

Chương 5: MỘT SỐ QUÁ TRÌNH ĐIỆN CỰC ĐẶC BIỆT

I. Xúc tác điện hóa:

1/ Khái niệm về xúc tác điện hóa:

Nhiều phản ứng điện hóa chỉ xảy ra với tốc độ đáng kể khi quá thế η rất lớn (nghĩa là ở xa điện thế cân bằng). Kỹ thuật xúc tác điện hóa cho phép tiến hành phản ứng với tốc độ lớn ngay tại quá thế rất nhỏ, hay nói cách khác là ở lân cận điện thế điện cực cân bằng.

- Những chất xúc tác điện hóa có thể là kim loại điện cực, các chất bị hấp phụ trên điện cực, hoặc các chất hòa tan trong dung dịch.

- Để so sánh hiệu quả của các chất xúc tác, người ta thường so sánh tốc độ phản ứng trên các chất xúc tác khác nhau.

Ví dụ: nếu trên chất xúc tác thứ nhất ta có tốc độ phản ứng là:

$$i_1 = i_{0,1} e^{-(1-\alpha_1)n_1\eta_1 \frac{F}{RT}} \quad (5.1)$$

và trên chất xúc tác thứ hai là:

$$i_2 = i_{0,2} e^{-(1-\alpha_2)n_2\eta_2 \frac{F}{RT}} \quad (5.2)$$

Nếu: $\alpha_1 = \alpha_2; n_1 = n_2; \eta_1 = \eta_2$ ta có:

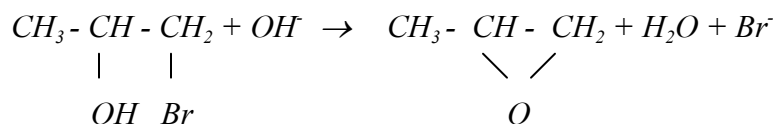
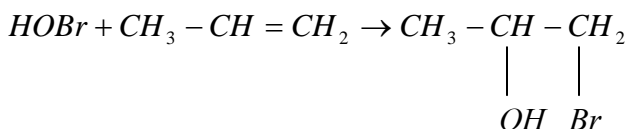
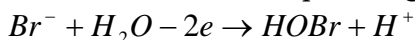
$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{i_{0,1}}{i_{0,2}} \quad (5.3)$$

Như vậy, thực chất so sánh hai chất xúc tác là so sánh dòng điện trao đổi i_0 của phản ứng điện cực khi có mặt của chất xúc tác đó.

2/ Một số ví dụ về xúc tác điện hóa:

2.1. Chất xúc tác là các phần tử hòa tan trong dung dịch:

Ví dụ Br^- làm chất xúc tác cho phản ứng propylen:

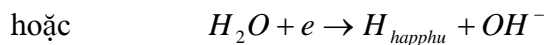
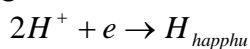


2.2. Xúc tác là điện cực:

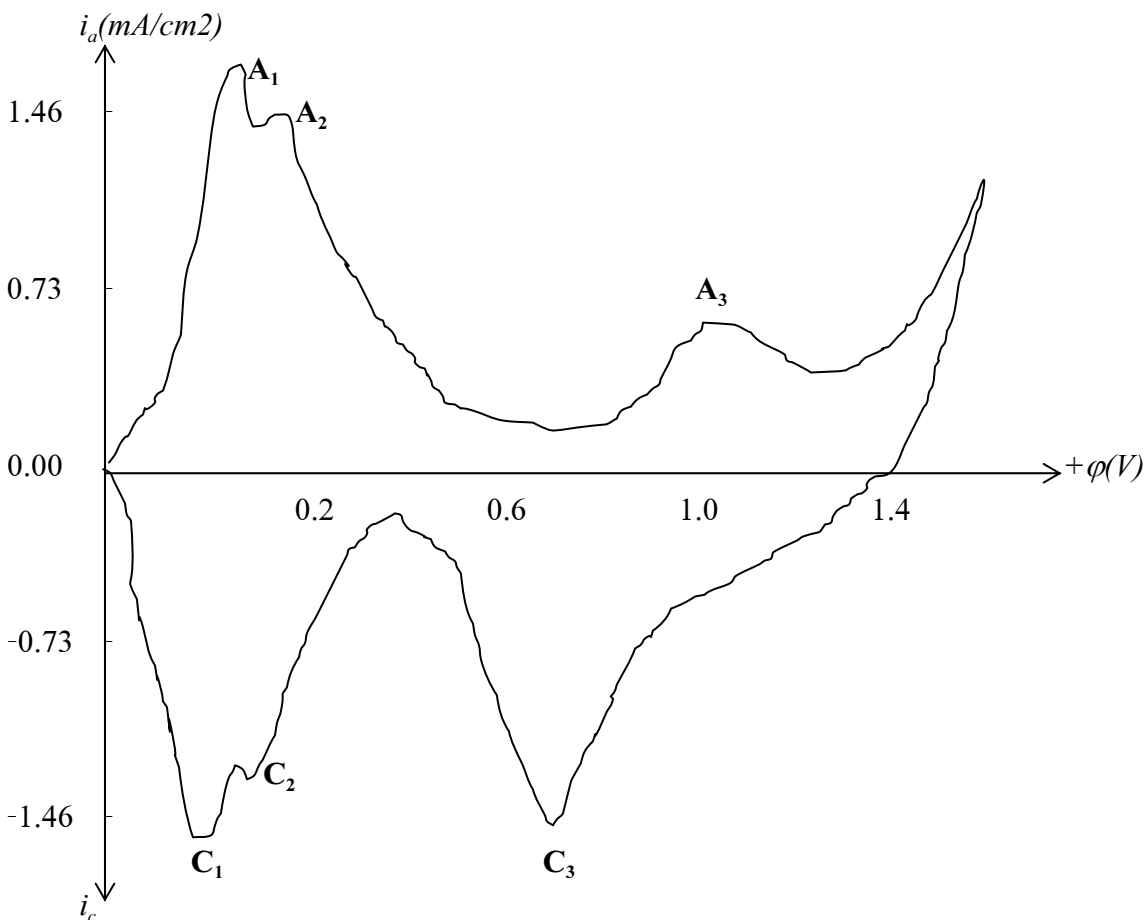
Ở đây ta xét phản ứng thoát hydro trong các môi trường khác nhau:

