprzężonego $\text{R} \leftrightarrow \text{R}_{\text{ad}}$, $\text{R}_{\text{ad}} \leftrightarrow \text{O} + e$ reakcji sumarycznej $\text{R} \leftrightarrow \text{O} + e$, mogą być wykorzystane przy analizie wielu podobnych mechanizmów. Rozwiązania uzyskane dla schematu $\text{O} + e \leftrightarrow \text{R}_{\text{ad}}$, $2\text{R}_{\text{ad}} \leftrightarrow \text{O}$ dostarczają informacji umożliwiających rozróżnienie między reakcją dimeryzacji produktu reakcji przeniesienia ładunku, zachodzącą w elektrolicie, a reakcją dimeryzacji zachodzącą na powierz-

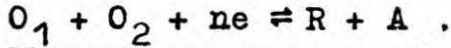
chni elektrody.

Ze względu na potrzeby niniejszej pracy, dokonano rozwinięcia możliwości numerycznej metody kollokacji ortogonalnej przy rozwiązywaniu równań kinetycznych dla warunków metody woltametrii liniowej. Rozwinięcie to polega na opracowaniu sposobu umożliwiającego niekiedy znaczną, sięgającą 75 % , redukcję czasu obliczeniowego. Ponadto opracowano i uruchomiono zestaw programów komputerowych, służących do rozwiązywania elektrochemicznych równań kinetycznych powyższą metodą. Poza ich wykorzystaniem w niniejszej pracy, programy te mogą być użyte w wielu innych zagadnieniach badanych w zespole SPFSS.

Wyniki uzyskane w ramach niniejszej pracy zostały w większości opublikowane, częściowo w Pol. J. Chem. [Suski i współpr. (1982), Bieniasz i Suski (1983)], częściowo w J. Electroanal. Chem. [Bieniasz (1984a), (1985a), (1985b), (1986a), (1986b)], a także częściowo przedstawione na konferencji o zasięgu międzynarodowym [Bieniasz (1984b)] .

DODATEK I : FORMALIZM KINETYCZNY DLA SCHEMATÓW KINETYCZ-
NYCH INSPIROWANYCH PRZEZ RÓWNANIA RÓWNOWAG
CHEMICZNYCH

I.1. Formalizm metody skoku potencjału, metody skoku prądu
oraz woltometrii liniowej dla reakcji



Wymieniony w rozdziale 3.1 jednoetapowy schemat reakcji można zapisać w postaci :



gdzie reagent A występuje w nadmiarze i jego stężenie pozostaje stałe, natomiast reagenty R, O_1 , O_2 podlegają dyfuzji w fazie elektrolitu. Gdy reagenty O_1 i O_2 są identyczne, to reakcja (I.1) przybiera formalnie postać :



gdzie $O \equiv O_1 \equiv O_2$. Proces (I.2) stanowi szczególny przypadek reakcji :



gdzie $q = 1$ i $m = 2$. W literaturze dostępne są pewne rozwiązania dla reakcji (I.3), przy założeniu kontroli dyfuzyjnej. Reinmuth (1960) przedstawił rozwiązania równań kinetycznych w warunkach chronopotencjometrycznych. Shuman (1969) uzyskał rozwiązania dla woltometrii cyklicznej. Podobne rozwiązania dla reakcji (I.1) nie były

uprzednio dostępne w literaturze.

Przy założeniach przyjętych w rozdziale 3.1, reakcji (I.1) odpowiada następujący układ równań różniczkowych cząstkowych :

$$\partial c_R(x,t)/\partial t = D_R \partial^2 c_R(x,t)/\partial x^2 \quad (\text{I.4})$$

$$\partial c_{O_1}(x,t)/\partial t = D_{O_1} \partial^2 c_{O_1}(x,t)/\partial x^2 \quad (\text{I.5})$$

$$\partial c_{O_2}(x,t)/\partial t = D_{O_2} \partial^2 c_{O_2}(x,t)/\partial x^2 \quad (\text{I.6})$$

z warunkami początkowymi :

$$c_R(x,0) = c_R^* , c_{O_1}(x,0) = c_{O_1}^* , c_{O_2}(x,0) = c_{O_2}^* \quad (\text{I.7})$$

i warunkami brzegowymi :

$$c_R(\infty,t) = c_R^* , c_{O_1}(\infty,t) = c_{O_1}^* , c_{O_2}(\infty,t) = c_{O_2}^* \quad (\text{I.8})$$

$$D_R \partial c_R(0,t)/\partial x + D_{O_1} \partial c_{O_1}(0,t)/\partial x = 0 \quad (\text{I.9})$$

$$D_R \partial c_R(0,t)/\partial x + D_{O_2} \partial c_{O_2}(0,t)/\partial x = 0 \quad (\text{I.10})$$

$$\frac{c_{O_1}(0,t) c_{O_2}(0,t)}{c_R(0,t) c_A} = \exp\left\{\left(\frac{nF}{RT}\right)[E(t) - E^0]\right\} \quad (\text{I.11})$$

W równaniach (I.7) i (I.8) przyjęto, że początkowym stanem elektrody jest stan równowagi, w którym stężenia wszystkich reagentów reakcji (I.1) są równe różnym od zera, równowagowym wartościom c_R^* , $c_{O_1}^*$, $c_{O_2}^*$. Pod tym względem przedstawione równania różnią się od równań rozważanych w cytowanych wyżej pracach [Reinmuth (1960),

Shuman(1969)], gdzie przyjmowano typowe dla metod elektroanalitycznych założenie, że początkowe stężenie jednego z reagentów O lub R jest równe zero.

Gęstość prądu $i(t)$ wyraża się wzorem :

$$i(t) = n F D_R \partial c_R(0,t) / \partial x \quad (I.12)$$

Uzyskana zależność gęstości prądu od czasu w metodzie skoku potencjału ma postać :

$$i(t) = -[n F c_R^* D_R^{1/2} / 2(\pi t)^{1/2}] \cdot \{ \delta_1 + \delta_2 + \delta_1 \delta_2 S - [(\delta_1 \delta_2 S)^2 + 2(\delta_1 + \delta_2 + 2)\delta_1 \delta_2 S + (\delta_1 - \delta_2)^2]^{1/2} \} \quad (I.13)$$

gdzie

$$S = \exp[(n F / R T) \eta] \quad (I.14)$$

$$\delta_1 = D_{O_1}^{1/2} c_{O_1}^* / D_R^{1/2} c_R^* \quad (I.15)$$

$$\delta_2 = D_{O_2}^{1/2} c_{O_2}^* / D_R^{1/2} c_R^* \quad (I.16)$$

Dla dużych nad napięć anodowych ($\eta \rightarrow +\infty$) wzór ten przyjmuje postać równania Cotrella dla granicznej gęstości prądu $i_1(t)$:

$$i_1(t) = n F c_R^* D_R^{1/2} / (\pi t)^{1/2} \quad (I.17)$$

Uzyskana zależność nad napięcia od czasu w metodzie skoku prądu ma postać :

$$\eta(t) = (RT / nF) \ln \left\{ \frac{2i}{nF \pi^{1/2}} \frac{c_R^*}{c_{O_1}^* c_{O_2}^*} \left(\frac{D_R}{D_{O_1} D_{O_2}} \right)^{1/2} \cdot [nF c_{O_1}^* (\pi D_{O_1})^{1/2} / 2i + t^{1/2}] [nF c_{O_2}^* (\pi D_{O_2})^{1/2} / 2i + t^{1/2}] \right\}$$

$$\cdot [nF c_R^* (\pi D_R)^{1/2} / 2i - t^{1/2}]^{-1} \quad (I.18)$$

Czas przejścia t_{tr} , zdefiniowany poprzez warunek $\eta \rightarrow +\infty$, wyraża się wzorem Sanda :

$$t_{tr}^{1/2} = n F c_R^* (D_R \pi)^{1/2} / 2i \quad (I.19)$$

Prąd w metodzie skoku potencjału spełnia zależność $i(t) = i_1(t)/2$, a potencjał w metodzie skoku prądu zależność $E_{1/2} = E(t_{tr}/4)$, dla potencjału półfali $E_{1/2}$ określonego wzorem:

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{D_R c_R^* (1+2\delta_1)(1+2\delta_2)}{2(D_{O_1} D_{O_2})^{1/2} c_A} \right] \quad (I.20)$$

W przypadku woltametrii liniowej funkcję prądową $\chi(at)$ zdefiniowano wzorem :

$$i(t) = n F (\pi a)^{1/2} c_R^* D_R^{1/2} \chi(at) \quad (I.21)$$

gdzie

$$a = n F V / RT \quad (I.22)$$

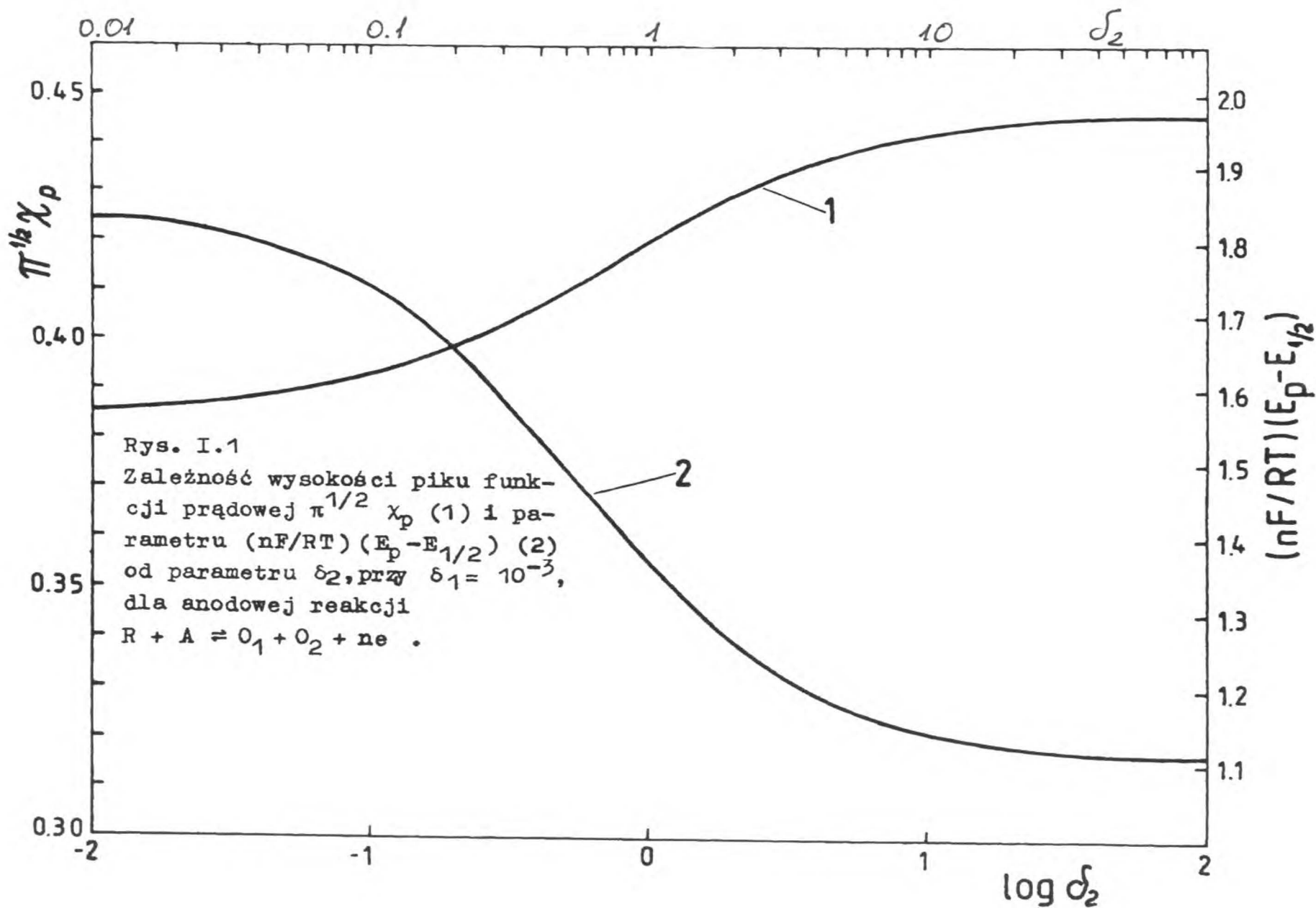
Jest ona rozwiązaniem równania całkowego :

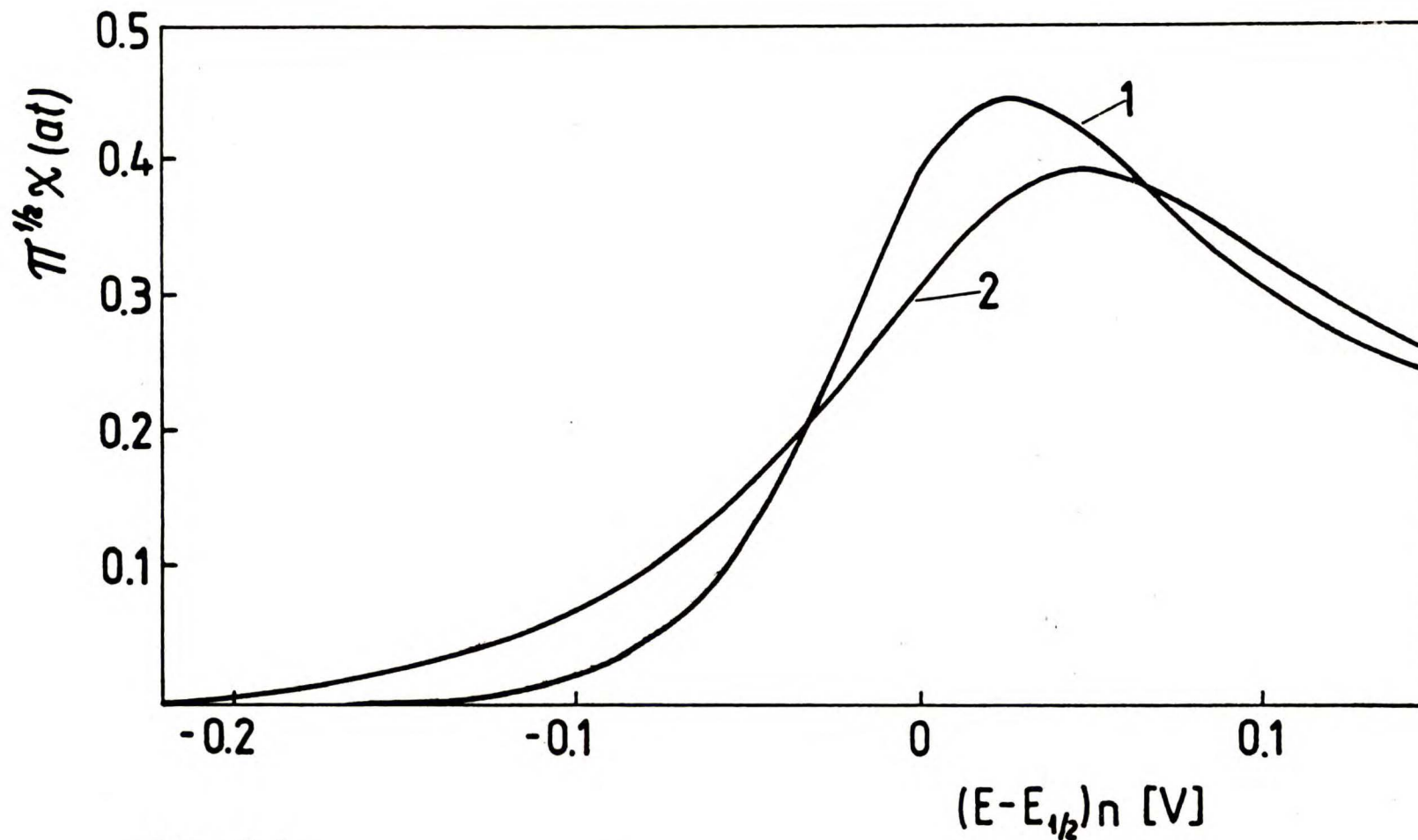
$$\int_0^{at} \frac{\chi(z) dz}{(at-z)^{1/2}} = -\frac{1}{2} \left\{ \delta_1 + \delta_2 + \delta_1 \delta_2 S - [(\delta_1 \delta_2 S)^2 + 2(\delta_1 + \delta_2 + 2)\delta_1 \delta_2 S + (\delta_1 - \delta_2)^2]^{1/2} \right\} \quad (I.23)$$

