

TARTU ÜLIKOOL
Loodus- ja tehnoloogiateaduskond
Keemia Instituut

Silver Sepp

**Heksaakvakroom(III)perklooraadi ja fluoropentaakvakroom(III)perklooraadi
elektroreduktseerumise kineetika uurimine kaadmium(0001) ja vismut (01 $\bar{1}$)
monokristallide tahkudel**

Magistritöö

Juhendaja: Ph.D. Jaak Nerut

Tartu 2012

SISUKORD

SISSEJUHATUS	3
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	4
1.1. Spektrofotomeetria.....	4
1.2. Elektrilise kaksikkihi ehitus.....	7
1.3. Massi- ja laenguülekanne elektrokeemilistes reaktsioonides	8
1.4. Lühiülevaade laenguülekande teooriast.....	11
1.5. Elektrokeemiline impedantspektroskoopia	13
2. EKSPERIMENDI METOODIKA	15
3. KATSETULEMUSED JA ARUTELU	18
3.1. Tsükliline voltamperomeetria ja EIS liitiumperklooraadi ja perkloorhappe vesilahuses	18
3.2. Kroomi kompleksioonide redutseerumise kineetika Cd(0001) ja Bi(01 $\bar{1}$) monokristallide tahkudel.....	20
3.3. Elektrokeemiliste reaktsioonide kineetilised parameetrid	21
3.4. Parandatud Tafeli sõltuvused.....	23
KOKKUVÕTE	27
SUMMARY.....	28
KASUTATUD KIRJANDUS	29
LISAD.....	31

SISSEJUHATUS

Heksaakvakroom(III)- ja fluoropentaakvakroom(III)-katiooni redutseerimist on eelnevalt laialdaselt uuritud elavhõbedal ning jõutud järeldusele, et tegemist on lihtsa välissfääri reaktsiooniga, mille elektrilise kaksikkihi (ekk) efektide suhtes parandatud kiiruskonstante on võimalik leida, kasutades parandatud Tafeli sõltuvusi [1-3]. Samas pole vaadeldud uuringuid oluliselt jätkatud monokristalsetel elektroodidel.

Magistritöö eesmärkideks oli võrrelda Cd(0001) ja Bi(01 $\bar{1}$) monokristallidel toimuvat $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -katiooni redutseerumist ning uurida reageeriva katiooni laengu ja dipoolmomendi mõju reaktsiooni kineetikale, viies $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -katiooni sisesfääri F^- -ligand. Eelnevalt on uuritud $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ja $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}]^{2+}$ redutseerumist Cd(0001) monokristallil ning on leitud, et parandatud reaktsiooni kiiruskonstandi leidmiseks on oluline kindlaks teha reageeriva osakese efektiivne laeng [4-5]. Kuna vastavad reaktsioonid toimuvad kaadmiumi null-laengupotentsiaalile küllaltki lähedastel potentsiaalidel, siis on reageeriva osakese efektiivset laengut keeruline määrata. Võrdluseks valiti Bi(01 $\bar{1}$) monokristall-elektrood, kuna selle null-laengu potentsiaal LiClO_4 ja HClO_4 vesilahuses on oluliselt positiivsema väärtusega Cd(0001) monokristall-elektroodi suhtes [6].

Elektroredutseerimiskineetika uurimisel on oluline teha kindlaks ekk ehituse mõju redutseerimiskineetikale, sest kaksikkihi efektide suhtes parandatud kiiruskonstante saab kasutada erinevatel elektroodidel mõõdetud andmete võrdlemiseks. Elektroodi valikul mängis suurt rolli asjaolu, et Cd(0001) ja Bi(01 $\bar{1}$) monokristallid on erinevalt Hg-tilkelektroodist selgelt piiritletud piirpinnaga. Tahkel pinnal toimuvaid protsesse on võimalik lihtsamalt teoreetiliselt modelleerida ja nende kohta saab läbi viia arvutuskeemilisi katseid. Seeläbi saab teha uusi järeldusi elektrokeemiliste ja arvutuskeemiliste eksperimentide ja teoreetiliste mudelite kooskõla kohta.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1. Spektrofotomeetria

Spektrofotomeetria on meetod, mille puhul uuritakse valguse neeldumist aines. Kuna d-metallide komplekskatioonid neelavad kiirgust nähtavas spektriosas, siis on võimalik spektrofotomeetria kasutades hinnata neid katioone sisaldavate lahuste kvalitatiivset ja kvantitatiivset koostist.

Kiirguse intensiivsus on võrdeline footonite arvuga ajaühikus. Neeldumine leiab aset, kui footon põrkub osakesega ja tõstab selle ergastatud olekusse. Osakese M ergastamine viib selle ergastatud olekusse M^* . Seda protsessi võib kirjeldada võrrandiga:

$$M + h\nu = M^* \quad (1.1.1)$$

Lühikese perioodi (10^{-6} - 10^{-9} s) möödumisel naaseb ergastatud osake põhielekusse, mille käigus eraldub soojus. Protsessi, mille tulemusena keskkonna temperatuur veidi tõuseb kirjeldab võrrand:

$$M^* = M + \text{soojus} \quad (1.1.2)$$

Kui paralleelne monokromaatne kiirgus, mille kiirguse intensiivsus on I_0 , läbib neelavas aines lõpmata väikese vahemaa dx , siis on intensiivsuse kadu $-dI$:

$$-dI = k' I dx, \quad (1.1.3)$$

kus k' on võrdelisuse tegur ja sõltub kiirguse lainepikkusest. Võrrandis (1.1.3) muutujate eraldamisel saame:

$$\frac{-dI}{I} = -d(\ln I) = k' dx \quad (1.1.4)$$

Võrrand (1.1.4) näitab, et neeldunud kiirguse hulk on võrdeline valguse läbitud teepikkusega lahuses. Kui I_0 on kiirguse intensiivsus punktis $x = 0$, siis I olgu mitteneeldunud kiirguse intensiivsus punktis $x = b$. Võrrandit (1.1.4) integreerides saame:

$$-\int_{I_0}^I d\ln I = k' \int_0^b dx, \quad (1.1.5)$$

ehk:

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = k' b. \quad (1.1.6)$$

Võrrand (1.1.6) on tuntud kui Lambert'i seadus (või Bouger'i seadus). Sarnaselt saab avaldada kiirguse intensiivsuse sõltuvuse kontsentratsioonist ($\lambda = \text{const}$, $b = \text{const}$).

Seega:

$$-dI = k'' Idc. \quad (1.1.7)$$

Võrrandis (1.1.7) muutujad eraldades ja integreerides saame:

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = k'' b. \quad (1.1.8)$$

See võrrand on tuntud kui Beer'i seadus. Võttes kontsentratsiooni ja lahusekihi paksuse mõlemad muutujateks, saame Lambert-Beer'i (sageli lihtsalt Beer'i) seaduse [7]:

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = abc. \quad (1.1.9)$$

Võrrandis (1.1.9) on a defineeritud kui molaarne neelduvustegur. Fotomeetrid ja spektrofotomeetrid kasutavadki ära fakti, et paljud osakesed neelavad ultravioletti ja nähtavat (UV-vis) kiirgust vastavalt Lambert-Beer'i seadusele.

Suhte I_0/I logaritm on defineeritud kui lahuse neelduvus (A). Kui kontsentratsiooni mõõta molaarsusena ja lahuse kihi paksust sentimeetrites, tuuakse võrrandisse konstandi a asemele sisse ekstinktsioonikoefitsient ε [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$].

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon bc. \quad (1.1.10)$$

Spektrofotomeetri keskmes on rakk (küveti), kuhu pannakse väike osa uuritavast lahusest. Ühest küveti aknast siseneb kalibreeritud valgusvihk ja teisest väljub mitteneeldunud valgus detektorisse, milleks võib olla fotodiodid või fotoelektronkordisti.

Olenevalt rakendusest võib valgus tulla erinevatest allikatest. Kui lahust uurida ainult nähtavas spektriosas, siis piisab tavalisest hõõglambist, aga kui mõõdetakse UV-neelduvust, siis on vajalik allikas, mis kiirgab vahemikus 190-400 nm. Enamlevinud kiirgusallikad selles vahemikus on madal- või kõrgrõhu elavhõbeda lambid ja deuteeriumlambid.

Esialgselt kiiratud valgusest saab poolläbilaskva peegli või katkesti abil kaks valgusvihku, millest üks läbib proovi- ja teine võrdlusküveti, mis on tavaliselt täidetud õhu, mobiilse faasi või mõne lahustiga. Sealt läbiläinud valgus jõuab samuti fotodetektorini ja õige signaali töötlemisega väljastab instrument kahe küveti neelduvuste

erinevuse. Selline võrdluskiire ja -detektori kasutamine on väga efektiivne meetod just proovi enda poolt neelatud kiirguse hulga kindlakstegemiseks ja kiirguse intensiivsuse fluktuatsioonidest tulenevate erinevuste elimineerimiseks. [8]

UV-vis kiirguse neeldumisel toimub tavaliselt siduvate elektronide ergastumine. Selle tõttu saab spektri piikide asukohtade järgi kindlaks teha, mis tüüpi sidemed esinevad uuritavas osakeses. Vastava piigi intensiivsuse järgi saab läbi viia ka kvantitatiivset analüüsi.

Kõik siirdemetallide ioonid ja kompleksid kipuvad neelama nähtavat valgust kas kõigis või mõnes oksüdatsiooniastmes. Üleminekumetallidel on viis osaliselt täidetud d-orbitaali. Elektronid neil orbitaalidel ei võta tavaliselt osa sideme moodustamisest, kuid on selge, et spektri moodustumisel omavad erinevad d-orbitaalide energianivood rolli. Üleminekumetallide ionide värvust ja keskkonna mõju energianivoodele seletab kristallvälja teooria, mis baseerub eeldusel, et üleminekumetallide ionide d-orbitaalide energiatasemed ei ole lahustes samad. Kvandi neeldumisel lähevad elektronid d-orbitaali madalamalt energianivoolt kõrgemale. Välise elektri- ja magnetvälja puudumisel (nt gaasifaasis) on kõik d-orbitaalid identsed. Samas, kui kompleksi moodustumine leiab aset lahuses metalliiooni ja vee või mõne teise ligandi vahel, toimub d-orbitaalide energeetiline lõhenemine.

Struktuur, kus ioonil on kuus ligandi, mis on sümmeetriliselt jaotunud ümber tsentraaliooni, moodustades oktaedrilise struktuuri, on kõige levinum siirdemetallide hulgas. Ligandi dipoolid on orienteeritud nii, et negatiivne pool on orienteeritud katiooni poole. Nende dipoolide elektriväljad omavad d-orbitaalidele lõhestavat mõju, tõstes d-orbitaalide energiat ja seetõttu destabiliseerides neid. Kvantarvutused näitavad, et kõikide d-orbitaalide energia tõuseb ligandide välja mõjul. Samas toimub veel d-orbitaalide energiatasemete lõhenemine energianivoodeks, mis erinevad üksteisest lõhestumisparameetri Δ võrra. Δ väärtus sõltub paljudest parameetritest: iooni valentsolek, tsentraalaatomi asukoht perioodilisustabelis ja ligandi välja tugevus. Kõrge välja tugevus põhjustab ka suure Δ .

Ligandide väljatugevus suureneb reas: $I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < H_2O < NH_3$. See järjekord võimaldab teha ennustusi d-metalli kompleksi spektri piikide paiknemise kohta.

Kuna Δ suureneb väljatugevuse suurenemisega, siis vastava neeldumismaksimumi lainepikkus väheneb. [9]

1.2. Elektrilise kaksikkihi ehitus

Faasidevahelise piirpinna moodustumine on reeglina seotud elektrilaengute ümberjaotumisega faaside sisemuses ja pindkihi vahel. Seda nähtust minetatakse elektrilise kaksikkihi (ekk) tekkeks.

Elektrood-lahus piirpinna kirjeldamiseks saab kasutada erinevaid mudeleid.[10-11] Esimese teoreetilise ekk mudeli esitas L. Helmholtz 1853. aastal. Oletati, et ekk koosneb kahest paralleelsest vastasmärgiliste laengute kihist, mis asetsevad teineteisest ühe veel molekuli diameetri kaugusel. Laengute jaotus elektroodil ja selle poole elektrostaatiliselt tõmbunud ionide kihil on ühtlane. Antud teooria ei seleta elektroodi mahtuvuse ja laengu sõltuvust temperatuurist ja elektrolüüdi kontsentratsioonist.

Järgneva teooria töötasid teineteisest sõltumatult välja Gouy ja Chapman vastavalt 1910. ja 1913. aastal. Difuusse kihi teoorias vaadeldakse elektrolüüdi ioone kui soojusliikumises olevaid matemaatilisi punkte. Elektroodi poolt tekitatud elektriväli soodustab kas anioonide või katioonide kogunemist pindkihti. Antud teooria kehtib hästi vaid madala kontsentratsiooniga elektrolüüdi lahustes. Ei arvestata spetsiifilise adsorptsiooni poolt põhjustatud jõude ja tööd, mida tehakse lahusti väljatõrjumiseks ekk-st. Lisaks ei arvestata ionide vastasmõju, solvatatsiooni ja solvaatkatte kokkusurumist ionide sisenemisel ekk-sse.

Eelpool nimetatud Helmholtzi ja Gouy-Chapmani teooria ühendas O. Stern, kes jagas ekk kaheks: tihedaks e. Helmholtzi kihiks ja difuusseks kihiks, kus ionid on soojusliikumises. Nende kihtide summaarne laeg on võrdne elektroodi pinnalaegnuga q_{ekk} :

$$q_{ekk} = q_1 + q_2, \quad (1.2.1)$$

kus q_{ekk} on ekk laeng ja q_1 ja q_2 vastavalt tiheda ja difuusse kihi laengud. Gouy-Chapmani difuusse kihi teooria kohaselt on soojusliikumises olevate ionide laeng:

$$q_2 = \pm \sqrt{2\varepsilon\varepsilon_0 RT \sum_i c_{i0} \left(e^{\frac{z_i F \psi_0}{RT}} - 1 \right)} = \pm A \sqrt{\sum_i c_{i0} \left(e^{\frac{z_i F \psi_0}{RT}} - 1 \right)}, \quad (1.2.2)$$

kus ε – aine suhteline dielektriline läbitavus, ε_0 – vaakumi dielektriline läbitavus, R – gaasi universaalkonstant, T – absoluutne temperatuur, c_{i0} – i -nda iooni kontsentratsioon lahuses, z_i – i -nda iooni laeng, ψ_0 – potentsiaali väärtus tiheda ja difuusse kihi piiril ja konstant $A = \sqrt{2\varepsilon\varepsilon_0 RT}$.

D. C. Grahame ja A. N. Frumkin arendasid eelnevaid teooriat edasi, jagades ekk tiheda kihi kaheks osaks: spetsiifiliselt adsorbeeritud ionide kihiks ehk Helmholtzi sisemiseks kihiks ja Helmholtzi väliseks kihiks. Kui puudub spetsiifiline adsorptsioon, siis $q_1=0$. Vastasel juhul tuleb arvestada, et reageeriv osake asub Helmholtzi sisemisel tasandil ja selle potentsiaali tähistatakse ψ_1 . [12-13]

Ekk laengut on võimalik leida, integreerides mahtuvuse sõltuvust potentsiaalst $C=f(E)$:

$$q_{ekk} = \int_{E_{q=0}}^E C dE, \quad (1.2.3)$$

kus $E_{q=0}$ on elektroodi null-laengupotentsiaal. Kui tegemist on 1:1 elektrolüüdiga, mille kontsentratsioon on c , siis võrrand (1.2.2) lihtsustub oluliselt ja on võimalik avaldada ψ_0 potentsiaal järgmise võrrandiga:

$$\psi_0 = \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsh} \left(\frac{q_{ekk}}{2A\sqrt{c}} \right). \quad (1.2.4)$$

Juhul, kui tegemist on keerukamate juhtumitega (nt 3:1 elektrolüüdiga), siis ψ_0 potentsiaal tuleb leida arvutuslikult, kasutades võrrandit (1.2.2).[11]

1.3. Massi- ja laenguülekanne elektrokeemilistes reaktsioonides

Massiülekanne summaarne voog avaldub kolme komponendi: difusiooni, migratsiooni ja konvektsiooni voo summana:

$$j_{\Sigma} = j_D + j_M + j_K, \quad (1.3.1)$$

kus j_D , j_M ja j_K on vastavalt difusiooni-, migratsiooni- ja konvektsioonivoog. Juhul kui limiteerivaks staadiumiks on massiülekanne ja kõik osakesed reageerivad pinnal, siis Faraday seaduse järgi avaldub voolutihedus:

$$i = -nFj_{\Sigma}, \quad (1.3.2)$$

kus n on reaktsioonis üleminevate elektronide arv ja F on Faraday arv. Kui üks massiülekanne liik on teistest oluliselt kiirem, siis määrab see ka summaarse protsessi kiiruse.