- Môi trường axit: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$
- Môi trường kiềm: $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$

Như đã biết các phản ứng xảy ra qua nhiều giai đoạn, trong đó có một giai đoạn đóng vai trò quan trọng:



Bằng kỹ thuật quang phổ *in-situ* và các phương pháp khác, người ta đã tìm thấy H_{happhu} trên một số kim loại như Pt (điện cực so sánh). Ta có đường Vôn-Ampe vòng của điện cực Pt trong dung dịch H_2SO_4 2.3 M ở $25^\circ C$, tốc độ quét 0.5 V/s (Hình 5.1) như sau:



Hình 5.1. Đường Vôn-Ampe vòng của điện cực Pt trong dung dịch H_2SO_4 2.3 M ở $25^\circ C$, tốc độ quét 0.5 V/s

Pic **A₁** ứng với phản ứng: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$

Pic **A₂** ứng với phản ứng: $H_{\text{happhu}} \rightarrow H^+ + e$

Pic **A₃** ứng với phản ứng: $H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$

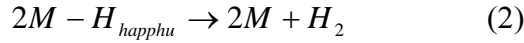
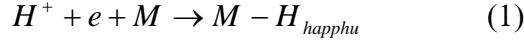
Pic **C₂** ứng với phản ứng: $H^+ + e \rightarrow H_{\text{happhu}}$

Pic **C₁** ứng với phản ứng: $2H_{\text{happhu}} \rightarrow H_2$

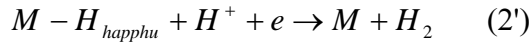
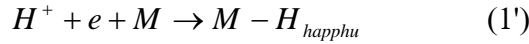
Còn Pic **C₃** ứng với sự khử oxyt platin

Phản ứng tạo thành $H_{hấpphụ}$ xảy ra dễ hơn phản ứng thoát khí hydro. Sự tồn tại $H_{hấpphụ}$ làm xuất hiện các cơ chế sau:

- Cơ chế A:



- Cơ chế B:



2.3. Cơ chế xúc tác điện hóa của phản ứng thoát hydro:

2.3.1. Sự thoát hydro theo cơ chế A, B trong đó giai đoạn 1 hoặc 1' không chế tốc độ phản ứng. Khi ấy:

$$\vec{V}_1 = \vec{k}_{(1)} C_{H^+} (1 - \theta) \quad (5.4)$$

trong đó θ : độ phủ bề mặt của $H_{hấpphụ}$

vì giai đoạn 1 là chậm nên hydro hấp phụ không thể có giá trị θ cao và $1 - \theta \approx 1$.

$$\vec{V}_1 = \vec{k}_{(1)} C_{H^+}$$

và

$$-i = F \vec{k}_{(1)} C_{H^+} = F \vec{k}_{(11)} C_{H^+} \exp \left[\frac{-(1 - \alpha_1) F \varphi}{RT} \right]$$

trong đó:

$\vec{k}_{(11)}$: giá trị của k_1 tại $\varphi = 0$

$(1 - \alpha_1)$: hệ số chuyển điện tích của quá trình catốt trong phản ứng 1.

$$\log |-i| = \log F \vec{k}_{(11)} + \log C_{H^+} - \left[\frac{(1 - \alpha_1) F \varphi}{2.303 RT} \right] \quad (5.5)$$

khi $\alpha_1 = 0.5$ thì độ dốc Tafel bằng:

$$\frac{\partial \log |-i|}{\partial \varphi} = (120 mV)^{-1} \text{ hay } \frac{\partial \log \varphi}{\partial \log |-i|} = 120 mV$$

2.3.2. Sự thoát hydro theo cơ chế A, giai đoạn 2 là chậm.

$$-i = 2F \vec{k}_{(2)} \theta^2 \quad (5.6)$$

$\vec{k}_{(2)}$: hằng số tốc độ của phản ứng hóa học, không phụ thuộc vào điện thế.