w którym

$$S = \exp(at) \quad (I.24)$$

Do rozwiązania równania (I.23) wykorzystana została numeryczna metoda zaproponowana przez Nicholsona i Shaina (1964). Funkcja prądowa $\chi(at)$ została wyznaczona dla różnych kombinacji wartości δ_1 i δ_2 z przedziałów $10^{-3} \leq \delta_1 \leq 10^{-1}$ oraz $10^{-5} \leq \delta_2 \leq 10^2$. Wszystkie wyznaczone funkcje prądowe posiadają maksimum, podobnie jak odpowiednie funkcje dla reakcji (2.1). Przy ustalonej wartości δ_2 , wartości funkcji $\chi(at)$, traktowanej jako funkcja parametru $n(E - E_{1/2})$, nie zależą od wartości δ_1 przy założeniu, że $\delta_1 \lesssim 10^{-2}$. Widoczna jest jednak wówczas zależność od wartości δ_2 . Rysunek I.1 przedstawia zależność maksimum pików $\pi^{1/2} \chi_p$ funkcji $\pi^{1/2} \chi(at)$ oraz wielkości $(nF/RT)(E_p - E_{1/2})$, gdzie E_p oznacza potencjał pikowy, od wartości parametru δ_2 , przy $\delta_1 = 10^{-3}$. W przypadku gdy $\delta_2 \lesssim 10^{-2}$, wartości funkcji $\chi(at)$, traktowanej jako funkcja parametru $n(E - E_{1/2})$, praktycznie nie zależą od wartości δ_2 . Wysokość pików $\pi^{1/2} \chi_p$ (krzywa 1 na rys. I.1) wynosi 0.385. Jest to wartość uzyskana przez Shumana (1969) dla anodowej części krzywej funkcja prądowa - potencjał, w przypadku reakcji (I.2). Wartość parametru $(nF/RT)(E_p - E_{1/2})$ wynosi wówczas 1.859. Na rysunku I.2 krzywa $\pi^{1/2} \chi(at)$ dla $\delta_1 = \delta_2 = 10^{-3}$, w funkcji parametru $n(E - E_{1/2})$ (krzywa 2), została porównana z krzywą odpowiadającą reakcji (2.1) (krzywa 1). Jak widać na rys. I.1, ze wzrostem wartości δ_2 wartości parametrów $\pi^{1/2} \chi_p$ i $(nF/RT)(E_p - E_{1/2})$ zmieniają się i dla $\delta_2 \gtrsim 50$ osiągają odpowiednie wartości dla reakcji (2.1), tzn. $\pi^{1/2} \chi_p = 0.446$, $(nF/RT) \cdot$



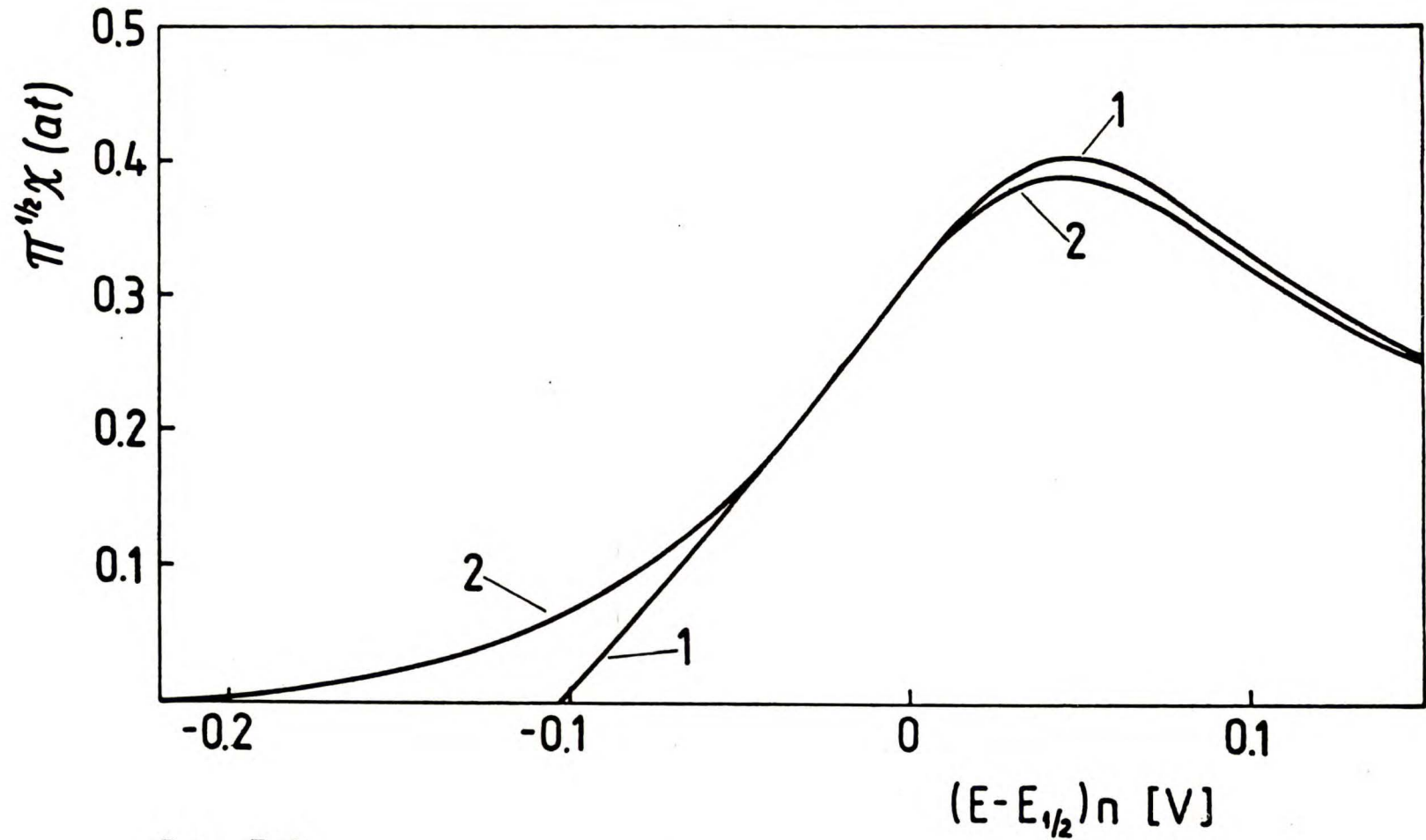


Rys. I.2

Krzywe funkcji prądowej $\pi^{1/2}\chi(at)$ w $T = 298\text{K}$ dla anodowych reakcji :
 $R \rightleftharpoons O + ne$ (1) oraz $R + A \rightleftharpoons 2O + ne$ (2) .

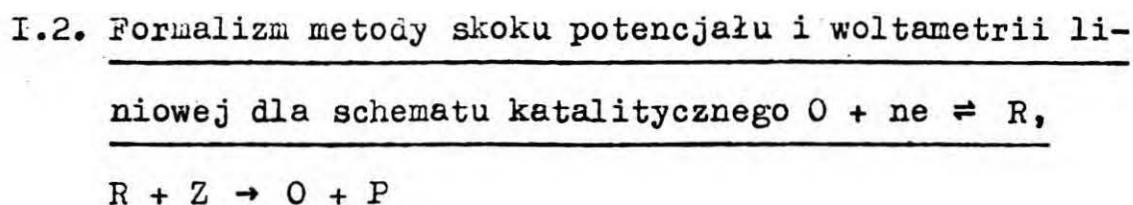
• $(E_p - E_{1/2}) = 1.109$. Wartości funkcji $\chi(at)$, traktowanej jako funkcja parametru $n(E-E_{1/2})$, stają się wówczas identyczne z wartościami funkcji $\chi(at)$ dla reakcji (2.1). Jak wynika z powyższych rozwiązań, w przypadku reakcji (I.1) potencjał piku zależy od początkowych stężeń reagentów. Dla $\delta_1 \lesssim 10^{-2}$ zależność tą można otrzymać na podstawie równania (I.20) oraz krzywej przedstawionej na rys. I.1 . Gdy $\delta_2 \lesssim 10^{-2}$ lub $\delta_2 \gtrsim 50$, potencjał piku zależy logarytmicznie od początkowego stężenia odpowiednio: reagentu R lub nadmiarowego reagentu O_2 .

Dla $\delta_1 \gtrsim 10^{-2}$ funkcja prądowa, traktowana jako funkcja parametru $n(E-E_{1/2})$, zależy zarówno od δ_1 jak i od δ_2 . Maksimum funkcji prądowej rośnie wraz ze wzrostem δ_1 . Zmienia się również kształt zależności funkcji prądowej od potencjału, w zakresie potencjałów od potencjału początkowego do potencjału piku. Ogólnie biorąc, przy wyższych wartościach δ_1 zależność ta jest bardziej "stroma" . Ilustruje to rysunek I.3 .

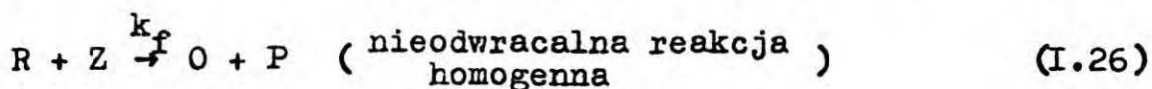
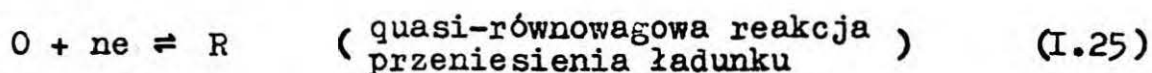


Rys. I.3

Krzywe funkcji prądowej $\pi^{1/2}\chi(at)$ w $T = 298K$ dla anodowej reakcji :
 $R + A \rightleftharpoons O_1 + O_2 + ne$ przy $\delta_1 = \delta_2 = 0.1$ (1) oraz $\delta_1 = \delta_2 = 0.01$ (2) .



Wymieniony w rozdziale 3.1 schemat reakcji (3.1) i (3.4), przy przyjętych założeniach jest formalnie równoważny katalitycznemu schematowi reakcji:



w którym reagenty Z (CO) i P (CO₂) pozostają w nadmiarze, a reagenty O (H₂) i R (H₂O) podlegają dyfuzji w elektrolicie. Reakcja (I.26) jest reakcją pseudo-pierwszego rzędu. Dla ułatwienia porównań z dostępnymi rozwiązaniami literaturowymi, w schemacie (I.25) - (I.26) przyjęto, że chemicznej regeneracji podlega produkt reakcji utleniania (I.25). Natomiast w schemacie (3.1), (3.4) regeneracji podlega substrat reakcji utleniania (3.1). Poniższe rozwiązania mogą więc zostać zastosowane do schematu (3.1), (3.4) po odpowiedniej zmianie znaku potencjału.

Rozwiązania teoretyczne dla metody skoku potencjału i woltametrii liniowej w przypadku schematu (I.25) - (I.26) przedstawili przed kilku laty: Delahay i Stiehl (1952), Miller (1952), Pospisil (1953), Saveant i Vianello (1960), Nicholson i Shain (1964), Kao i współpr. (1964), Rampazzo

(1966), (1967), Savéant i Vianello (1965). Rozważano zarówno przypadek odwracalnej, jak i nieodwracalnej reakcji (I.26), jednakże przedstawione zależności prąd-czas zostały uzyskane przy założeniu $D_0 = D_R$. Przy założeniach z rozdziału 3.1 rozwiązania te wymagały więc rozszerzenia na przypadek $D_0 \neq D_R$. Dopiero niedawno, już po uzyskaniu rozwiązań dla $D_0 \neq D_R$ przez autora niniejszej pracy, Lovrić i Ružić (1983) opublikowali wzory dla metody skoku potencjału, obejmujące przypadek $D_0 \neq D_R$. Do opisu stanu ustalonego przy $D_0 \neq D_R$ wykorzystać też można wzory, które dla schematu CE wyprowadził Koutecký (1954).

Schematowi (I.25) - (I.26) przy przyjętych założeniach odpowiada układ równań różniczkowych cząstkowych:

$$\frac{\partial c_0(x,t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 c_0(x,t)}{\partial x^2} + k c_R(x,t) \quad (I.27)$$

$$\frac{\partial c_R(x,t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R(x,t)}{\partial x^2} - k c_R(x,t) \quad (I.28)$$

gdzie

$$k = k_f c_Z \quad (I.29)$$

Warunki początkowe są następujące:

$$c_0(x,0) = c_0^0, \quad c_R(x,0) = c_R^0 \approx 0 \quad (I.30)$$

a warunki brzegowe następujące:

$$c_0(\infty,t) = c_0^0, \quad c_R(\infty,t) = c_R^0 \approx 0 \quad (I.31)$$

$$D_0 \frac{\partial c_0(0,t)}{\partial x} + D_R \frac{\partial c_R(0,t)}{\partial x} = 0 \quad (I.32)$$

$$c_0(0,t) / c_R(0,t) = \exp\{(nF/RT)[E(t) - E^0]\} \quad (I.33)$$

Gęstość prądu wyraża się wzorem (I.12) .