Difusioon on protsess, kus aine suunatud liikumine on tingitud kontsentratsiooni erinevusest ruumi erinevate punktide vahel. Difusioonivoog avaldub valemiga:

$$j_D = -D \text{ grad } c, \quad (1.3.3)$$

kus D on osakeste difusioonikoefitsient ja $\text{grad } c$ on kontsentratsioonigradiend.

Eeldades, et reaktsioon on difusiooni poolt limiteeritud, võib ühendada valemid (1.3.2) ja (1.3.3) ning saadakse voolutihedus:

$$i = nFD \text{ grad } c. \quad (1.3.4)$$

Eeldusel, et kontsentratsioonijaotus elektroodi lähedases kihis ei muutu ja difusioon toimub vaid pinnanormaali suhtes (piki x -telge), lihtsustub kontsentratsioonigradiendi avaldis:

$$\text{grad } c = \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c^0 - c^S}{\delta} = \text{const}, \quad (1.3.5)$$

kus c^0 ja c^S on kontsentratsioonid vastavalt lahuse sisemuses ja elektroodi pinnal ning δ on kihi paksus, kus toimub kontsentratsiooni muutus. Ühildades avaldised (1.3.4) ja (1.3.5) saame:

$$i = nFD \frac{c^0 - c^S}{\delta} \quad (1.3.6)$$

Vool on maksimaalne siis, kui aine kontsentratsioon elektroodi pinnal läheneb nullile. Sellisel juhul on tegemist piirilise difusioonivooluga.

$$c^S \rightarrow 0, \quad i_d = nFD \frac{c^0}{\delta} \quad (1.3.7)$$

Jagades omavahel valemid (1.3.6) ja (1.3.7) saame voolu ja piirilise difusioonivoolu suhte:

$$\frac{i}{i_d} = 1 - \frac{c^0}{c^S} \quad (1.3.8)$$

Piirilise difusioonivoolu väärtus sõltub ketaselektroodi pöörlemiskiirusest. Suurendades pöörlemiskiirust, väheneb difusioonilise kihi paksus ja seega suureneb vool. Difusioonilise kihi paksus on väljendatav valemiga:

$$\delta = 1,61D^{1/3}v^{1/6}\omega^{-1/2}, \quad (1.3.9)$$

kus v on lahuse kinemaatiline viskoossus ja ω on elektroodi pöörlemise ringsagedus. Asendades δ eelnevast avaldisest avaldisse (1.3.7) saame avaldada piirilise difusioonivoolu i_d :

$$i_d = 0,62nFD^{2/3}\omega^{1/2}v^{-1/6}c^0. \quad (1.3.10)$$

Lineariseerides sõltuvuse $i_d = f(\omega^{1/2})$, võib tõusust välja arvutada difusioonikoefitsiendi väärtuse. Kui seos $i_d = f(\omega^{1/2})$ on sirge, siis on protsess limiteeritud difusiooni poolt, vastasel juhul muutub olulisemaks aga aeglane laenguülekanne. Kui reaktsiooni kiirust limiteerivad nii laenguülekanne kui ka difusioon, siis on tegemist segakineetikaga.

Esimest järku reaktsiooniga korral on kineetiline voolu i_k piisaval eemaldumisel tasakaalulisest potentsiaalist avaldatav kujul:

$$i_k = nFk_{\text{het}}c^0, \quad (1.3.11)$$

kus k_{het} on heterogeense reaktsiooni kiiruskonstant. Difusiooniprotsesside aegluse tõttu erineb pindkontsentratsioon c^S lahuse faasi kontsentratsioonist, seega on reaalselt mõõdetav vool:

$$i = nFk_{\text{het}}c^S \quad (1.3.12)$$

Avaldades valemist (1.3.8) c^S ja asetades selle valemisse (1.3.12), saame:

$$i = nFk_{\text{het}}c^0 \left(1 - \frac{i}{i_d}\right) = i_k \left(1 - \frac{i}{i_d}\right) \quad (1.3.13)$$

Tehes võrrandis (1.3.13) mõned teisendused ja asendades i_d varem toodud seosega (1.3.10) saame:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{a\omega^{1/2}}, \quad (1.3.14)$$

kus $a = 0,62nFD^{2/3}v^{-1/6}c^0$. Sirge $1/i = f(\omega^{-1/2})$ tõusust on võimalik arvutada difusioonikoefitsient ja algordinaadist kineetiline voolutihedus. Elektroodi pöörlemiskiiruse lähenemisel lõpmatusele muutub difusioonilise kihi paksus lõpmatult väikeseks ja vool on määratud ainult laenguülekande poolt. [10-11]

1.4. Lühiülevaade laenguülekande teooriast

Lihtsa välissfääri reaktsiooni korral:



Sellise ühesuunalise redutseerumisreaktsiooni jaoks sõltub kiiruskonstant k_{het} potentsiaalil ϕ^m järgnevalt:

$$\ln k_{het} = \ln k_{het}^0 - w_A/RT - \alpha(F\phi^m - w_A + w_B)/RT, \quad (1.4.2)$$

kus w_A ja w_B on töö, mida tuleb teha, vastavalt ühendite A ja B toomiseks reaktsioonisegust elektrilisse kaksikkihti, ϕ^m on ratsionaalne potentsiaal ehk mõõdetud potentsiaali ja null-laengu potentsiaali erinevus ($\phi^m = E - E_{q=0}$), k_{het}^0 on heterogeense reaktsiooni kiiruskonstant potentsiaalil $\phi^m = 0$ ja α on ülekandekoefitsient.

Kui osakeste A ja B laenguarvud on vastavalt z_A ja z_B ning potentsiaalide erinevus lahuse sisemuse ja reaktsiooni tsentri vahel on ϕ^r , siis tööd osakeste A ja B toomiseks ekk-sse avalduvad kujul:

$$w_A = z_A F \phi^r \quad (1.4.3)$$

$$w_B = z_B F \phi^r. \quad (1.4.4)$$

Samas kui arvestada sellega, et laeng on osakese erinevate punktide vahel jaotunud, nt kompleksiooni tsentraalaatomi ja ligandide vahel, siis avaldub laeng summana:

$$z_A = \sum_i z_i, \quad (1.4.5)$$

kus z_i on punktlaeng punktis i. Töö on sel juhul avaldatav järgnevalt:

$$w_A = \sum_i z_i F \phi^i, \quad (1.4.6)$$

kus ϕ^i on potentsiaal punktis i (lahuse sisemuse suhtes). Eelnevad seosed (1.4.5) ja (1.4.6) saaduse B kohta on analoogsed. Kirjeldatud potentsiaalid on arvatud mudeli järgi, mille kohaselt potentsiaal muutub vaid risti piirpinnaga. Eeldatakse, et potentsiaal on konstantne piirpinnaga paralleelsetel tasanditel.

Võrrandit (1.4.2) võib esitada ka järgneval kujul:

$$\ln k_{\text{het}} = \ln k_{\text{het}}^0 - \langle w \rangle / RT - \alpha f \phi^m, \quad (1.4.7)$$

kus α on tõeline ülekandekoefitsient, $f = F/RT$ ja $\langle w \rangle$ on keskmine töö, mis on defineeritud valemiga:

$$\langle w \rangle = (1 - \alpha)w_A + \alpha w_B. \quad (1.4.8)$$

Kui elektroni ülekande korral on tegemist sümmeetrilise energiabarjääriga, siis tasakaalulise potentsiaali läheduses $\alpha = 0,5$ ja $\langle w \rangle$ on w_A ja w_B aritmeetiline keskmine. Eksperimentaalselt määratud ülekandekoefitsient α_{ex} on defineeritud järgnevalt:

$$\alpha_{\text{ex}} = -\frac{d \ln k_{\text{het}}}{f d \phi^m} = \alpha + \frac{1}{F} \frac{d \langle w \rangle}{d \phi^m}. \quad (1.4.9)$$

Kuna $\langle w \rangle$ sõltub nii elektroodi potentsiaalist kui ka lahuse koostisest, siis mõõdetud ülekandekoefitsient α_{ex} erineb reeglina tõelisest ülekandekoefitsiendist α .

Kaksikkihi efekte analüüsitakse tavaliselt eeldusel, et reaktsioon toimub välisel Helmholtzi tasandil. Pärisuunalise reaktsiooni kiiruskonstanti tuleb parandada elektrostaatilise töö väärtusega w_A , siis saadakse parandatud Tafeli sõltuvus:

$$\ln k_{\text{corr}} = \ln k_{\text{het}} + z_A f \psi_0 = \ln k_{\text{het}}^0 + (z_A - \alpha) f \psi_0 - \langle w \rangle / RT - \alpha f (\phi^m - \psi_0), \quad (1.4.10)$$

kus k_{corr} on parandatud kiiruskonstant, ψ_0 on potentsiaal välisel Helmholtzi tasandil ja $\phi^m - \psi_0$ on potentsiaali muutus ekk tihedas kihis. Parandatud Tafeli sõltuvuse tõusust leitakse näiv ülekandekoefitsient α_a :

$$\alpha_a = -\frac{d(\ln k_{\text{het}} + z_A f \psi_0)}{f d(\phi^m - \psi_0)} = \alpha - (z_A - \alpha) \frac{d \psi_0}{d(\phi^m - \psi_0)} + \frac{1}{F} \frac{d \langle w \rangle}{d(\phi^m - \psi_0)}. \quad (1.4.11)$$

Võrduse parema poole teine liige kirjeldab klassikalise ekk efekti ja kolmas liige võtab arvesse reageeriva osakese tõelist laengujaotust, mis põhjustabki α_a erinevuse tõelisest α väärtusest. [14].

Valemite (1.4.9) ja (1.4.11) ühildamisel saame võrrandi, mis seob omavahel mõõdetud ja näiva ülekandekoefitsiendi [15]:

$$\alpha_{\text{ex}} = \alpha_a + (z_A - \alpha_a) \frac{d\psi_0}{d\phi^m}. \quad (1.4.12)$$

Kui arvesse võtta asjaolu, et reageerivad ioonid võivad moodustada ioonpaare ning nende asukoht ei pruugi olla välisel Helmholtzi tasandil, siis ei pruugi osakese laeng z_A olla täisarv. Reageeriva osakese laeng on võimalik avaldada võrrandist (1.4.11)

$$\frac{d \ln k_{\text{het}}}{d(\phi^m - \psi_0)} = \alpha_a f - z_A f \frac{d\psi_0}{d(\phi^m - \psi_0)}. \quad (1.4.13)$$

Graafiku $d \ln k_{\text{het}} / d(\phi^m - \psi_0)$ vs $d\psi_0 / d(\phi^m - \psi_0)$ tõusust on võimalik avaldada reageeriva osakese laeng z_A . [16]

1.5. Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia

Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia (EIS – *electrochemical impedance spectroscopy*) on meetod, millega on võimalik kirjeldada ainete ja piirpindade elektrilisi omadusi. Sinna alla kuuluvad ka laengukandjate liikumise ja asukoha analüüsimine lahuse ja tahke elektroodi piirpinnal. Süsteemi elektriliselt mõjutades toimivad rakus (k.a. uuritaval piirpinnal) erinevad protsessid, mille tulemuseks on signaali tekkimine, mida analüüsitaksegi. Protsessid on seotud laengukandjate liikumisega juhtivas materjalis ja lahuses ning laengu ülekandmise protsessidega elektrood-lahuse piirpinnal. Laetud osakese liikumiskiirus (vool) sõltub otseselt reaktsiooni kiirusest uuritaval piirpinnal ning elektroodide ja lahuse oomiliselt takistusest. EIS mõõdetud andmeid saabki kasutada nii lahuse ja elektroodi omaduste (nt elektrolüüdi takistus) kui ka elektrood-lahuse piirpinna (nt mahtuvus) kirjeldamiseks. [17]

EIS rakendatakse uuritavale süsteemile sinusoidaalset monokromaatset signaali

$$V(t) = V_0 \sin(\omega t) \quad (1.5.1)$$

ning mõõdetakse vastavat voolu

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t), \quad (1.5.2)$$

kus V_0 – rakendatava pinge algväärtus, ω – ringsagedus, t – aeg, I_0 – voolu algväärtus ning θ – faasinihe voolu ja pinge vahel. Ideaalselt takistuslikult käituva süsteemi korral on $\theta = 0$ ning ideaalselt mahtuvuslikult käituva süsteemi korral on $\theta = -90^\circ$. Süsteemi käitumist kirjeldavaid võrrandeid tuleb vaadelda diferentsiaalvõrrandite abil, kuna ajas toimuvaid muutusi on raske jälgida.

Arvutuste lihtsustamiseks viiakse võrrandid (1.5.1) ja (1.5.2) komplekstasandile:

$$I(t) = I_0 e^{i\theta} e^{i\omega t} = I(i\omega) e^{i\omega t} \quad (1.5.3)$$

$$U(t) = U_0 e^{i\theta} e^{i\omega t} = U(i\omega) e^{i\omega t} = RI(i\omega) e^{i\omega t} + \frac{1}{C} \frac{I(i\omega) e^{i\omega t}}{i\omega}, \quad (1.5.4)$$

kus C on süsteemi summaarne mahtuvus, R – süsteemi summaarne takistus, i – imaginaarühik ning faasinihkest tulenevad $I(i\omega)$ ja $U(i\omega)$ vastavad voolu ja pinge fasorid.

Võrranditest (1.5.3) ja (1.5.4) saame süsteemi elektrokeemilise impedantsi ehk elektrokeemilise ahela takistuse vahelduvvoolule:

$$Z = \frac{U(i\omega)}{I(i\omega)} = R - \frac{j}{C\omega} = Z' + iZ'' \quad (1.5.5)$$

Kuna elektrokeemiline impedants võtab arvesse faaside erinevused, siis on see üldisem mõiste kui takistus. [17]

2. EKSPERIMENDI METOODIKA

Tsüklilise voltamperomeetria mõõtmised viidi läbi klaasist 200 cm³ mõõterakus. Kasutati kolmeelektroodilist süsteemi, mis koosnes töö-, võrdlus- ja abielektroodist. Tööelektroodideks olid uuritavad monokristallid Cd(0001) (*Matek*) ja Bi(011̄) (Tšernogolovka ülipuhaste ainete instituut), mis olid surutud tetrafluoropolüetüleenist hoidjasse. Võrdluselektroodina kasutati vesinikelektroodi, mille täpne potentsiaal määrati pärast mõõtmise lõppu küllastatud kalomelektroodi (SCE) suhtes. Kõik töös näidatud potentsiaalid on näidatud küllastatud kalomelektroodi suhtes. Võrdluselektrood oli rakuga ühendatud Luggini kapillaari kaudu, milles oli foonelektrolüüdi lahus. Tabelis 1 on toodud võrdluselektroodi potentsiaal SCE suhtes erinevate foonelektrolüüdi kontsentratsiooni puhul.

Tabel 1. Võrdluselektroodi potentsiaal SCE suhtes erinevates foonelektrolüüdi lahustes.

Foonelektrolüüdi lahus	Potentsiaal SCE suhtes
10 mM HClO ₄	371 mV
10 mM HClO ₄ + 10 mM LiClO ₄	370 mV
10 mM HClO ₄ + 40 mM LiClO ₄	366 mV
10 mM HClO ₄ + 90 mM LiClO ₄	366 mV
10 mM HClO ₄ + 190 mM LiClO ₄	360 mV

Abielektrood oli suure eripinnaga plaatina võrkelektrood, mis oli rakuga ühendatud Luggini kapillaariga, milles oli ca 200 mM HClO₄ lahus.

Elektrokeemilise impedantspektroskoopia mõõtmised viidi läbi spetsiaalses 50 cm³ rakus, milles oli võimalik lahuseid vahetada ja neid eelnevalt vesinikuga küllastada, et eemaldada lahustunud hapnik.