Khi quá trình ổn định thì θ coi như không đổi và $\frac{\partial \theta}{\partial t} = 0$ hoặc ta có:

$$\vec{V}_1 = \vec{V}_1 + \vec{V}_2 \quad (5.7)$$

nếu $\vec{V}_2 \ll \vec{V}_1$ tại mọi điều kiện và ở lân cận điện thế thuận nghịch $\vec{V}_2 < \vec{V}_1$ thì chúng ta coi như phản ứng 1 là phản ứng cân bằng. Khi đó:

$$\vec{V}_1 = \overleftarrow{V}_1$$

tức là: $\vec{k}_1 C_{H^+} (1 - \theta) = \overleftarrow{k}_1 \theta$

vì $\vec{k}_1, \overleftarrow{k}_1$ đều phụ thuộc vào điện thế nên:

$$\underbrace{\vec{k}_{(11)} \exp\left[\frac{-(1-\alpha_1)F\varphi}{RT}\right] C_{H^+} (1-\theta)}_{\vec{k}_1} = \underbrace{\overleftarrow{k}_{(11)} \exp\left[\frac{\alpha_1 F\varphi}{RT}\right] \theta}_{\overleftarrow{k}_1} \quad (5.8)$$

sau khi biến đổi ta được:

$$\theta = \frac{K_1 C_{H^+} \exp(-\frac{F\varphi}{RT})}{1 + K_1 C_{H^+} \exp(-\frac{F\varphi}{RT})} \quad (5.9)$$

trong đó:

$$K_1 = \frac{\vec{k}_{11}}{\overleftarrow{k}_{11}} \text{ ở gần điện thế cân bằng.}$$

$$K_1 C_{H^+} \exp(-\frac{F\varphi}{RT}) \ll 1 \text{ và do đó (5.9) trở thành:}$$

$$\theta = K_1 C_{H^+} \exp(-\frac{F\varphi}{RT}) \quad (5.10)$$

thế (5.10) vào (5.6) ta có:

$$-i = 2F \vec{k}_2 K_1^2 C_{H^+}^2 \exp(-\frac{2F\varphi}{RT})$$

suy ra: $\log|-i| = \log(2F \vec{k}_2 K_1^2) + 2\log C_{H^+} - \frac{2F\varphi}{2.303RT} \quad (5.11)$

ta có độ dốc Tafel: $\frac{\partial \log|-i|}{\partial \varphi} = (30mV)^{-1}$ hay $\frac{\partial \log \varphi}{\partial \log|-i|} = 30mV$

2.3.3. Sự thoát hydro theo cơ chế B với gia đoạn 3 không chế quá trình.

$$\vec{V}_3 = \vec{k}_3 C_{H^+} \theta \quad (5.12)$$

\vec{k}_3 : phụ thuộc vào điện thế

- Ở điện thế thấp:

$\vec{V}_1, \overleftarrow{V}_1$ nhanh hơn \vec{V}_3 nhiều và có thể tìm được θ theo trên., sau đó thay giá trị θ vào (5.12) ta có:

$$-i = 2F \vec{k}_{31} \exp(-\frac{(1-\alpha_3)F\varphi}{RT}) K_1 C_{H^+}^2 \exp(-\frac{F\varphi}{RT})$$

$$\begin{aligned}
 -i &= 2F \vec{k}_{31} K_1 C_{H^+}^2 \exp\left(-\frac{(2-\alpha_3)F\varphi}{RT}\right) \\
 \log|-i| &= \log(2F \vec{k}_{31} K_1) + 2\log C_{H^+} - \frac{(2-\alpha_3)F\varphi}{RT}
 \end{aligned} \tag{5.13}$$

khi $\alpha_3=0.5$ thì độ dốc Tafel bằng $(40 \text{ mV})^{-1}$.

- Ở quá thế cao:

$\vec{V}_3 \gg \vec{V}_1$ và $\vec{V}_1 = \vec{V}_3$ thì:

$$\vec{k}_{(11)} \exp\left[-\frac{(1-\alpha_1)F\varphi}{RT}\right] C_{H^+} (1-\theta) = \vec{k}_{(31)} \exp\left[-\frac{(1-\alpha_3)F\varphi}{RT}\right] \theta$$

Nếu $\alpha_1 = \alpha_3$ thì θ không phụ thuộc vào điện thế và:

$$-i = 2F \vec{k}_{31} K C_{H^+} \exp\left(-\frac{(1-\alpha_3)F\varphi}{RT}\right)$$

trong đó:
$$K = \frac{\vec{k}_{11}}{\vec{k}_{31} + \vec{k}_1} = \theta$$

$$\log|-i| = \log(2F \vec{k}_{31} K) + \log C_{H^+} - \frac{(1-\alpha_3)F\varphi}{2.303RT} \tag{5.14}$$

khi $\alpha_3=0.5$ thì độ dốc Tafel bằng $(120 \text{ mV})^{-1}$.