Uzyskane zależności gęstości prądu od czasu w metodzie skoku potencjału wyrażają się wzorami:

$$\frac{i(\tau)}{i_S} = \delta^{1/2} \frac{f[(\Delta_2 \tau)^{1/2}] - f[(\Delta_1 \tau)^{1/2}]}{[(1-\delta)(1-\sigma^2 \delta)]^{1/2} \exp(\Delta_1 \tau)} \frac{(1+\sigma)^2}{(1-\sigma^2 \delta)} + (\pi \delta \tau)^{-1/2} \frac{[1-\sigma \delta^{1/2} \exp(-\tau)](1+\sigma \delta)}{(1-\sigma^2 \delta)} + \operatorname{erf}(\tau^{1/2}) \quad (\text{I.34})$$

gdym $(1-\delta)(1-\sigma^2 \delta) > 0$ oraz

$$\frac{i(\tau)}{i_S} = \delta^{1/2} \frac{\operatorname{erfc}[(-\Delta_2 \tau)^{1/2}] - \operatorname{erfc}[(-\Delta_1 \tau)^{1/2}]}{[(\delta-1)(1-\sigma^2 \delta)]^{1/2} \exp(\Delta_1 \tau)} \frac{(1+\sigma)^2}{(1-\sigma^2 \delta)} + (\pi \delta \tau)^{-1/2} \frac{[1-\sigma \delta^{1/2} \exp(-\tau)](1+\sigma \delta)}{(1-\sigma^2 \delta)} + \operatorname{erf}(\tau^{1/2}) \quad (\text{I.35})$$

gdym $(1-\delta)(1-\sigma^2 \delta) < 0$. We wzorach (I.34) - (I.35) :

$$\tau = kt \quad (\text{I.36})$$

$$\delta = D_0 / D_R \quad (\text{I.37})$$

$$\sigma = \exp[(nF/RT)(E-E^0)] \quad (\text{I.38})$$

$$\Delta_1 = (1+\sigma \delta)^2 / (1-\delta)(1-\sigma^2 \delta) \quad (\text{I.39})$$

$$\Delta_2 = \delta(1+\sigma)^2 / (1-\delta)(1-\sigma^2 \delta) \quad (\text{I.40})$$

$$f(y) = 2\pi^{-1/2} \int_0^y \exp(z^2) dz \quad (\text{całka Dawsona}) \quad (\text{I.41})$$

$$i_S = - n F D_0^{1/2} c_0^0 (k \delta)^{1/2} (1 + \sigma \delta)^{-1} \quad \begin{array}{l} \text{gęstość prądu} \\ \text{(w stanie} \\ \text{ustalonym)} \end{array} \quad (\text{I.42})$$

Ze wzorów (I.34) i (I.35) wynika, że dla $\delta \rightarrow 1$:

$$i(\tau) / i_S = (\pi \tau)^{-1/2} \exp(-\tau) + \operatorname{erf}(\tau^{1/2}) \quad (\text{I.43})$$

Gęstość prądu granicznego w metodzie skoku potencjału wyraża się wzorem :

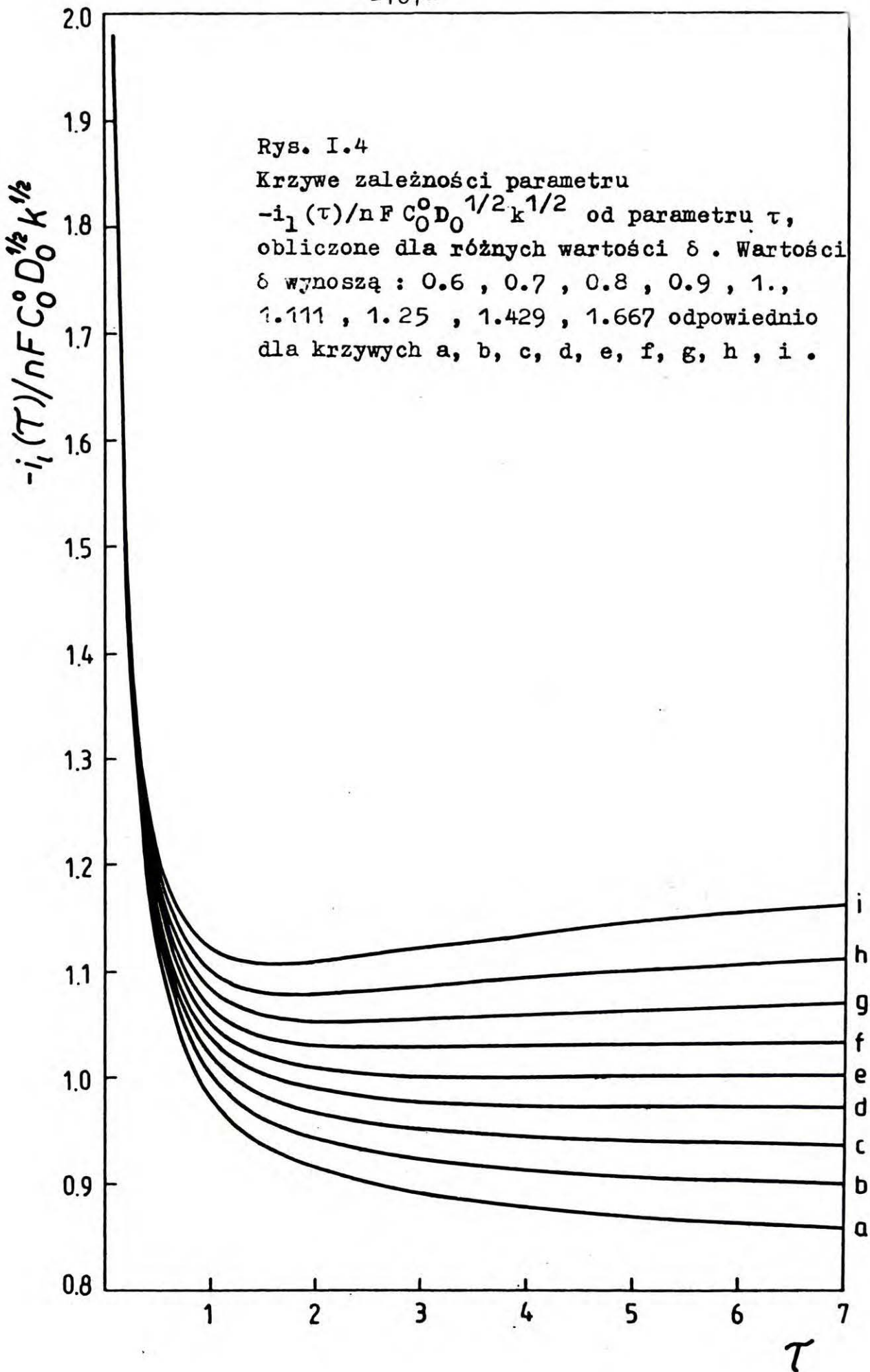
$$\begin{aligned} \frac{i_1(\tau)}{i_{S1}} &= \left(\frac{\delta}{1-\delta} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\tau}{1-\delta}\right) \left\{ f\left[\left(\frac{\delta\tau}{1-\delta}\right)^{1/2}\right] - f\left[\left(\frac{\tau}{1-\delta}\right)^{1/2}\right] \right\} \\ &+ (\pi \delta \tau)^{-1/2} + \operatorname{erf}(\tau^{1/2}) \end{aligned} \quad (\text{I.44})$$

gdz $\delta < 1$ ($D_R > D_0$) oraz wzorem :

$$\begin{aligned} \frac{i_1(\tau)}{i_{S1}} &= \left(\frac{\delta}{\delta-1} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\tau}{\delta-1}\right) \left\{ \operatorname{erfc}\left[\left(\frac{\delta\tau}{\delta-1}\right)^{1/2}\right] - \operatorname{erfc}\left[\left(\frac{\tau}{\delta-1}\right)^{1/2}\right] \right\} \\ &+ (\pi \delta \tau)^{-\frac{1}{2}} + \operatorname{erf}\left(\tau^{\frac{1}{2}}\right) \end{aligned} \quad (\text{I.45})$$

gdz $\delta > 1$ ($D_R < D_0$). Równanie (I.43) dla $\delta = 1$ nie ulega zmianie gdy $\sigma \rightarrow 0$, jedynie gęstości prądu po lewej stronie tego równania należy zastąpić przez graniczne gęstości prądu.

Zależności teoretyczne (I.43) - (I.45) zostały wyznaczone numerycznie. Do obliczeń wartości funkcji $\exp(y^2)\operatorname{erfc}(y)$, $\operatorname{erf}(y)$ i $f(y)$ zastosowano odpowiednio: algorytm z pracy Oldham (1982) i podprogramy ERF oraz DAWSON z biblioteki CERNLIBRARY. Rysunek I.4 przedstawia wyniki obliczeń dla kilku wybranych wartości δ . Na osi rzędnych



odłożono wartości wyrażenia $-i_1(\tau)/nFD_0^{1/2}C_0^0k^{1/2}$.

Widać, że po odpowiednio długim czasie gęstość prądu osiąga stałą wartość (I.42) dla stanu ustalonego.

W przypadku woltametrii liniowej funkcję prądową zdefiniowano wzorem :

$$i(t) = -nF(\pi a)^{1/2}c_0^0D_0^{1/2}\chi(at) \quad (I.46)$$

gdzie

$$a = nFV/RT \quad (I.47)$$

Spełnia ona równanie całkowe :

$$\int_0^\xi \chi(z) \left\{ \frac{1}{(\xi-z)^{1/2}} - \frac{\operatorname{erfc}\left[\left(\frac{\lambda\delta(\xi-z)}{1-\delta}\right)^{1/2}\right] - \operatorname{erfc}\left[\left(\frac{\lambda(\xi-z)}{1-\delta}\right)^{1/2}\right]}{\left(\frac{1-\delta}{\lambda\pi\delta}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{\lambda\delta(\xi-z)}{1-\delta}\right]} \right\} dz$$

$$= 1 - \sigma\delta^{1/2} \exp(-\xi) \int_0^\xi \frac{\chi(z)}{(\xi-z)^{1/2}} \exp[-\lambda(\xi-z)] dz \quad (I.48)$$

dla $\delta < 1$ ($D_R > D_0$),

$$\int_0^\xi \chi(z) \left\{ \frac{1}{(\xi-z)^{1/2}} - \frac{F\left[\left(\frac{\lambda\delta(\xi-z)}{\delta-1}\right)^{1/2}\right] - F\left[\left(\frac{\lambda(\xi-z)}{\delta-1}\right)^{1/2}\right]}{\left(\frac{\delta-1}{\lambda\pi\delta}\right)^{1/2} \exp\left[\frac{\lambda\delta(\xi-z)}{\delta-1}\right]} \right\} dz$$

$$= 1 - \sigma\delta^{1/2} \exp(-\xi) \int_0^\xi \frac{\chi(z)}{(\xi-z)^{1/2}} \exp[-\lambda(\xi-z)] dz \quad (I.49)$$

dla $\delta > 1$ ($D_R < D_0$), oraz

$$\int_0^{\xi} \chi(z) (\xi-z)^{-1/2} \exp[-\lambda(\xi-z)] dz$$

$$= 1-\sigma \exp(-\xi) \int_0^{\xi} \chi(z) (\xi-z)^{-1/2} \exp[-\lambda(\xi-z)] dz \quad (I.50)$$

dla $\delta = 1$. W równaniach (I.48) - (I.50):

$$\xi = at \quad (I.51)$$

$$\lambda = k/a \quad (I.52)$$

a parametr σ wyraża się wzorem (I.38), w którym w miejsce parametru E należy podstawić E_i .

Do wyznaczenia wartości funkcji $\chi(at)$ z równań (I.48)-(I.50) zastosowano metodę numeryczną, którą zaproponowali Nicholson i Shain (1964). Rysunek I.5 przedstawia kilka obliczonych funkcji prądowych, dla $\ln \sigma = 10.0$ i wybranych wartości λ , δ . Potencjał półfali wyraża się wzorem:

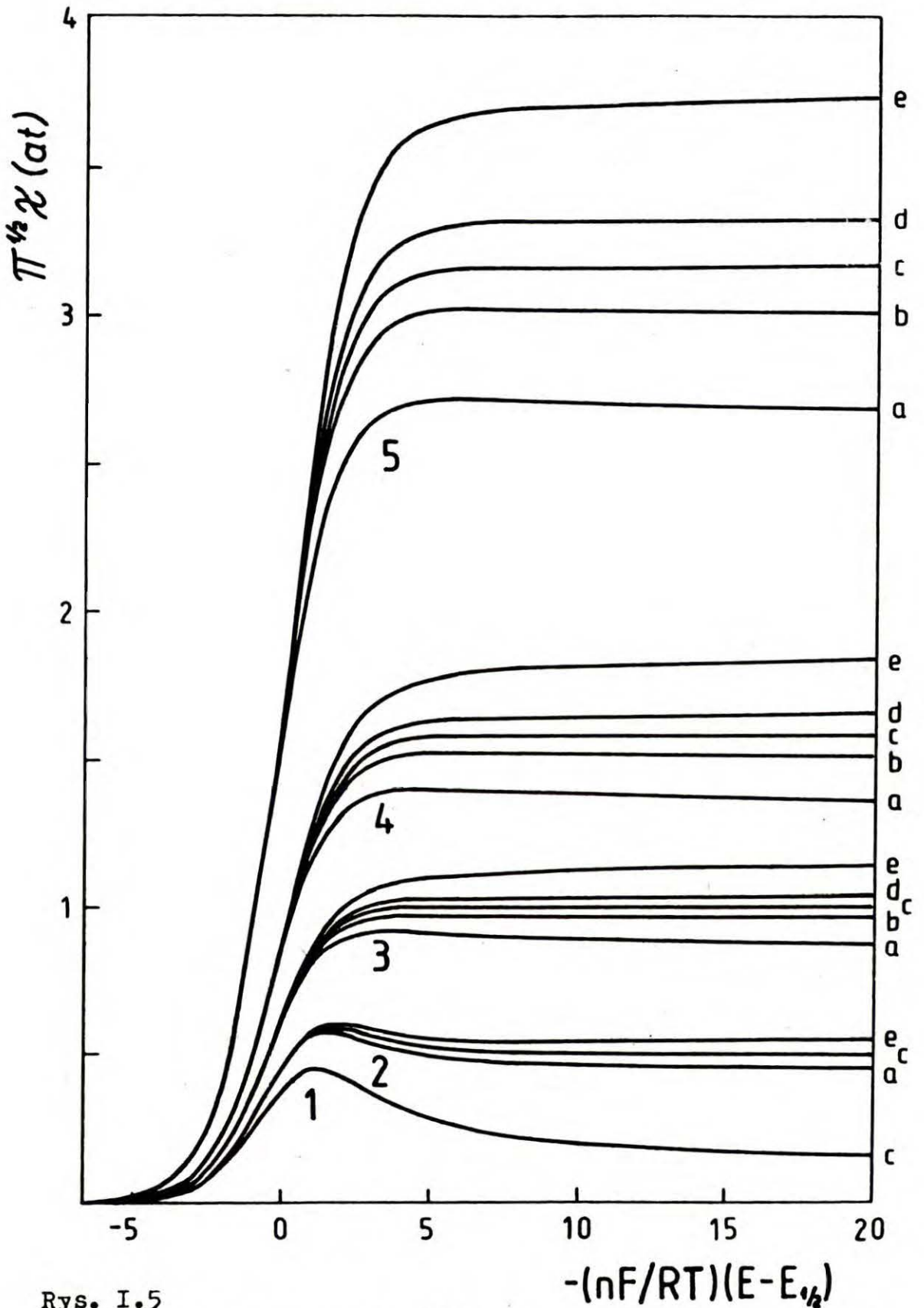
$$E_{1/2} = E^0 - (RT / nF) \ln(\delta^{1/2}) \quad (I.53)$$

Dla silnie ujemnych wartości potencjału :

$$\pi^{1/2} \chi(at) \approx (\lambda \delta)^{1/2} \quad (I.54)$$

Dla dużych wartości λ krzywe funkcji prądowej można opisać równaniem (I.42), wraz z równaniem (I.38), w którym w miejsce E należy podstawić zależność potencjału od czasu.