Enne igat katset pesti kõik lahusega kokku puutuvad nõud puhtaks. Pesemiseks kasutati kontsentreeritud väävelhapet (*Sigma-Aldrich; puriss p.a. Reag. Ph. Eur. Reag. ISO, 95-97%*), millele oli lisatud veidi 30% vesinikperoksiidi (*Sigma-Aldrich; puriss p.a. ACS; ≥30%*). Hape kuumutati temperatuurini 85°C, kallati nõudesse ja lasti jahtuda toatemperatuurini. Pärast seda loputati nõusid kümme korda demineraliseeritud veega ja kolm korda Milli-Q⁺ veega (eritakistus: 18,2 MΩ·cm). Tööelektrood poleeriti enne katset

elektrokeemiliselt voolutihedusel 1,4-1,5 A cm⁻². Cd(0001) elektroodi puhul tehti seda fosforhappe (*Lach-Ner, s.r.o.*, 84-87%) lahuses (temperatuurivahemik: 40-60°C, poleerimislahus kontsentreeritud. H₃PO₄ : H₂O ruumala järgi suhtes 1:1) ning Bi(01 $\bar{1}$) puhul kasutati toatemperatuuril küllastunud KI lahust (*Sigma-Aldrich, BioUltra* $\geq 99,5\%$ (AT)), mis oli hapestatud HCl vesilahusega (*Fluka, for trace analysis*, 37%). Pärast poleerimist loputati elektrood suure koguse Milli-Q⁺ veega ja sukeldati lahusesse. Sukeldamise hetkel oli Cd(0001) ja Bi(01 $\bar{1}$) elektroodide potentsiaalid vastavalt -1,0 V ja -0,7 V.

Foonelektrolüüdi lahuse valmistamiseks kasutati ülipuhast LiClO₄ (*Sigma-Aldrich*, 99,99%). Kroomi komplekssoolade lahuste valmistamiseks kasutati Cr(ClO₄)₃·6H₂O (*Sigma-Aldrich*), mis lahustati fooni lahuses. Fluoriidiooni viimiseks katiooni sisefääri kasutati reaktsiooni KF-ga (оч, eelnevalt kuumutatud 600°C muhvelahjus). [Cr(H₂O)₅F](ClO₄)₂ sünteesi ja eraldamise täpsem eeskiri on toodud lisa 1. Uuriti lahuseid, mis olid kroomi komplekssoola suhtes 0,1-2 mM. Kroomi komplekskatiooni kontsentratsioon määrati spektrofotomeetriselt. Kasutati 10 mm küvette ja arvuti abil juhivat UV-vis spektrofotomeetrit *Perkin-Elmer Lambda 2S*. Kroomi komplekskatiooni hüdrolyüüsi vältimiseks hapestati lahus HClO₄ lahusega (*Sigma Aldrich; 99,999% metals basis; 70% vesilahus*). Happe kontsentratsioon rakus oli 10 mM. Enne elektroodi asetamist foonelektrolüüti küllastati lahust argooniga (*AGA, 99,9999%*) ühe tunni jooksul. Enne mõõtmise algust küllastati lahust argooniga nii kaua, kuni voolud muutusid konstantseks. Selleks kulus umbes kaks tundi. Mõõtmise ajal juhiti argooni rakust läbi lahuse pealt, vältimaks hapniku sattumist rakku. Enne uue kontsentratsiooni mõõtmist küllastati lahust uuesti argooniga 15-30 minutit.

Kroomi kompleksioonide redutseerimiskineetikat uuriti potentsiodünaamilistes tingimustes polarisatsioonikõverate meetodil kombineerituna pöörleva ketaselektroodi meetodiga. Impedantsspektrite, $Z' = f(Z'')$, ja mahtuvuskõverate, $C = f(E)$, mõõtmisteks kasutati impedantsspektroskoopia meetodit. Tööelektroodi potentsiaali muutmiseks, voolu registreerimiseks ja impedantsspektrite mõõtmiseks kasutati AutoLab PGSTAT30 süsteemi. Elektroodi pöörlema panekuks kasutati *Pine Instrument Company* poolt toodetud kiiruse regulaatorit. Mõõtmisel kasutatud skeem on esitatud joonisel 1 (lisa 2).

Potentsiostaat, kiiruste regulaator ja Faraday kapp, milles asus mõõterakk, olid maandatud.

Impedantsspektrid registreeriti sagedustevahemikus 0,5-5000 Hz. $Z' = f(Z'')$ sõltuvustest kõrgsageduslikest otsadest leiti elektrolüüdi takistus tööelektroodi ja abielektroodi vahel. Mahtvuskõverad, $C = f(E)$, mõõdeti Bi(01 $\bar{1}$) monokristallil potentsiaalide vahemikus $-1,0 \text{ V} < E < -0,2 \text{ V}$ ja Cd(0001) pinnal potentsiaalide vahemikus $-1,5 \text{ V} < E < -0,9 \text{ V}$. Mahtvuskõverad mõõdeti sagedustel 20-800 Hz ning arvutati tasakaalulised mahtvused ekstrapoleerides $C = f(E)$ sõltuvused lõpmata väikese sageduseni.

Voltamperogrammide registreerimisel muudeti elektroodi pöörlemise kiirust vahemikus 0-5000 pöört/min ja potentsiaali skaneeriti lineaarselt laotuskiirusega 10 mV/s. Mõõtmised Cd(0001) monokristalli tahul viidi läbi potentsiaalide vahemikus $-1,15 \text{ V} < E < -0,81 \text{ V}$, Bi(01 $\bar{1}$) puhul skaneeriti potentsiaali vahemikus $-1,05 \text{ V} < E < -0,59 \text{ V}$. Katse käigus kontrolliti, kas peale igat $i = f(E)$ pöörlemiskiiruste tsükli mõõtmist voltamperogrammide 5000 pöört/min juures enne ja pärast tsükli mõõtmist langesid kokku. Kõik $i = f(E)$ sõltuvused parandati oomilise pingelanguse suhtes.

Mõõtetulemuste andmeid töödeldi arvutitarkvara programmis *MS Excel* ning andmete töötlemiseks kasutati *Visual Basic*'u keskkonnas loodud programmi.

3. KATSETULEMUSED JA ARUTELU

3.1. Tsükliline voltamperomeetria ja EIS liitiumperkloriidi ja perkloorhappe vesilahuses

Elektrokeemiliselt aktiivse aine redutseerumiskineetika uurimiseks on vajalik esmalt viia läbi mõõtmised foonelektrolüüdi lahuses, et uurida, kui palju voolu kulub ekk laadimiseks ja vesinikuiooni redutseerumiseks. Tsüklilist voltamperomeetriat kasutades uuriti foonilahuses voolu sõltuvust potentsiaalset pöörelimiskiirustel 0-5000 pöör/min. Joonisel 2 on ära toodud voltamperogrammid fooni lahuses Cd(0001) ja Bi(01 $\bar{1}$) monokristalli tahkudel. Võib näha, et voolu väärtus ei sõltu oluliselt elektroodi pöörelimiskiirustest. Sellest võib järeldada, et lahus ei sisaldanud elektrokeemiliselt aktiivseid lisandeid (nt eelmises katses kasutatud ainete jääke või nõude pinnale adsorbeerunud orgaanilisi ained), mille redutseerumine on difusioonlimiteeritud. Negatiivsematel potentsiaalidel on näha voolu eksponentsiaalset kasvumist, mis on põhjustatud vesiniku eraldumisest elektroodil. Selle tõttu ongi vajalik esmalt voltamperogrammide mõõtmised läbi viia fooni lahuses ning hiljem vastavad voolutiheduse väärtused maha lahutada väärtustest, mis on saadud pärast uuritava aine lisamist rakku. Vesiniku eraldumine toimub Cd(0001) puhul katoodsematel potentsiaalides ja vastava reaktsiooni ülepinge voolutihedusel 1 A m^{-2} on 100 mV kõrgem kui Bi(01 $\bar{1}$) pinnal.

Eelnevalt kirjeldatud foonivoolude mahalahutamisel eeldatakse, et vesiniku ja kroomi katioonid redutseeruvad teineteisest sõltumatult ning vesiniku eraldumisest põhjustatud voolu väärtused on ajaliselt stabiilsed kogu mõõtmise käigus. Samuti eeldatakse, et ei muutu ekk ehitus ja selle laadimiseks vajaminev vool on mõõtmise käigus konstantne. Joonisel 3 on toodud foonivoolude sõltuvused potentsiaalset erinevate mõõtmistsüklite puhul Cd(0001) monokristallil. On näha, et voolude väärtused stabiliseeruvad mõne tsükli järel. Enne rakku sukeldumist võib elektroodile tekkida oksiidikiht, mis redutseeritaksegi esimeste tsüklite jooksul maha ning hiljem foonivoolud

enam ei muutu. Sama head stabiilsust uuritud potentsiaalide vahemikus ei õnnestunud Bi(01 $\bar{1}$) monokristallil teostatud mõõtmiste käigus saavutada.

Erinevates katsetes varieeriti LiClO₄ hulka nii, et 1:1 elektrolüüdi summaarne kontsentratsioon (HClO₄ + LiClO₄) oleks 0-200 mM. Tsüklilisi voltamperomeetria mõõtmised foonilahuses näitavad, et vesiniku eraldumise potentsiaal Bi(01 $\bar{1}$) monokristallil ei sõltu olulisel määral LiClO₄ kontsentratsioonist. Antud sõltuvused on ära toodud joonisel 4. Cd(0001) monokristallil tehtud katsetes on näha suuremat sõltuvust.

EIS kasutades registreeriti faasinurga ja summaarse impedantsi sõltuvus sagedusest ehk Bode graafik Bi(01 $\bar{1}$) monokristalli tahul erinevate kontsentratsioonidega (1 mM-70 mM) HClO₄ lahustes. Jooniselt 5 on näha, et maksimaalsed faasinurgad on ca 85°, mis näitab, et tegu on ligilähedaselt ideaalselt mahtuvusliku elektroodiga. Joonisel 6 on toodud järjesik- ja paralleelmahtuvuse sõltuvused sagedusest. Leiti sageduste piirkonnad, kus need kaks suurust kattuvad, ning antud sageduste alas teostati tasakaaluliste mahtuvuste arvutamine. Impedantsspektroskoopiat kasutades määrati $C = f(E)$ sõltuvused antud sagedustel ning ekstrapoleeriti sõltuvused tasakaalulise mahtuvuseni. Saadud tasakaaluliste mahtuvuste sõltuvused potentsiaalist on toodud joonisel 7. Null-laengupotentsiaali alas on iseloomulik miinimum, mis perkloraataniioonide kontsentratsiooni kasvades kaob [19]. Pinnalaengud integreeriti $c = f(E)$ kõveratest alustades null-laengupotentsiaalist, mis leiti mahtuvuse miinimumpotentsiaalide ekstrapoleerimiselt lõpmata väikese kontsentratsiooniga lahusesse, $E_{q=0} = -0,52$ V. Bi(01 $\bar{1}$) pinnal leitud laengud on toodud joonisel 8. Vastavalt valemitele (1.2.2) ja (1.2.4) määrati potentsiaal difuusse kihi piiril ehk ψ_0 -potentsiaal. Cd(0001) puhul kasutati ψ_0 -potentsiaali avaldamiseks eelnevalt mõõdetud $C = f(E)$ sõltuvusi, mis olid mõõdetud NaF vesilahuses [19-20]. Avaldades ψ_0 -potentsiaali, kasutati kaht lähenemist: esimesel puhul arvestati vaid foonelektrolüüdi kontsentratsiooniga ja kasutati valemit (1.2.4) ning teisel juhul võeti arvesse ka [Cr(H₂O)₆](ClO₄)₃ kui 3:1 elektrolüüdi panust ekk ehitusse. Viimase puhul tuli leida analüütiline lahend võrrandist (1.2.2). Vastavad $\psi_0 = f(E)$ sõltuvused Cd(0001) monokristalli tahul on toodud joonisel 9. On näha, et madalama foonelektrolüüdi kontsentratsiooniga lahuste puhul on [Cr(H₂O)₆](ClO₄)₃ mõju ψ_0 -potentsiaalile suur.

3.2. Kroomi kompleksioonide redutseerumise kineetika Cd(0001) ja Bi(01 $\bar{1}$) monokristallide tahkudel

Komplekskatiooni redutseerumiskineetika uurimisel erinevatel elektroodidel ja hilisemal andmete analüüsimisel on võimalik kindlaks teha, millised teooriad ja lähendused annavad parimaid tulemusi. Kuna pinnalaengud samal potentsiaalil on uuritavatel elektroodidel erinevad, siis toimuvad ka redutseerimise reaktsioonid samal potentsiaalidel erineva kiirusega. Fluoriidligandi viimisel $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -katiooni sisesfääri saadakse $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}]^{2+}$ -katioon. Nende ionide redutseerimise kineetikate uurimisel ja võrdlemisel on võimalik kindlaks teha, kuidas mõjutab redutseerumise kineetikat reagenti struktuur ja laenguarvu muutus ühe võrra: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -katioon on sümmeetriline oktaeeder (dipoolmoment $\mu = 0$), kuid $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}]^{2+}$ kompleksis esineb dipoolmoment ($\mu \neq 0$) ja see võib põhjustada reageeriva osakese eelisorienteerumist ekk-s. Ekk mõju elektrokeemilisele redutseerumisele ei ole erinevate katioonide jaoks sama. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -katiooni redutseerumise ülepinge sõltuvus uuritavast pinnast ei ole nii suur kui vesiniku redutseerumise puhul ja Cd(0001) pinnal on ülepinge 60 mV suurem kui Bi(01 $\bar{1}$) monokristalli tahul (2110 pööret/min, poollaine kõrgusel).

Joonisel 10 toodud $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -katiooni redutseerumist iseloomustavad voltamperogrammid võib jagada kahte või kolme osasse. Laenguülekanne limiteerib reaktsiooni Cd(0001) potentsiaalidel $E > -0,97\text{V}$ ja Bi(01 $\bar{1}$) puhul potentsiaalidel $E > -0,88\text{V}$. Bi(01 $\bar{1}$) puhul on reaktsioon katoodsematel potentsiaalidel limiteeritud nii difusiooni kui ka laenguülekanne poolt. Tegu on segakineetika alaga. Potentsiaalil $-1,14\text{V}$ kujuneb Cd(0001) pinnal välja difusionivooluplatoo, st reaktsioon on limiteeritud vaid difusiooni poolt ja vahepealses alas $-1,14\text{V} < E < -0,97\text{V}$ võib täheldada segakineetilist käitumist. Difusioonilimeeritud voolud sõltuvad lineaarselt reageeriva osakese kontsentratsioonist ning ei sõltu elektroodi materjalist. Joonisel 11 on kujutatud Cd(0001) ja Bi(01 $\bar{1}$) pinnal mõõdetud voltamperogrammid erinevatel $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ kontsentratsioonidel. Selgepiirilised difusioonilimeeritud platood tekivad madalamatel kontsentratsioonidel ($c \leq 0,5\text{mM}$) ning on näha, et need tekivad erinevatel elektroodidel ligilähedasel samade voolutiheduste juures. Suurimal $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ kontsentratsioonil

($c = 2\text{mM}$) kujunevad välja Bi(01 $\bar{1}$) monokristallil difusiooniplatood ainult madalamatel pöörlemiskiirustel kui 2110 pöoret/min.

Redokspaari $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}/[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ standardne potentsiaal on $-0,65\text{ V}$ vs SCE [18]. Cd(0001) pinnal läbi viidud mõõtmistes hakkas $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ redutseeruma $-0,92\text{ V}$ juures ja Bi(01 $\bar{1}$) pinnal $-0,83\text{ V}$ juures. See tähendab, et vastava reaktsiooni ülepinged on 270 mV Cd(0001) ja 180 mV Bi(01 $\bar{1}$) elektroodi jaoks. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}]^{2+}$ -katiooni redutseerumine toimub veelgi katoodsematel potentsiaalidel: Cd(0001) pinnal toimub reaktsioon potentsiaalidel $E < -0,95\text{V}$. Joonisel 12 on toodud $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -katiooni ja $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}]^{2+}$ -katiooni redutseerumist iseloomustavad voltamperogrammid. On näha, et $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}]^{2+}$ -katiooni puhul ei sõltu voolutihedus elektroodi pöörlemiskiirusest. Sellest võib järeldada, et protsess on limiteeritud vaid laenguülekanne poolt. Laenguülekanne on oluliselt aeglasem kui $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -katioonil ja seda ühe võrra väiksema laengu tõttu, sest $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}]^{2+}$ -katiooni elektrostaatiline vastastiktoime negatiivselt laetud pinnaga on oluliselt väiksem.