Stosując metodę Reinmutha (1961), (1962), funkcję prądową można także wyrazić w postaci szeregu, zbieżnego dla $E - E_{1/2} > 0$:



Rys. I.5

Krzywe funkcji prądowej $\pi^{1/2}\chi(at)$, obliczone dla różnych wartości parametrów δ i λ . Wartości λ wynoszą : 0.01, 0.25, 1.0, 2.51, 10.0, odpowiednio dla liczb 1, 2, 3, 4, 5. Wartości δ wynoszą : 0.7, 0.9, 1.0, 1.111, 1.428, odpowiednio dla krzywych a, b, c, d, e.

$$\chi(\xi) = \sum_{j=1}^{\infty} p_j \exp[-j(nF / RT)(E - E_{1/2})] \quad (\text{I.55})$$

gdzie

$$p_1 = [(\lambda + 1) \pi^{-1}]^{1/2} \quad (\text{I.56})$$

$$p_j = (-1)^{j+1} [(\lambda + j) \pi^{-1}]^{1/2} \prod_{m=1}^{j-1} q_m, \quad j=2,3,\dots \quad (\text{I.57})$$

Gdy wyrażenie $\lambda\delta(1-\delta)^{-1}$ nie przyjmuje wartości naturalnej, współczynniki q_m określone są wzorem:

$$q_m = \frac{(1-\delta)(\lambda+m)^{1/2} m^{1/2} - \lambda\delta^{1/2}}{(1-\delta)m - \lambda\delta} \quad (\text{I.58})$$

Gdy $\delta < 1$, wyrażenie $\lambda\delta(1-\delta)^{-1}$ może przyjmować wartości naturalne. W tym przypadku, dla $m = \lambda\delta(1-\delta)^{-1}$:

$$q_m = (\lambda+m)^{1/2} (1+\delta)(2m^{1/2})^{-1} \quad (\text{I.59})$$

Wartości parametru kinetycznego k_f reakcji (I.26) oraz stosunku δ współczynników dyfuzji reagentów reakcji (I.25) mogą być wyznaczone na podstawie doświadczalnych krzywych prąd-czas w metodzie skoku potencjału, lub krzywych prąd-potencjał w woltametrii liniowej, na dwa sposoby. Pierwszy z nich wykorzystuje słabą zależność początkowych części krzywych przedstawionych na rys. I.4 i I.5 od parametru δ . Ta część krzywych może więc być wykorzystana do wyznaczenia wartości parametru k_f . W woltametrii liniowej szczególnie przydatny może być w tym

przypadku algorytm rozwinięcia funkcji prądowej w szereg (I.55). W następnej kolejności można wyznaczyć wartość parametru δ , dokonując pomiaru prądu granicznego w stanie ustalonym. Prąd ten zależy bowiem zarówno od k_f jak i od δ . Drugi sposób wymaga przeprowadzenia dodatkowych pomiarów w nieobecności reagentu Z, przy tym samym stężeniu c_0^0 . W metodzie skoku potencjału, wartości prądu krzywych prąd-czas, uzyskanych w obecności Z, należy podzielić przez wartości prądu analogicznych krzywych uzyskanych w nieobecności Z. W woltametrii liniowej, krzywe prąd-potencjał, uzyskane w obecności Z, należy podzielić przez wartość maksimum pików prądowych, uzyskanego w nieobecności Z. Uzyskane w ten sposób krzywe doświadczalne zależą tylko od parametrów k , δ , oraz czasu (w metodzie skoku potencjału) lub potencjału (w woltametrii liniowej). Parametry k i δ można więc wyznaczyć metodą najmniejszych kwadratów, dopasowując odpowiednie krzywe teoretyczne do tak uzyskanych krzywych doświadczalnych. Zagadnienie wyznaczania parametrów k_f i δ zostało szerzej omówione w publikacjach [Bieniasz (1984a), (1985a)].

DODATEK II : FORMALIZM KINETYCZNY METODY SKOKU POTENCJAŁU
 DLA REAKCJI SUMARYCZNEJ $R \leftrightarrow O + e$ O MECHA-
 NIZMIE SPRZĘŻONYM $R \leftrightarrow R_{ad} \leftrightarrow O + e$

Założeniom wymienionym w rozdziale 4.1.1 dla schematu (4.8) - (4.9) odpowiada następujący układ równań kinetycznych:

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

$$\frac{\partial c_O(x, t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 c_O(x, t)}{\partial x^2} \quad (II.2)$$

$$\frac{d \theta(t)}{dt} = [i_{ad}(t) - i(t)] Q^{-1} \quad (II.3)$$

odpowiednio dla reagentów R, O, i R_{ad} . Warunki początkowe są następujące:

$$c_R(x, 0) = c_R^*, c_O(x, 0) = c_O^*; \theta(0) = \theta^* \quad (II.4)$$

a warunki brzegowe dla równań (II.1) i (II.2) następujące:

$$c_R(\infty, t) = c_R^*, c_O(\infty, t) = c_O^* \quad (II.5)$$

$$F D_O \frac{\partial c_O(0, t)}{\partial x} = -i(t) \quad (II.6)$$

$$F D_R \frac{\partial c_R(0, t)}{\partial x} = i_{ad}(t) \quad (II.7)$$

W powyższych wzorach $\theta(t)$ i θ^* oznaczają stopień pokrycia elektrody reagentem R_{ad} i jego wartość równowagową, Q oznacza ładunek elektryczny odpowiadający pełnej monowarstwie R_{ad} , $i(t)$ oznacza gęstość prądu, równoważną

szybkości reakcji (4.9), a $i_{ad}(t)$ oznacza szybkość reakcji (4.8) w jednostkach gęstości prądu.

W przypadku bardzo małych wartości θ stosuje się zwykle następujące równania na szybkości reakcji [patrz np. Gileadi i Conway (1964)]:

$$i(t) = i^* \{ [\theta(t) / \theta^*] \exp [\beta F \eta / RT] - [c_O(0, t) / c_O^*] \exp [-(1-\beta) F \eta / RT] \} \quad (II.8)$$

$$i_{ad}(t) = i_{ad}^* [c_R(0, t) / c_R^* - \theta(t) / \theta^*] \quad (II.9)$$

gdzie i^* i i_{ad}^* oznaczają gęstości prądów wymiany, odpowiednio reakcji (4.9) i (4.8), a β oznacza anodowy współczynnik symetrii etapu (4.9) ($0 < \beta < 1$).

Do rozwiązania układu równań (II.1) - (II.9) zastosowano metodę transformacji Laplace'a [patrz np. Galus (1971)]. Uzyskana transformata gęstości prądu ma postać:

$$\mathcal{L}\{i(t)\} = i(0) s^{-1/2} N(s^{1/2}) / D(s^{1/2}) \quad (II.10)$$

gdzie s oznacza zmienną Laplace'a, a

$$i(0) = i^* \{ \exp [\beta F \eta / RT] - \exp [-(1-\beta) F \eta / RT] \} \quad (II.11)$$

oznacza początkową wartość gęstości prądu (w momencie przyłożenia skoku potencjału). Wielomiany $N(z)$ i $D(z)$ wyrażają się wzorami:

$$N(z) = z^2 + i_{ad}^* (F c_R^* D_R^{1/2})^{-1} z + i_{ad}^* (Q \theta^*)^{-1} \quad (II.12)$$

$$\begin{aligned}
 D(z) = & z^3 \\
 & + \{i_{ad}^* (F c_R^* D_R^{1/2})^{-1} + i^* (F c_O^* D_O^{1/2})^{-1} \exp[-(1-\beta)F \eta / RT]\} z^2 \\
 & + \{[i_{ad}^* + i^* \exp(\beta F \eta / RT)] / Q \theta^*\} \\
 & + i_{ad}^* i^* \exp[-(1-\beta) F \eta / RT] (F^2 c_R^* c_O^* D_R^{1/2} D_O^{1/2})^{-1} z \\
 & + i_{ad}^* i^* \{ \exp(\beta F \eta / RT) (F c_R^* D_R^{1/2} Q \theta^*)^{-1} \\
 & + \exp[-(1-\beta) F \eta / RT] (F c_O^* D_O^{1/2} Q \theta^*)^{-1} \} \quad (II.13)
 \end{aligned}$$

Po rozłożeniu na ułamki proste i zretransformowaniu, z równań (II.10) - (II.13) uzyskuje się :

$$i(t) = i(0) \sum_{j=1}^3 [N(z_j) / D(z_j)] \exp(z_j^2 t) \operatorname{erfc}(-z_j t^{1/2}) \quad (II.14)$$

gdzie z_j oznacza pierwiastki (zespolone) wielomianu $D(z)$. Dla fizycznie uzasadnionych wartości wszystkich parametrów, wszystkie trzy pierwiastki z_j są różne między sobą i różne od pierwiastków wielomianu $N(z)$.

Dla ułatwienia dalszej dyskusji warto najpierw rozważyć dwa przypadki graniczne. Pierwszy z nich to przypadek stałych w czasie stężeń przy powierzchni elektrody, który odpowiada dużym wartościom c_O^* , c_R^* lub D_O , D_R . Z równań (II.10) - (II.13) wynika wówczas po zretransformowaniu:

$$\begin{aligned}
 i(t) = & [i(0) - i_S] \exp\{-[i_{ad}^* + i^* \exp(\beta F \eta / RT)] (Q \theta^*)^{-1} t\} \\
 & + i_S \quad (II.15)
 \end{aligned}$$

gdzie

$$i_S = i(0) [1 + (i^*/i_{ad}^*) \exp(\beta F \eta / RT)]^{-1} \quad (II.16)$$

oznacza wartość gęstości prądu w stanie ustalonym, określonym poprzez warunek $d\theta/dt = 0$, odpowiadającą stężeniom $c_O(0, t) = c_O^*$, $c_R(0, t) = c_R^*$. Równanie (II.15) przewiduje, że im niższa jest wartość θ^* , tym szybciej gęstość prądu osiąga wartość i_S po przyłożeniu skoku potencjału. Drugi przypadek graniczny otrzymuje się dla $\theta^* \rightarrow 0$. Z równań (II.10) - (II.13) wynika wówczas po zretransformowaniu :

$$i(t) = i_S \exp(z_S^2 t) \operatorname{erfc}(z_S t^{1/2}) \quad (II.17)$$

gdzie

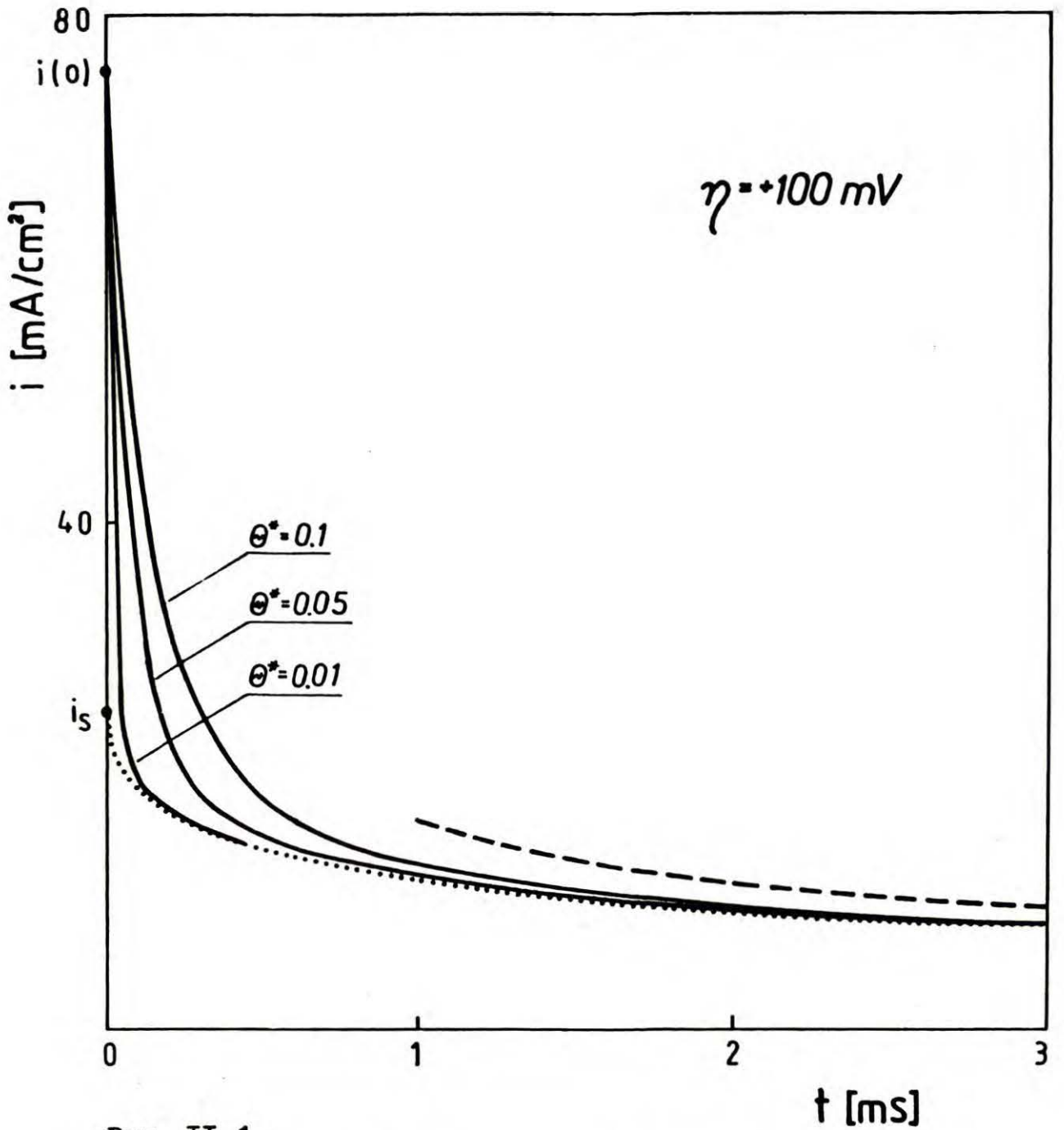
$$z_S = i^* [1 + (i^*/i_{ad}^*) \exp(\beta F \eta / RT)]^{-1} \cdot \{ \exp(\beta F \eta / RT) (F c_R^* D_R^{1/2})^{-1} + \exp[-(1-\beta) F \eta / RT] (F c_O^* D_O^{1/2})^{-1} \} \quad (II.18)$$

Rozwiązanie (II.17) należy nazwać rozwiązaniem dla stanu ustalonego, rozumianego w sensie $d\theta/dt = 0$, ponieważ można je również otrzymać z równań (II.1) - (II.9), zakładając formalnie $d\theta/dt = 0$ dla wszystkich wartości czasu w równaniu (II.3).

Krzywe gęstość prądu-czas zostały wyznaczone numerycznie na podstawie równań (II.14), (II.17). Zastosowano podprogramy MULLER i CWERF z biblioteki CERNLIBRARY. Do obliczeń przyjęto wartości parametrów typowe lub prawdopodobne dla reakcji (1.1) : $T = 830 \text{ K}$, $c_R^* = c_O^* = 5 \mu\text{mol/cm}^3$.

$D_0 = D_R = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Założone wartości : $\beta = 0.5$,
 $Q = 240 \text{ } \mu\text{C} / \text{cm}^2$, $i_{ad}^* = i^* = 50 \text{ mA} / \text{cm}^2$, $\theta^* = 0.1, 0.05,$
 0.01 , $-200 \text{ mV} < \eta < 200 \text{ mV}$. Przyjęte wartości współczynni-
ków dyfuzji dobrze odpowiadają wartości przewidywanej dla
wodoru w stopionych węglanach przez równanie Wilke-Changa
(patrz rozdział 3.1). Przyjęte wartości stężeń uzasadnio-
ne są przez wartości rozpuszczalności wodoru w stopionych
węglanach. Przykładowo, dla zakresu temperatur od 500 K do
900 K , wartości rozpuszczalności H_2 leżą w przybliżeniu
w zakresie od $10^{-5} \text{ mol cm}^{-3} \text{ atm}^{-1}$ do $10^{-6} \text{ mol cm}^{-3} \text{ atm}^{-1}$
[patrz np. Selman i Maru (1981), str. 211, rys.12]. Typo-
we wartości ciśnień cząstkowych wodoru wynoszą przy tym
około 0.5 atm. Założone wartości i_{ad}^* , i^* oraz wartości
prądów wymiany wymienione w rozdziale 2.2 mają zbliżony
rzęd wielkości. Założona wartość Q została zaczerpnięta
z literatury dotyczącej reakcji elektrody wodorowej w roz-
tworach wodnych [patrz np. Enyo (1983)].

Rysunek II.1 przedstawia typowe krzywe gęstość prądu-
czas , uzyskane dla $\eta = 100 \text{ mV}$. Przy bardzo małych war-
tościach θ^* , obliczone krzywe posiadają cechy pośrednie
między własnościami krzywych odpowiadających omówionym wy-
żej dwóm przypadkom granicznym. Po przyłożeniu skoku poten-
cjału gęstość prądu początkowo szybko maleje, tym szybciej
im mniejsza jest wartość θ^* , od wartości $i(0)$ do wartości
opisanych równaniem (II.17). Dla najmniejszych wartości θ^* ,
w chwili $t = 0$ następuje praktycznie skok gęstości prądu
od wartości $i(0)$ do wartości i_S . Po dłuższym czasie gęstość



Rys. II.1

Typowe krzywe zależności gęstości prądu od czasu, wyliczone na podstawie równania (II.14) (—), równania (II.17) (.....) oraz równania (II.19) (- - -), dla różnych wartości θ^* .

prądu osiąga asymptotycznie wartości dane równaniem:

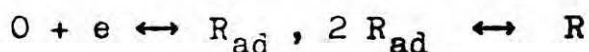
$$i(t) = F D_0^{1/2} c_0^* [\exp(F\eta/RT) - 1] \cdot [1 + (c_0^* D_0^{1/2} / c_R^* D_R^{1/2}) \exp(F\eta/RT)]^{-1} (\pi t)^{-1/2} \quad (\text{II.19})$$

które opisuje zależność gęstości prądu od czasu w przypadku quasi-równowagi reakcji (4.10) (równanie Nernsta, kontrola dyfuzyjna).

Z powyższych rozważań i wzorów wynika następujący wniosek, który uważać można za szczególny przypadek realizacji znanej w kinetyce chemicznej tzw. zasady stanu ustalonego. Daje się on łatwo uogólnić na wiele mechanizmów sprzężonych, podobnych do mechanizmu (4.8) - (4.9), tj. złożonych z wolnego etapu adsorpcyjnego i wolnego etapu przeniesienia ładunku. Warunkiem możliwości dokonania takiego uogólnienia jest, aby zaadsorbowany produkt pośredni, wytworzony w jednym z powyższych wolnych etapów, był zużywany tylko w drugim etapie i na odwrót. Wniosek jest następujący: Jeżeli wartości θ^* są dostatecznie małe, to wówczas ekstrapolacja gęstości prądu do początkowej chwili czasu prowadzi do wartości i_S gęstości prądu, odpowiadającej początkowym, równowagowym wartościom stężeń wszystkich reagentów podlegających dyfuzji w fazie elektrolitu lub elektrody oraz stanowi ustalonemu $d\theta/dt = 0$. Wniosek ten jest słuszny, jeżeli doświadczalne wartości gęstości prądu, użyte do ekstrapolacji, leżą w tym przedziale czasowym, w którym nie występuje zaburzenie związane z ła-

dowaniem warstwy podwójnej [patrz np. Kuta (1972)], a reakcja nie jest jeszcze kontrolowana dyfuzyjnie. Powyższy wniosek został szerzej omówiony w publikacji [Bieniaś (1985b)].

DODATEK III : FORMALIZM KINETYCZNY METODY WOLTAMETRII
 CYKLICZNEJ DLA SCHEMATU Z REAKCJA,
 ADSORPCJI-DESORPCJI TYPU REAKCJI TAFELA :



Przyjęty w rozdziale 4.2 schemat kinetyczny można zapisać następująco :



gdzie symbole O , R_{ad} i R oznaczają odpowiednio reagenty HCO_3^- , H_{ad} i H_2 . Schemat ten jest formalnie równoważny schematowi Volmera-Tafela dla reakcji wydzielania wodoru w roztworach wodnych. Alquier - Redon i współpr. (1974) opublikowali rozwiązania teoretyczne dla metody woltametrii liniowej w przypadku takiego schematu, jednakże rozwiązania te dotyczą reakcji odwrotnej- utleniania wodoru, przebiegającej według tego schematu. Ponadto nie uwzględniają one dyfuzji reagentów O i R . Dlatego też nie mogą być obecnie wykorzystane. Założeniom przyjętym w rozdziale 4.2 odpowiada następujący układ równań kinetycznych, odpowiednio dla reagentów O , R oraz R_{ad} :

$$\partial c_O(x, t) / \partial t = D_O \partial^2 c_O(x, t) / \partial x^2 \quad (III.3)$$

$$\partial c_R(x, t) / \partial t = D_R \partial^2 c_R(x, t) / \partial x^2 \quad (III.4)$$

$$d \theta(t) / dt = [i_{ad}(t) - i(t)] q^{-1} \quad (III.5)$$

gdzie gęstości prądu $i_{ad}(t)$, $i(t)$ wyrażają się odpowiednio wzorami (4.22) i (4.23). Warunki początkowe, odpowiadające doświadczeniom White'a i Twardoch(1984a) są następujące :

$$c_0(x, 0) = c_0^0, c_R(x, 0) = c_R^0 \approx 0, \theta(0) = 0 \quad (\text{III.6})$$

Warunki brzegowe dotyczą tylko równań (III.3) i (III.4). W dużej odległości od elektrody :

$$c_0(\infty, t) = c_0^0, c_R(\infty, t) = c_R^0 \approx 0 \quad (\text{III.7})$$

Pozostałe warunki brzegowe (dla powierzchni elektrody) wyrażają związki między gradientem stężenia reagentu R, a szybkością reakcji (III.2):

$$i_{ad}(t) = 2 F D_R \frac{\partial c_R(0, t)}{\partial x} \quad (\text{III.8})$$

oraz między gradientem stężenia reagentu O i szybkością reakcji (III.1) :

$$i(t) = - F D_0 \frac{\partial c_0(0, t)}{\partial x} \quad (\text{III.9})$$

Potencjał elektrody zmienia się w czasie następująco :

$$E(t) = \begin{cases} E_i - V t & \text{dla } 0 \leq t \leq t_\lambda \\ E_\lambda + V(t - t_\lambda) & \text{dla } t > t_\lambda \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

gdzie E_i oznacza początkową wartość potencjału, V - szybkość zmian potencjału, E_λ -wartość potencjału, przy której następuje zmiana kierunku polaryzacji, t_λ - czas po któ-

rym następuje zmiana kierunku polaryzacji.

Funkcję prądową zdefiniowano wzorem :

$$i(t) = F c_0^o D_0^{1/2} (\pi a)^{1/2} \chi(at) \quad (\text{III.11})$$

gdzie $a = FV/RT$. (III.12)

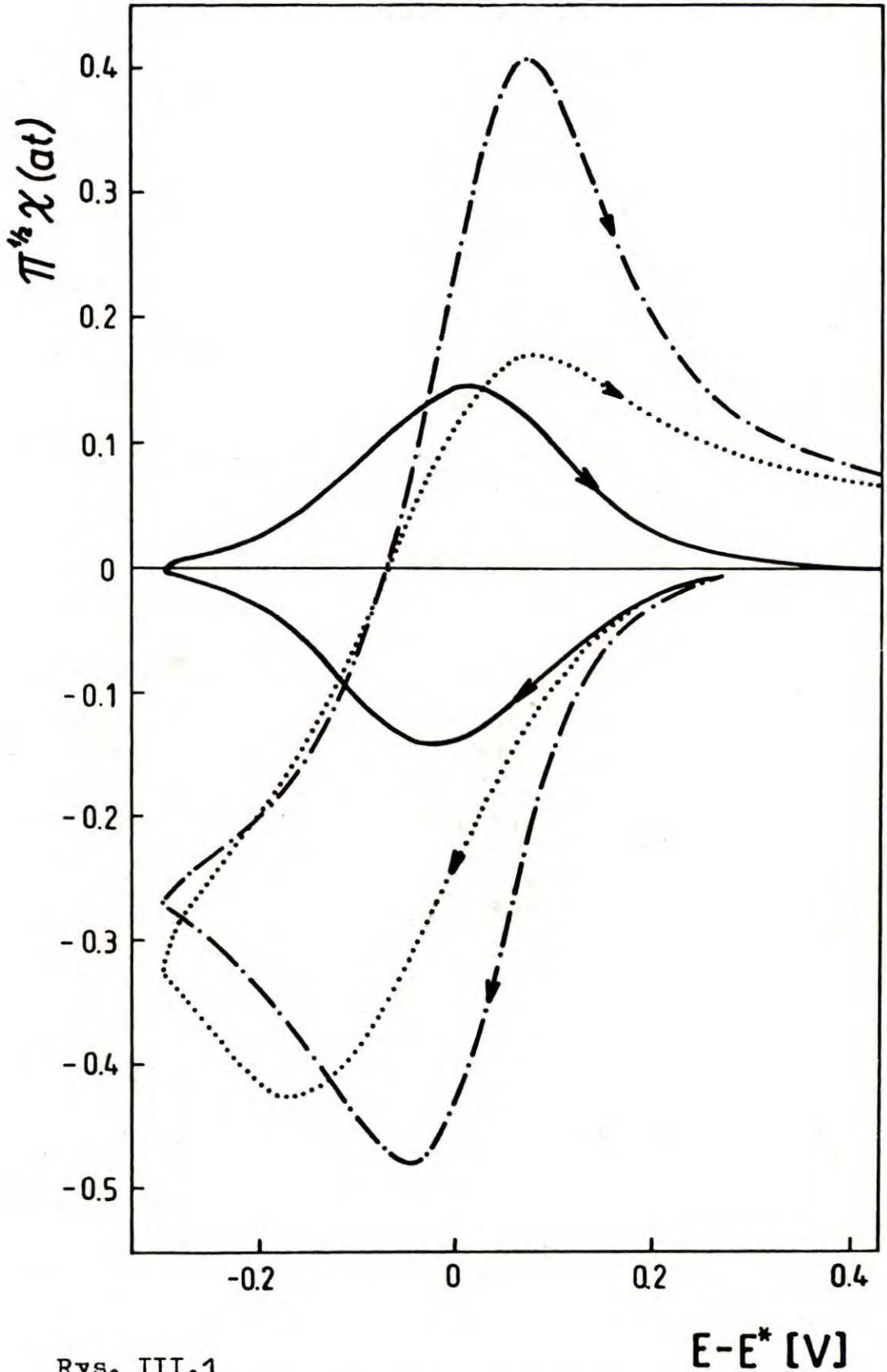
Do rozwiązania powyższego układu równań zastosowano metodę kollokacji ortogonalnej * [Pons (1984)] . Jest to metoda obliczeniowa posiadająca wiele zalet w porównaniu z metodami numerycznymi, używanymi dotychczas w kinetyce elektrochemicznej . Do rozwiązywania układów równań różniczkowych zwyczajnych, powstających w wyniku zastosowania tej metody, wykorzystano standartowy program DIFSUB [Gear (1971)], oparty na zmiennokrokovym algorytmie Adamsa-Moultona typu predyktor-korektor . W celu uzyskania oszczędności czasu obliczeniowego przy testowaniu przygotowanych programów komputerowych, opracowano specjalną metodę, umożliwiającą znaczną, sięgającą 75 %, redukcję czasu obliczeniowego przy zastosowaniu funkcji próbnych proponowanych przez Yen i Chapmana (1982) do rozwiązywania zagadnień woltametrii liniowej . Została ona opisana w pracy : Bieniasz L.K. (1986b), "Use of potential-step formulae to reduce computational time in the simulation of linear voltammetry by orthogonal collocation", J. Electroanal. Chem. 208 , 165, i przedstawiona w Międzynarodowej Młodzieżowej Elektrochemicznej Szkole Letniej w Bułgarii, w Słonecznym Brzegu, w październiku 1985 r.