Kroomi komplekskatioonide redutseerumisel saadud tulemuste tõlgendamisel on oluline eeldus, et uuritav aine ei mõjutaka kuidagi elektroodi pinna omadusi. Vastasel korral muutuvad fooni voolude maha lahutamise ning muude arvutuste korrektsus küsitavaks. Joonisel 13 on kujutatud voltamperogrammid erinevatel $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ kontsentratsioonidel 5000 pöoret/min juures enne ja pärast kõikide muude pöörlemiskiiruste mõõtmist. Head stabiilsust Cd(0001) monokristallil tehtud mõõtmistel näitab see, et enne ja pärast elektroodi kiiruste tsükleerimist mõõdetud voltamperogrammid langevad pea ideaalselt kokku. Bi(01 $\bar{1}$) monokristallil tehtud mõõtmised sama head stabiilsust ei näidanud.

3.3. Elektrokeemiliste reaktsioonide kineetilised parameetrid

Elektroredutseerumisel on oluline teada, kui palju mõjutab selle kiirust difusioon ja laenguülekanne. Seda on võimalik saada teada, kasutades Levich-Koutecky sõltuvusi ehk esitades voolutiheduse sõltuvuse elektroodi pöörlemiskiirusest kujul $1/i = f(\omega^{-1/2})$. Sõltuvuse algordinaadist leiti kineetilised voolutihedused vastavalt valemile (1.3.14).

Teades i_k väärtust on võimalik välja arvutada heterogeense reaktsiooni kiiruskonstant k_{het} vastavalt valemile (1.3.11).

Joonisel 14 on ära toodud Levich-Koutecky sõltuvused $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -iooni redutseerumisel Cd(0001) ja Bi(01 $\bar{1}$) monokristalli tahkudel, kus uuritava aine kontsentratsioon on $c = 2\text{mM}$. Cd(0001) puhul töötab see mudel hästi potentsiaalide vahemikus $-1,15\text{ V} < E < -1,00\text{ V}$ ja Bi(01 $\bar{1}$) puhul $-1,04\text{ V} < E < -0,98\text{ V}$. Antud vahemikkudes on Levich-Koutecky sõltuvuste korrelatsioonikordaja ruut $R^2 \geq 0,99$.

Levich-Koutecky sõltuvuste algordinaadist avaldati heterogeense reaktsiooni kiiruskonstant k_{het} . Konstrueeriti k_{het} sõltuvused potentsiaalst, uuritava aine ja foonelektrolüüdi kontsentratsioonist. Jooniselt 15 on näha, et Cd(0001) monokristalli puhul k_{het} sõltuvus foonelektrolüüdi kontsentratsioonist on väiksem kui Bi(01 $\bar{1}$) puhul. See on tingitud asjaolust, et Cd(0001) elektroodil on $|\psi_0|$ väiksem võrreldes Bi(01 $\bar{1}$) elektroodi andmetega potentsiaalide alas, kus toimub $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -iooni redutseerumine. Seetõttu avaldab ka foonelektrolüüdi kontsentratsiooni varieerimine väiksemat mõju ψ_0 -potentsiaalile ja kiiruskonstantidele Cd(0001) elektroodi puhul. Cd(0001) tahul on mõõdetud null-laengupotentsiaal $-0,95\text{V}$ [19-20] ning antud potentsiaali piirkonnas on näha ka k_{het} sõltuvuste lõikumist. Bi(01 $\bar{1}$) jaoks saadi HClO_4 lahuses tasakaaluliste mahtvuskõverate miinimumpotentsiaalide ekstrapoleerimisel null-kontsentratsioonile, et $E_{q=0} = 0,52\text{ V}$. Kuna null-laengupotentsiaal on uuritavast alast $0,3-0,5\text{ V}$ kaugusel, siis Bi(01 $\bar{1}$) puhul on k_{het} sõltuvused erinevatel fooni kontsentratsioonidel ligilähedaselt paralleelsed, sest selles alas on ka $\psi_0 = f(E)$ sõltuvused paralleelsed.

Joonisel 16 on toodud heterogeense reaktsiooni kiiruskonstandi k_{het} sõltuvused elektroodi potentsiaalst ja elektrokeemiliselt aktiivse aine kontsentratsioonist $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ja $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}]^{2+}$ -katiooni jaoks. On näha, et laenguarvu vähendamine ühe võrra vähendab oluliselt reaktsiooni kiirust ning vähendab ka k_{het} sõltuvust elektrokeemiliselt aktiivse aine kontsentratsioonist. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -katiooni redutseerumisel on kiiruskonstandi sõltuvus potentsiaalst oluliselt suurem. Potentsiaalil $E = -0,91\text{ V}$ on näha sõltuvuste $\log(k_{\text{het}}) = f(E)$ ristumist. Heterogeense reaktsiooni kiiruskonstant ei sõltu olulisel määral kroomi kompleksioonide kontsentratsioonist.

Kui ekstrapoleerida $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}]^{2+}$ -kompleksiooni heterogeense reaktsiooni kiiruskonstandid null-laengupotentsiaalile, siis selgub et $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -kompleksiooni redutseerumine on umbes suurusjärgu võrra suurem. See tulemus on heas kooskõlas ka elavhõbedal ja pliil saadud tulemustega [21] näidates, et F^- -ligand aeglustab reaktsiooni oluliselt.

3.4. Parandatud Tafeli sõltuvused

Konstrueeriti parandatud Tafeli sõltuvused. Reageeriva osakese efektiivne laeng ei pruugi ühtida iooni nominaallaenguga, kuna anioonid võivad olla katiooniga interaktsioonis, tekitades ionpaari, ning osake ei pruugi asuda välisel Helholtzi tasandil. Seetõttu võib $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ redutseerumisel Cd(0001) pinnal paremaid tulemusi anda Tafeli sõltuvused, mille arvutamisel on laenguarvuna kasutatud väiksemat suurust kui +3. [16, 22-24].

Efektiivne laenguarv reageeriva osakese jaoks leiti valemist (1.4.13). Cd(0001) pinnal leitud $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -katiooni efektiivsed laengud erinevatel foonelektrolüüdi kontsentratsioonidel on toodud tabelis 2:

Tabel 2. Heksaavakroom(III)-katiooni efektiivne laeng (z_{ef}) Cd(0001) elektroodil erinevatel foonelektrolüüdi kontsentratsioonidel, kui $c(\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3) = 1\text{mM}$.

Foonelektrolüüdi lahus	Efektiivne laeng z_{ef}
10 mM HClO_4	+1,3
10 mM HClO_4 + 10 mM LiClO_4	+1,4
10 mM HClO_4 + 40 mM LiClO_4	+1,6
10 mM HClO_4 + 190 mM LiClO_4	+1,7
Keskmine	+1,6

Tabelis 2 viimasel real toodud keskmine efektiivne laeng z_{ef} ei ole mitte erinevatel kontsentratsioonidel leitud laengute aritmeetiline keskmine, vaid kõiki katsepunkte võrdselt arvesse võttev suurus. Valemi (1.4.13) järgi konstrueeritud diagramm on toodud joonisel 17 ning selle lineaarse regressiooni tõusust saadigi $z_{\text{ef}} = +1,6$. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}]^{2+}$ -katiooni jaoks saadi efektiivne laeng +0,6.

Vastavad parandatud Tafeli sõltuvused, kus $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -katiooni efektiivse laenguarvuna on kasutatud +3 ja +1,6 on toodud joonisel 18. Eraldi on arvutused tehtud $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$ mõju ψ_0 -potentsiaalile arvestades ja arvestamata. Parandatud k_{het} väärtused erinevate foonelektrolüüdi kontsentratsioonide jaoks ei lange küll kokku, kuid parima tulemuse annab väiksemat laenguarvu kasutav ja $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$ mõju arvestav mudel. Seega võib väita, et antud reaktsiooni puhul on ψ_0 -efekt oluliselt ülehinnatud.

Analoogne analüüs viidi läbi $\text{Bi}(01\bar{1})$ monokristallil tehtud mõõtmiste kohta. Kuna $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$ redutseerumine toimub $\text{Bi}(01\bar{1})$ pinnal oluliselt negatiivsematel pinnalaegnutel, siis reageeriv osake asetseb elektroodi pinnale lähemal kui $\text{Cd}(0001)$ puhul ning efektiivne laeng on suurem. $\text{Bi}(01\bar{1})$ korral saadi et $z_{\text{ef}} = +4$, mis on heas kooskõlas kirjanudse andmetega [16]. Parandatud Tafeli sõltuvused sõltuvused, mis on arvutatud laenguarvudega +3 ja +4 ning $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$ mõju ψ_0 -potentsiaalile arvestades ja arvestamata on toodud joonisel 19. Parandatud Tafeli sõltuvused, kus laeng on +4 ning $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$ panust ei arvestata, langevad erinevatel foonelektrolüüdi kontsentratsioonidel parandatud kiiruskonstantide väärtused kokku. Kuna antud kiiruskonstandid jäävad vahemikku 10^{-10} - 10^{-12} , siis võib järeldada, et antud lähenemise puhul on ψ_0 -efekt ülehinnatud. Tabelis 3 toodud parandatud kiiruskonstandi (k_{corr}) ja näiva ülekandekoeffitsiendi (α_a) arvutamisel on kasutatud valemi (1.4.13) järgi arvutatudiooni efektiivset laengut ning arvestatud on nii foonelektrolüüdid kui ka $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$ panusega ekk ehitusse.

Tabel 3. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ - ja $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}]^{2+}$ -katioonide redutseerumiskineetika andmed erinevatel elektroodidel potentsiaalil -1000 mV vs SCE.

Reageeriv ioon	Elektroodi materjal	Foonelektrolüüdi lahus	$k_{\text{het}}^c / \text{cm s}^{-1}$	α_{ex}	$k_{\text{corr}} / \text{cm s}^{-1}$	α_a	
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	Hg [21]	0,5 M NaClO_4 + 3 mM HClO_4	5×10^{-2}	0,61	3×10^{-3}	0,50	
	Pb [21]	0,5 M NaClO_4 + 3 mM HClO_4	3×10^{-5}	0,61	$1,5 \times 10^{-5}$	0,55	
	Cd(0001)	10 mM HClO_4	$1,4 \times 10^{-2}$	1,65	$4,7 \times 10^{-4}$	1,75	
		10 mM LiClO_4 + 10 mM HClO_4	4×10^{-3}	1,38	$3,3 \times 10^{-4}$	1,21	
		40 mM LiClO_4 + 10 mM HClO_4	2×10^{-3}	1,03	$4,5 \times 10^{-4}$	0,71	
		90 mM LiClO_4 + 10 mM HClO_4	5×10^{-3}	1,16	$1,0 \times 10^{-4}$	0,77	
		190 mM LiClO_4 + 10 mM HClO_4	5×10^{-3}	1,08	$1,1 \times 10^{-4}$	0,85	
	Bi(01 $\bar{1}$)	10 mM LiClO_4 + 10 mM HClO_4	1×10^{-1}	0,87	$3,0 \times 10^{-5}$	0,71	
		40 mM LiClO_4 + 10 mM HClO_4	2×10^{-2}	0,84	$3,1 \times 10^{-6}$	0,69	
		90 mM LiClO_4 + 10 mM HClO_4	2×10^{-3}	0,97	$9,7 \times 10^{-7}$	0,85	
		190 mM LiClO_4 + 10 mM HClO_4	2×10^{-4}	0,80	$1,1 \times 10^{-7}$	0,65	
	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}]^{2+}$	Hg [21]	0,5 M NaClO_4 + 3 mM HClO_4	$2,5 \times 10^{-4}$	0,58	$2,5 \times 10^{-5}$	0,54
		Cd(0001)	1 mM LiClO_4 + 10 mM HClO_4	7×10^{-5}	0,60	$6,8 \times 10^{-5}$	0,59
		Pb [21]	0,5 M NaClO_4 + 3 mM HClO_4	2×10^{-6}	0,55	1×10^{-6}	0,52

Parandatud kiiruskonstantide k_{corr} väärtuste arvutamisel on arvesse võetud parandus ekk efektide suhtes, seega peaks need erinevatel elektroodidel lihtsa välissfääri reaktsiooni korral kokku langema. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}]^{2+}$ -katioonide k_{corr} väärtus suureneb erinevate elektroodide jaoks reas $\text{Pb} < \text{Hg} < \text{Cd}(0001)$. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -katioonide k_{corr} väärtused suurenevad reas $\text{Bi}(01\bar{1}) < \text{Pb} < \text{Cd}(0001) < \text{Hg}$. Viimane viitab sellele, et laenguülekande mehhanist on keerulisem kui eeldatud.

$\text{Cd}(0001)$ monokristalli tahul on $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ - katioonide k_{corr} väärtused samas suurusjärgus, kuid $\text{Bi}(01\bar{1})$ monokristalli tahul erinevad need väärtused rohkem, kuna reaktsioon toimub null-laengupotentsiaali alast kaugemal. Parandatud kiiruskonstandi väärtus k_{corr} langeb paremini kokku $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ - katioonide redutseerumise puhul, kuna parandusliige valemis (1.4.12) sõltub laenguarvust. Parandusliikme kordaja $z_A - \alpha_a$ on ioonile laenguga 3+ võrdne umbes 2,5 ja ioonile laenguga 2+ umbes 1,5, kui võtta α_a ligikaudseks väärtuseks 0,5.

Mõõdetud ülekandekoefitsiendi väärtused on Hg ja Pb puhul lähedasemad tõelisele ülekandekoefitsiendi väärtusele 0,5, kuna mõõtmisi viidi läbi oluliselt suurema kontsentratsiooniga foonelektrolüüdi lahustes. $\text{Cd}(0001)$ ja $\text{Bi}(01\bar{1})$ monokristallidel saadud eksperimentaalsed ning näivad ülekandekoefitsiendid vähenevad LiClO_4 kontsentratsiooni tõustes. Kuna $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}]^{2+}$ -katiooni laeng on ühe võrra väiksem ja ekk mõju redutseerumiskineetikale ei ole nii oluline, siis on ka ülekandekoefitsiendi väärtused väiksemad ning on ligilähedaste suurustega erinevate elektroodi materjalide puhul.

KOKKUVÕTE

Magistritöös uuriti heksaakvakroom(III)perkloraadi ja fluoropentaakvakroom(III)perkloraadi elektrokeemilist redutseerumist elektrokeemiliselt poleeritud Cd(0001) ja Bi(01 $\bar{1}$) monokristallide tahkudel. Kasutati pöörleva ketaselektroodi ja elektrokeemilise impedantspektroskoopia meetodil. Mõõtmised viidi läbi foonilahuses, kus perkloorhappe kontsentratsioon oli konstantne ja varieeriti liitiumperkloraadi kontsentratsiooni.

Leiti, et nii vesiniku kui ka $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -katioonide redutseerumine toimub Cd(0001) tahul oluliselt suuremal ülepingel kui Bi(01 $\bar{1}$) pinnal. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}]^{2+}$ -katioonide redutseerumine toimub negatiivsematel potentsiaalidel kui $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -katioonide redutseerumine. Ühe võrra väiksem laenguarv põhjustab ka väiksema kiiruskonstandi sõltuvuse elektroodi potentsiaalist. Levich-Koutecky meetodil leitud kiiruskonstandid sõltusid mõlemal uuritud elektroodil potentsiaalst ja foonelektrolüüdi kontsentratsioonist, kuid ei sõltunud oluliselt elektrokeemiliselt aktiivse aine kontsentratsioonist.

EIS kasutades mõõdeti Bi(01 $\bar{1}$) tahul mahtuvuse sõltuvuse potentsiaalst ning konstrueeriti parandatud Tafeli sõltuvused. Tafeli sõltuvused langesid paremini kokku, kui kasutati efektiivset laengut. Arvestada tuli ka mõlema elektroodi puhul $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$ mõju ekk ehitusele, vastasel korral oli ψ_0 -efekt ülehinnatud. Kuna null-laengupotentsiaal on uuritud elektroodide jaoks erinevad, siis erinesid ka $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -katioonide efektiivsed laengud erinevatel elektroodidel. Bi(01 $\bar{1}$) puhul oliiooni efektiivne laeng +4 ning Cd(0001) puhul +1,6. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}]^{2+}$ -katioonide efektiivseks laenguks saadi +0,6.

Parandatud Tafeli sõltuvustest saadud kiiruskonstante võrreldi mõõdetud elektroodidel ning kirjanduse andmetega. Saadi et $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}]^{2+}$ -katioonide k_{corr} väärtus suureneb erinevate elektroodide jaoks reas $\text{Pb} < \text{Hg} < \text{Cd}(0001)$. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -katioonide k_{corr} väärtused suurenevad reas $\text{Bi}(01\bar{1}) < \text{Pb} < \text{Cd}(0001) < \text{Hg}$.