* ang. orthogonal collocation

Do obliczeń przyjęto częściowo funkcje próbne $\exp(-x^2/4Dt)$. $P_m(x/\sqrt{4Dt})$, które do symulacji woltometrii liniowej w warunkach dyfuzji półnieskończonej zaproponowali Yen i Chapman (1982), a częściowo wielomiany Jacobiego, których użycie propaguje Pons (1984). W pierwszym przypadku zastosowano 10, a w drugim 8 wewnętrznych punktów kolokacji.

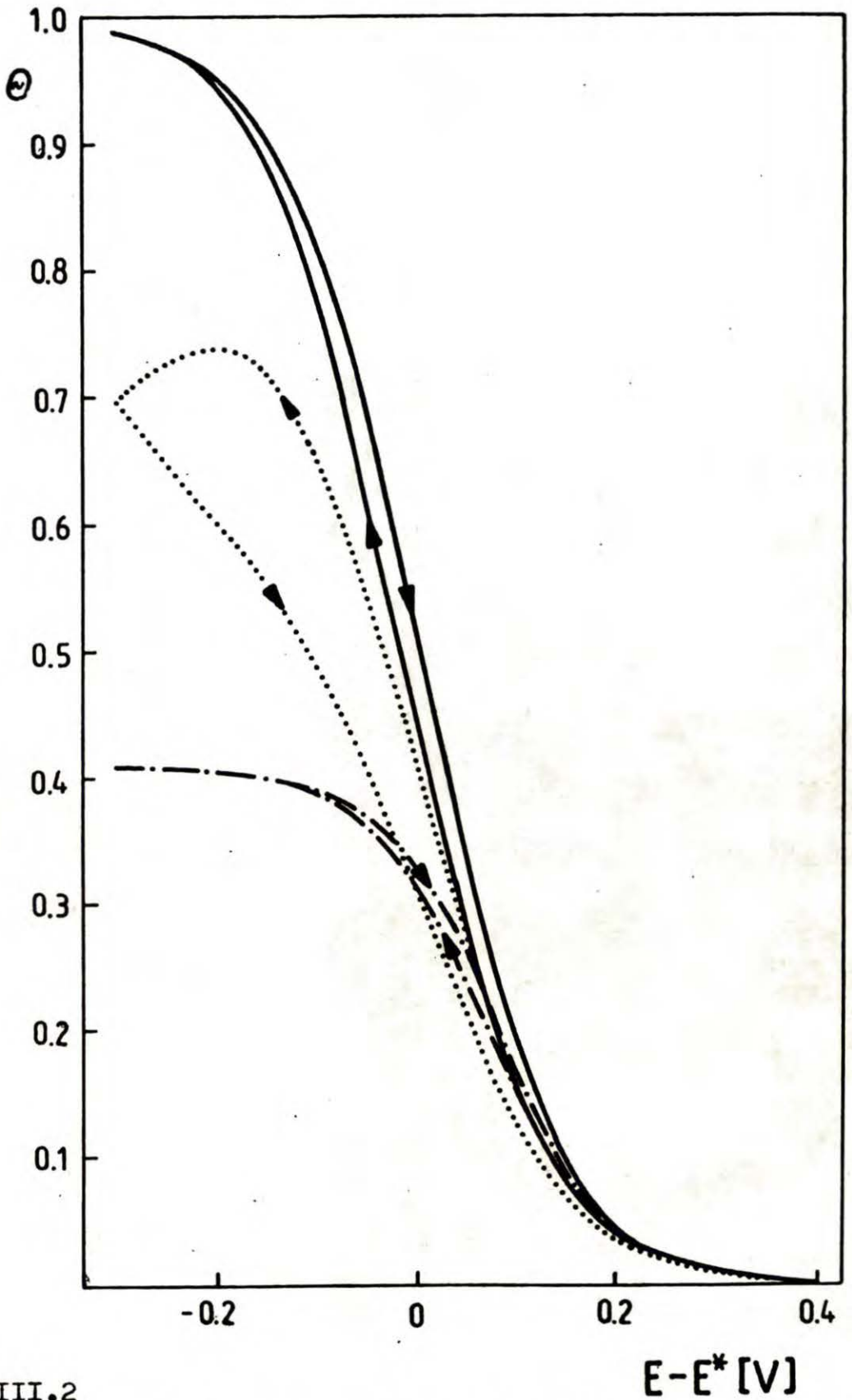
Ustalono następujące wartości parametrów fizykochemicznych: $T = 733 \text{ K}$, $Q = 240 \cdot 10^{-6} \text{ C/cm}^2$ (orientacyjna wartość pojemności monowarstwy adsorpcyjnej) $c_O^* = c_R^* = c_O^0 = 5 \mu\text{mol/cm}^3$, $c_R^0 = 0$, $D_O = D_R = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $\beta = 0.5$, $E_i - E^* = 0.3 \text{ V}$. Pozostałe parametry przyjmowały wartości z następującego zbioru: $\theta^* = 0.5, 0.1$; $i_{ad}^* = 0, 0.012, 1.2, 120.0 \text{ mA/cm}^2$, $i^* = \infty, 1.2, 120.0 \text{ mA/cm}^2$; $V = 0.135, 1.0, 7.389, 54.598, 148.413 \text{ V/S}$; $E_\lambda - E^* = -0.3, -0.45, -0.8 \text{ V}$. Uzasadnienie przyjętych wartości $Q, c_R^*, D_R, i^*, i_{ad}^*$ jest analogiczne jak w DODATKU II. Natomiast przyjęte wartości c_O^*, c_O^0, D_O zapewniają, jak wskazano w rozdziale 4.2.2, wewnętrzną spójność interpretacji wyników doświadczalnych, opartej na wynikach niniejszych obliczeń. Wartości i^*, i_{ad}^* należy traktować jako orientacyjne, ponieważ rozwiązania zależą nie tyle od i^*, i_{ad}^* , co od $i^*/Q, i_{ad}^*/Q$.

W pierwszym etapie obliczeń zbadano wpływ parametrów i_{ad}^*, θ^* przy ustalonych wartościach $i^* = \infty, V = 1.0 \text{ V/s}$. Wyniki te ilustrują rysunki III.1 - III.4. Dla małych wartości i_{ad}^* wysokości pików są niewielkie, gdyż prąd pikowy związany jest jedynie z tworzeniem (lub usuwaniem) na po-



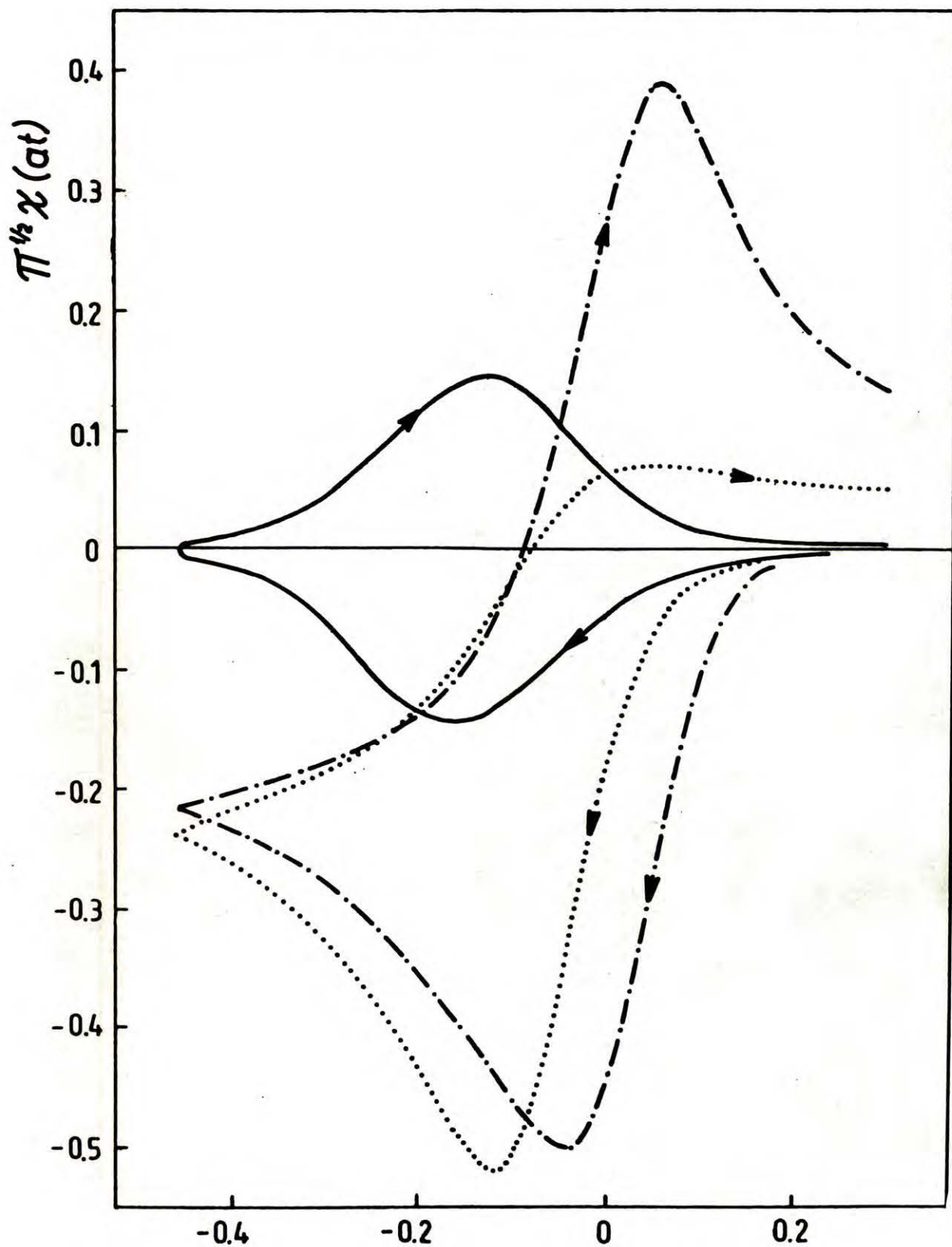
Rys. III.1

Krzywe teoretycznej zależności funkcji prądowej $\pi^{1/2}\chi(at)$ od potencjału, obliczone dla $\theta^* = 0.5$, $i^* = \infty$, $E_\lambda - E^* = -0.3 \text{ V}$, $V = 1.0 \text{ V/s}$ oraz różnych wartości i_{ad} : 0 mA/cm^2 (—), 1.2 mA/cm^2 (···), 120 mA/cm^2 (-·-·)



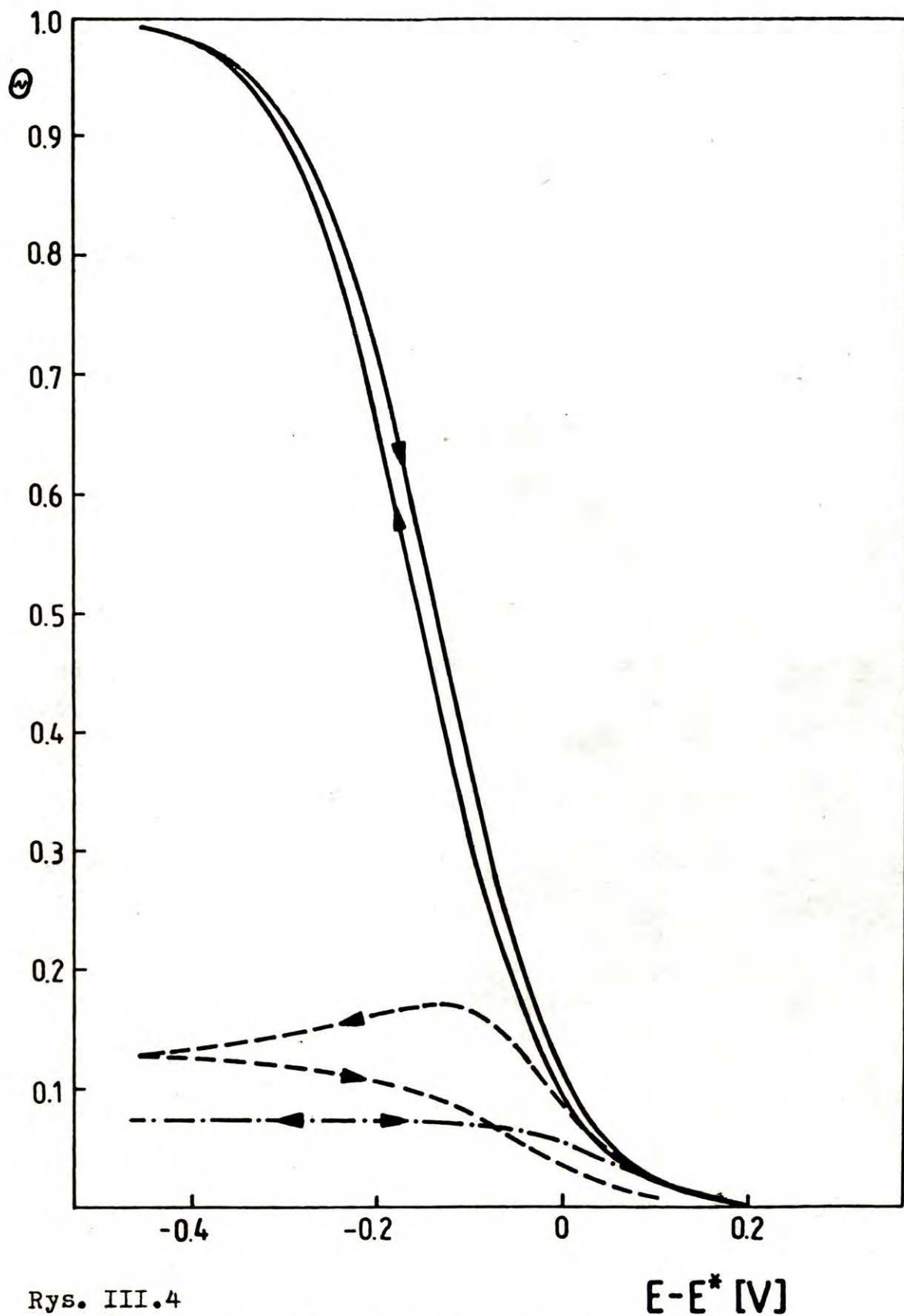
Rys. III.2

Krzywe teoretycznej zależności stopnia pokrycia θ elektrody od potencjału obliczone dla $\theta^* = 0.5$, $i^* = \infty$, $E_{\lambda} - E^* = -0.3 \text{ V}$, $V = 1.0 \text{ V/s}$ oraz różnych wartości i_{ad} : 0 mA/cm^2 (—), 1.2 mA/cm^2 (.....), 120 mA/cm^2 (-.-.-).