Electroreduction of hexaaquachromium(III) fluoropentaaquachromium(III) perchlorate on electrochemically polished Cd(0001) and Bi(01 $\bar{1}$) single crystal planes

Silver Sepp

SUMMARY

Electrochemical reduction of hexaaquachromium(III) fluoropentaaquachromium(III) perchlorate was studied on the electrochemically polished Bi(01 $\bar{1}$) and Cd(0001) single crystal planes using rotating disc electrode voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy.

Kinetic current densities were found using the Levich-Koutecky method. The apparent rate constant k_{het} values were calculated from the obtained data. For Bi(01 $\bar{1}$) and Cd(0001) these values depended on the potential and concentration of background solution, but k_{het} values were independent of concentration of the studied complex compound.

Capacity potential dependence was measured using electrical impedance spectroscopy. Corrected Tafel plots were calculated from obtained data by using several different approaches. It was found, that the presence of $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$ must be taken into consideration. Otherwise the ψ_0 -effect is overvalued. Tafel plots calculated by using effective charge instead of nominal charge gave better results. The effective charge for $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ cation was +4 on the Bi(01 $\bar{1}$) plane and +1,6 on Cd(0001) single crystal plane. The effective charge of $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}]^{2+}$ -cation was +0,6 on Cd(0001) plane.

Comparing the obtained corrected rate constant values k_{corr} the data from literature [21], it was found that these values differ for various electrode surfaces. For $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}]^{2+}$ cation the values of k_{corr} for various electrode surfaces increase in order $\text{Pb} < \text{Hg} < \text{Cd}(0001)$. For $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ cation the values of k_{corr} increase in order $\text{Bi}(01\bar{1}) < \text{Pb} < \text{Cd}(0001) < \text{Hg}$.

KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] M. J. Weaver, F. C. Anson, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1871.
- [2] M. J. Weaver, F. C. Anson, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 1961.
- [3] M. J. Weaver, T. L. Satterberg, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 1772.
- [4] K. Vaarmets, Kroom(III)perkloraadi elektrokeemiline redutseerumine elektrokeemiliselt poleeritud Cd(0001) monokristalli tahul (magistritöö), Tartu, 2009, pp. 1-63.
- [5] S. Sepp, Fluoropentaakvakroom(III)perkloraadi süntees ja elektroredutseerumise kineetika uurimine kaadmium(0001) monokristalli tahul (bakalaureuse töö), Tartu, 2010, pp. 1-46.
- [6] E. Härk, E. Lust *J. Electrochem. Soc.* 154 (2006) 107.
- [7] H. H. Willard, L. L. Merritt, Jr., J. A. Dean, F. A. Settle, Jr. (Eds.), *Instrumental Methods of Analysis* 7th edition, Wadsworth Publishing Company, Belmont, California, 1988, pp. 159-160.
- [8] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry* 6th edition, Saunders College Publishing, Fort Worth, Philadelphia, San Diego, New York, Orlando, Austin, San Antonio, Toronto, Montreal, London, Sidney, Tokyo, 1992, p. 512.
- [9] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Principles of Instrumental Analysis* 4th edition, Saunders College Publishing, Fort Worth, Philadelphia, San Diego, New York, Orlando, Austin, San Antonio, Toronto, Montreal, London, Sidney, Tokyo, 1992, pp. 156-164.
- [10] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications* 1st edition, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1980, pp. 280-291.
- [11] B. B. Damaskin, O. A. Petrii, G. A. Tsirlina, *Elektrokhimija*, Koloss, Moscow, 2006, pp. 289-401.
- [12] D. Grahame, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 1054.
- [13] A. N. Frumkin, *Potentsialy nulevogo zaryada*, Nauka, Moscow, 1979, p. 206.
- [14] W. R. Fawcett, M. Hromadova, G. A. Tsirlina, R. R. Nazmutdinov, *J. Electroanal. Chem.* 498 (2001) 93.
- [15] M. Hromadova, W. R. Fawcett, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 104.

- [16] M. Hromadova, W. R. Fawcett, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 3277.
- [17] E. Barsukov, J. R. Macdonald (Eds.), *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, Wiley-Interscience, New Jersey, 2005, pp 27-117.
- [18] David R. Lide, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005
- [19] E. Lust, K. Lust, A. Jänes, *J. Electroanal. Chem.* 413 (1996) 111.
- [20] E. Lust, A. Jänes, K. Lust, M. Salve, Tartu Ülikooli Toimetised, Tartu, 1993, pp. 63-83.
- [21] H. Y. Liu, J. T. Hupp, M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.* 179 (1984) 219.
- [22] W. R. Fawcett, G.L. Chavis, M. Hromadova, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 6787.
- [23] M.Y. Rusanova, G.A. Tsirlina, R.R. Nazmutdinov, W.R. Fawcett, *J. Phys. Chem. A*, 109 (2005) 1348.
- [24] M. Hromadova, W. R. Fawcett, *J. Phys. Chem. A*, 104 (2000) 4356.

LISAD

Lisa 1. Fluoropentaakvakroom(III)perkloraaadi sünteesi ja eraldamise juhend

Kolbi segati kokku ekvimolaarsed hulgad $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ja KF (оч, eelnevalt kuumutatud 600°C muhvelahjus). Valmistatud lahused olid ca 2 M. Segu keedeti mõõdukal kuumusel püstjahuti all 3 tundi, mille järel lasti lahusel jahtuda toatemperatuurini ja hiljem viidi kolb jäävanni, et suurendada KClO_4 väljasadenemist. Erinevaid komplekskatioone sisaldav segu dekanteeriti kolbi ja sadenenud KClO_4 kristalle pesti 3 korda jäävannis hoitud Milli-Q⁺ veega. Saadud lahus lahjendati 100 cm^3 -ni

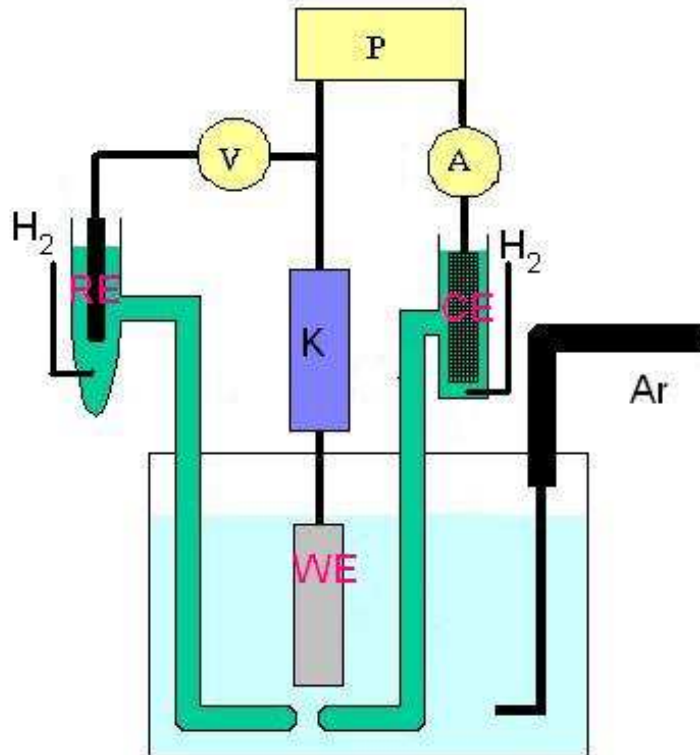
Komplekskatioonide eraldamiseks kasutati kationivahetit (Dowex 50WX8-200, vesiniku iooni vormis). Kolonni diameeter oli 12 mm ja pikkus 80 mm. Kationiiti seoti kõik lahuses olnud kroomi sisaldavad komplekskatioonid.

0,1 M HClO_4 lahusega voolutati kolonnist välja $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ja $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_2]^+$ -ioonid. 1 M HClO_4 lahusega voolutades eraldusid $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}]_2^+$ -ioonid. Tehti kindlaks, et $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_3^+$ -ioonid eraldusidioonvahetist voolutades kolonni 2 M HClO_4 lahusega. Kolonnist välja voolutatud lahusest võeti iga 10 cm^3 tagant UV-vis spekter, mille abil tehti kindlaks lahuse kvalitatiiivne ja kvantitatiivne koostis. Kasutati 10 mm kvartsküvette ja arvuti abil juhitavat UV-vis spektrofotomeetrit *Perkin-Elmer Lambda 2S* lainepikkuste vahemikus 200-750 nm. Kroomi kompleksühendite ekstinktsioonikoefitsientide määramisel lähtuti neelduvuse andmetest ja vastava kompleksi kontsentratsioonist. Kroomi kontsentratsioon lahuses määrati jodomeetrilise ja potentsiomeetrilise tiitrimisega ning spektrofotomeetriliselt, oksüdeerides kroomi kromaatiooni kujule. Kvartsküvettide asemel kasutati 10 mm plastikküvette, kuna mõõtmise toimus aluselises keskkonnas. Lainepikkuste vahemikuks valiti 300-450 nm.

Ioonvahetist kroomi polümeersete komplekside eemaldamiseks viidi see keeduklaasi, kus kuumutati 2 M NaOH lahusega 70°C -ni. Segule oli lisatud $2\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}_2$ 30% lahust, mis oksüdeeris lahuses sisalduva kroomi(III) CrO_4^- -iooni kujule. Seejärel pestiioonvahetit veel kord 2 M NaOH lahusega ja kolm korda Milli-Q⁺ veega, misjärel viidi see kolonni tagasi. Kolonnis töödeldiioonvahetit 0,1 M HClO_4 lahusega ja seejärel

3 M HClO₄-ga, mis viisioonvaheti vesiniku ionide kujule. Seejärel lasti kolonnist läbi ca 50 cm³ Milli-Q⁺ vett. Katsete vahel hoiti kolonnis 0,05 M HClO₄ lahust [5].

Lisa 2. Joonised 1-19



Joonis 1. Elektrokeemilistel mõõtmistel kasutatud pöörleva ketaselektroodi katseseadme skeem.

WE – tööelektrood: Cd(0001) või Bi(01 $\bar{1}$)

RE – võrdluselektrood: H₂-ga küllastatud Pt elektrood

CE – abielektrood: H₂-ga küllastatud Pt võrkelektrood

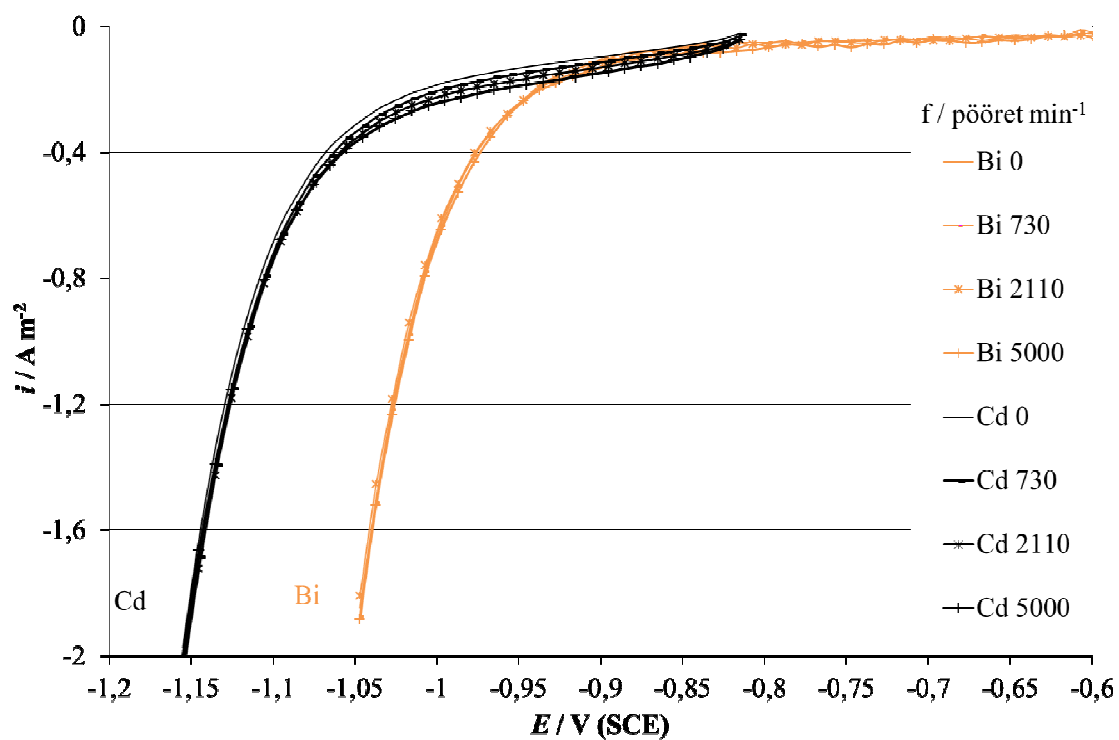
K – elektroodi pöörlemiskiiruse regulaator

V – voltmeeter

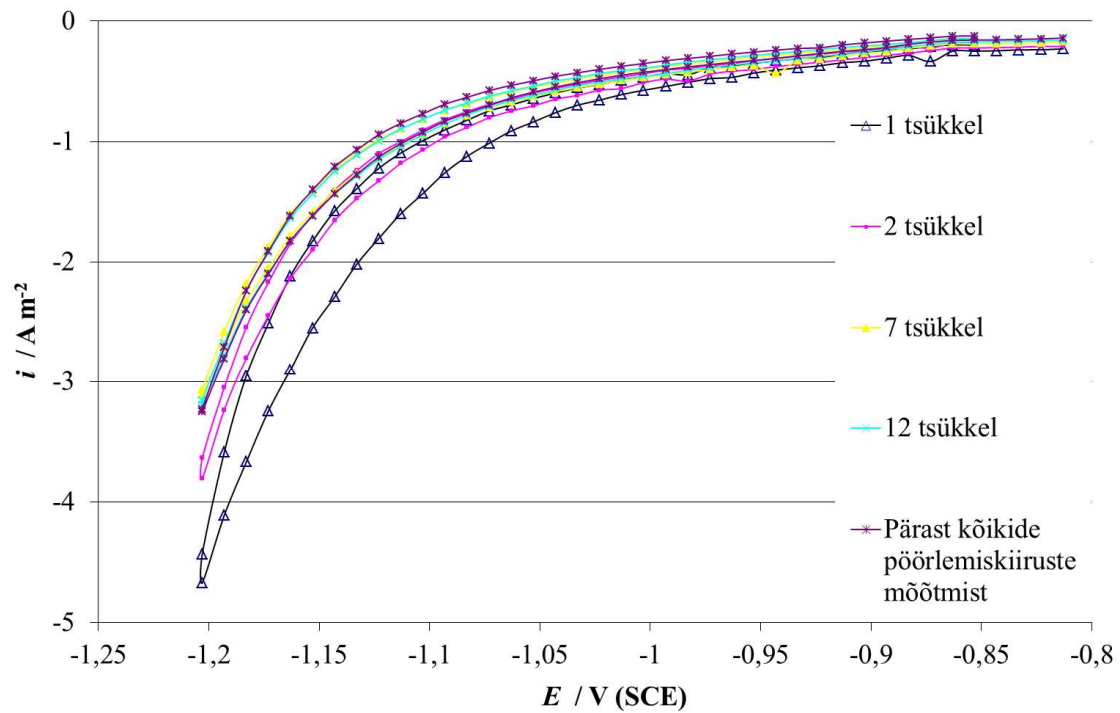
A – ampermeeter

P – potentsiostaat

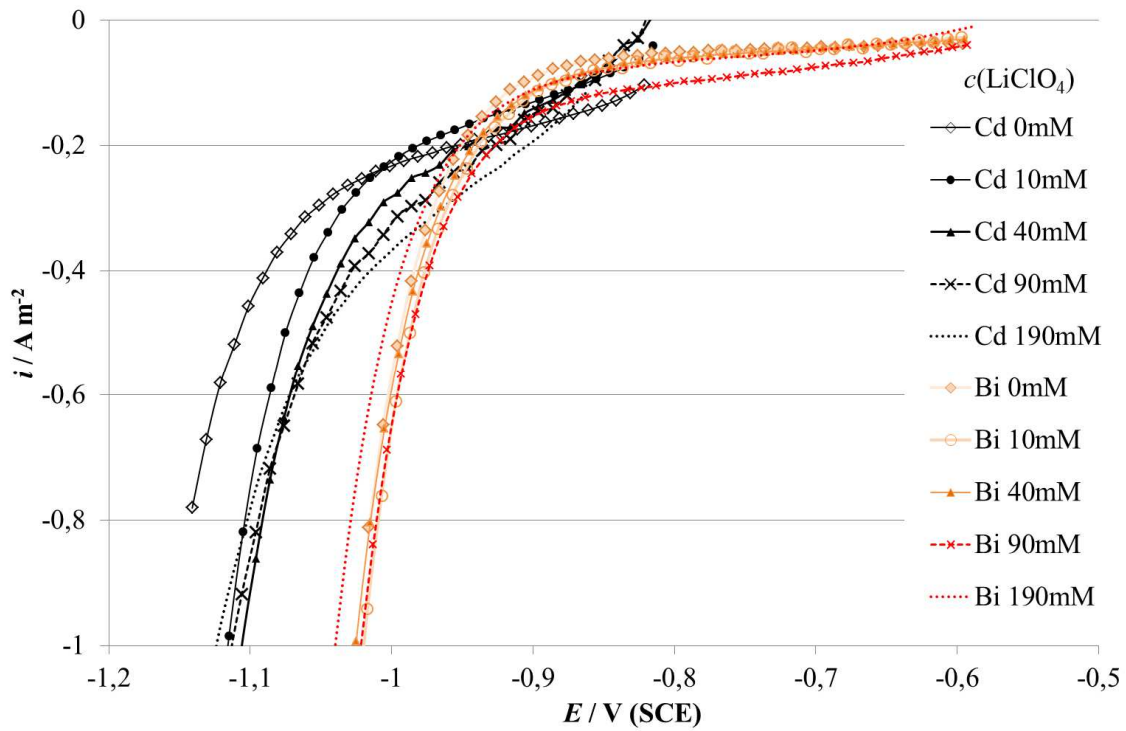
RE ja CE olid rakuga ühendatud Luggini kapillaari kaudu. Argooni (Ar) oli võimalik rakku juhtida lahuse sisse ja lahuse kohale.



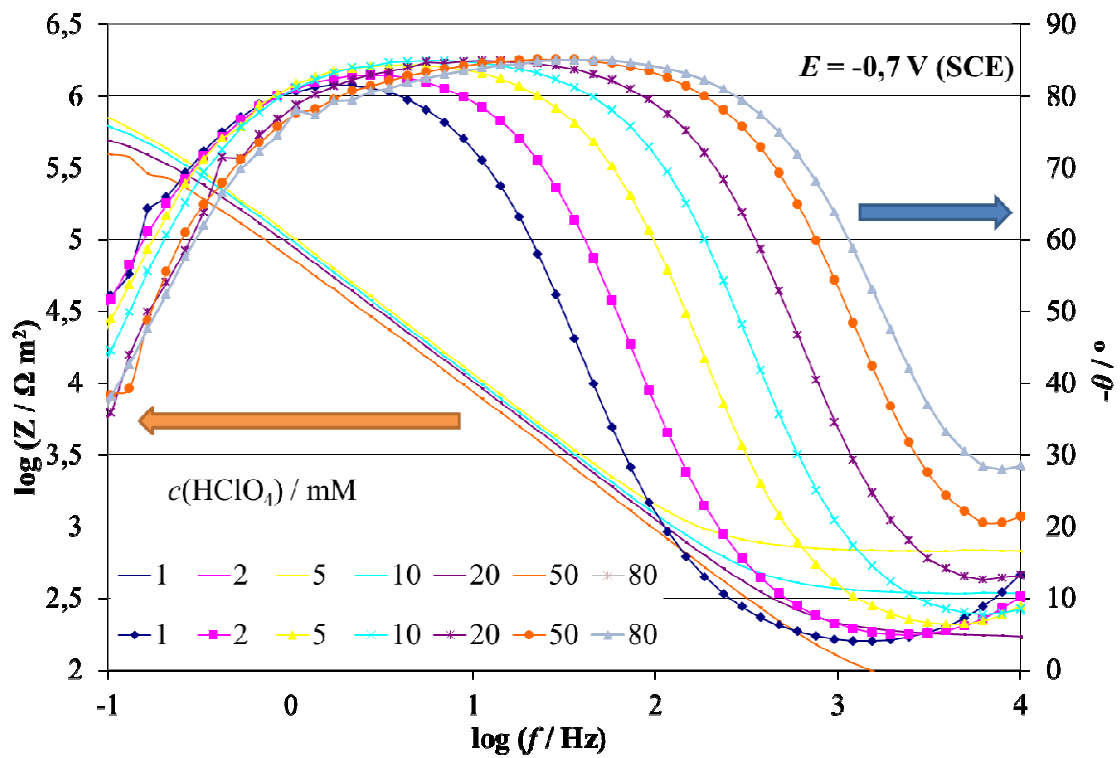
Joonis 2. Voolutiheduse sõltuvused elektroodi potentsiaalilt erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel (0-5000 pööret/min). Elektroodid: Cd(0001) ja Bi(01 $\bar{1}$) monokristallid graafikul vastavalt mustad ja oranžid tähised. Rakus foonelektrolüüt: 10 mM HClO₄ + 10 mM LiClO₄ vesilahus.



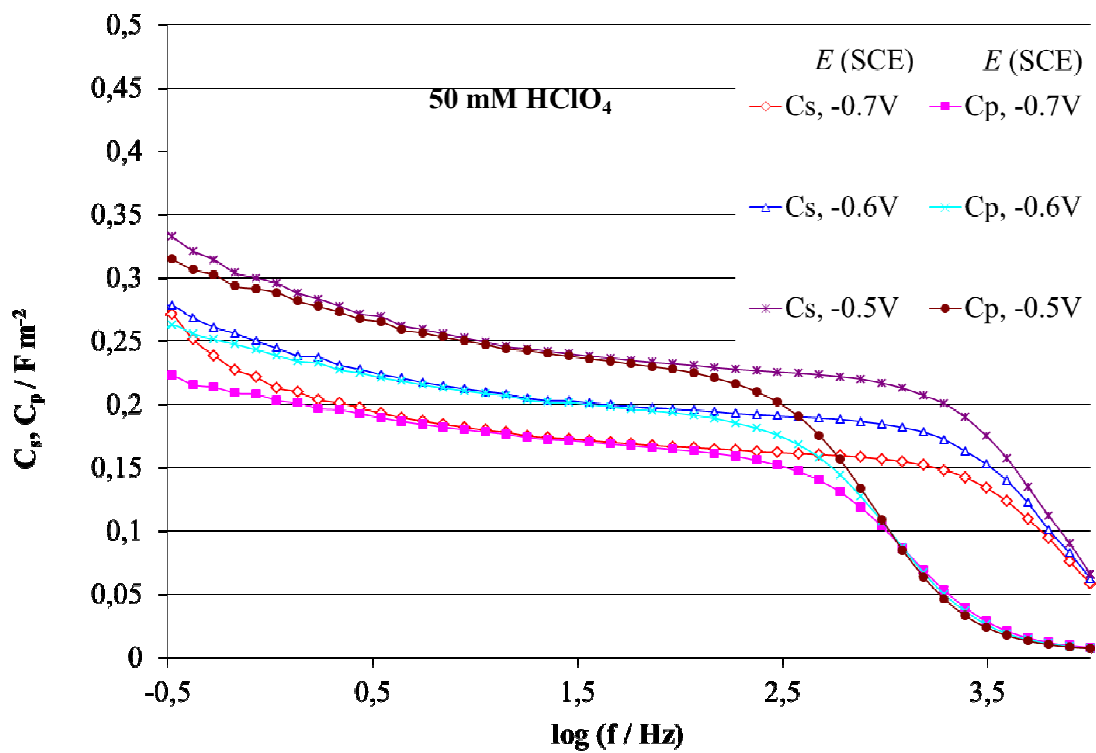
Joonis 3. Voolutiheduse sõltuvused potentsiaali tsükleerimisel elektroodi pöörlemiskiirusel 5000 p/min. Tsükleeritud 12 korda ning seejärel hakatud muutma pöörlemiskiirust. Pärast kõiki pöörlemiskiirusi iE sõltuvus uuesti kiirusel 5000 p/min. Elektrood: Cd(0001), foonelektrolüüdilahus: 10 mM HClO_4 + 80 mM LiClO_4 .



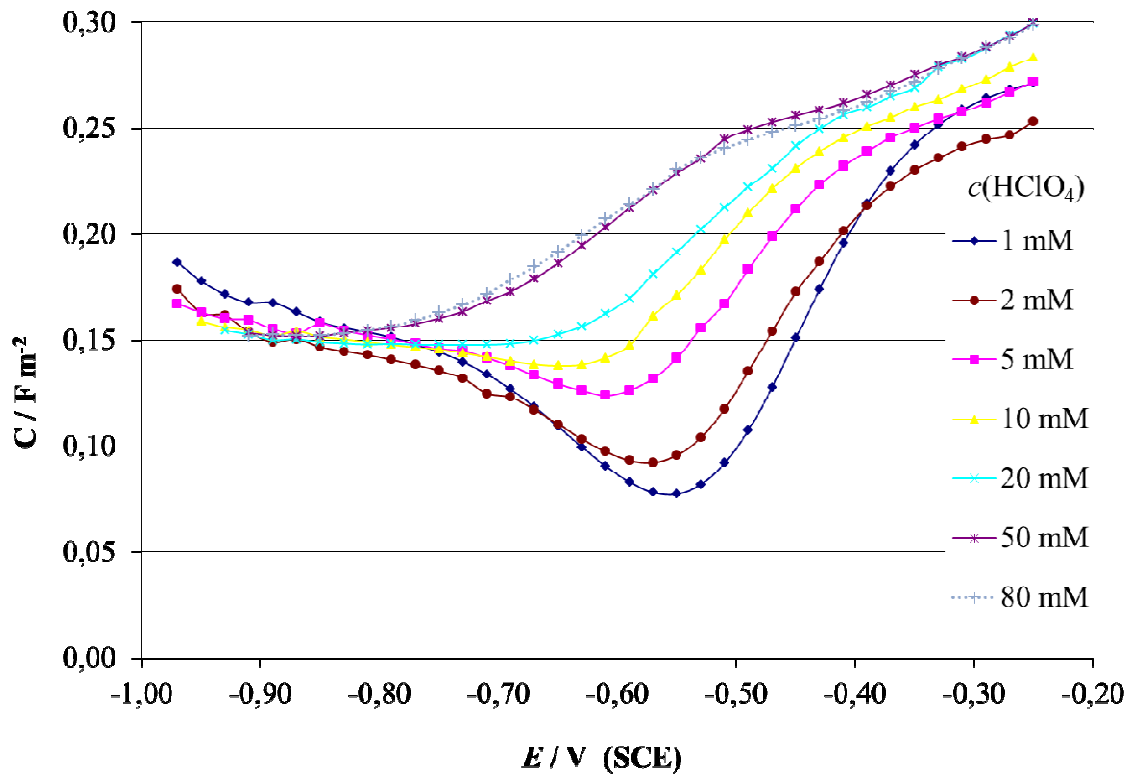
Joonis 4. Voolutiheduse sõltuvused elektroodi potentsiaalset erinevatel foonelektroolüüdi kontsentratsioonidel. Elektroodid: Cd(0001) ja Bi(01 $\bar{1}$) monokristallid graafikul vastavalt mustad ja oranžid tähised. Kõik lahused 10 mM HClO_4 suhtes ning LiClO_4 kontsentratsioon varieerus vahemikus 0-190 mM. Graafiku legendis on toodud elektroodi materjal ja LiClO_4 kontsentratsioon.



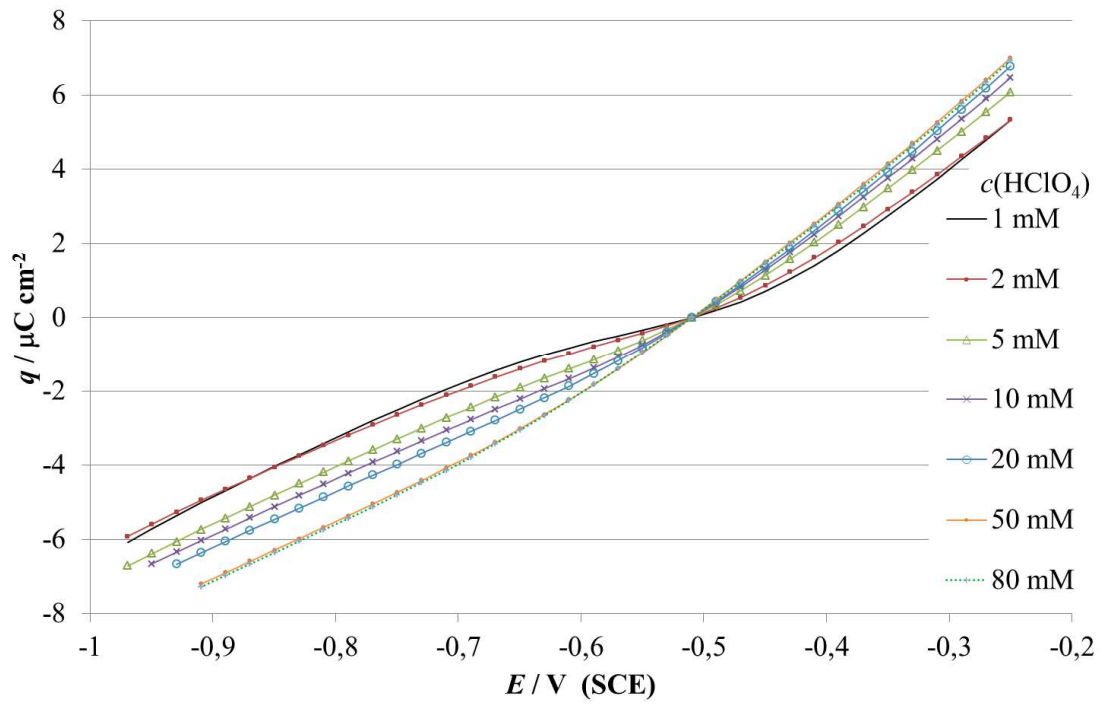
Joonis 5. Summaarse impedantsi ja faasinurga sõltuvus sagedusest (Bode graafik) erinevate kontsentratsioonidega HClO_4 lahustes mõõdetud $\text{Bi}(01\bar{1})$ monokristalli tahul. HClO_4 kontsentratsioon on toodud graafiku legendis mM ühikutes. Potentsiaal $E = -0,7\text{V}$ vs SCE.



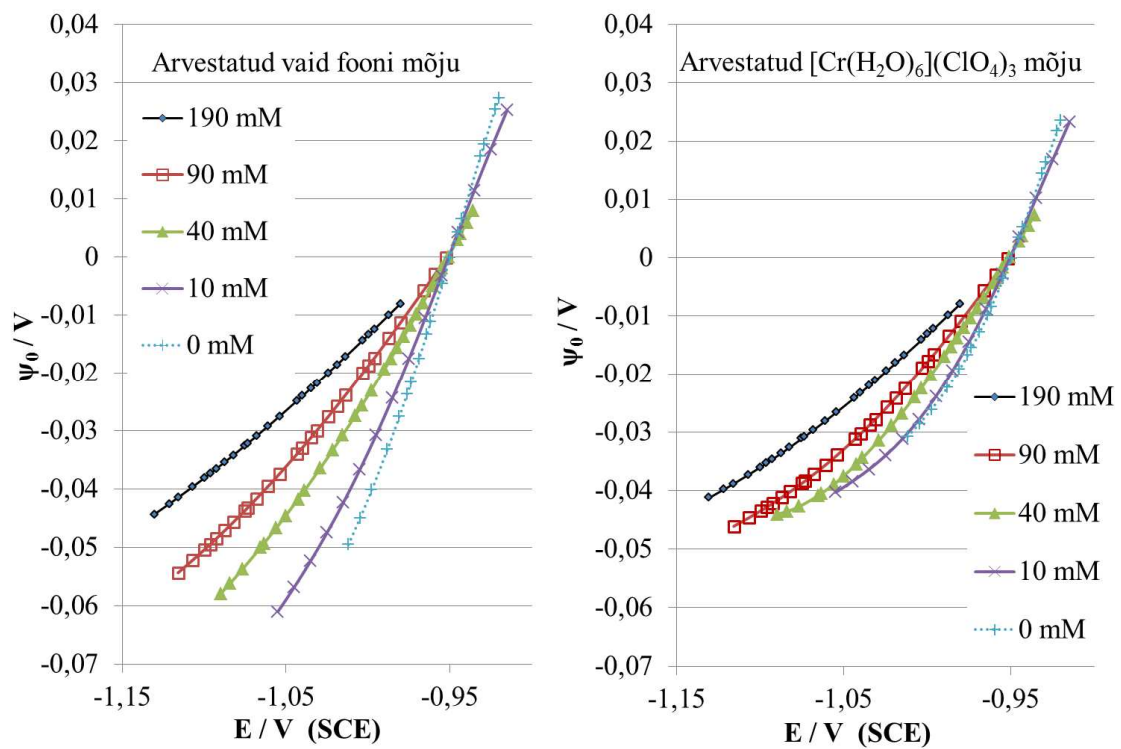
Joonis 6. Järjestik- ja paralleelmahtuvuse (C_s ja C_p) sõltuvused sagedusest . impedantsspektrite registreerimisel Bi(011) monokristalli tahul. 50 mM HClO₄ lahuses. Impedantsspektrite registreerimise potentsiaalid on toodud graafiku legendis.