Rys. III.3

$E-E^*$ [V]
Krzywe teoretycznej zależności funkcji prądowej $\pi^{1/2} \chi(at)$ od potencjału, obliczone dla $\theta^* = 0.1$, $E_\lambda - E^* = -0.45$ V. Wartości pozostałych parametrów i oznaczenia jak na rys. III.1.



Rys. III.4

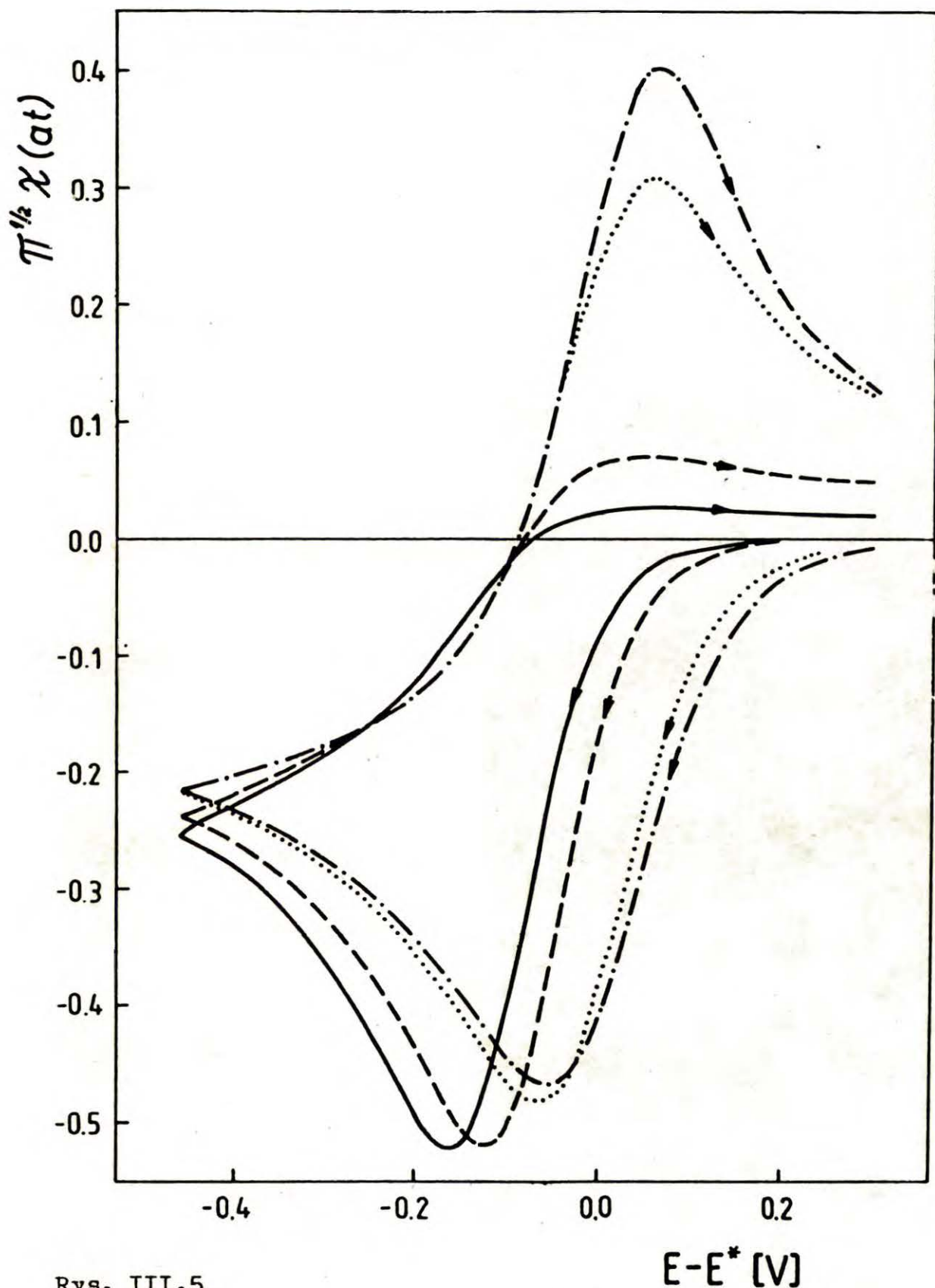
Krzywe teoretycznej zależności stopnia pokrycia θ elektrody od potencjału, obliczone dla $\theta^* = 0.1$, $E_\lambda - E^* = -0.45V$. Wartości pozostałych parametrów i oznaczenia jak na rys. III.2 .

wierzchni elektrody monowarstwy reagentu R_{ad} , którego ilość ograniczona jest niewielką wartością parametru Q . Ze wzrostem i_{ad}^* coraz większa ilość R_{ad} może ulegać desorpcji w reakcji (III.2) i przechodzić do roztworu w postaci R , dzięki czemu na zwolnionej powierzchni elektrody może nastąpić dodatkowa, w stosunku do przypadku $i^* = 0$, redukcja reagentu O . Prowadzi to do wzrostu prądu pików ze wzrostem i_{ad}^* . Dla $i_{ad}^* \rightarrow \infty$, uzyskane krzywe osiągają asymptotycznie kształt krzywej funkcji prądowej, właściwej dla reakcji (I.3) przy $m = 2$, $q = 1$. Krzywa ta praktycznie pokrywa się z krzywą dla $i_{ad}^* = 120 \text{ mA/cm}^2$ na rysunku III.1

Jak wynika z rys. III.2 i III.4, przy małych wartościach i_{ad}^* wykształcanie się pików katodowych związane jest z blokowaniem powierzchni elektrody przez zaadsorbowany produkt pośredni R_{ad} . Natomiast przy dużych wartościach i_{ad}^* , pik powstaje wskutek spadku stężenia reagentu O w przestrzeni przyelektrodowej. Przy zmniejszeniu wartości θ^* , pik katodowy dla małych wartości i_{ad}^* przesuwa się w stronę katodową, a wartości stopnia pokrycia stają się mniejsze. Wynika to z relatywnego zmniejszenia się szybkości adsorpcji w stosunku do szybkości desorpcji dla reakcji (III.2) i związanej z tym konieczności przyłożenia bardziej ujemnych potencjałów, dla uzyskania zapełnienia powierzchni elektrody. Do dalszych obliczeń przyjęto mniejszą z wartości θ^* : $\theta^* = 0.1$, zgodnie z założeniem (c) z rozdziału 4.1.

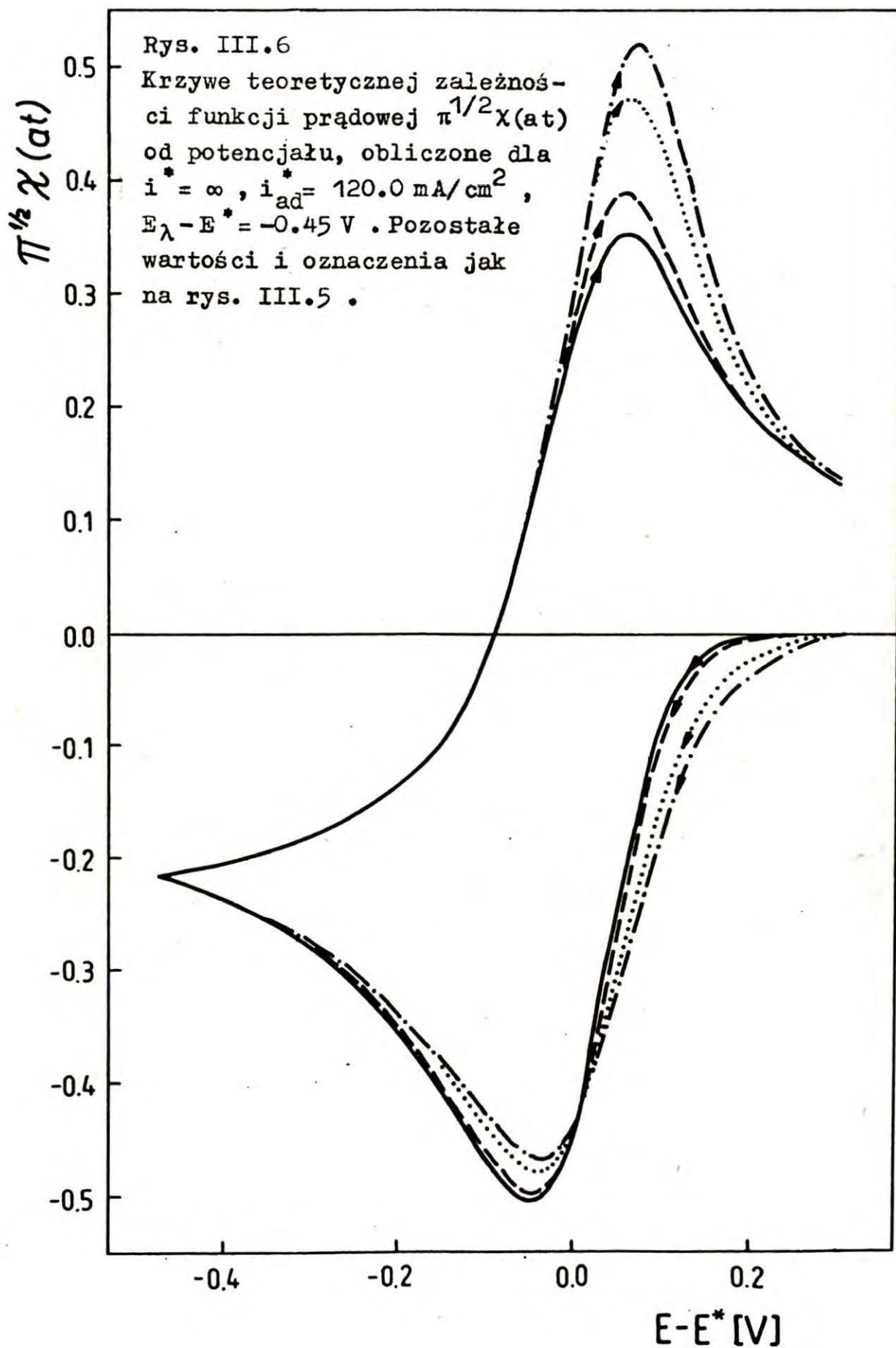
W drugim etapie obliczeń zbadano wpływ szybkości zmian potencjału przy ustalonych wartościach i_{ad}^* , i^* . Wyniki te

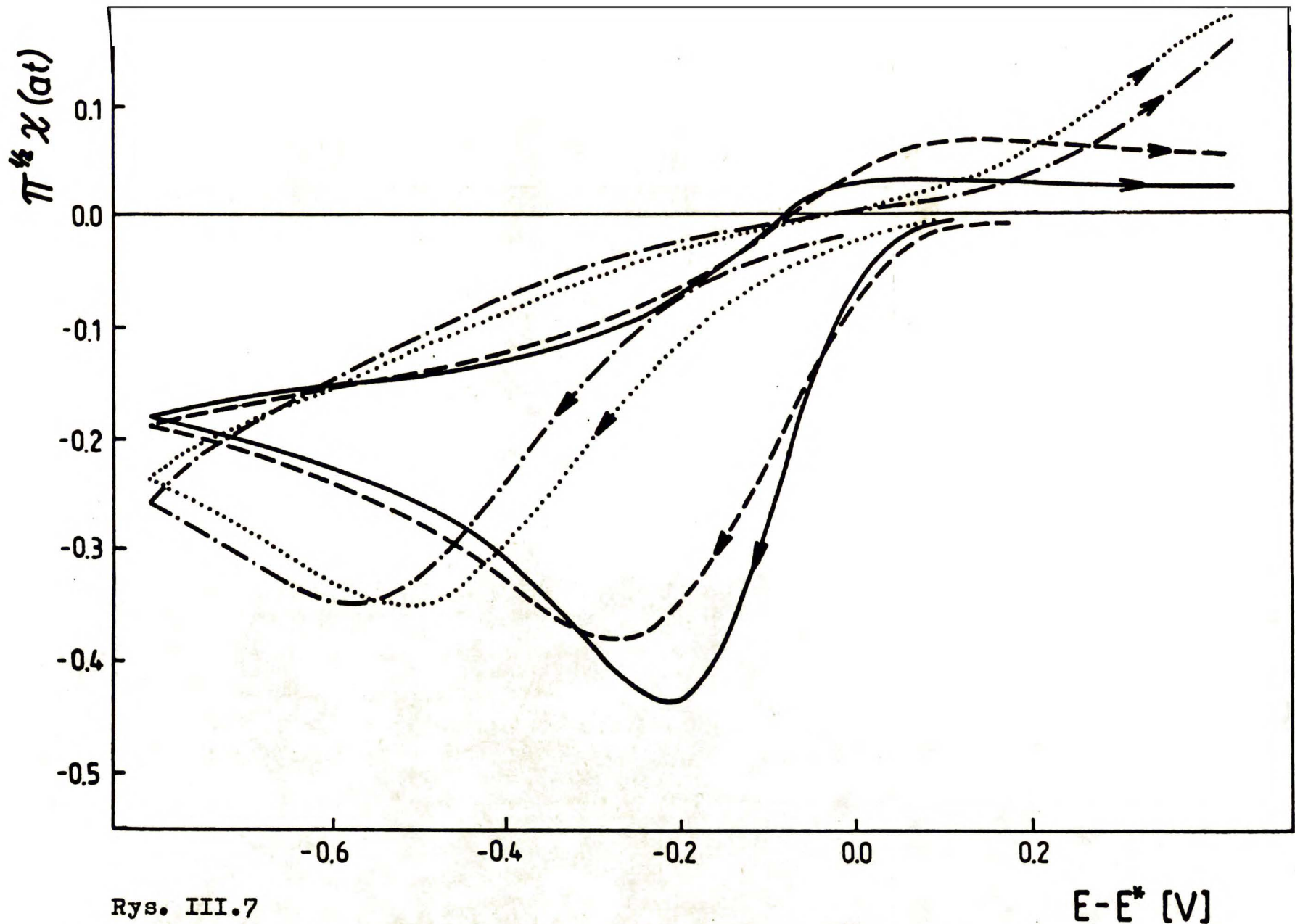
ilustrują rysunki III.5-III.8 . Cechą charakterystyczną przedstawionych tam krzywych funkcji prądowej jest słaba zależność wysokości pików katodowego od V i silna zależność wysokości pików anodowego od V , szczególnie dla pośrednich wartości i_{ad}^* (rzędu $1.2 \text{ mA/cm}^2 - 12.0 \text{ mA/cm}^2$ przy przyjętych wartościach parametrów). Piki anodowe rosną wraz ze wzrostem V . Dla dużych wartości i^* oraz i_{ad}^* , obliczone krzywe nie wykazują już tej zależności. Reakcje (III.1) i (III.2) znajdują się wówczas w stanie quasi-równowagi, a równania (III.3) - (III.9) redukują się do układu równań właściwego dla kontrolowanej dyfuzyjnie reakcji (I.3), przy $m = 2$, $q = 1$ (patrz DODATEK I), kiedy to wysokości obu pików funkcji prądowej nie zależą już od V .