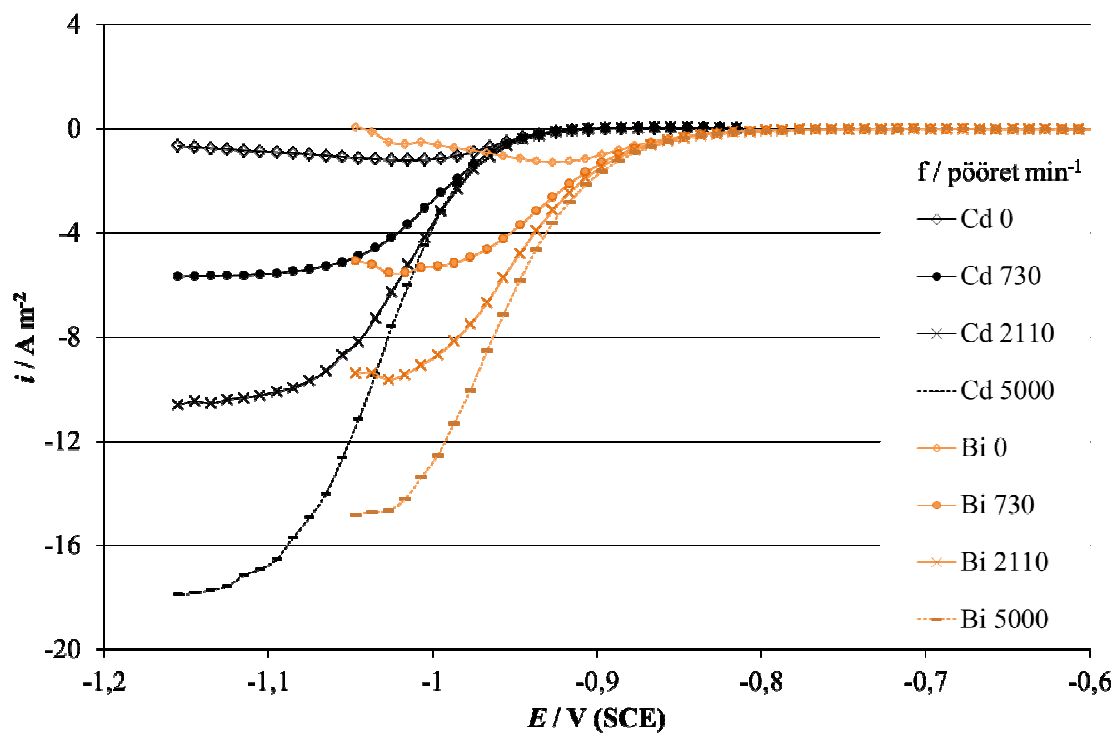
Joonis 7. Tasakaaluliste mahtuvuste sõltuvused potentsiaalset erinevate kontsentratsioonidega $HClO_4$ lahustes $Bi(01\bar{1})$ monokristalli tahul. $HClO_4$ kontsentratsioon on toodud graafiku legendis.



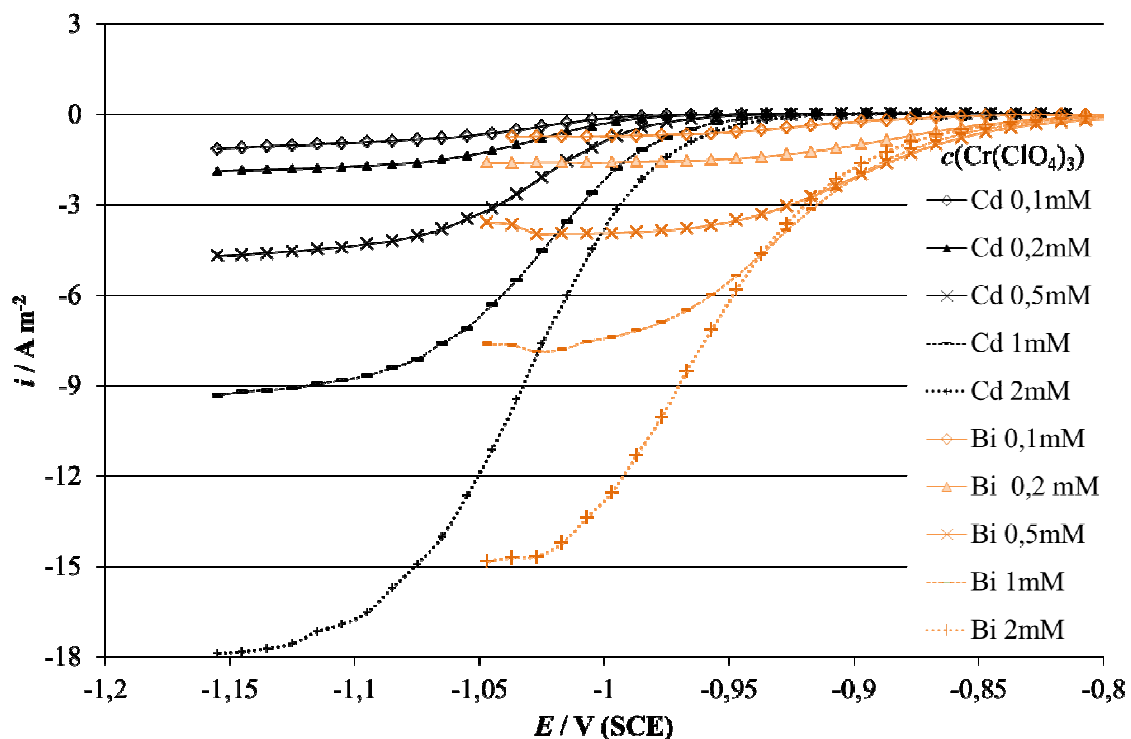
Joonis 8. Laengutiheduste sõltuvused potentsiaalset erinevate kontsentratsioonidega HClO_4 lahustes $\text{Bi}(01\bar{1})$ monokristalli tahul. HClO_4 kontsentratsioon on toodud graafiku legendis.



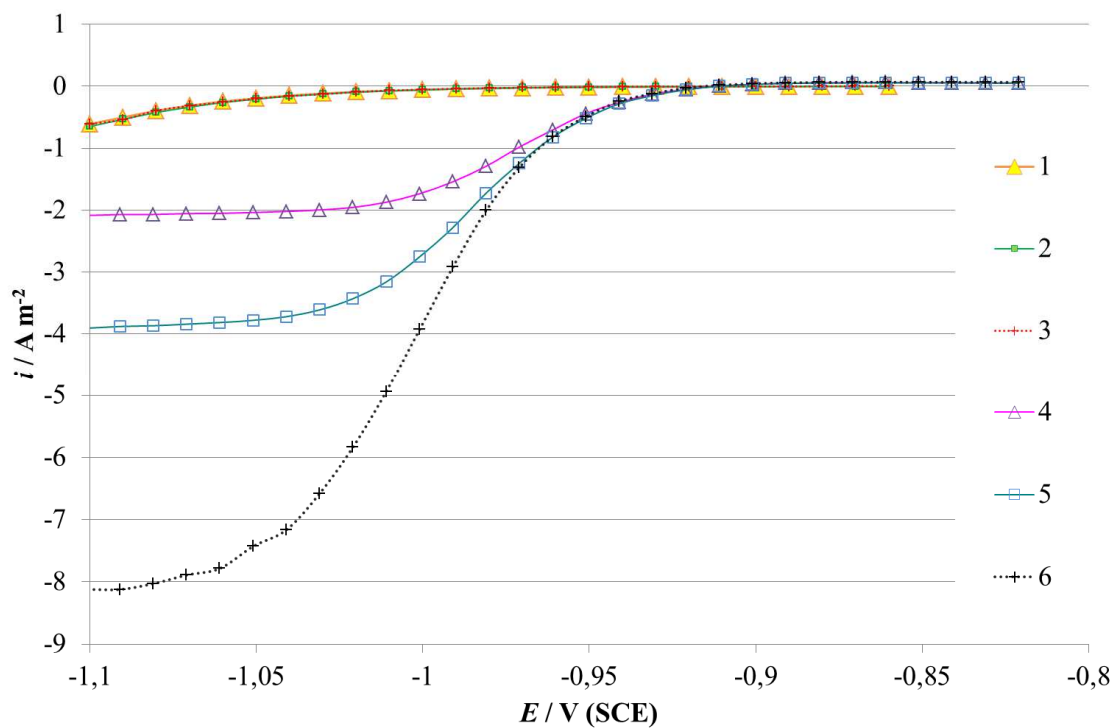
Joonis 9. ψ_0 -potentsiaali sõltuvused elektroodi potentsiaalist erinevate kontsentratsioonidega HClO_4 lahustes $\text{Bi}(01\bar{1})$ monokristalli tahul. HClO_4 kontsentratsioon on toodud graafiku legendis.



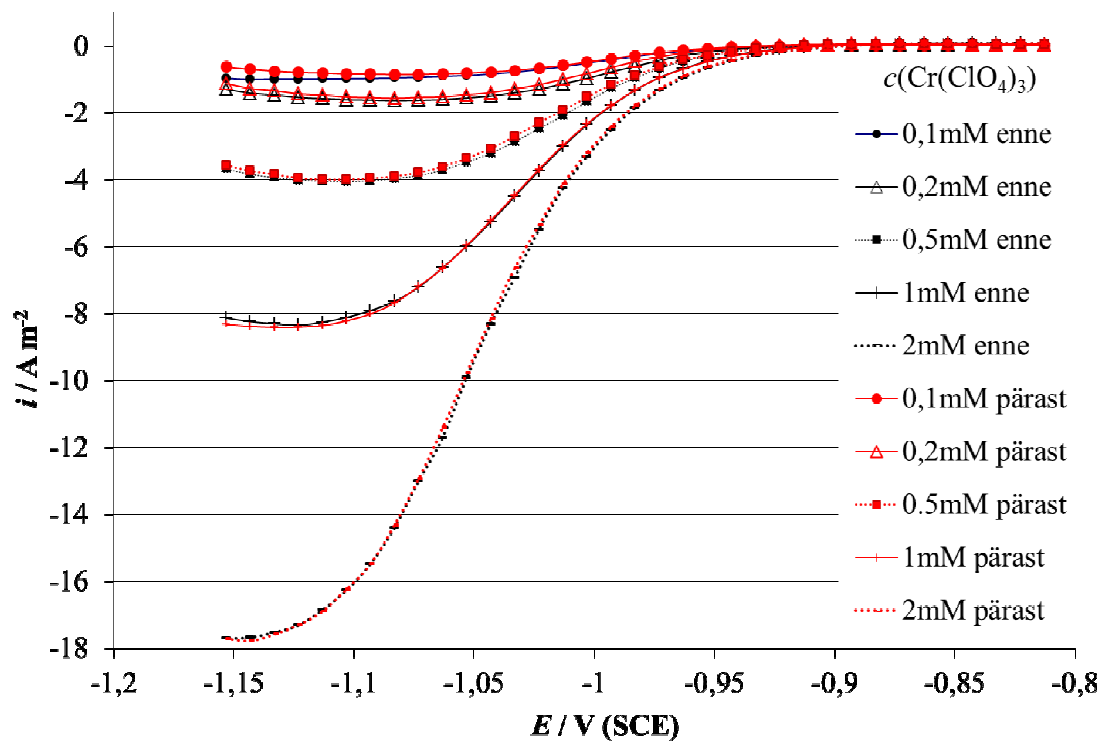
Jooni 10. Voolutiheduse sõltuvused elektroodi potentsiaalset erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel. Elektroodid: Cd(0001) ja Bi(01 $\bar{1}$) monokristallid, graafikul vastavalt mustad ja oranžid tähised. Uuritud lahus: 2 mM $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$ + 10 mM HClO_4 + 10 mM LiClO_4 . Voolutiheduse väärtused parandatud fooni suhtes. Elektroodi pöörlemiskiirused 0-5000 pööret/min. Graafiku legendis on toodud elektroodi materjal ja pöörlemiskiirus.



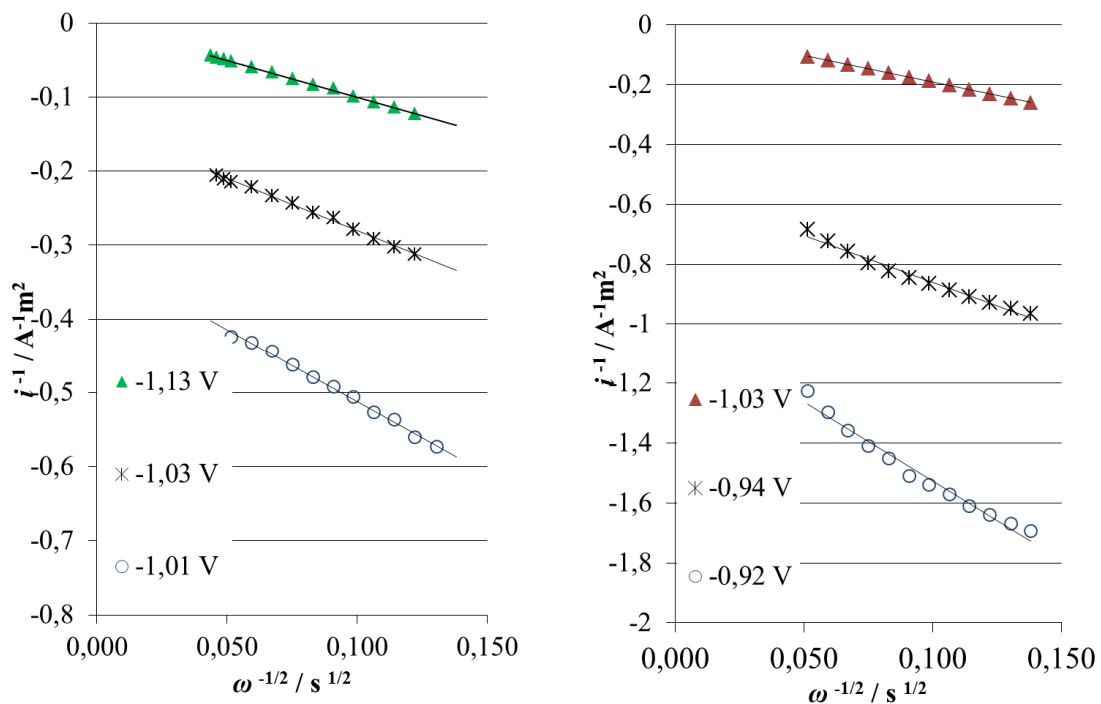
Joonis 11. Voolutiheduse sõltuvused elektroodi potentsiaalst erinevatel $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$ kontsentratsioonidel. Elektroodid: Cd(0001) ja Bi(011) monokristallid graafikul vastavalt mustad ja oranžid tähised. Uuritud lahus: 2 mM $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$ + 10 mM HClO_4 + 10 mM LiClO_4 Voolutiheduse väärtused on parandatud fooni suhtes. Elektroodi pöörlemiskiirus 5000 pöört/min. Graafiku legendis on toodud elektroodi materjal ja $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$ kontsentratsioon.



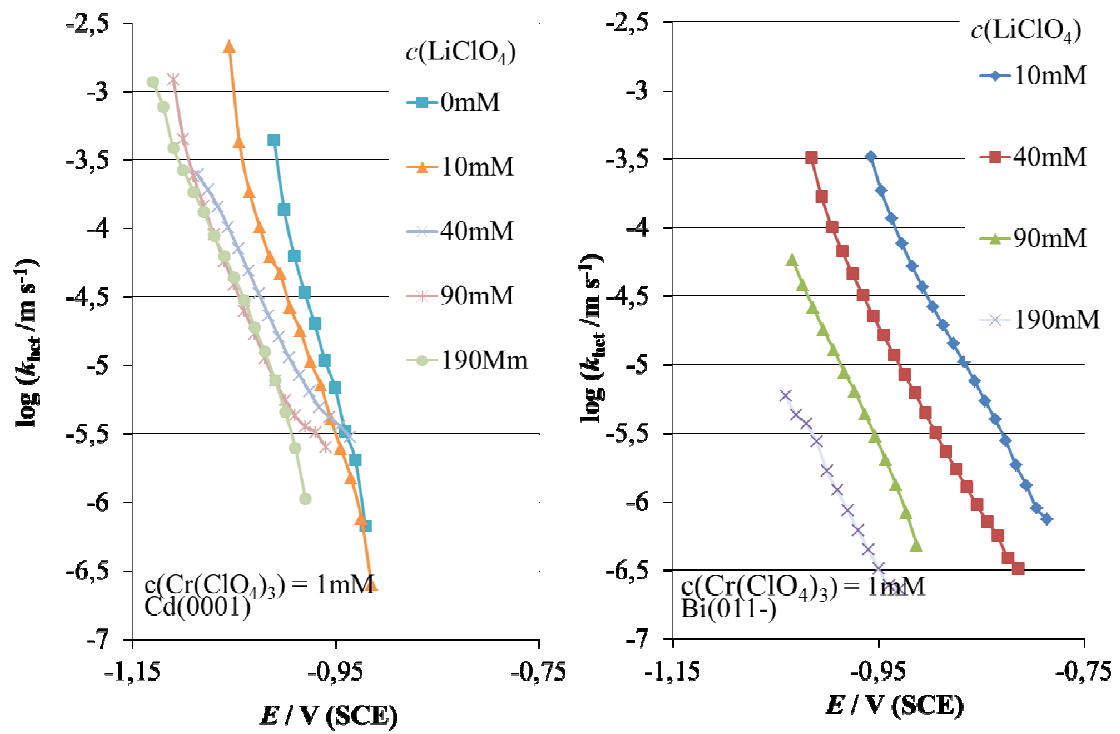
Joonis 12.. Voolutiheduse sõltuvused elektroodi potentsiaalil erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel 1 mM $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$ lahuses (jooned 1-3) ja 1 mM $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$ lahuses (jooned 4-6). Pöörlemiskiirused: 1 ja 4 – 500 pöoret/min, 2 ja 5 – 1500 pöoret/min, 3 ja 6 – 5000 pöoret/min. Mõlema komplekskatiooni korral oli foonelektrolüüt 10 mM HClO_4 ning graafikul toodud voolutihedused on parandatud fooni suhtes.



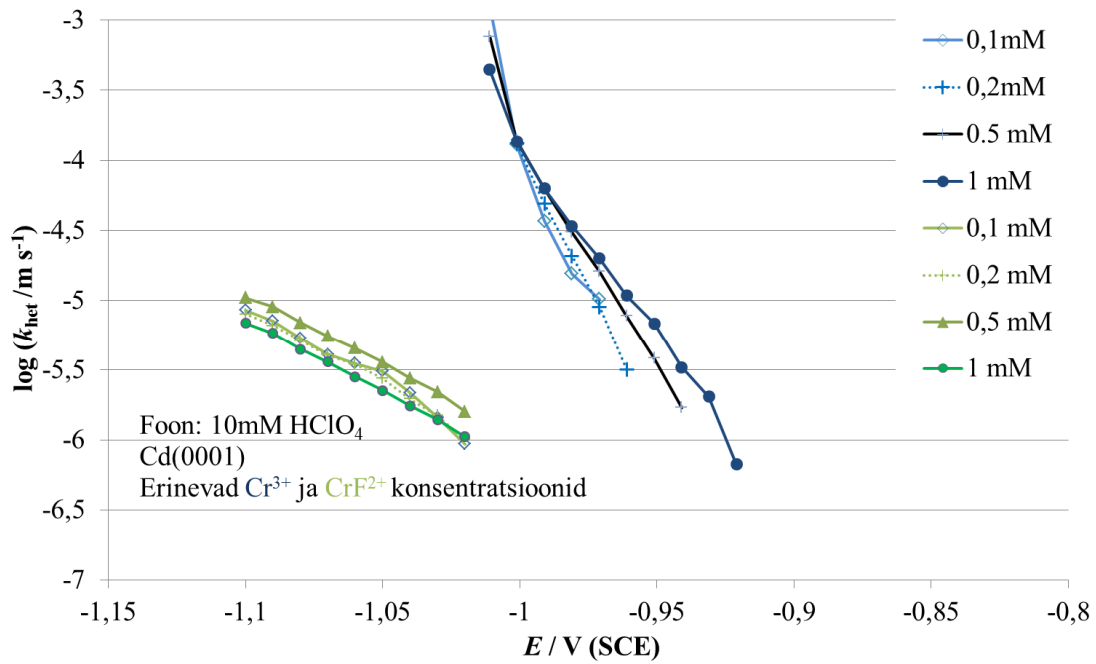
Joonis 13. Voolutiheduse sõltuvus Cd(0001) elektroodi potentsiaalst erinevatel $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$ kontsentratsioonidel. Kõik voolutihedused on parandatud fooni suhtes. Foonelektrolüüt 10 mM HClO_4 + 40 mM LiClO_4 . Voltamperogrammide mõõdetud elektroodi pöörlemiskiirusel 5000 pöör/min enne ja pärast kõikide pöörlemiskiiruste mõõtmist (vastavalt mustad ja punased tähised). $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$ kontsentratsioon on toodud legendis.



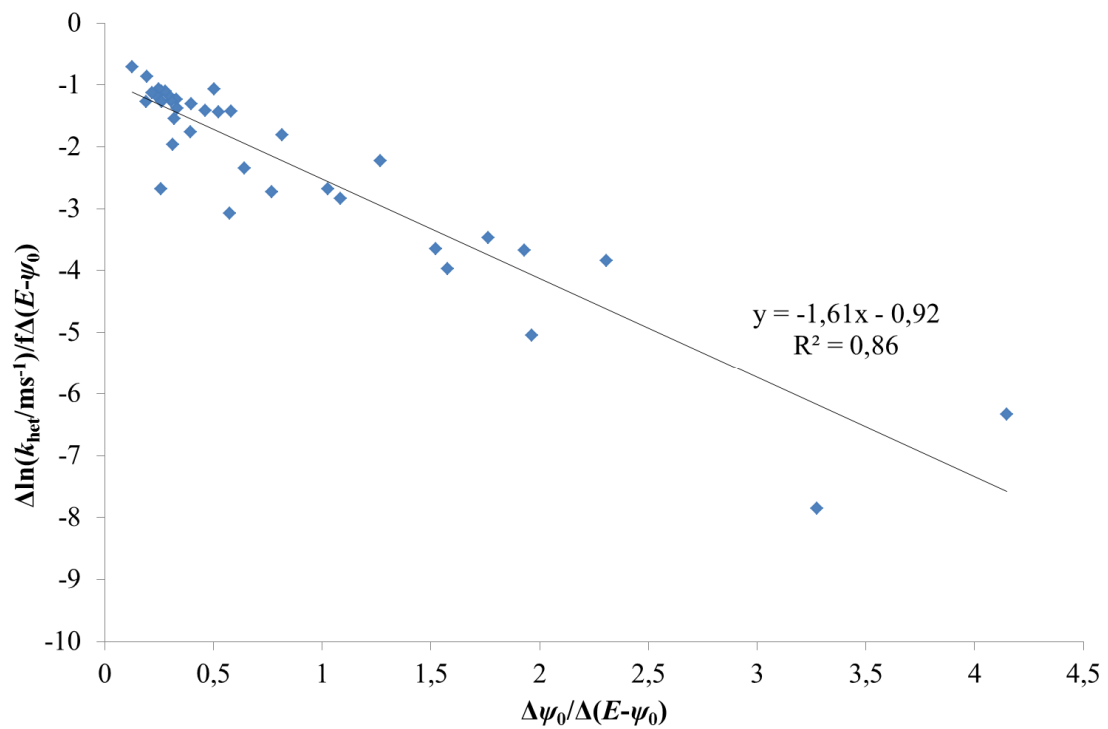
Joonis 14. Levich-Koutecky sõltuvused $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -iooni redutseerumisel Cd(0001) ja Bi(011) monokristalli tahkudel erinevatel potentsiaalidel (toodud legendis). Elektrokeemiliselt aktiivse aine kontsentratsioon oli $c(\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3) = 2\text{mM}$. Foonelektrolüüdi lahus 40 mM LiClO_4 + 10 mM HClO_4 .



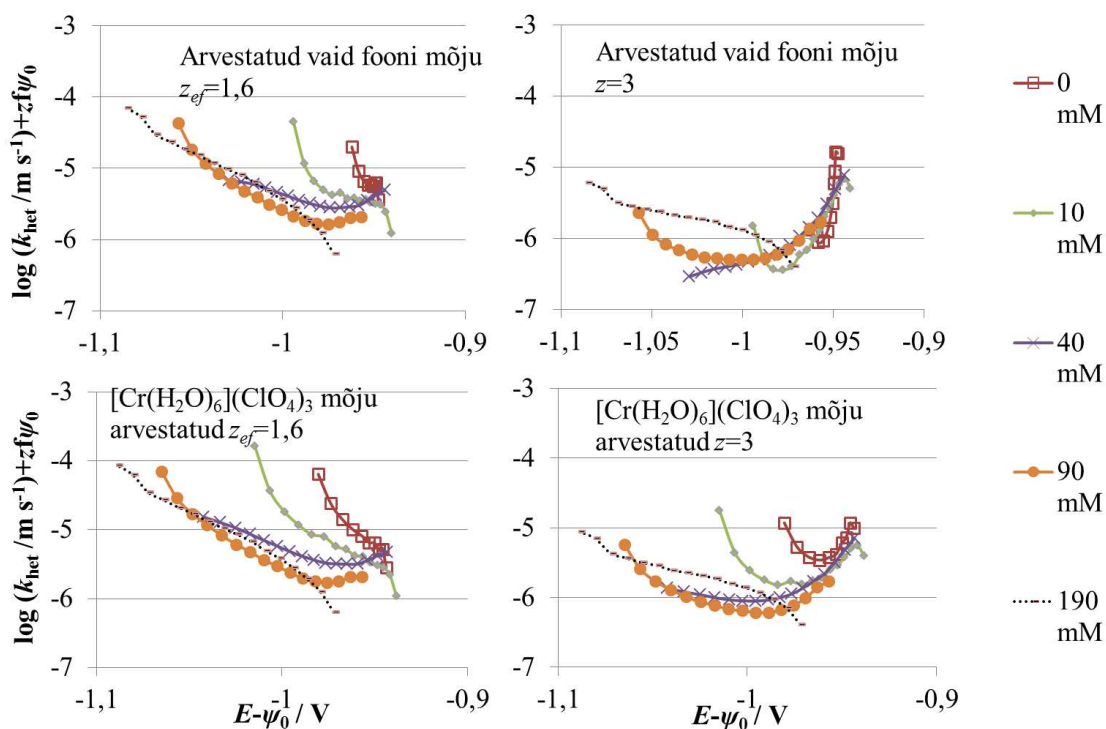
Joonis 15. Heterogeense reaktsiooni kiiruskonstandi k_{het} sõltuvus elektroodi potentsiaalst ja foonelektrolüüdi kontsentratsioonist. $\text{Cd}(0001)$ ja $\text{Bi}(011\bar{1})$ monokristalli tahkudel. Elektrokeemiliselt aktiivse aine kontsentratsioon $c(\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3) = 1\text{mM}$. Foonelektrolüüdi kontsentratsioon oli HClO_4 (10 mM) + LiClO_4 (0-190 mM, ära toodud legendis).



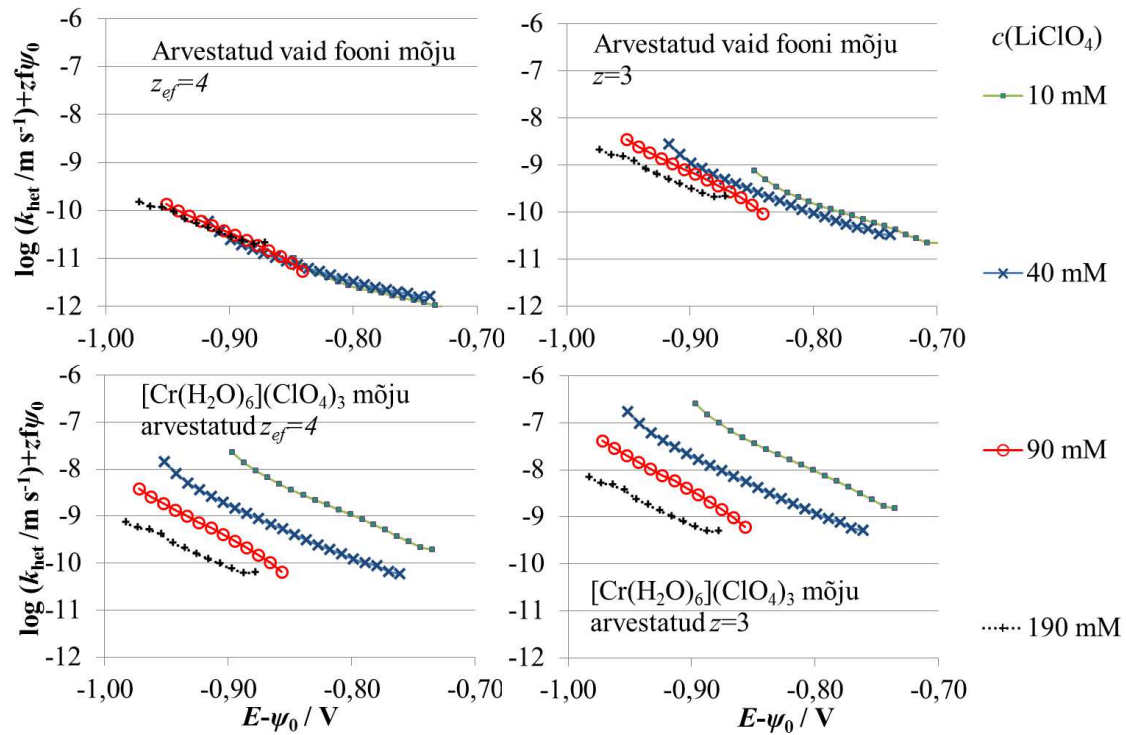
Joonis 16. Heterogeense reaktsiooni kiiruskonstandi k_{het} sõltuvus elektroodi potentsiaalst Cd(0001) monokristalli tahkudel. Uuritavad ioonid $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ja $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}]^{2+}$ graafikul vastavalt sinised ja rohelised tähised. Elektrokeemiliselt aktiivse aine kontsentratsioon on vahemikus 0,1-1 mM ja ära toodud legendis. Foonelektrolüüdi lahuslahus 10 mM HClO₄



Joonis 17. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ redutseerumine Cd(0001) pinnal. Valemi (1.4.13) järgi konstrueeritud diagramm, mille tõusust saab tuletada efektiivse laengu väärtuse. Arvesse on võetud erinevate katsete andmeid, kus HClO_4 kontsentratsioon on 10mM ja LiClO_4 kontsentratsioon varieerub vahemikus 0-190 mM. $c([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3) = 1 \text{ mM}$.



Joonis 18. Parandatud Tafeli sõltuvused $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ redutseerumisel Cd(0001) pinnal. $c([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3) = 1 \text{ mM}$ ning $c(\text{HClO}_4) = 10 \text{ mM}$. LiClO_4 kontsentratsioon varieerub vahemikus 0-190 mM ning on ära toodud graafiku legendis. Vasakpoolsetel graafikutel kasutatud arvutustes efektiivset laengut $z_{\text{ef}} = +1,6$, parempoolsetel graafikutel arvatud laengu nominaalse väärtusega $z = +3$. Ülemistel graafikutel arvestatud vaid foonelektrolüüdi panust ekk-sse, alumistel on arvestatud ka kroomi kompleksiga. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$. ss $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$.



Joonis 19. Parandatud Tafeli sõltuvused $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ redutseerumisel $\text{Bi}(01\bar{1})$ pinnal. $c([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3) = 1 \text{ mM}$ ning $c(\text{HClO}_4) = 10 \text{ mM}$. LiClO_4 kontsentratsioon on vahemikus 10-190 mM ning on ära toodud graafiku legendis. Vasakpoolsetel graafikutel on kasutatud arvutustes efektiivset laengut $z_{\text{ef}} = +4$, parempoolsetel graafikutel arvatud laengu nominaalse väärtusega $z = +3$. Ülemistel graafikutel arvestatud vaid foonelektrolüüdi panust ekk-sse, alumistel on arvestatud ka kroomi kompleksiga $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$.