Rys. III.5

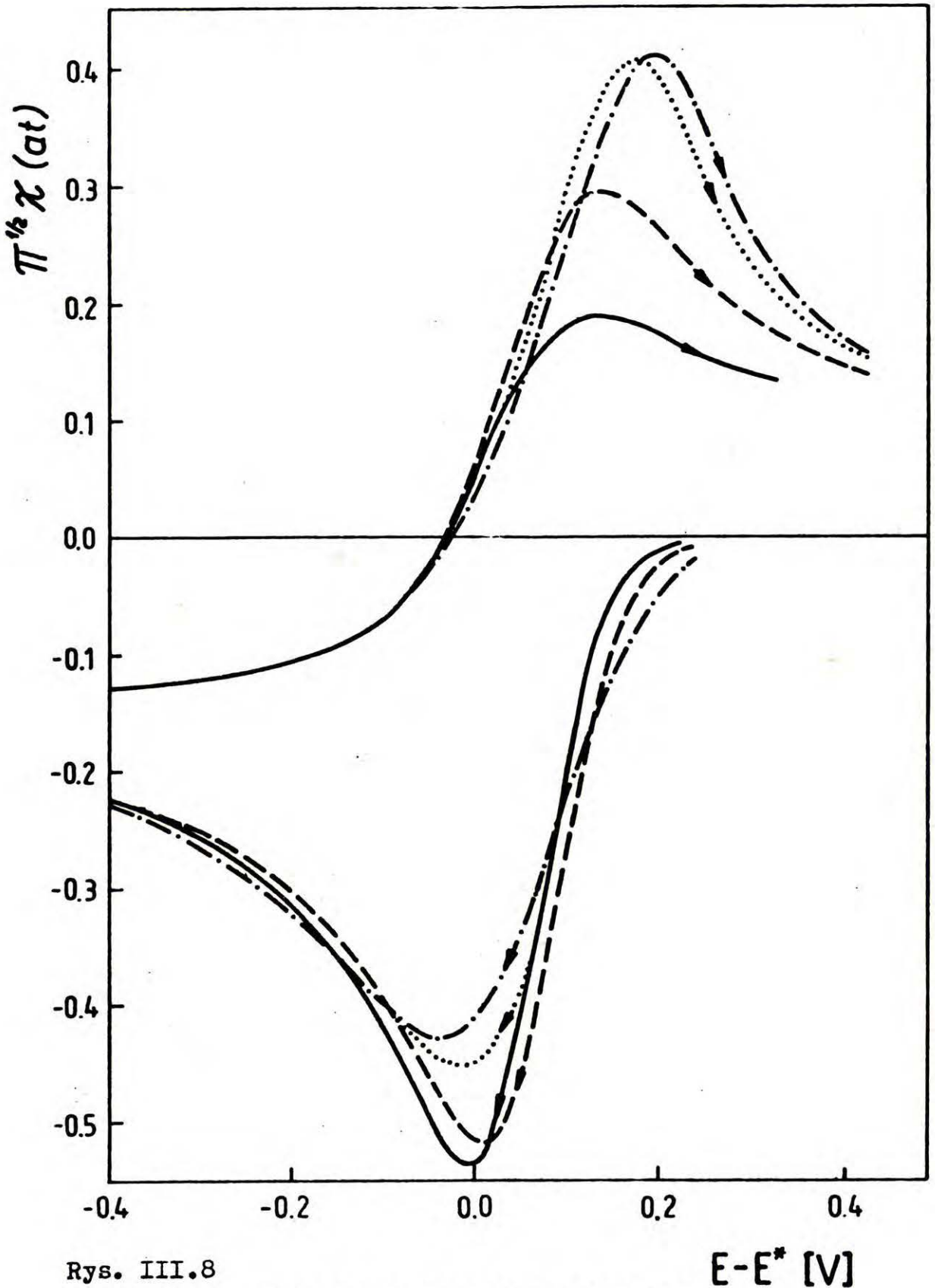
Krzywe teoretycznej zależności funkcji prądowej $\pi^{1/2}\chi(at)$ od potencjału, obliczone dla $i^* = \infty$, $i_{ad}^* = 1.2 \text{ mA/cm}^2$, $E_{\lambda} - E^* = -0.45 \text{ V}$, $\theta^* = 0.1$ oraz dla różnych wartości V : 0.135 V/s (—), 1.0 V/s (---), 54.598 V/s (····), 148.413 V/s (-·-·-).





Rys. III.7

Krzywe teoretycznej zależności funkcji prądowej $\pi^{1/2} \chi(at)$ od potencjału, obliczone dla $i^* = i_{ad}^* = 1.2 \text{ mA/cm}^2$, $E_\lambda - E^* = -0.8 \text{ V}$. Pozostałe wartości i oznaczenia jak na rys. III.5



Rys. III.8

Krzywe teoretycznej zależności funkcji prądowej $\pi^{1/2} \chi(at)$ od potencjału, obliczone dla $i^* = i_{ad}^* = 120 \text{ mA/cm}^2$, $E_0 - E^* = -0.8 \text{ V}$. Pozostałe wartości i oznaczenia jak na rys. III.5.

WYKAZ LITERATURY

- Allen P. L. i Hickling A. (1957) ,
Trans. Farad. Soc. 53 , 1626 .
- Alquié-Redon A. M., Aldaz A. i Lamy C. (1974) ,
J. Electroanal. Chem. 52 , 11 .
- Andrieux C. P. , Nadjó L. i Savéant J. M. (1970) ,
J. Electroanal. Chem. 26 , 147 .
- Ang P. G. P. i Sammells A.F. (1980) ,
J. Electrochem. Soc. 127 , 1287 .
- Bachmann K. J. i Bertocci U. (1970),
Electrochim. Acta 15 , 1877 .
- Bachmann K. J. (1971) ,
J. Electrochem. Soc. 118 , 226 .
- Barański A. (1980),
w : Bielański A. , Gumiński K. , Kamieński B.,
Pigoń K., Sobczyk L. (Red.) "Chemia Fizyczna",
PWN , Warszawa , str. 776 .
- Barnartt S. i Johnson C. A. (1967) ,
Trans. Farad. Soc. 63 , 431.
- Bieniasz L. i Suski L. (1983) ,
Pol. J. Chem. 57 , 161.
- Bieniasz L. (1984a) ,
J. Electroanal. Chem. 170 , 77 .

Bieniasz L. (1984b) ,

V Konferencija socjalisticzeskich stran po chimii
rasplavennyh solej - tezisy dokladov, Kijev,
Naukova Dumka, str. 6.

Bieniasz L. K. (1985a) ,

J. Electroanal. Chem. 188 , 13.

Bieniasz L. K. (1985b) ,

J. Electroanal. Chem. 195 , 419.

Bieniasz L. K. (1986a) ,

J. Electroanal. Chem. 197 , 387.

Bieniasz L. K. (1986b) ,

J. Electroanal. Chem. 208 , 165.

Borucka A. (1968),

Electrochim. Acta 13 , 295.

Borucka A. i Appleby A. J. (1977) ,

J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 9 , 1420.

Boudart M. (1968) ,

" Kinetics of Chemical Processes " , Prentice-
Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey .

Busson N., Palous S. , Millet J. i Buvet R. (1967) ,

Electrochim. Acta 12 , 1609.

Christmann K. , Ertl G. i Pignet T. (1976) ,

Surf. Sci. , 54 , 365.

- Delahay P. , Stiehl G. L. (1952) ,
J. Amer. Chem. Soc. 74 , 3500 .
- Delahay P. (1954) ,
" New Instrumental Methods in Electrochemistry " ,
Interscience, New York .
- Enyo M. (1979),
J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ. 27 , 63.
- Enyo M. (1983) ,
w : Conway B. E., Bockris J. O'M, Yeager E.,
Khan S. U. M. i White R. E. (Ed.) , " Comprehensive
Treatise of Electrochemistry " , vol. 7 , Plenum
Press , New York , London , str. 241 .
- Galus Z. (1971) ,
" Teoretyczne podstawy elektroanalizy chemicznej " ,
PWN , Warszawa ,
- Gear C. W. (1971) ,
Comm. ACM 14 , 176 ; 14 , 185 .
- Gileadi E. i Conway B. E. (1964) ,
w : Bockris J. O'M. i Conway B. E. (Ed.) ,
" Modern Aspects of Electrochemistry " , vol. 3 ,
London, Butterworths , str. 347 .
- Hammett L. P. (1933),
Trans. Farad. Soc. , 29 , 770.

- Jewulski J. i Suski L. (1984) ,
J. Appl. Electrochem. 14 , 135.
- Jewulski J. i Suski L. (1985) ,
" Chemical Equilibrium Diagrams Relevant to the
Molten Carbonate Fuel Cell " , PWN , Warszawa .
- Kao H. , Chang T. S. i Chang W. B. (1964) ,
Sci. Sin. , 13 , 1411 .
- Koutecký J. (1954) ,
Collect. Czech. Chem. Commun. 19 , 857 .
- Kuta J. (1972) ,
w : Yeager E. i Salkind A. J. (Ed.) , " Techniques
of Electrochemistry " , vol. 1 , Wiley , New York,
str. 141 i cytowana tam literatura .
- Loschkarev M. i Essin O. (1938),
Acta Physicochimica URSS , 8 , 189 .
- Lovrić M. i Ružić I. (1983),
J. Electroanal. Chem. 146 , 253 .
- Lu S. H. i Selman J. R. (1984a) ,
J. Electrochem. Soc. 131 , 2827 .
- Lu S. H. i Selman J. R. (1984b) ,
w : Selman J. R. i Claar T. D. (Ed.) , " Molten
Carbonate Fuel Cell Technology " , The Electro-
chemical Society, Pennington, New York, str. 372 .

Miller S. L. (1952) ,

J. Amer. Chem. Soc. 74 , 4130 .

Nakamura M. i Kita H. (1976) ,

J. Electroanal. Chem. 68 , 49 .

Nicholson R. S. i Shain I. (1964) ,

Anal. Chem. 36 , 706 .

Oldham K. B. (1982) ,

J. Electroanal. Chem. 136 , 175 .

Olmstead M. L. , Hamilton R. G. i Nicholson R. S. (1969),

Anal. Chem. 41 , 260 .

Pens S. (1984) ,

w : Bard A. J. (Ed.) " Electroanalytical Chemistry " ,
vol. 13 , Marcel Dekker , Inc. , New York and Basel ,
str. 115 i cytowana tam literatura .

Pospisil Z. (1953) ,

Collect. Czech. Chem. Commun. , 18 , 337 .

Rampazzo L. (1966) ,

Ricerca Sci. , 36 , 998 .

Rampazzo L. (1967) ,

J. Electroanal. Chem. 14 , 117 .

Reinmuth W. H. (1960),

Anal. Chem. 32 , 1514 .

Reinmuth W. H. (1961) ,

Anal. Chem. 33 , 1793 .

Reinmuth W. H. (1962) ,

Anal. Chem. 34 , 1446 .

Savéant J. M. i Vianello E. (1960) ,

w : Longmuir J. S. (Ed.) " Advances in Polarography " , vol. 1, Pergamon Press , Oxford, New York, str. 367 .

Savéant J. M. i Vianello E. (1965) ,

Electrochim. Acta 10 , 905 .

Selman J. R. i Maru H. C. (1981) ,

w : Mamantov G. i Braunstein J. (Ed.) " Advances in Molten Salt Chemistry " , vol. 4 , Plenum Press, New York , str. 159 i cytowana tam literatura .

Shuman M. S. (1969) ,

Anal. Chem. 41 , 142 .

Suski L. , Bieniasz L. , Gil A. i Wyrwa J. (1982) ,

Pol. J. Chem. 56 , 1465 .

Suski L. , Jewulski J. i Wyrwa J. (1984) ,

w : Selman J. R. i Claar T. D. (Ed.) , " Molten Carbonate Fuel Cell Technology " , The Electrochemical Society, Pennington, New York, str. 113

Vetter K. J. (1967) ,

" Electrochemical Kinetics " , Academic Press , New York and London .

- Vogel W. M. i Iacovangelo C. D. (1977),
J. Electrochem. Soc. 124 , 1305 .
- Vogel W. M. , Bregoli L. J. i Smith S. W. (1980) ,
J. Electrochem. Soc. 127 , 833 .
- Vogel W. M. i Smith S. W. (1982) ,
J. Electrochem. Soc. 129 , 1441.
- Volgin M. A. i Lvov A. L. (1971a),
Elektrokhimija 7 , 1388 .
- Volgin M. A. i Lvov A. L. (1971b) ,
Elektrokhimija 7 , 1562 .
- Volgin M. A. , Lvov A. L. i Loskutkin V. A. (1973),
Elektrokhimija 9 , 368 .
- Webb A. N. , Mather W. B. i Suggitt R. M. (1965) ,
J. Electrochem. Soc. 112 , 1059 .
- White S. H. i Twardoch U. M. (1984a) ,
Electrochim. Acta 29 , 349 .
- White S. H. i Twardoch U. M. (1984b) ,
w : Blander M., Newman D.S., Mamantov G., Saboungi M.,
Johnson K., (Ed.), Proc. of the Fourth International
Symposium on Molten Salts, Pennington, New York,
str. 392 .
- Wopschall R. H. i Shain I. (1967) ,
Anal. Chem. 39 , 1514 .
- Yen S. C. i Chapman T. W. (1982) ,
J. Electroanal. Chem. 135 , 305.



B.259187

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.259/1987



70000000002270